

FBED / JIST

IĞDIR ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLER

ENSTİTÜ DERGİSİ

*Journal of the Institute
of Science and Technology*

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



İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)
Journal of the Institute of Science and Technology (JIST)
(Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal)

Basılı ISSN 2146-0574
Elektronik ISSN 2536-4618

Veri Tabanı / Indexed by

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

Sahibi / Owner

Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA
Rektör / Rector

Sorumlu Müdür / Director

Doç. Dr. Süleyman TEMEL / Assoc. Prof. Dr. Süleyman TEMEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü / Director of the Inst. of Sci. and Technology

Baş Editör / Editor in Chief

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

Yardımcı Editörler / Associate Editors

Doç. Dr. Bilal KESKİN / Assoc. Prof. Dr. Bilal KESKİN
Dr. Öğr. Üyesi Ersin GÜLSOY / Assist. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY
Dr. Öğr. Üyesi Adem KOÇYIĞIT / Assist. Prof. Dr. Adem KOÇYIĞIT
Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO / Assist. Prof. Dr. Ümit YILDIKO

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof.Dr. Kağan KÖKTEN / *Field Crop*, Bingol University, Agricultural, Bingol, Turkey
Prof.Dr. Abdulmecit TÜRÜT/ *Physics*, İstanbul Medeniyet University, İstanbul, Turkey
Prof.Dr. Muhammad SARWAR, *Animal Science*, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
Prof.Dr. Vaqif ABBASOV, *Chemistry*, Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaijan
Prof.Dr. Şükrü BAYDEMİR, *Biochemistry*, Anadolu University, Eskisehir, Turkey
Prof.Dr. Salih DOĞAN, *Zoology*, Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Turkey
Doç.Dr. Özkan AKSAKAL, *Botanical*, Ataturk University, Erzurum, Turkey
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet POLAT, *Horticulture*, Isparta University, Isparta, Turkey
Dr.Snezana ANDJELKOVIC, *Forage Crops*, Institute Za Krmno Bilje, Krusevac, Republic of Serbia

Tasarım / Design

Dr. Fatih DEMİREL
Arş.Gör. Barış EREN
Arş.Gör. Hasan Kaan KÜÇÜKERDEM

Dergi ulaşım linki: <http://dergipark.gov.tr/jist>

Dergi mail adresi: fbed@igdir.edu.tr

Doç. Dr. Beyhan KİBAR, Bahçe Bitkileri
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Ersin GÜLSOY, Bahçe Bitkileri
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Mücahit PEHLUVAN, Bahçe Bitkileri
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, Bitki Koruma
Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Celalettin GÖZÜAÇIK, Bitki Koruma
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ, Bitki Koruma
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Ramazan GÜRBÜZ, Bitki Koruma
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, Biyoloji
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Emel DİRAZ, Biyoloji
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üni., K.Maraş, Türkiye

Doç. Dr. Hakan KİBAR, Biyosistem
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye

Doç. Dr. Sefa ALTİKAT, Biyosistem,
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Handan UCUN ÖZEL, Çevre Mühendisliği
Bartın Üniversitesi, Bartın, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Aysun ALTİKAT, Çevre Mühendisliği
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL, Çevre Mühendisliği
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Adem KOÇYİĞİT, Elektrik-Elekt.Müh.
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Kenan ÇİÇEK, Elektrik-Elekt Müh.
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Ferdi AKMAN, Fizik
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi İkrım ORAK, Fizik
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Abdulkemir KARABULUT, Fizik
Sinop Üniversitesi, Sinop, Türkiye

Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, Gıda Mühendisliği
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, Gıda Mühendisliği
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Uğur GÜLLER, Gıda Mühendisliği
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. İlker KAZAZ, İnşaat Mühendisliği,
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Yasin ÇODUR, İnşaat Müh.,
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Mehrzad MOHABBİ, İnşaat Mühendisliği
Bingöl Üniversitesi, Bingöl Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Fikret TÜRKAN, Kimya,
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TURHAN IRAK, Kimya,
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO, Kimya
Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye

Doç. Dr. Mahir UZUN, Makine Mühendisliği
İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Gökçen AKGÜN, Makine Mühendisliği
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi İsmail Hakkı KORKMAZ, Makine Müh.
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Rıdvan ŞAHİN, Matematik
Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Gökçe DİLEK KÜÇÜK, Matematik
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Lokman BİLEN, Matematik
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Kaan HÜRKAN, Moleküler Biyoloji ve Genetik
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA, Orman Endüstri Müh.
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Ahmet Tuğrul POLAT, Peyzaj Mimarlığı,
Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye

Doç. Dr. Murat ZENGİN, Peyzaj Mimarlığı
Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye

Prof. Dr. Deniz ÇOBAN, Su Ürünleri
Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi İlknur MERİÇ, Su Ürünleri
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Prof. Dr. Füsün ERDEN, Tarım Ekonomisi
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Yakup Erdal ERTÜRK, Tarım Ekonomisi
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Prof. Dr. Burhan KARA, Tarla Bitkileri
Isparta Üniversitesi, Isparta, Türkiye

Doç. Dr. Bilal KESKİN, Tarla Bitkileri
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Süleyman TEMEL, Tarla Bitkileri
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Adem GÜNEŞ, Top. Bilimi ve Bitki Bes.
Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Serdar SARI, Top. Bilimi ve Bitki Bes.
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Prof. Dr. Sulhattin YAŞAR, Zootekni
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi İsa YILMAZ, Zootekni,
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU
INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Muhammad HANIF, Mathematic
Lahore Üniversitesi, Lahore, Pakistan

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

Prof. Dr. Tan YANWEN, Economics
South China Agricultural University, Guangzhou, China

Prof. Dr. Abdul WAHID, Department of Botany
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Prof. Dr. Zafar IQBAL, Veterinary Science
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Prof. Dr. Khalid JAVED, Dep. of Livestock Prod.
University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan

Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, Forestry,
Beijing Forestry University, China

Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, Chemistry,
Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaijan

Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, Food Science and Technology
Free University of Bozen, Bolzano, Italy

Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, Food and Nutrition,
Czech University of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech
Republic

Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, Dep. of Bus. Admin.
Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece

Dr. Abdul WAHEED, Animal Science
Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan

Dr. Snezana ANDJELKOVIC, Forage Crops
Institute for Forage Crops(IFC), Krusevac, Republic of Serbia

Dr. Ferhat ABBAS, Vet- Animal Science, CASVAB
University of Balochistan, Balochistan, Pakistan

Dr. Naveen KUMAR, Horticulture
University of Florida, Florida, USA

DİL EDİTÖRLERİ
LANGUAGE CONSULTANTS

Okutman Didem ERDEL,
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Uzm. Handan YILDIZ,
Milli Eğitim Müdürlüğü, Iğdır, Türkiye

Uzm. Talha YILDIZ,
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

BU SAYININ HAKEM LİSTESİ
REFEREE LIST IN THIS NUMBER

Prof. Dr. Mehmet Demir KAYA, Tarla Bitkileri

Prof. Dr. Davut KARAASLAN, Tarla Bitkileri

Prof. Dr. Yusuf ATALAY, Fizik

Prof. Dr. Yavuz ONGANER, Kimya

Prof. Dr. Hakan GEREN, Tarla Bitkileri

Prof. Dr. Mehmet YAĞMUR, Tarla Bitkileri

Prof. Dr. Diğdem ARPALI, Tarla Bitkileri

Prof. Dr. Bilal YILMAZ, Kimya

Prof. Dr. Halil YOLCU, Tarla Bitkileri

Prof. Dr. Hamdi TEMEL, Kimya

Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ, Kimya

Prof. Dr. Mustafa TAN, Tarla Bitkileri

Prof. Dr. Ali TOPAL Tarla Bitkileri

Prof. Dr. Ali KAYGISIZ, Zootekni Bölümü,

Prof. Dr. Selçuk HELHEL, Elektrik-Elektronik Müh.

Prof. Dr. Ahmet Emre YAPRAK, Biyoloji

Prof. Dr. Neslihan EKİNCİ, Fizik

Prof. Dr. Cüneyt SÜZER, Su Ürünleri

Prof. Dr. İlknur AYAN, Tarla Bitkileri

Prof. Dr. Tuğba ÖZBUCAK, Moleküler Biy.ve Genetik

Prof. Dr. Abdullah Emin AKAY, Orman Mühendisliği

Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT, Fizik

Prof. Dr. Alaaddin YÜKSEL, Toprak Bil.ve Bitki Besleme

Prof. Dr. Ali ATA, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Prof. Dr. Birten ÇAKMAKLI, Kimya

Prof. Dr. Engin TILKAT, Biyoloji

Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU, Fizik

Prof. Dr. Fırat KAÇAR, Elektrik-Elektronik Müh.

Prof. Dr. Latif Gürkan KAYA, Peyzaj Mimarlığı

Prof. Dr. Musa GENÇ, Rekreasyon Yönetimi

Prof. Dr. Recep GÜNDOĞAN, Top. Bil. ve Bitki Besleme

Prof. Dr. Serdar ALTIN, Fizik

Prof. Dr. Sezgin AYAN, Orman Mühendisliği

Prof. Dr. Vural BÜTÜN, Kimya

Prof. Dr. Zabit YENER, Klinik Öncesi Bilimler

Prof. Dr. Zübeyde BAYSAL, Kimya

Doç. Dr. Bahadır TUNABOYLU, Endüstri Mühendisliği

Doç. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ, Kimya

Doç. Dr. Bengü Türkylmaz ÜNAL, Biyoteknoloji

Doç. Dr. Çiğdem SAKICI, Peyzaj Mimarlığı

Doç. Dr. Dilek Odacı DEMİRKOL, Biyokimya

Doç. Dr. Elçin Ekdal KARALI, Nükleer Bilimler

Doç. Dr. Emine ALTIN, Fizik

Doç. Dr. Evrim Güneş ALTUNTAŞ, Biyoteknoloji

Doç. Dr. Fatma YILMAZ, Kimya Teknolojisi

Doç. Dr. Hamid TORPİ, Elektronik ve Haberleşme Müh.

Doç. Dr. Hülya ÇELİK ONAR, Kimya

Doç. Dr. Kazım GÜNDÜZ, Bahçe Bitkileri
Doç. Dr. Metin AK, Kimya
Doç. Dr. Mustafa OKUTAN, Fizik
Doç. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK, Fizik
Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI, Fizik
Doç. Dr. Oktay TALAZ, Kimya
Doç. Dr. Serpil AKÖZCAN, Nükleer Fizik
Doç. Dr. Aygül EKİCİ, Su Ürünleri Yetiştiriciliği,
Doç. Dr. Arda ÖZTÜRKCAN, Kimya
Doç. Dr. Mustafa ÇATIR, Kimya
Doç. Dr. Hüseyin ÇAVDAR, Kimya
Doç. Dr. Tamer ERYİĞİT, Tarla Bitkileri
Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM, Tarla Bitkileri
Doç. Dr. Abdulsalam ERTAŞ, Kimya
Doç. Dr. Ömer ÖZYURT, Makine Mühendisliği
Doç. Dr. Ali DELİCEOĞLU, Matematik
Doç. Dr. Harun BUDAK, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Doç. Dr. Ahmet Zafer TEL, Biyoloji
Doç. Dr. Mustafa SALTI, Fizik,
Doç. Dr. İsmail ÇINAR, Peyzaj Mimarlığı
Doç. Dr. Haziret DURMUŞ, Fizik
Doç. Dr. Murat ALTUNBAŞ, Matematik
Doç. Dr. Süleyman AVCI, Tarla Bitkileri
Doç. Dr. Aslı YORULMAZ, Gıda Mühendisliği
Doç. Dr. Emre AKIN, İnşaat Mühendisliği
Doç. Dr. Mehmet BARAN, İnşaat Mühendisliği
Doç. Dr. Şendoğan KARAGÖZ, Makine Mühendisliği
Doç. Dr. Fatih DENİZ, Biyoloji
Dr. Öğr. Üyesi Adnan ÇETİN, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Zahritin KAZANCIOĞLU, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Ali DOKUYUCU, Matematik Dr.
Dr. Öğr. Üyesi Çağrı KARAMAN, Matematik Bölümü,
Dr. Öğr. Üyesi Murat BEYTUR, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Salih NAS, Çevre Mühendisliği
Dr. Öğr. Üyesi Köksal KARADAŞ, Tarım Ekonomisi
Dr. Öğr. Üyesi Fikret TÜRKAN, Kimya,
Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin ARSLAN, Tarla Bitkileri
Dr. Öğr. Üyesi Abdullah GÖKYILDIRIM, Elek Elektronik
Dr. Öğr. Üyesi Abdulkemim KARABİBER, Elektrik
Dr. Öğr. Üyesi Zehra CAN, Gıda Mühendisliği
Dr. Öğr. Üyesi Hamid CEYLAN, Mol. Biyoloji ve Genetik
Dr. Öğr. Üyesi Uğur ÇALIŞKAN, Peyzaj Mimarlığı
Dr. Öğr. Üyesi Demet İSKENDEROĞLU, Elektronik
Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜNEY, Elek-elektronik Müh.
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Turan TEKEŞ, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Erbay KALAY, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TURŞUCU, Enerji Sist.Müh.
Dr. Öğr. Üyesi Bilgin ZENGİN, Elektrik-elektronik Müh.
Dr. Öğr. Üyesi Emine Serap KIZIL AYDEMİR, Tarla Bit.
Dr. Öğr. Üyesi İsa BAŞKÖSE, Biyoloji
Dr. Öğr. Üyesi Ömer BİNGÖL, Biyoloji
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Şamil ARGUN, Gıda Müh.
Dr. Öğr. Üyesi Faruk YEŞİLDAL, Makine Mühendisliği
Dr. Öğr. Üyesi Abdullah Oğuz KIZILÇAY, Elektrik
Dr. Öğr. Üyesi Abdulkemim KARABULUT, Elektrik
Dr. Öğr. Üyesi Abdülmelik ARAS, Biyokimya
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet BATTAL, Sınıf Eğitimi
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet UYAR, Patoloji
Dr. Öğr. Üyesi Atilla UYGUR, Elektronik Mühendisliği
Dr. Öğr. Üyesi Aysun ALTIKAT, Çevre Mühendisliği,
Dr. Öğr. Üyesi Bedrettin SAVAŞ, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Candan Kuş ŞAHİN, Peyzaj Mimarlığı
Dr. Öğr. Üyesi Cengiz Polat UZUNOĞLU, Elektrik
Dr. Öğr. Üyesi Elif Akın KAZANCIOĞLU, Sağlık Hiz.
Dr. Öğr. Üyesi Fatih GÜL, Elektrik Elektronik Müh.
Dr. Öğr. Üyesi Fatih TOSUNOĞLU, İnşaat Mühendisliği
Dr. Öğr. Üyesi Fatma Ekmekyapar TORUN, Çevre Müh.
Dr. Öğr. Üyesi Fatma GÜR, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Gökçe Didar DEĞERMENCİ, Çevre Müh.
Dr. Öğr. Üyesi Gülçin Bilgici CENGİZ, Fizik
Dr. Öğr. Üyesi Hülya AKDEMİR, Mol. Biyoloji ve Gen.
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Nuri ATALAR, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Merih YILDIZ, Elektronik ve Hab. Müh.
Dr. Öğr. Üyesi Mubin KOYUNCU, Gıda Mühendisliği,
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ONÜÇYILDIZ, İnşaat Müh.
Dr. Öğr. Üyesi Nejan HUVAJ SARIHAN, İnşaat Müh.
Dr. Öğr. Üyesi Ramazan GÜRBÜZ, Bitki Koruma
Dr. Öğr. Üyesi Ramazan TOPKAYA, Elektrik Elektronik
Dr. Öğr. Gör. Rüstem KEÇİLİ, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Şahset İRDEMEZ Çevre Mühendisliği
Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Volkan KALPAKCI, İnşaat Mühendisliği
Dr. Öğr. Üyesi Ayşe KARAÇALI TUNÇ, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL, Çevre Mühendisliği
Öğr.Gör. Mustafa AYBAR, Biyoloji
Dr. Öğr. Gör. Ebru YILMAZ, Su Ürünleri

İğdir 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, bitki koruma, bitkisel ve hayvansal üretim, biyoloji, biyosistem mühendisliği, çevre mühendisliği, elektrik elektronik mühendisliği, fizik, gıda mühendisliği, harita mühendisliği, inşaat mühendisliği, kimya, makina mühendisliği, matematik, moleküler biyoloji ve genetik, orman mühendisliği, peyzaj mimarlığı, su ürünleri, tarım ekonomisi, tarımsal mekanizasyon, tarımsal yapılar ve sulama, tarla bitkileri, toprak bilimi ve bitki besleme ve zootekni'dir
3. Dergide orijinal araştırma makalesi, derleme, teknik not yayımlanabilir.
4. Tüm yazılar en az iki profesyonel hakem tarafından değerlendirilir, Editör ve Yayın Kurulu tarafından incelenir.
5. FBED Türkçe ve İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makaleleri, kısa notlar, teknik notlar ve derlemeler (toplam yayınların %20) yayınlamayı planlamaktadır. Ayrıca, FBED diğer ülkelerden gelen araştırmaları kabul etmektedir.
6. Yayınlanması istenilen eserlerin herhangi bir yerde yayınlanmamış veya yayınlanmak üzere herhangi bir dergiye gönderilmemiş olması zorunludur.
7. 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.
8. Eserlerin tüm sorumluluğu yazarlarına aittir.
9. Aynı sayıda ilk isim olarak bir yazarın en çok iki makalesi basılır.
10. Eserler bilim etiği ilkelerine uygun olarak hazırlanmalı, gerekliyse Etik Kurul Raporu'nun bir kopyası eklenmelidir.
11. Sunulan metinler en çok 15 sayfa olmalıdır.
12. 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, plant protection, plant and animal production, biology, biosystem engineering, environment engineering, electrical-electronic engineering, physics, food engineering, topographical engineering, civil engineering, chemistry, mechanical engineering, mathematics, molecular biology and genetic, forestry engineering, landscape architecture, fisheries, agricultural economy, agricultural mechanization, agricultural structures and irrigation, field crops, soil science and plant nutrition and animal science.
3. Our journal can be published research article, review, short communication and technical note.
4. All the manuscripts submitted to our journal are peer reviewed by two professional referees, Editor in Chief, and Editorial Board.
5. JIST intends to publish original research papers, short notes, technical notes, and reviews (20% of total papers) written in Turkish and English languages. Also, JIST gladly accepts manuscript submissions from other countries.
6. Manuscripts and communications are accepted on the understanding that these have not been published nor are being considered for publication elsewhere.
7. 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.
8. All the authors will be responsible contextually for contents of their manuscripts.
9. Only two manuscripts of each author as first author can be published in same issue of JIST.
10. Manuscripts should be prepared in accordance with scientific ethic rules. When required, ethical committee reports with the related documents should be submitted to JIST.
11. Manuscripts submitted should be maximum 15 pages.
12. Please contact for any question to fbed@igdir.edu.tr

Farklı Alt Tabanlar Üzerinde Büyütülen Galyum Selenit (GaSe) İnce Filmlerinin Yapısal, Morfolojik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi Investigation of Structural, Morphological and Optical Properties of Gallium Selenide (GaSe) Thin Films Grown on Different Substrates Hüseyin ERTAP, Yunus ALKAN, Mevlüt KARABULUT	10
Nano Bor İçerikli Yeni Nesil PEMFC Nanokompozit Membranların Üretimi ve Karakterizasyonu Production and Characterization of Novel PEMFC Nanocomposite Membranes Including Boron Nanoparticles Ali Murat SOYDAN, Mert AKEL	20
MOSFET Tabanlı Kayıplı Endüktans Benzetimi MOSFET Based Parallel Inductance Simulator Yunus BABACAN, Abdullah YEŞİL	30
Cypermethrin Etken Maddeli Bir İnsektisit <i>Cucumis sativus</i> L. (Hıyar) Üzerine Morfolojik ve Fizyolojik Etkileri Morphological and Physiological Effects of the Insecticide with Cypermethrin Active Substance on <i>Cucumis sativus</i> L. (Cucumber) Aylin EŞİZ DEREBOYLU, Ulaş UĞUZ, Nedret ŞENGONCA TORT	39
Moleküler Baskılama Temelli Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM) Sensörler ile Klorpirifos Tayini Chlorpyrifos Detection with Molecular Imprinted Based Quartz Crystal Microbalance (QCM) Sensors Oğuz ÇAKIR	48
Üretim Planlaması Yapılarak Su Bazlı Boyaların Üretimi Esnasında Oluşan Su Kirliliğinin ve Boya Kaybının Önlenmesi By the Production Planning, Prevention of Water Pollution and Economic Loss in Production of Water-Based Paint Jülide ERKMEN, Erbil KAVCI, Mahmut ADIGÜZEL	57
Biyohidrojen Üretim Yöntemleri ve Biyohidrojen Üretiminde Biyoreaktörlerin Kullanımı Methods of Biohydrogen Production and Usage of Bioreactors for Biohydrogen Production Nesrin DURSUN, Hakkı GÜLŞEN	66
Kartalkaya Sol Sahil Sulama Birliği Bazı Performans Göstergeleri, Sulama Problemleri ve Çözüm Önerileri Some Performance Indicators of Kartalkaya Left Bank Water Users Association, Irrigation Problems and Solution Proposals Sertan SESVEREN, Fatma Gül KARAKAYA	76
Bölgesel Doğal Malzeme ile Sulardan Arsenik Giderimi Arsenic Removal from Water with Regional Natural Material Oğuzhan GÖK, Özgül ÇİMEN MESUTOĞLU	85
Anadolu Karaçamı Meşçerelerinde Verimlilik İçin Gösterge Bitki Analizleri: Manisa-Demirci Yöresi Örneği Indicator Plant Analyzes for the Productivity of Anatolian Black Pine Stands: Sample of Demirci (Manisa) District Tunahan ÇINAR, Serkan GÜLSOY	91
Aslantaş Baraj Gölü ve Çevresinin Su Yüzey Alanı ve Arazi Örtüsü Değişiminin Landsat Uydu Görüntüleri Kullanılarak İzlenmesi Monitoring Water Surface Area and Land Cover Change by using Landsat Imagery for Aslantaş Dam Lake and Its Vicinity Sercan GÜLCİ, Neşe GÜLCİ, Kıvanç YÜKSEL	100
Yeni Tiofen Türevlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu Synthesis and Characterization of the Novel Thiophene Derivatives Adnan CETIN, Havva KURT, Sedat BOZARI	111
Elektronik Olarak Ayarlanabilir Memristör Tabanlı Chua Devresinin Gerçeklenmesi Implementation of Electronically Controllable Memristor Based Chua Circuit Abdullah YEŞİL, Yunus BABACAN	121
Karvedilolun Çözünürlüğünü Arttırıcı Olarak Jeffamine® Çekirdekli PAMAM Dendrimerler Jeffamine® Core PAMAM Dendrimers as Solubility Enhancer of Carvedilol Ali Serol ERTÜRK, Mustafa Ulvi GÜRBÜZ, Metin TÜLÜ, Abdürrezzak Emin BOZDOĞAN	130
Synthesis and Characterization of poly(styrene-b-methyl methacrylate) block copolymers via ATRP and RAFT Melahat GÖKTAŞ	139
Kiraz Tomurcuklarında Kültür Başlatılmasına Bazı Sitokininlerin Etkisi Effect of Some Cytokinins on the Culture Initiation of Cherry Buds Zafer AKTÜRK, Ahmet ONAY, Hakan YILDIRIM	150

Türkiye Çanakkale'den Hünnap Meyvesinin (<i>Zizyphus Jujuba</i> .) Sulu Ekstresinin Toplam Fenolik Miktarı ve Antioksidan Aktivitesi Total Phenolic and Antioxidant Activity of an Aqueous Extract from <i>Zizyphus Jujube</i> Fruit from Çanakkale, Turkey Hasniye YAŞA	158
UV ile Işınlanmış Seryum Katkılı $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ Fosforunun Termoluminesans Cevabı Thermoluminescence Response of UV Irradiated Cerium Doped $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ Phosphor Sibel UYSAL SATILMIŞ, Arzu EGE	169
Amid Süstitüye Tiyenil Pirool/Karbon Nanomateryal Kompozit Yapısının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi Investigation of Electrochemical Behavior of Amide Substituted Thienyl Pyrrole Carbon Nanomaterial Composite Structure Hakan Can SÖYLEYİCİ	177
Poli (N-Vinil Karbazol) Magnetit Kompozitlerinin Hazırlanışı ve Elektro-optik Karakterizasyonu Preparation and Electro-optical Characterization of Poly (N-Vinyl Carbazole) Magnetite Composites Esmâ AHLATCIOĞLU ÖZEROL	187
Besleme Koşullarının 5.8 GHz Güç Yükseltici S-Parametreleri Etkisi Üzerine Bir Çalışma A Study of the Effect of DC Conditions on a 5.8 GHz Power Amplifier's S-Parameters Bilge ŞENEL, Mesud KAHRİMAN	195
Konsol İstinat Duvar Tasarımı Üzerine Parametrik Bir Çalışma A Parametric Study on Design of Cantilever Retaining Walls Engin BİNİCİ, Şevki ÖZTÜRK	203
Donör-Akseptör Siklopropanların N-Metil İndol ile $Gd(OTf)_3$ Katalizli Nükleofilik Halka Açılması $Gd(OTf)_3$ Catalyzed Nucleophilic Ring Opening of Donor-Acceptor Cyclopropanes with N-Methyl Indole Haydar KILIÇ	211
Çan Linyitinin Katalitik Gazlaştırılması ile Hidrojen Eldesi Hydrogen Production from Catalytic Gasification of Çan Lignite Açelya SEÇER, Arif HASANOĞLU	223
Katılımcı Planlama İçin Yöntem Yaklaşımı: Sakarya Mahallesi Parkı Örneği, Denizli-Türkiye A Method Approach For Participatory Planning: A Case Study For Sakarya District Park, Denizli-Turkey Ayşe ÖZDEMİR	233
Koyunlarda Paraziter Kaynaklı Karaciğer Fibrozisinde İmmunohistokimyasal İncelemeler Immunohistochemical Investigation in Sheep with Parasitary Liver Fibrosis Ayhan AKGÜN, Fatma İLHAN	244
Şen Yöntemi ve Trend Yöntemleri Kullanılarak Doğu Karadeniz Havzasının Yağış Verilerinin Analiz Edilmesi Analyzing Rainfall Datas' of Eastern Black Sea Basin by Using Sen Method and Trend Methods Gökmen ÇERİBAŞI	254
Homojen 3D Nano Boşluklu Yapılar ile Şarj Edilebilir Pillerde Performans Artışı Enhancement Performance of Rechargeable Batteries via Homogenous 3D Nano Cavity Structure Serkan DEMİREL	265
Mycobacterium Tuberculosis için Genelleştirilmiş Kesirsel Mertebeden Matematiksel Modelin Kararlılık Analizi Üzerine On the Stability Analysis of the Generalized Mathematical Model with Fractional-Order for Mycobacterium Tuberculosis Bahatdin DAŞBAŞI	272
Bazı Farklı Ayçiçeği (<i>Helianthus annuus</i>) Genotiplerinin Geçit Bölgelerindeki Performanslarının Belirlenmesi Determination of The Performance of Some Sunflower Hybrids in Transitional Regions Erkan BOYDAK, Rıdvan FIRAT	288
Polarizasyon Mod Bağımsız Üçlü Bant Mikrodalga Sinyal Emici Polarization Mode Independent Triple Band Microwave Signal Absorber Bilal TÜTÜNCÜ	295
Bazı Yabani ve Kültür Mantarı Turşularının Duyusal Analizleri Sensory Analyzes of Some Wild and Cultivated Mushroom Pickles Ayşenur GÜRGEN, Atiye DEĞİRMENCİ, Sibel YILDIZ	302
A549 Akciğer Kanseri Hücre Hattında TIGAR'ın Susturulması, NF-κB ve HO-1 Ekspresyonlarının Modülasyonu ile Apoptozis ve Otofaji İndükler Knockdown of TIGAR Induces Apoptosis and Autophagy with Modulates NF-κB and HO-1 Expression in A549 Lung Cancer Cells Can Ali AĞCA, Osama Hamid SHAREEF	310

<i>Dianthus zonatus</i> s.l. ve <i>D. preobrazhenskii</i> 'nin Taksonomisi The Taxonomy of <i>Dianthus zonatus</i> s.l. and <i>D. preobrazhenskii</i> Ergin HAMZAOĞLU, Murat KOÇ	321
İklim Verilerinin Deniz Etkisi Altında Kentsel Kırsal Farklılığı, Samsun Kenti Örneği Urban – Rural Climatic Difference under Marine Effect, in the Sample of Samsun City Savaş ÇAĞLAK, Tamer ÖZLÜ, Süleyman TOY	330
<i>Alyssum pateri</i> subsp. <i>prostratum</i> Bitkisinin Kütle Azaltma Katsayılarının ve Molar Yok-Olma Katsayılarının Ölçülmesi Measurement of Mass Attenuation Coefficients and Molar Extinction Coefficients of <i>Alyssum pateri</i> subsp. <i>prostratum</i> Fatma AKDEMİR, Mehmet Fatih TURHAN, Ferdi AKMAN, İbrahim. Halil GEÇİBESLER, Mustafa. Recep KAÇAL, Rıdvan DURAK	339
Yeme Çakşır Otu (<i>Ferula elaeochytris</i> K. 1947) İlavesinin Japon Balığının (<i>Carassius auratus</i> L. 1758) Büyüme ve Gonad Gelişimi Üzerine Etkisi The Effect on Growth and Gonadal Development of <i>Ferula elaeochytris</i> Root Powder addition on Gold Fish (<i>Carassius auratus</i> L. 1758) Beytullah Ahmet BALCI, Yusuf AKTOP	347
Attosaniye Bilimi ve Gelecekteki Eğilimler Attosecond Science and Future Trends Dilan ALP	360
Determination of the Optical Properties of ppTh Nanostructured Films Obtained by RF Plasma Polymerisation Technique Özkan BAYRAM	374
Sıcaklığa Bağlı Olarak Etil Asetat Hidroliz Tepkimesi Hız İfadesinin Belirlenmesi Determination of the Expression Rate of Ethyl Acetate Hydrolysis Reaction Depending on the Temperature Alime ÇITAK, Arif KIVRAK	382
Kotanjant Demette Modified Riemannian Extension'a Göre Projektif Vektör Alanları Projective Vector Fields on the Cotangent Bundle with Modified Riemannian Extension Lokman BİLEN	389
Farklı Oranlarda Karıştırılan Mürdümük (<i>Lathrus sativus</i> L.) ve Arpa (<i>Hordeum vulgare</i> L.) Hâsıllarının Silaj Özellikleri Üzerinde Bir Araştırma A Research on the Silage Properties of Grasspea (<i>Lathrus sativus</i> L.) and Barley (<i>Hordeum vulgare</i> L.) Herbages Mixed at Different Rates Seyithan SEYDOŞOĞLU, Gökhan GELİR	397
(E)-2-((Fenilimino)metil) Fenol Molekülünün Teorik Olarak İncelenmesi Theoretical Investigation of (E)-2-((Phenylimino)methyl)phenol Molecules Erhan ÖZTÜRK, Zeynep TURHAN IRAK, Selçuk GÜMÜŞ	407
<i>Glaucium flavum</i> Crantz (Papaveraceae) Türünün Morfolojik Özellikleri ve Türkiye'deki Yayılış Alanları Species of <i>Glaucium flavum</i> Crantz (Papaveraceae) Morphological Characteristics and Spreading Areas in Turkey Fatma MUNGAN KILIÇ, Kemal YILDIZ, Murat KILIÇ	415
Kızartılmış Hamurların Farklı Kızartma Koşullarında Renk Değerlerindeki Değişimin Belirlenmesi Change in Color Values of Fried Doughs at Different Frying Conditions Şule KESKİN, Semra TURAN, Rukiye SOLAK	423
Farklı Güçlendirme Yöntemleri Kullanılarak 1/5 Ölçekli Betonarme Çerçeveselerde Kısa Kolon Davranışlarının İncelenmesi Investigation of Short Column Behaviors at 1/5 Scaled Reinforced Concrete Frames Using Different Strengthening Methods Fatih Süleyman BALIK, Fatih BAHADIR	433
Dairesel bir Mikrokanalda SiO ₂ Nanoakışkanların Isı Transferi ve Basınç Düşümü Karakteristiklerinin İncelenmesi Investigation of Heat Transfer and Pressure Drop Characteristics of SiO ₂ Nanofluids in a Circular Microchannel Bayram ŞAHİN,, Hourieh BAYRAMIAN, Emre MANDEV, Eyüphan MANAY	446
Bazı Tarım Bitkileri Kullanılarak Arıtma Çamurundan Kurşun Kirliliğinin Şelat Destekli Fitoremediasyon Yöntemiyle Giderilmesi Removal of Lead Pollution from Treatment Sludge by Chelate Supported Phytoremediation Method Using Some Agricultural Plants Dudu Duygu KILIÇ, Aslıhan İPEK	458

One-Pot Synthesis of Substituted Phthalazine-5,10-dione Derivatives in the Presence of Triflate Catalyst Kadir TURHAN	468
Alkol Tedavisinde Kullanılan Disülfiram'ın Nanotaşıyıcısı Olarak Sistein-Altın Nanopartiküllerin Sentezi Synthesis of Cystein-Gold Nanoparticles as Nanocarriers of Disulfiram used in Alcohol Treatment Fatma BAYRAKÇEKEN NİŞANCI	479
Molibden Oksit-Oktadesilamin/Pluronic®F127 Kompozit Elektrotların Kapasitif Özelliklerinin İncelenmesi Investigation of the Capacitive Properties of Molybdenum Oxide-Octadecylamine / Pluronic®F127 Composite Electrodes Bahri GÜR, Muhammed Emre AYHAN	487
Katalizörsüz Ortamda Benzaldehit Türevlerinin Malononitril Eşliğinde Knoevenagel Kondenzasyonu: Disiyano Bileşiklerinin Sentezi İçin Yeşil Kimya Yasalarına Uygun Etkin Bir Yöntem Catalyst Free Knoevenagel Condensation of Benzaldehyde Derivatives with Malononitrile: A Facile and Compatible Method with Green Chemistry Rules for the Synthesis of Dicyano Compounds Bilal NİŞANCI	500
4-Benzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Antioksidan Aktivitelerinin Teorik Olarak İncelenmesi Theoretical Study on The Investigation of Antioxidant Properties of Some 4-Benzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives Zeynep TURHAN İRAK, Murat BEYTUR	512
Kinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willd.)'nın Ot Verimi ve Bazı Verim Unsurlarına Farklı Sıra Üzeri ve Sıra Arası Mesafelerin Etkileri The Effects of Different Row Spacing And Intra-Row Spacing On Hay Yield and Some Yield Components of Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willd.) Işıl TEMEL, Bilal KESKİN	522
Van İlinden Seçilmiş Bazı Tıbbi Bitkilerin Ağır Metal İçerikleri Heavy Metal Contents in Selected Medicinal Plants of Van-Turkey Neşe OKUT	533
Güneydoğu Anadolu'da Bazı Triticale Genotiplerinin Verim ve Kalitesinin Değerlendirilmesi Assessment of Yield and Quality of Some Triticale Genotypes in South-Eastern Anatolia Ferhat KIZILGEÇİ	545
İğdir İlinde Göçer Hayvancılık ve Bazı Yapısal Özellikleri Some Structural Characteristics of Migratory Livestock Breeding in Iğdir Province İsak SAVAŞ, İsa YILMAZ, Mete YANAR	552
Quantitation of Fat Soluble Vitamins in Different Walnut Genotypes and Commercial Cultivars; a Comprehensive and Robust LC-MS/MS Method Validation Mustafa Abdullah YILMAZ	562
Mikroenkapsüle <i>Saccharomyces cerevisiae</i> var. <i>boulardii</i> Kullanılarak Üretilen Kefirin Bazı Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi Determining Some of the Quality Properties of Kefir Manufactured by Using Microencapsulated <i>Saccharomyces cerevisiae</i> var. <i>boulardii</i> Selin KALKAN	572
Pentacene/n-Si Heteroeklem Aygıtlarının Yapımı ve Karakterizasyonu The Fabrication of the Pentacene/n-Si Heterojunction Devices and Characterization Zakir ÇALDIRAN	581

DÜZELTME: 7(4): 223-233, 2017 sayımızda yayınlanan "Van Gölü Güney Kıyı Alanlarında Yerleşim Alan Kullanım Değerlendirmesi ve Görsel Analiz Yaklaşımları" makalesi Feran AŞUR'un 'Van Kenti ve Yakın Çevresi Kıyı Alanlarında Yerleşim Uygunluğu Değerlendirmesi: Görsel Analiz Yaklaşımları' adlı Doktora tezinden üretilmiştir.

Farklı Alt Tabanlar Üzerinde Büyütülen Galyum Selenit (GaSe) İnce Filmlerinin Yapısal, Morfolojik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Hüseyin ERTAP^{1*} Yunus ALKAN¹ Mevlüt KARABULUT²

ÖZET: Modifiye Kimyasal Banyo Depolama (M-CBD) yöntemi ile cam ve Galyum Selenit (GaSe) tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri XRD, AFM ve UV-Vis teknikleri ile araştırıldı. XRD ölçümleri cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin sırasıyla rombohedral ve hekzagonal yapıda olduğunu gösterdi. AFM görüntülerinden cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin ortalama parçacık boyutlarının sırasıyla 33.2 nm ve 35.3 nm olduğu hesaplandı. Ayrıca, cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülerek tavlanan GaSe ince filmlerinin ortalama parçacık boyutları tavlama ile artarken yasak enerji aralıkları ise tavlama ile azalmaktadır. Cam alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin Urbach enerjilerinin GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin Urbach enerjilerinden daha büyük olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: M-CBD, Galyum Selenit, ince film, cam ve tek kristal alt tabanlar.

Investigation of Structural, Morphological and Optical Properties of Gallium Selenide (GaSe) Thin Films Grown on Different Substrates

ABSTRACT: Structural, morphological and optical properties of (Gallium Selenide) GaSe thin films grown on glass and gallium selenide single crystal substrates with Modified Chemical Bath Deposition (M-CBD) method have been investigated by using XRD, AFM and UV-Vis techniques. XRD measurements showed that GaSe thin films grown on glass and GaSe single crystal substrates were at rhombohedral and hexagonal structures, respectively. The average particle sizes of GaSe thin films grown on glass and GaSe single crystal substrates were determined from AFM images as 33.2 nm and 35.3 nm, respectively. It was observed that the particle sizes of films grown on both glass and GaSe substrate increased while the band gaps decreased with annealing. Urbach energies of GaSe thin films grown on glass substrates were found to be bigger than Urbach energies of GaSe thin films grown on GaSe single crystal substrates.

Keywords: M-CBD, Gallium Selenide, thin film, glass and single crystal substrates.

¹ Hüseyin Ertap (Orcid ID:0000-0003-3896-6188), Yunus Alkan (Orcid ID:0000-0002-6247-7950), Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kars, Türkiye

² Mevlüt Karabulut (Orcid ID:0000-0002-0227-318X), Gebze Teknik Üniversitesi, Temel Bilimler Fakültesi, Fizik Bölümü, Gebze, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hüseyin Ertap, e-mail: huseyinertap@kafkas.edu.tr

GİRİŞ

Galyum Selenit (GaSe) tek kristali A^{III}B^{VI} yarıiletken bileşik ailesinin önemli bir üyesidir. GaSe yarıiletken kristali Se-Ga-Ga-Se atomlarının iki boyutlu tabakalar halinde üst üste yığılması ile oluşmaktadır. Tabakalar içindeki atomlar birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlı iken tabakalar birbirlerine zayıf van der Waals bağları ile bağlıdır. GaSe tek kristali tabakalı yapısından dolayı oldukça anizotropik bir materyaldir. Bu anizotropi tabaka içindeki bağlanmaların tabakalar arası bağlanmalardan oldukça güçlü olmasından kaynaklanmaktadır. Tabakalar arası etkileşiminin oldukça zayıf olmasından dolayı GaSe tek kristali tabakalar boyunca kolaylıkla yarılabılırler (Augelli ve ark., 1978; Capozzi ve Minafra, 1981; Capozzi, 1981; Capozzi, 1982; Gousskov ve ark., 1982; Taylor ve Ryan, 1987; Fernelius, 1994; Micocci ve ark., 1997; Gürbulak B, 1997; Shigetomi ve ark., 2000; Kim ve ark., 2004; Shigetomi ve ark., 2004; Seyhan ve ark., 2005; Karabulut ve ark., 2006; Mamedov ve ark., 2009; Ertap ve ark., 2011). GaSe tek kristali 300 K'de 2.02 eV'luk geniş bir yasak bant aralığına sahiptir (Fernelius, 1994; Karabulut ve ark., 2006). GaSe tek kristali özellikle görünür bölgede fotoelektronik ve optoelektronik cihazlarda uygulama alanına sahip olmakla birlikte lineer olmayan optik özelliklerinden dolayı son yıllarda oldukça geniş olarak araştırılmaktadır (Augelli ve ark., 1978; Capozzi ve Minafra, 1981; Capozzi, 1982; Gousskov ve ark., 1982; Anis ve Piercy, 1984; Fernelius, 1994; Micocci ve ark., 1997; Shigetomi ve ark., 2000; Kim ve ark., 2004; Shigetomi ve ark., 2004; Seyhan ve ark., 2005; Karabulut ve ark., 2006; Allakhverdiev ve ark., 2006; Karatay ve ark., 2016; Yuksek ve ark., 2017). Büyütme koşulları ve parametrelerine bağlı olarak GaSe tek kristali p ve n tipi olarak elde edilebilmektedir. (Shigetomi ve ark., 2000).

GaSe yarıiletken bileşiği tek kristal olarak büyütülebildiği gibi ince film olarak da büyütülebilmektedir (Karabulut ve ark., 2006;

Ueno ve ark., 2002). GaSe ince filmleri elde etmede vakum buharlaştırma (Blasi ve ark., 1989), kimyasal buhar depolama (Gillan ve Barron, 1997), Moleküler Demet Epitaksi (Ueno ve ark., 2002), püskürtme tekniği (Ohyama ve Fujita, 2003) ve termal buharlaştırma tekniği (Sakr, 2007) gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Literatürde Modifiye Kimyasal Banyo Depolama (M-CBD) yöntemi ile büyütülmüş GaSe ince filmleri üzerine çalışmalar bulunmamaktadır. M-CBD yöntemi, farklı konfigürasyonlarda geniş alt tabanlar üzerinde ince film büyütmeyle olanak sağlayan basit ve ucuz bir yöntemdir. M-CBD yöntemi, alt taban yüzeyindeki katyonik ve anyonik bileşenlerin ardışık reaksiyonlarına dayanarak ince filmlerin kimyasal olarak biriktirildiği aşamalı bir süreçtir.

Bu çalışmada, ilk defa M-CBD yöntemi ile cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerine tavlamanın etkisi araştırıldı. Cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri XRD, AFM ve UV-Vis teknikleri ile araştırıldı.

MATERYAL VE YÖNTEM

GaSe ince filmlerini büyütme için, Bridgman yöntemi ile külçe kristal olarak büyütülen GaSe tek kristalinden 1 cm x 3 cm x 80 µm boyutlarında alt tabanlar hazırlandı. GaSe tek kristali doğal ayna yüzeyine sahip olduğundan GaSe tek kristallerine büyütme işleminden önce hiçbir kimyasal işlem uygulanmadı. GaSe tek kristallerine ek olarak, GaSe ince filmleri cam alt tabanlar üzerinde de büyütüldü. Cam alt tabanlar ince film büyütme işleminden önce kromik asit ile iyice temizlendi ve daha sonra distile sudan geçirildi. Ga ve Se kaynağı olarak sırasıyla GaCl₃ ve Na₂SeSO₃ çözeltileri kullanıldı. GaCl₃ çözeltisinin pH değerini ~ 2'ye ayarlamak için çözeltiye tartarik asit eklendi. Dört cam beher 1, 2, 3 ve 4 olarak numaralandırıldı. 1 ve 3 numaralı beherlere sırasıyla 20 ml GaCl₃ ve 20 ml Na₂SeSO₃ ilave

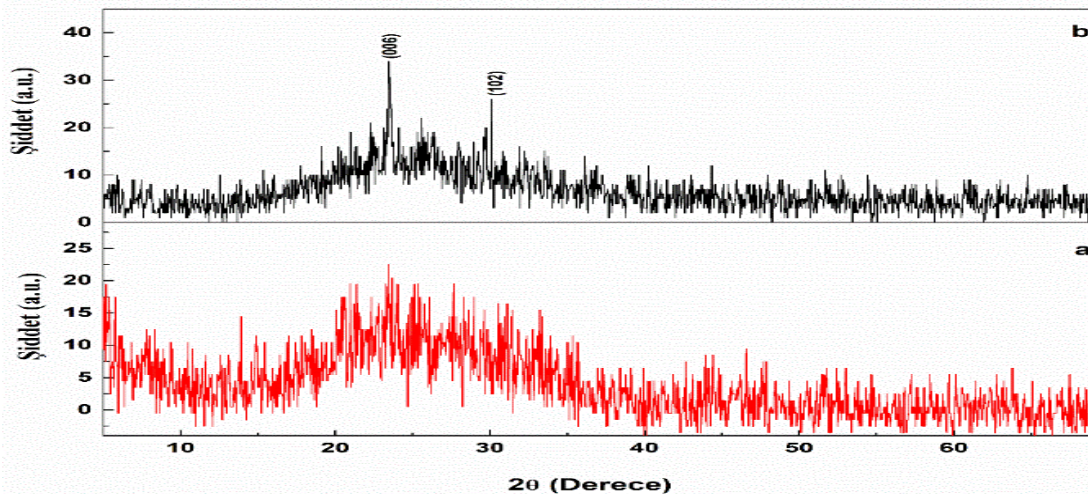
edilirken 2 ve 4 numaralı beherlere ise ayrı ayrı 20 ml distile su dolduruldu. Cam ve GaSe tek kristallerden hazırlanan alt tabanlar sırasıyla 1, 2, 3 ve 4 nolu beherlere dikey olarak yerleştirildi. Bu alt tabanlar 1, 2, 3 ve 4 nolu beherlerde sırasıyla 20 s, 10 s, 15 s ve 10 s bekletildi ve bu işlemin her biri bir döngü olarak adlandırıldı. Cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde GaSe ince filmlerinin büyütülmesi için 60 döngüden oluşan deneyler yapıldı. Bu döngü sayısından sonra büyütülen ince filmlerin cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinden ayrışmaya başladığı görüldü. M-CBD ile büyütülen ince filmlerin kalınlıkları, döngü sayıları ve kullanılan malzemenin yoğunluğu ile hesaplanabilmektedir (Mane ve ark., 2000). Cam alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin kalınlıklarının yaklaşık olarak ~ 90 nm olduğu belirlendi. Cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen ince filmlerin açık kırmızıya yakın mat renklerde olduğu görüldü. Tavlamanın etkisini görmek için elde edilen ince filmler ısıtılma tabi tutuldular. Her

iki taban üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin 40°C ve üzerinde ısıtılma tabi tutulduklarında buharlaştığı gözlemlendi. Bu nedenle tavlama sıcaklığı olarak 35°C seçildi ve büyütülen ince filmler bu sıcaklıkta birer saat hava ortamında tavlандılar.

Cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin yüzey morfolojisi PSIAXE-100E model Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile araştırılırken yapı analizleri X-ışını difraktometresi (XRD) (Rigaku D/max-2200) ile gerçekleştirildi. Cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin optik soğurma ölçümleri ise Perkin-Elmer Lambda 25 UV-Vis spektrofotometre ile gerçekleştirildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 1 a'da cam alt taban üzerinde büyütülen GaSe ince filminin, Şekil 1 b'de ise cam alt taban üzerinde büyütülerek 35 °C'de tavllanmış GaSe ince filminin XRD spektrumları verilmektedir.



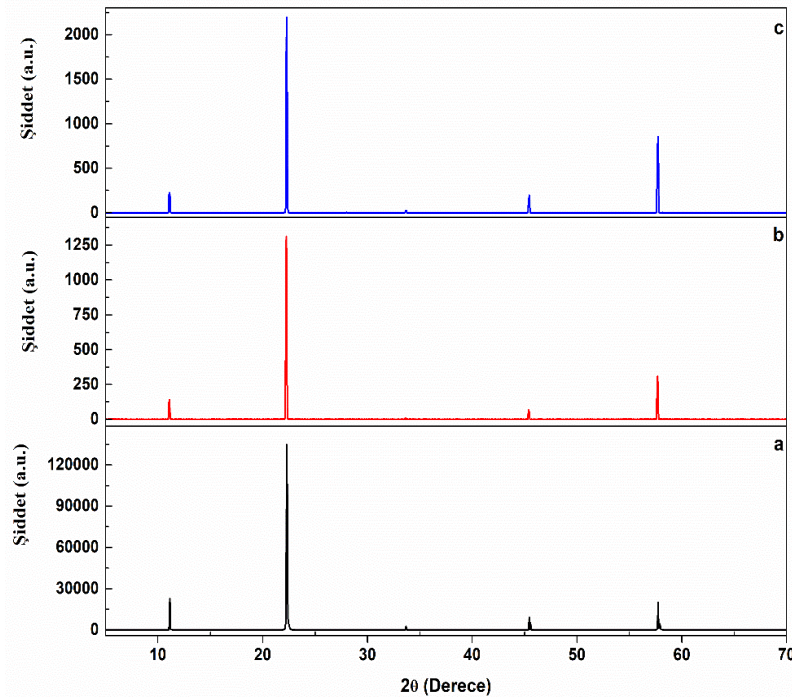
Şekil 1: Cam alt taban üzerinde büyütülmüş (a) tavlansız ve (b) 35 °C'de tavllanmış GaSe ince filmlerinin XRD spektrumları.

XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar cam alt taban üzerinde büyütülen ve 35 °C'de tavlanan GaSe ince filmlerinin rombohedral örgüye sahip olduklarını göstermektedir. Bu ince filmlerin örgü sabitlerinin $a = 3.730 \text{ \AA}$, $c = 23.860 \text{ \AA}$ ve $z = 6$ (z her bir tabakadaki atom

sayısı) olan rombohedral yapıda ve uzay grubunun R3m olduğu görülmektedir (PDF No: 081-1971). XRD spektrumlarından elde edilen veriler rombohedral yapıdaki GaSe yarıiletken bileşiği için literatürde verilen verilere uygundur (Schubert ve ark., 1953). Tavlansız ve

tavlanmamış GaSe ince filmlerinin XRD spektrumundaki geniş kambur, cam alt tabandan kaynaklanmaktadır ve spektrumlar birbirlerine benzemektedir. Tavlanmamış GaSe ince filminin XRD spektrumundaki kamburun tavlanmış GaSe ince filmdeki kambura göre biraz daha geniş olduğu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 1 a-b'den görüldüğü gibi cam alt taban üzerinde büyütülen

GaSe ince filmi 35 °C'de tavlandığında (006) ve (102) pikinin belirginleştiği görülmektedir. Şekil 2 a-c'de sırasıyla GaSe tek kristal alt taban, GaSe tek kristal alt taban üzerinde büyütülmüş GaSe ince filmi ve GaSe tek kristal alt taban üzerinde büyütülerek 35 °C'de tavlanmış GaSe ince filminin XRD spektrumu verilmektedir.



Şekil 2: (a) GaSe tek kristali, (b) GaSe tek kristal alt taban üzerinde büyütülmüş GaSe ince filmi ve (c) GaSe tek kristal alt taban üzerinde büyütülerek 35 °C'de tavlanmış GaSe ince filminin XRD spektrumları.

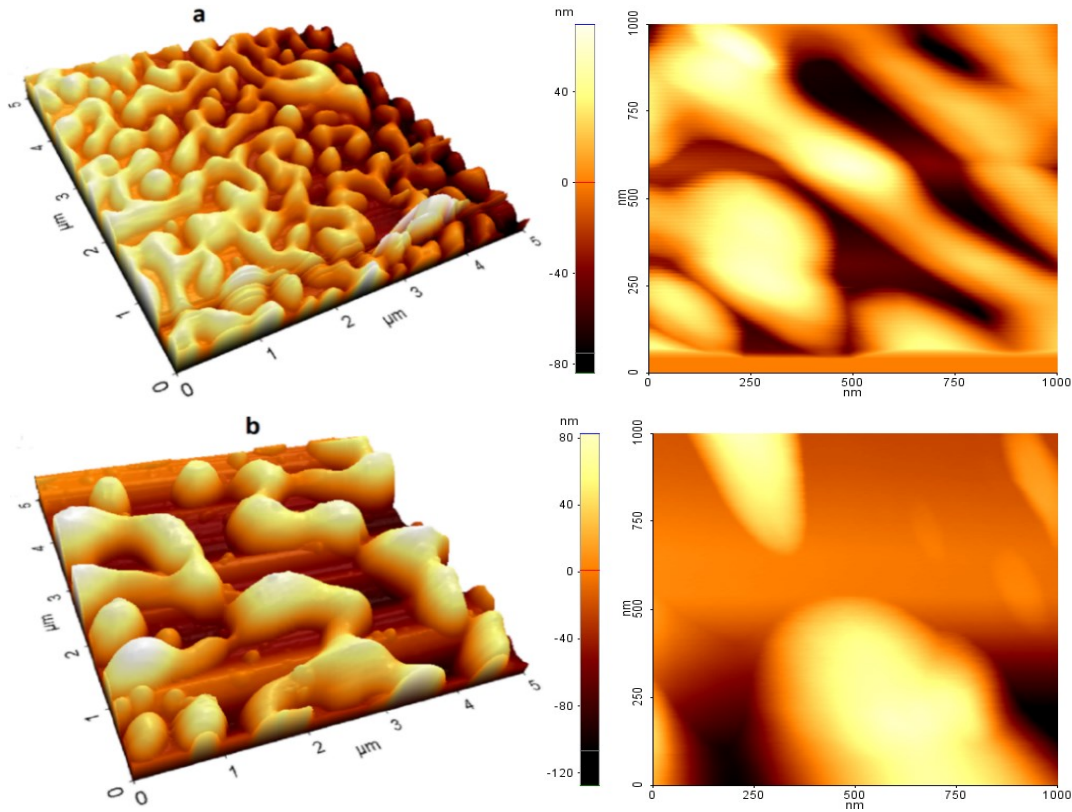
XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar GaSe tek kristal alt taban üzerinde büyütülen ve 35 °C'de tavlanan GaSe ince filmlerinin örgü sabitlerinin $a = 3.750 \text{ \AA}$, $c = 15.950 \text{ \AA}$ ve $z = 4$ olan P63/mmc uzay grubuna ait hekzagonal yapıda büyüdüklerini göstermektedir (PDF No: 37-0931). XRD spektrumlarından elde edilen veriler hekzagonal yapıdaki GaSe tabakalı yarıiletken bileşiği için literatürde daha önce bulunmuş verilere uygundur (Anis ve Nazar, 1983). GaSe tek kristal alt taban üzerinde büyütülen ve 35 °C'de tavlanan GaSe ince filmlerinin hekzagonal yapıyı ve örgü parametrelerini devam ettirdikleri görüldü. Ayrıca, GaSe tek kristalinin XRD spektrumu ile bu alt taban üzerinde büyütülen ve 35 °C'de tavlanmış GaSe ince filmlerinin XRD

spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 2 a-c) pik konumlarının yaklaşık olarak 0.26° - 0.76° daha düşük açılara kaydığı ve pik şiddetlerinin de zayıfladığı görülmektedir. Büyütülen GaSe ince filmlerinden dolayı GaSe tek kristal tabanın pik konumları devam etmiştir ancak pik konumları ve şiddetlerinde değişimler gözlemlenmiştir. Şekil 1 ve Şekil 2'nin analizlerinden, büyütülen GaSe ince filmlerinin yapısının kullanılan alt tabanlara bağlı olduğu görüldü.

Cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen ve 35 °C'de tavlanan GaSe ince filmlerinin yüzey morfolojisi AFM tekniği ile araştırıldı. Cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin parçacık boyutları Şekil 3 a-b ve Şekil 4 a-b'de verilen resimlerden XEI 1.6.1 yazılımı

kullanılarak hesaplandı. Cam alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin tavlamadan önceki ve 35 °C'deki tavlama

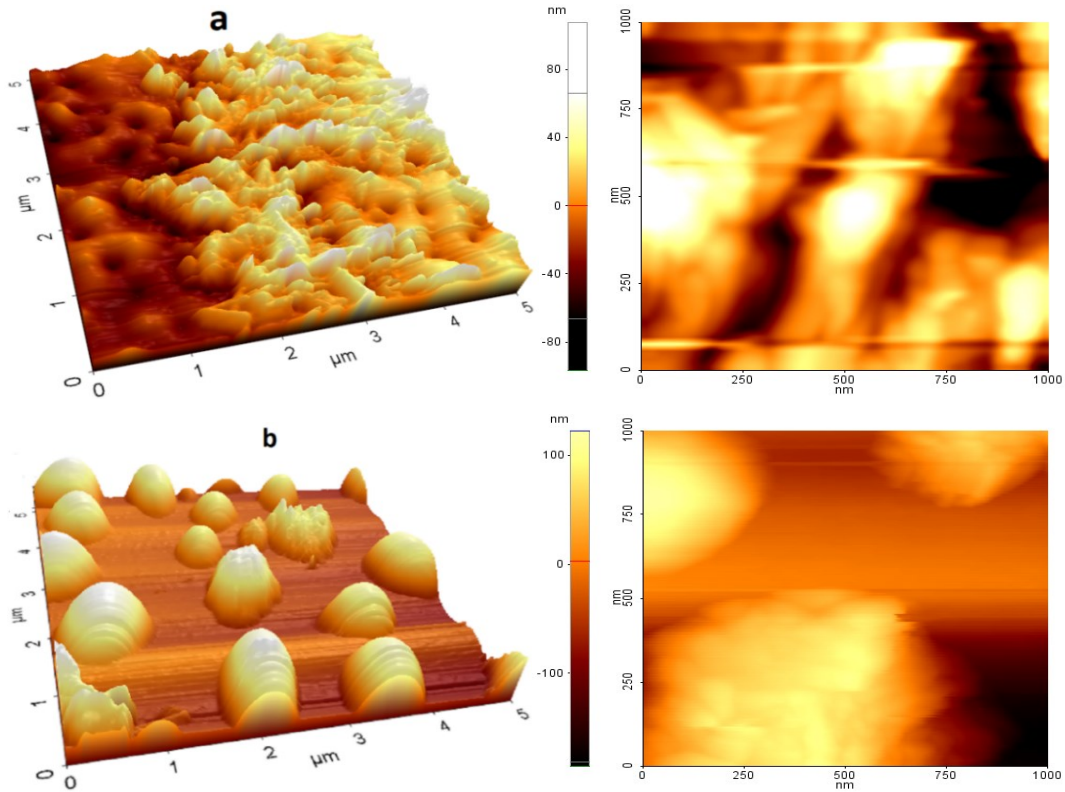
işlemindeki sonraki AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 3 a-b'de verilmektedir.



Şekil 3: Cam alt taban üzerinde büyütülmüş (a) GaSe ince filmi ve (b) 35 °C'de tavllanmış GaSe ince filminin AFM görüntüleri.

AFM görüntülerinin analizlerinden GaSe ince filmlerin parçacık boyutları ve parçacık boyutlarının tavlama ile değişimi incelendi. Bu analizlerden cam alt taban üzerinde büyütülen GaSe ince filminin parçacık boyutunun yaklaşık olarak 33.2 nm olduğu hesaplandı. Cam alt taban üzerinde büyütülerek 35 °C'de tavlanan GaSe ince filminin parçacık boyutunun yaklaşık olarak 40.1 nm olduğu hesaplandı. Cam alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerine benzer olarak GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin tavlamadan önceki ve 35 °C'deki tavlama işleminden sonraki AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 4 a-b'de verilmektedir.

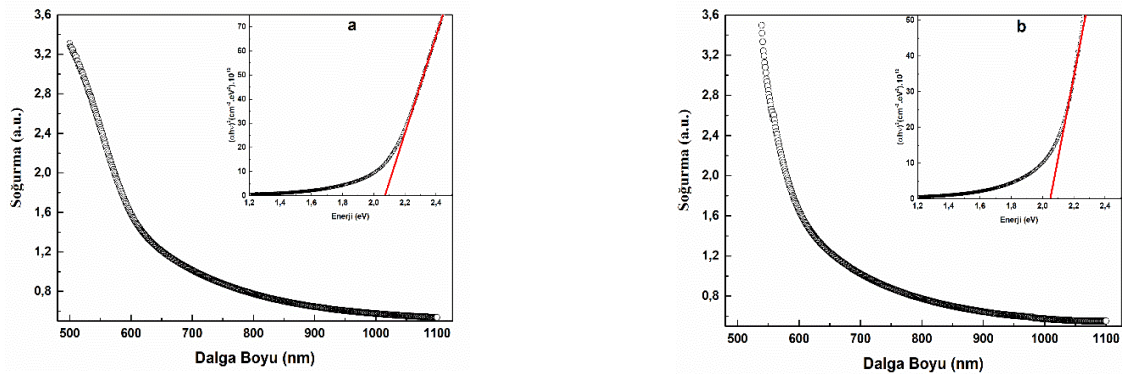
AFM görüntülerinin analizlerinden GaSe ince filmlerin parçacık boyutları ve parçacık boyutlarının tavlama ile değişimi incelendi. Bu analizlerden GaSe tek kristal alt taban üzerinde büyütülen GaSe ince filminin parçacık boyutu yaklaşık olarak 35.3 nm olarak hesaplanırken aynı alt taban üzerinde büyütülen ve 35 °C'de tavlanan GaSe ince filminin parçacık boyutu ise yaklaşık olarak 63.7 nm olarak hesaplandı. Buradan ortalama parçacık boyutlarının GaSe ince filmlerinin büyütüldüğü alt tabana bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca, tavlamanın parçacık boyutu üzerindeki etkisine benzer sonuçlar daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda da gözlemlenmiştir (Matheswaran ve ark., 2011; Vidhya ve ark., 2015).



Şekil 4. GaSe tek kristal alt taban üzerinde büyütülmüş (a) GaSe ince filmi ve (b) 35 °C’de tavllanmış GaSe ince filminin AFM görüntüleri.

Cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen ve 35 °C’de tavlanan GaSe ince filmlerinin optik soğurma ölçümlerinden yasak enerji bant aralığı değerleri hesaplandı. Cam alt

tabanlar üzerinde büyütülen ve 35 °C’de tavlanan GaSe ince filmlerinin optik soğurma spektrumları sırasıyla Şekil 5 a-b’de verilmektedir.



Şekil 5: Cam alt taban üzerinde büyütülmüş (a) GaSe ince filmi ve (b) 35 °C’de tavllanmış GaSe ince filmi.

Cam alt taban üzerinde büyütülen ince filmlerin yasak enerji bant değerleri;

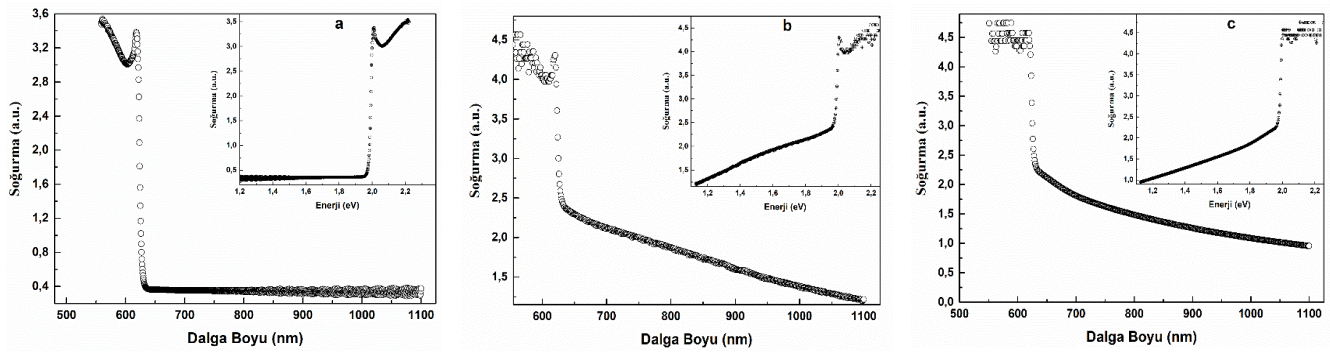
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

eşitliği kullanılarak hesaplandı. Burada A bir sabit, $h\nu$ numune üzerine düşürülen fotonun

enerjisi, E_g yasak enerji aralığıdır. Bu eşitlikte n , malzemenin direk ve indirek olmasına bağlı olarak 2, 3, 1/2 ve 3/2 gibi değerler alır. Cam alt tabanlar üzerinde büyütülen ve 35 °C’de tavlanan GaSe ince filmlerinin yasak enerji bant değerleri yukarıdaki eşitlik kullanılarak bulunurken direk aralıklı yarıiletkenler için

kullanılan $n = 1/2$ değeri kullanıldı. Soğurma spektrumlarının lineer olduğu kısmın enerji eksenini kestiği nokta incelenen numunenin yasak enerji bant değerini vermektedir (Yüksek, 2010). Şekil 5 a-b'de grafiklerin analizinden cam alt tabanlar üzerinde büyütülen ve $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlanan GaSe ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları sırasıyla 2.07 eV ve 2.04 eV olarak hesaplandı. Buradan cam alt taban üzerinde büyütülen GaSe ince filminin tavlamaya bağlı olarak parçacık boyutunun büyüdüğü ve parçacık boyutuna bağlı olarak yasak enerji aralığı değerinin düştüğü görülmektedir.

Gözlenen bu sonuç daha önce ince filmlerde tavlamanın etkisine bağlı olarak parçacık boyutunun büyüdüğünü ve yasak enerji bant aralığının azaldığını gösteren çalışmalarla uyumludur (Garadkar ve ark., 2010; Matheswaran ve ark., 2011; Vidhya ve ark., 2015). Cam alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerine benzer olarak GaSe tek kristal alt taban, GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin tavlama öncesi ve $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki tavlama işleminden sonraki optik soğurma spektrumları sırasıyla Şekil 6 a-c'de verilmektedir.



Şekil 6: (a) GaSe tek kristal alt taban, GaSe tek kristal alt taban üzerinde büyütülmüş (b) GaSe ince filmi ve (c) $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavllanmış GaSe ince filminin optik soğurma spektrumları.

Cam alt taban üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinden farklı olarak GaSe tek kristal alt taban üzerinde büyütülen ince filmlerin soğurma spektrumlarında şekilden de görüldüğü gibi serbest eksiton piki gözlenmektedir. Ancak, GaSe tek kristal alt tabanına oranla bu alt taban üzerinde büyütülen ve $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlanan GaSe ince filmlerinin serbest eksiton piklerinde genişleme ve enerji konumlarında değişimler gözlemlendi. Literatürde GaSe tek kristalinin direkt serbest eksiton bağlanma enerjisi 20 meV (Kamimura ve Nakao, 1968; Kyazym-zade ve ark., 2007) olarak rapor edilmiştir. Direkt serbest eksiton bağlanma enerjisi için bu değer dikkate alındığında GaSe tek kristal alt tabanın oda sıcaklığındaki (300 K) yasak enerji bant değeri 2.03 eV olarak hesaplandı. Benzer şekilde GaSe tek kristal alt taban üzerinde büyütülüp $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlanan GaSe ince filmlerinin 300 K'deki yasak

enerji bant aralıkları sırasıyla 2.02 eV ve 2.01 eV olarak bulundu. Bu sonuçlar beraber değerlendirildiğinde tavlamanın etkisiyle parçacık boyutunun arttığı ve az da olsa yasak enerji bant aralığının azaldığı görülmektedir.

Kristal ve amorf yarıiletkenlerde soğurmanın foton enerjisi ile eksponansiyel değişimi Urbach-Martienssen kuralı ile verilmektedir ve $\alpha(h\nu) = A_0 \exp[(h\nu)/E_u]$ formülü ile ifade edilmektedir. Bu formülde E_u Urbach parametresi olup yapıdaki düzensizliği gösterirken A_0 ise sabittir (Urbach, 1953; Ruiz-Fuertes ve ark., 2012). Bundan dolayı düzensizlik arttıkça Urbach enerjisinin (E_u) artacağı söylenebilir. Cam alt tabanlar üzerinde büyütülen ve $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlanan GaSe ince filmlerinin Urbach enerjileri sırasıyla 804 meV ve 738 meV olarak hesaplandı. Benzer şekilde GaSe tek kristal, GaSe tek kristal alt taban üzerinde büyütülen ve

35 °C’de tavlanan GaSe ince filmlerinin Urbach enerjileri sırasıyla 12.47 meV, 45.80 meV ve 39.07 meV olarak hesaplandı. Hesaplanan Urbach enerjilerinden de görüldüğü gibi hem cam hem de GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin Urbach enerjileri tavlamanın etkisine bağlı olarak azalmaktadır. Hem cam hem de GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin tavlamaya bağlı olarak parçacık boyutu arttığından dolayı düzensizlikleri azalmıştır ve bundan dolayı da Urbach enerjilerinin değeri azalmıştır. Literatürde de ince filmlerin Urbach enerjilerinin bulk kristallerin Urbach enerjilerinden daha büyük olduğunu rapor eden çalışmalar bulunmaktadır (Pejova, 2008; Yüksek ve ark., 2009; Pejova, 2010).

SONUÇ

Cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde GaSe ince filmleri M-CBD yöntemi ile büyütüldü. Bu alt tabanlar üzerinde büyütülen ve 35 °C’de tavlanan GaSe ince filmlerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri XRD, AFM ve UV-Vis ölçümleri ile araştırıldı. Cam alt tabanlar üzerinde büyütülen ve 35 °C’de tavlanan GaSe ince filmleri rombohedral yapıda iken GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen ve 35 °C’de tavlanan GaSe ince filmlerinin hekzagonal yapıda olduğu belirlendi. Cam alt tabanlar ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen ve 35 °C’de tavlanan GaSe ince filmlerinin parçacık boyutlarının kullanılan alt tabana ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak değiştiği görüldü. Optik soğurma ölçümlerinden büyütülen GaSe ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları hesaplandı. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak cam ve GaSe tek kristal alt tabanlar üzerinde büyütülen ince filmlerin yasak enerji bant aralıklarının azaldığı görüldü. Tavlamanın etkisine bağlı olarak bulunan değerlerin daha önce ince filmler üzerinde yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- Allakhverdiev K, Baykara T, Ellialtıoğlu Ş, Hashimzade F, Huseinova D, Kawamura K, Kaya AA, Kulibekov AM, Onari S, 2006. Lattice vibrations of pure and doped GaSe. *Materials Research Bulletin*, 41: 751-763.
- Anis MK, Nazar FM, 1983. X-ray and Electron Diffraction Analysis of GaSe Crystals. *Journal of Materials Science Letters*, 2: 471-474.
- Anis MK, Piercy AR, 1984. Electrical conduction in p-GaSe. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 17: 1229-1232.
- Augelli V, Manfredotti C, Murri R, Vasaneli L, 1978. Hall-mobility anisotropy in GaSe. *Physical Review B*, 17(8): 3221-3226.
- Blasi CDe, Manno D, Micocci G, Tepore A, 1989. Optical absorption and structure of thermally annealed gallium selenide thin films. *Journal of Applied Physics*, 65: 1164-1167.
- Capozzi V, 1981. Direct and Indirect Excitonic Emission in GaSe. *Physical Review B*. 23(2): 836-840.
- Capozzi V, Minafra A, 1981. Photoluminescence properties of Cu-doped GaSe. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14: 4335-4346.
- Capozzi V, 1982. Kinetics of radiative recombinations in GaSe and influence of Cu doping on the luminescence spectra. *Physical Review B*, 28 (8): 4620-4627.
- Ertap H, Mamedov GM, Karabulut M, Bacıoğlu A, 2011. Pool-Frenkel thermoelectric modulation of exciton photoluminescence in GaSe crystals. *Journal of Luminescence*, 13: 1376-1379.
- Fernelius NC, 1994. Properties of gallium selenide single crystal. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 28(4): 243-249.
- Garadkar KM, Pawar SJ, Hankare PP, Patil AA, 2010. Effect of annealing on chemically deposited polycrystalline CdTe thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 491: 77-80.
- Gillan EG, Barron AR, 1997. Chemical vapor deposition of hexagonal gallium selenide and telluride films from cubane precursors: Understanding the envelope of molecular control. *Chemistry of Materials*, 9: 3037-3048.
- Gousskov A, Camassel J, Gousskov L, 1982. Growth and characterization of III-VI layered crystals like GaSe, GaTe, InSe, GaSe_{1-x}Te_x and Ga_xIn_{1-x}Se. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 5: 323-413.
- Gürbulak B, 1997. İkili (InSe:Er, GaSe, GaSe:Gd) ve Üçlü (TlGaSe₂, TlGaSe₂:Gd) Tek Kristallerinin Büyütülmesi Soğurma ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi.
- Kamimura H, Nakao K, 1968. Band structures and properties of semiconducting layer compounds GaS

- and GaSe. *Journal of the Physical Society of Japan*, 24: 1313-1325.
- Karabulut O, Parlak M, Turan R, Serincan U, Akınoğlu BG, 2006. Influence of ion implantation on structural and photoconductive properties of Bridgman grown GaSe single crystals. *Crystal Research Technology*, 41(3): 243-249.
- Karatay A, Yüksek M, Ertap H, Mak AK, Karabulut M, Elmali A, 2016. Influence of boron concentration on nonlinear absorption and ultrafast dynamics in GaSe crystals. *Optical Materials*, 64: 74-80.
- Kim C, Jang K, Lee Y, 2004. Optical properties of Tm-doped GaSe single crystals. *Solid State Communications*, 130: 701-704.
- Kyazym-zade AG, Agaeva AA, Salmanov VM, Mokhtari AG, 2007. Optical detectors on GaSe and InSe layered crystals. *Technical Physics*, 52(12): 1611-1613.
- Mamedov GM, Karabulut M, Ertap H, Kodolbaş O, Öktü Ö, Bacioğlu A, 2009. Exciton photoluminescence, photoconductivity and absorption in GaSe_{0.9}Te_{0.1} alloy crystals. *Journal of Luminescence*, 129: 226-230.
- Mane RS, Sankapal BR, Lokhande CD, 2000. A chemical method for the deposition of Bi₂S₃ thin films from a non-aqueous bath. *Thin Solid Films*, 359: 136-140.
- Matheswaran P, Kumar RS, Sathyamoorthy R, 2011. Effect of annealing on the structural and optical properties of InSe bilayer thin films. *Vacuum*, 85: 820-826.
- Micocci G, Serra A, Tepore A, 1997. Impurity Levels in Sn-Doped GaSe Semiconductor. *Physica Status Solidi (a)*, 162: 649-659.
- Ohyama M, Fujita Y, 2003. Electrical and optical properties in sputtered GaSe thin films. *Surface and Coating Technology*, 169-170: 620-623.
- Pejova B, 2008. Analysis of the shape of spectral dependence of absorption coefficient and stationary photoconductivity spectral response in nanocrystalline bismuth(III) sulfide thin films. *Materials Research Bulletin*, 43: 2887-2903.
- Pejova B, 2010. The Urbach–Martienssen absorption tails in the optical spectra of semiconducting variable-sized zinc selenide and cadmium selenide quantum dots in thin film form. *Materials Chemistry and Physics*, 119: 367-376.
- Ruiz-Fuertes J, Lopez-Moreno S, Lopez-Solano J, Errandonea D, Segura A, Lacomba-Perales R, Muñoz A, Radescu S, Rodríguez-Hernández P, Gospodinov M, Nagornaya LL, Tu CY, 2012. Pressure effects on the electronic and optical properties of AWO₄ wolframites (A = Cd, Mg, Mn, and Zn): The distinctive behavior of multiferroic MnWO₄. *Physical Review B*, 86: 125202-9.
- Sakr GB, 2007. Optical and electrical properties of GaSe thin films. *Materials Science and Engineering B*, 138: 1-6.
- Schubert K, Doerre E, Kluge M, 1953. *Z. Metallkunde*, 46: 216.
- Seyhan A, Karabulut O, Akınoğlu BG, Aslan B, Turan R, 2005. Optical Anisotropy in GaSe. *Crystal Research Technology*, 40(9): 893-895.
- Shigetomi S, Ikari T, Nakashima H, 2004. Characterization of phosphorus in layered semiconductor GaSe. *Journal of Luminescence*, 79: 79-84.
- Shigetomi S, Ikari T, Nakashima H, 2000. Electrical properties of p- and n-GaSe doped with As and Ge. *Japan Journal of Applied Physics*, 39: 5083-5084.
- Taylor RA, Ryan JF, 1987. Time resolved exciton photoluminescence in GaSe and GaTe. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 20: 6175-6187.
- Ueno K, Tokuchi S, Saiki K, Koma A, 2002. Epitaxial growth of a vacancy-ordered Ga₂Se₃ thin film on a vicinal Si(001) substrate. *Journal of Crystal Growth*, 237-239: 1610-1614.
- Urbach F, 1953. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*, 92(5): 1324.
- Vidhya SN, Balasundaram ON, Chandramohan M, 2015. The effect of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of CdZnTe thin films. *Optics*, 126: 5460-5463.
- Yüksek M, Elmali A, Karabulut M, Mamedov GM, 2009. Switching from negative to positive nonlinear absorption in p type 0.5 at% Sn doped GaSe semiconductor crystal. *Optical Materials*, 31: 1663-1666.
- Yüksek M, 2010. Selenyum Bileşikli Bazı Yarıiletkenlerin Çizgisel Olmayan Optik Özellikleri. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.
- Yüksek M, Karatay A, Ertap H, Elmali A, Karabulut M, 2017. Frequency conversion, nonlinear absorption and carrier of GaSe:B/Er crystals. *Optical Materials*, 66: 137-141.

Nano Bor İçerikli Yeni Nesil PEMFC Nanokompozit Membranların Üretimi ve Karakterizasyonu

Ali Murat SOYDAN^{1*} Mert AKEL² Recep AKDENİZ²

ÖZET: Bu çalışmada, çeşitli stokiyometrik oranlarda hazırlanan nano hekzagonal bor nitrür (NhBN), fosforik asit (FA) ve Nafyon (NAF) içeren yeni nesil proton iletken nano kompozit membran (NKM) üretildi ve su tutma, metanol geçirgenlik ve iyonik iletkenlik değerleri incelendi. NAF ağırlıkça %3-10 oranlarında NhBN ve molce %10-20 oranlarında FA ile karıştırılarak NKM'lar hazırlandı. Metanol geçirgenliği ve su tutma testleri sonuçlarına göre, hidrofobik NhBN parçacıklarının membranların su tutma ve metanol geçirgenliğini azaltırken FA'in su tutma özelliği ve metanol geçirgenliğini arttırdığı gözlemlendi. Maksimum proton iletkenliği, nem içermeyen ortamda 150°C'de, molce %20 FA ve ağırlıkça %3 NhBN içeren NKM için 0.056 S/cm olarak ölçüldü.

Anahtar Kelimeler: Nafyon, nano kompozit membran, nano bor katkısı, PEMFC

Production and Characterization of Novel PEMFC Nanocomposite Membranes Including Boron Nanoparticles

ABSTRACT: In this study, water absorption, methanol permeation and proton conductivity values of nano composite proton conducting membrane based on nafion, phosphoric acid and hexagonal boron nitride with various stoichiometric ratios are investigated and membrane characterizations are made throughout this study. Ternary composite membranes are prepared by mixing Nafion with nano hexagonal boron nitride (NhBN) particles varied 3, 5 and 10% weight ratios and phosphoric acid varied 10 and 20% molar ratios respectively. According to the results of methanol permeability and water absorption investigations, it has been observed that hydrophobic NhBN particles increase the water absorption and methanol permeability of the membranes while phosphoric acid enhances these properties. Under anhydrous conditions at 150°C, higher ionic conductivity values are obtained than pure Nafion such as 0.056 S/cm for membranes that contain %20 phosphoric acid molarly and %3 BN weight ratios.

Keywords: Nafion, nano composite membrane, nano boron additive, PEMFC

¹ Ali Murat Soydan (Orcid ID:0000-0001-5660-1487), Gebze Technical University, Institute of Energy Technologies, Gebze, Kocaeli, Turkey

² Mert Akel (Orcid ID:0000-0002-8367-7839), Recep Akdeniz (0000-0002-8072-0862), Gebze Technical University, Department of Materials Science and Engineering, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey

Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ali Murat Soydan, e-mail: asoydan@gtu.edu.tr

GİRİŞ

Proton Değişim Membranlı (PEM) yakıt hücreleri uygulanabilirlik, yüksek verimlilik, karbon içermeyen yenilenebilir yakıtların kullanılabilmesi, düşük imalat ve bakım maliyetleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle öne çıkmaktadır (Granovskii ve ark., 2006). PEM'lerde istenilen özelliklerin sağlanması için en umut verici proton iletken membran; kimyasal, termal ve mekanik kararlılığının yanı sıra yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması nedeniyle NAF'dur (Saccà ve ark., 2005). NAF'un elektrokimyasal ve termal kararlılığını arttırmak, metanol geçirgenliğini düşürmek, proton iletkenliğini arttırmak ve yüksek sıcaklıklarda nemlendirme işlemini gerektirmeyen yakıtlar kullanabilmek için NKM'ların geliştirilmesi için pek çok çalışma vardır (Saccà ve ark., 2005).

NAF esaslı membranların proton iletkenliği nemli koşullarda yaklaşık 0.1 S/cm civarındadır (Aili ve ark., 2011), ancak çalışma sıcaklığı 90°C'nin üzerinde olursa, nemsiz koşullarda proton iletkenliğinde büyük düşüşler gözlemlenir. Hidrofilik sülfonat grupları, su ile doyurulduklarında iyonik mikro kümeleri oluşturmak üzere kümelenirler (Hsu ve Gierke, 1983). Bu kümeleri birbirine bağlayan kısa kanalcıklar oluşmaktadır. NAF'un proton iletkenliğinin yüksek oranda bu iyonik kümeleri ve aralarında ki kısa kanallar ağı tarafından belirlendiği bilinmektedir (Schwitzgebel ve Endres, 1995). Pozitif iyonlar bu kümelerin yüzeyinden sekerek ve su tarafından oluşturulan hidronyum iyonlarının bu kanallar ve iyonik kümeler arasında taşınımı ile iletilir. NAF membranlarının iyonik iletkenlik değerleri su barındırmayan koşullarda FA (Savinell ve ark., 1994) veya iyon taşıyıcı sıvılar (Neves ve ark., 2010) gibi proton taşıyıcı sıvılar tarafından korunabilir.

İnorganik katkı olarak; metal fosfatlar membranların metanol geçirgenliğini düşürürken tokluğunu ve kararlılığını arttırmakta, metal

oksitler proton iletkenliğini ve kararlılığını arttırmakta (Thampan ve ark., 2005), silikatlar metanol geçirgenliğini ve su tutma miktarını düşürmektedir (Baradie ve ark., 2000). hBN, yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme, yüksek elektrik direnci, düşük dielektrik sabiti ve kaybı gibi eşsiz özelliklerin yanında, toksik olmama, kolay işleme ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahiptir. NhBN'nin FA gibi Bronsted asit gruplarıyla tersinir yer değiştirme reaksiyonları ve proton ileten membran uygulamalarında katkı olarak kullanılması yeni araştırılan konulardır (Akel ve ark., 2016).

NhBN'nin FA ile tersinir yer değiştirme reaksiyonları verdiği, FA'in ve NhBN'nin NAF'un proton iletimine olumlu etkileri olduğu bilinmektedir (Akel ve ark., 2016; Savinell ve ark., 1994). Ancak üçlü etkileşimin proton iletkenliği, su tutma ve metanol geçişi üzerine etkisi araştırılmamıştır. NhBN kullanılan NKM'nin iyonik iletkenliği 150°C'de 0.005 S/cm dir (Akel ve ark., 2016). Saf NAF'un aynı sıcaklıktaki değerine göre oldukça yüksektir. Yine aynı çalışmada NhBN ile hazırlanan kompozitlerin su tutma ve metanol geçirgenliği özelliklerini %90 oranında düşürdüğü tespit edildi.

Bu çalışmada NhBN ile tersinir yer değiştirme reaksiyonları veren ve susuz ortamda proton iletimini sağlayan FA'in iyon iletimine, membran yapısına, su tutma ve metanol geçirgenliğine etkisi araştırıldı. NhBN ve FA çeşitli stokiyometrik oranlarında NAF ile karıştırılarak NhBN-FA-NAF karışımı NKM'lar üretildi ve FTIR, SEM, AFM, TGA-DSC, XRD ve empedans ölçüm cihazı kullanılarak karakterize edildi.

MATERYAL ve YÖNTEM

Malzemelerin Hazırlanması

Malzeme olarak NAF çözeltisi (Liquion, Dupont), nano hBN (Bortek), metanol ve su

içermeyen Fosforik Asit (FA) (Sigma-Aldrich) 1.100, çözelti içeriği; %5 NAF, %20 su ve %75 izopropanol'dür. NKM'lar, çizelge 1'de gösterildiği gibi, NhBN parçacıkları NAF ağırlığına göre %3, 5 ve 10 oranında, su içermeyen FA ise NAF miktarına göre molce %10 ve %20 miktarında katılarak ısıtıcı karıştırıcılarda 6 saat, ardından ultrasonik karıştırıcı ile 5 dakika karıştırılarak hazırlandı. Viskozitesi artırılan membran çözeltisi yüzeyi parlak ve düzgün poli(tetrafloroetilen) (PTFE) plakalar üzerine döküldü. Çözücü, 50°C'de 24 saatte yavaş yavaş buharlaştırıldı. Çözücünün tamamen uzaklaşmasını sağlamak için membranlar 50°C'de vakum altında kurutuldu ve bu işlemler sonucunda beyaz renkli homojen filmler elde edildi.

Karakterizasyon

NKM'ların yapısal FTIR analizleri 4000-400 cm^{-1} aralığında tarama yapabilen Bruker Alpha-P ATR spektrometre ile, yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL30S-FEG) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM, XE 100) ile yapıldı. Termal kararlılık, kütle kaybı, bozunma ve ısı akışı (TGA ve DSC) Perkin Elmer STA 6000 ve JADE marka cihazlarla N_2 gazı ortamında 700°C'ye kadar ısıtılarak incelendi. Tane boyutu analizi Brookhaven 90 Zeta Plus Dinamik Işık Saçılma ölçüm cihazıyla yapıldı. X-ışını verileri θ açısı 0 ile 90° arasında Rigaku Smart Lab X-Ray Difraktometre ile elde edildi. Su emilimi (W_U), literatürde belirtildiği gibi (Park ve Yamazaki, 2006) su ile tamamen doyurulan ve sonrasında iyice kurutulmuş olan membranlar ayrı ayrı tartılarak kütleleri arasındaki fark ($W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}$) belirlendi ve su emilimi Eşitlik (1)'e göre hesaplandı:

$$\text{Su Emilimi } (W_u) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

Metanol geçirgenliği hacmi 4 mL olan el yapımı diyafram difüzyon hücresi kullanılarak ölçüldü (Park and Yamazaki, 2006). Hücre saf

kullanıldı. NAF için eşdeğer Liquion ağırlığı metanolla dolduruldu. Sıvı ile dengede olan metanol buharının, sadece camın ağzı ile üzerinde 0.82 cm çapında bir delik olan kapak arasında sıkışan membran bünyesinde geçişine izin verildi ve bu aşamada konsantrasyon gradyanı membran boyunca homojenlik gösterdi. Böylece membrandan geçişini tamamlayarak dağılan metanol ortamdan uzaklaşmaktadır. Kaptaki metanol kaybı zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir ve geçirgenlik bu verilerle hesaplanır. Numunelerin proton iletkenlikleri bir Dielektrik İmpedans Analizörü ile ölçüldü. Numuneler, platin elektrotlar arasında sandviç halinde sıkıştırıldı ve iletkenlikleri 0.1-3 MHz frekans ve 20°-150°C sıcaklık aralığında Novocontrol Cryosystem Dielektrik İmpedans cihazı ile ölçüldü.

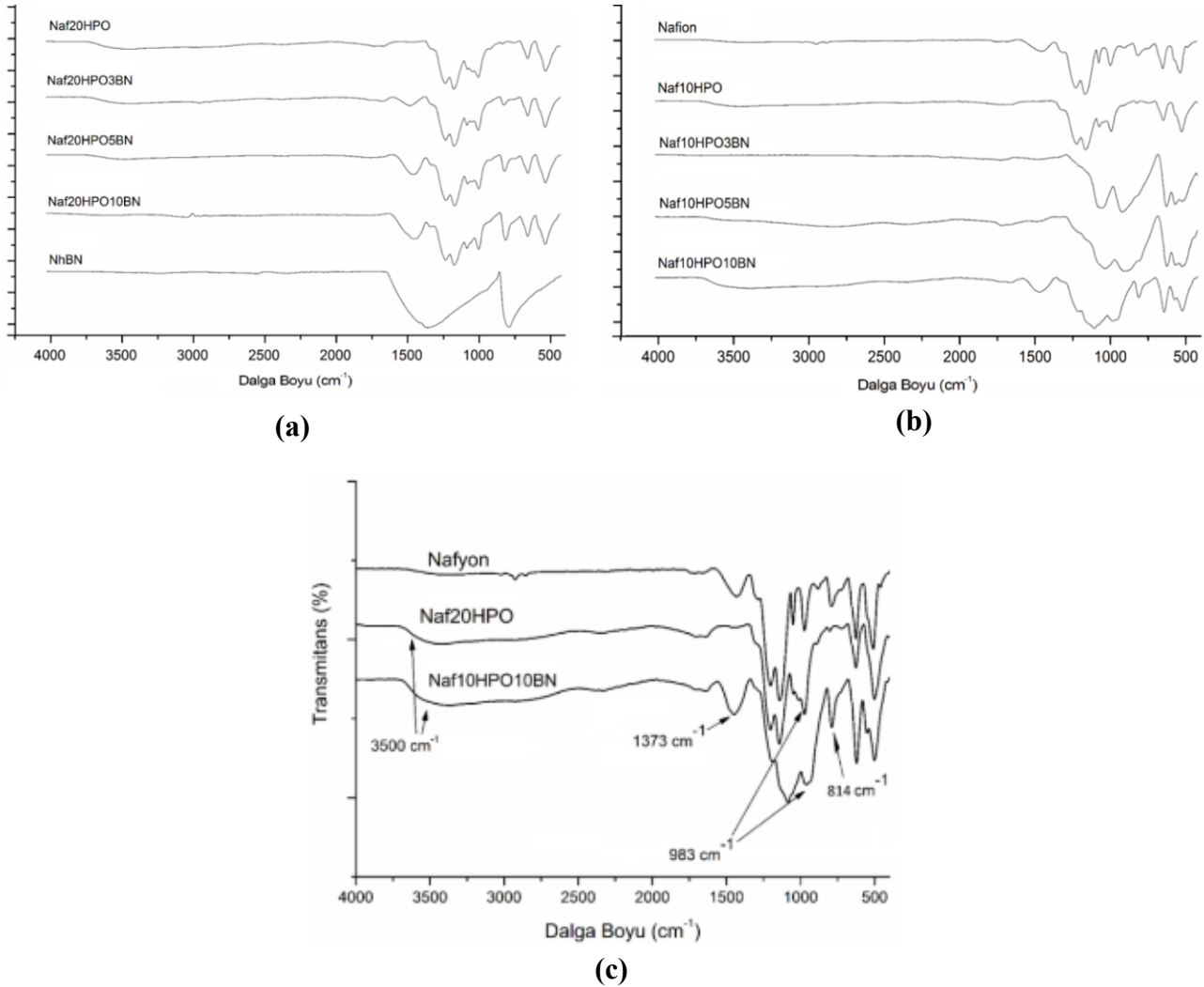
BULGULAR ve TARTIŞMA

FTIR Karakterizasyonu

Çalışmada hazırlanan numuneler Naf20HPO3BN kısaltmalar ile adlandırılırken, rakamların ilki FA'in NAF'a molce oran yüzdesini, ikincisi ise hBN'un NAF'a göre ağırlıkça yüzdesini vermektedir. Saf NAF ve üretilen NKM'ların FTIR spektrumlarını Şekil 1'de görülmektedir. NAF, C-O-C eter bağlarına, -SO₃ simetrik sülfonat gruplarına, -CF₂ simetrik ve asimetric bağlarına, C-C simetrik ve asimetric alifatik bağlara sırası ile karşılık gelen 967, 983, 1057, 1131, 1147, 1200, 1308, 1320 ve 2950 cm^{-1} 'de karakteristik piklere sahiptir (Schwenzer ve ark., 2011). H₃PO₄ katkısıyla, -PO₂ bükme titreşimi ve P-O simetrik gerilmesi ile ilişkili 500 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bandları ve 967 ve 983 cm^{-1} aralığında NAF'a ait olan pik noktaları genişletti. Ayrıca 2500-3500 cm^{-1} aralığında -OH gerilmesi gözlemlendi. NhBN FTIR spektrumu, 814 ve 1373 cm^{-1} civarında karakteristik zirveleri göstermektedir. 1373 cm^{-1} merkezli güçlü zirve noktası, NhBN numunesinin düzlem içi halka titreşimini göstermektedir. 814 cm^{-1}

civarındaki merkezlenmiş titreşim pik düzlem dışı NhBN titreşimi için karakteristiktir. NKM'larda NhBN miktarı arttıkça 1370 ve

1420 cm^{-1} arasında absorpsiyon bantlarının güçlendiği gözükmektedir.

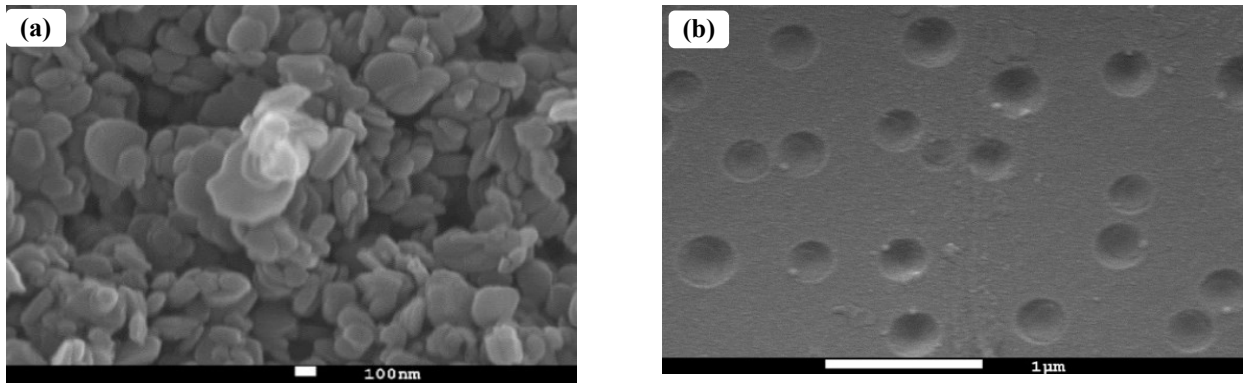


Şekil 1. NhBN (a), NAF (b) ve NKM'ların (c) FTIR spektrumları

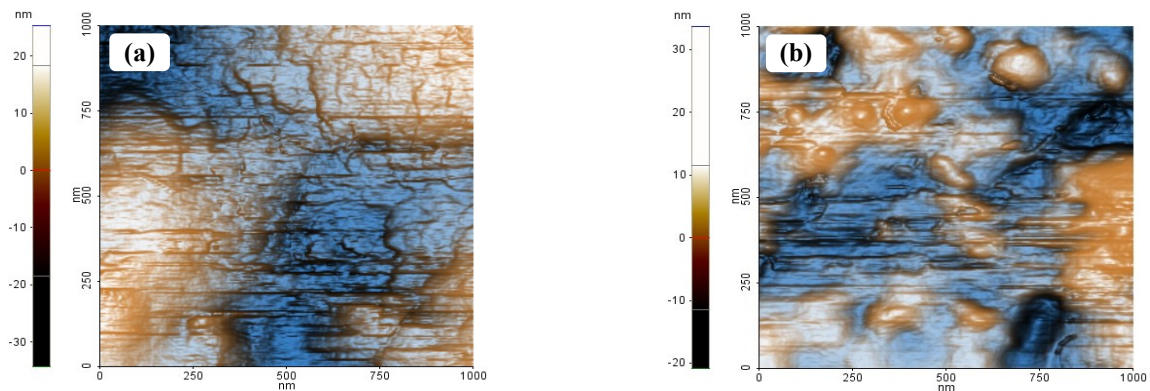
Morfoloji

Yüksek yüzey enerjisi nedeniyle hBN nano parçacıklar polimerle karıştırıldığında yüksek topaklaşma eğilimi gösterirler ve NKM hazırlarken homojenizasyon problemine yol açmaktadır. NhBN parçacıklarına uygulanan yüzey modifikasyonu ile bu sorun çözülmektedir. Bu çalışmada yüzey modifikasyonuna gerek kalmamıştır. NhBN taneciklerin ve NhBN-NAF- H_3PO_4 NKM'ın (Naf10HPO5BN) SEM görüntüsü ve AFM

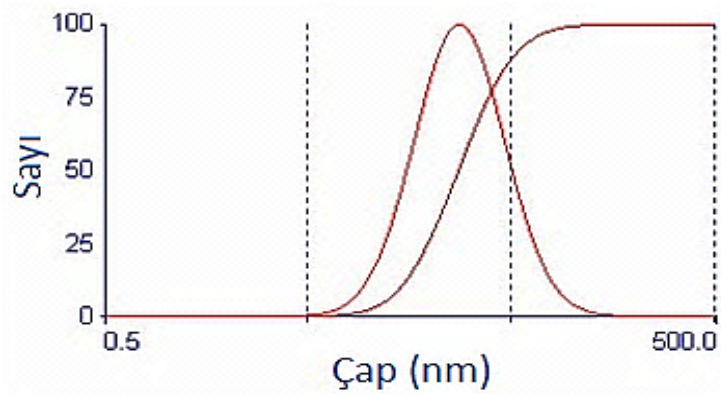
mikrotopografisi sırasıyla Şekil 2 ve 3'te verildi. NhBN ve FA'in NAF matrisinde homojen olarak dağıldığı gözlemlendi (Şekil 2b). Saf NAF'un ve Naf10HPO5BN NKM'ın AFM görüntüsü Şekil 3a ve 3b'de verilmiştir. Membran içerisinde topaklaşma veya faz ayrımı yoktur. AFM sonuçları SEM sonuçlarını desteklemekte ve polimer matrisi içerisinde NhBN parçacıklarının homojen dağıldığını göstermektedir. Yapıdaki NhBN tozların ortalama parçacık boyutu 120 nm civarındadır (Şekil 2a ve Şekil 4).



Şekil 2. NhBN taneciklerin (a) ve Naf10HPO5BN NKM'nin (b) SEM görüntüsü



Şekil 3. Saf NAF'un (a) ve Naf10HPO5BN NKM'nin (b) AFM görüntüsü

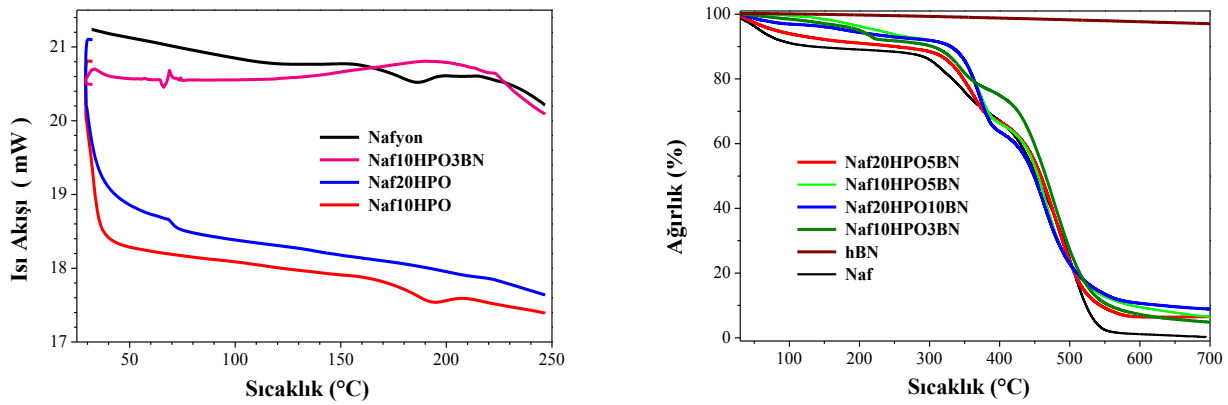


Şekil 4. NhBN partiküllerinin tanecik boyutu dağılımı grafiği

Termal Analiz

NAF ve NKM'ların TGA ve DSC analiz sonuçları Şekil 5'de verildi. Saf NAF 120 ve 230°C'de iyonik kümelenmeye geçiş ve kristal alanlarda erime olmak üzere iki endotermik etkiye sahiptir. İlk T_g noktası NKM'nin nem tutma ve kuruma koşullarına bağlıdır. NAF için ana zincirin polimer matrisindeki

hareketliliğinden kaynaklanan ilk T_g ve sülfonik asit grupları arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle yan zincirden türetilen ikinci bir T_g mevcuttur (Corti ve ark., 2006). Şekil 5'de görüldüğü gibi NhBN içeren membranların T_g değeri FA içeren numunelerinkinden daha yüksektir. Bu durum, nano parçacıkların matris kanallarına dolması ve segmental hareketlerin kısıtlanmasıyla açıklanabilir.



Şekil 5. Saf NAF ve NKM'ların DSC (solda) ve TGA (sağda) analizleri

NKM'ların yapısında meydana gelen kütle kaybı bağlı suyun ve FA'nın buharlaşmasıyla ilgilidir. NAF bünyesinde tuttuğu su moleküllerini daha hızlı verirken hidroskopik olan FA içeren numunelerde su kaybı daha yavaş oldu. 340°C ve 450°C arasındaki ikinci bölge, NAF ve H₃PO₄ ağlarındaki işlevsel grupların kaybıyla açıklanabilir. NAF için başlangıçtaki 320°C olan bozunma sıcaklığının, katkılı NKM'lar için 350°C'ye kadar yükseldiği görülmektedir. Termal kararlılığın artmasının sebebi NhBN'nin termal dayanıklılığa katkısı ile açıklanabilir. 450°C'den 550°C'ye kadar değişen üçüncü ağırlık kaybı, NAF ana zincirlerinin bozunması sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Su Tutma

Membranların su tutma özelliği, proton iletkenliğini, mekanik özellik ve kararlılığını etkileyen önemli bir parametredir. NKM numunelerinin su emme eğilimi Şekil 6a'da gösterilmektedir. Sonuçlara göre NKM'larda artan NhBN içeriği ile su emme eğilimi azalmaktadır. Naf10HPO10BN en düşük su emme değerine sahiptir. FA hidroskopik bir yapıda olsa da, hBN'ün hidrofobik özelliğinden kaynaklı olarak su emme oranını düşürmektedir. Bu düşüş matris içerisinde suyun emiliminin sağlanabileceği hidrofilik kanallardaki nanoparçacıkların homojen dağılımını ispat etmektedir.

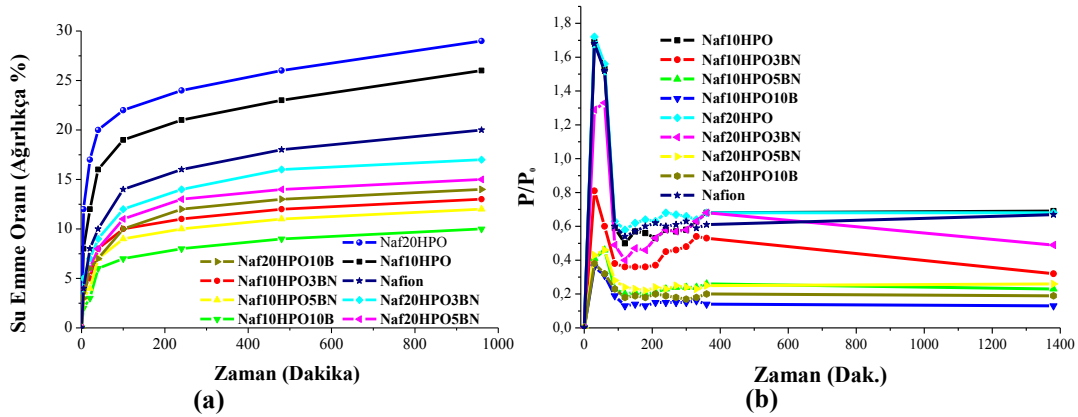
Metanol Geçirgenliği

Metanol geçirgenliği, düşük akım üreten taşınabilir doğrudan metanol kullanan yakıt hücreleri uygulamaları için hala çözülemeyen bir sorundur. NKM'ların metanol geçirgenliği, literatürde (Gasa ve ark. (2006) verilen yöntemle göre diyafram difüzyon hücresi ile ölçüldü. Geçirgenlik kütle akışı-zaman fonksiyonu olarak Şekil 6b'deki gibi kaydedilerek saf NAF ile karşılaştırıldı. Saf NAF ve diğer kompozitlerin bünyesinden geçen Molar Metanol Akışı (J), Eşitlik-2'de verildi. NKM'ların referansı olarak geçirgenliği bilinen Nafyon117 kullanıldı. Karışım membranların metanol geçirgenliği, Eşitlik-3 denklemi kullanılarak hesaplanabilir.

$$J = \frac{W}{M_w \times A \times t} \quad (2)$$

$$\frac{J_{11}}{J_{21}} = \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

Burada J, akı; M_w, molekül ağırlığı; W, ağırlık kaybı (g); P, geçirgenlik; L, kalınlık (cm); A, alan (cm²); t, zamandır. Filmlerin kalınlığı dikkate alınarak eşitlikte yer alan kalınlık (l) elimine edildi. Dolayısıyla, NKM'ların metanol geçirgenliği, molar akı ile doğru orantılıdır ve NhBN oranı ile ters orantılıdır. Naf10HPO10BN NKM'daki metanol geçişinin ticari NAF'a göre %85 daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görüldü (Akel ve ark., 2016).



Şekil 6. Saf NAF ve NKM'ların su emme (a) ve metanol geçirgenlik (b) değerleri

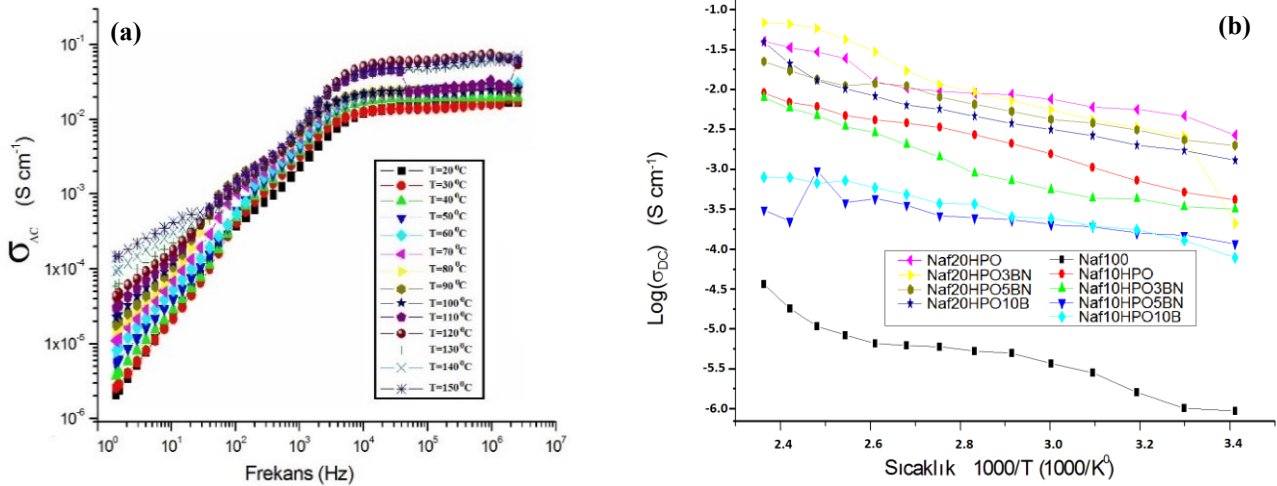
İletkenlik ölçümü

Polimerlerin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlikleri; $\sigma_{ac}(\omega)$, bir empedans analizörü kullanılarak ölçüldü ve Eşitlik-4 e göre hesaplandı:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{ac}(\omega) = \varepsilon''(\omega) \omega \varepsilon_0 \quad (4)$$

Burada $\sigma'(\omega)$ iletkenliğin gerçek kısmıdır, $\omega = 2\pi f$ açısal frekans, ε_0 vakum geçirgenliği, ε''

kompleks dielektrik geçirgenliğin sanal kısmıdır. Naf20HPO3BN NKM'nin AC iletkenliği eğrisinde düzelme eğilimli bölgeler 10^4 - 10^7 Hz arasındadır ve DC iletkenlik değerleri bu bölgedeki değerlerin türevinin alınmasıyla elde edilmiştir (Şekil 7a ve 7b).



Şekil 7. Naf20HPO3BN NKM'nin farklı frekans aralığında AC iletkenliği (a) ve saf NAF ve NKM'ların DC iletkenliği (b)

Su içermeyen tüm NKM'ların proton iletkenlikleri Şekil 7b'de görülmektedir. NKM'ların proton iletkenliği sıcaklıkla artmaktadır. İletkenlik izotermi, NKM'ların DC iletkenlik değerlerinin FA içeriğine bağlı olduğunu göstermektedir. NhBN parçacıklar ise optimum bir değere kadar katkı sunmakta, bu

eşik değerden sonra iletkenliği azaltmaktadır. Bu, NhBN parçacıklarının proton iletilmesini sağlayan SO₃H ve H₂PO₄⁻ grupları üzerindeki bloke edici etkisine bağlı olabilir. Maksimum proton iletkenliği su bulunmayan ortamda 150°C'de 0.056 S/cm olarak bulundu. Naf20HPO3BN NKM'nin iletkenlik konusunda

optimum şartlara sahip olduğu gözlemlendi. FA katkılı polimer elektrolitlerde proton iletkenliğine katkıda bulunan iki taşınma mekanizması vardır. Birincisi, proton transferinin fosfat iyonlarıyla kontrol edildiği yapısal difüzyondur yani $H_4PO_4^+$ ve $H_2PO_4^-$ Grotthuss Proton Mekanizmasıdır. İkincisi, protonların nötr veya yüklü bir malzeme üzerinden geçtiği mekanizmasıdır. Bu mekanizmaların, saf FA'ın proton iletkenliği üzerine etkisi hakkında yapılan çeşitli çalışmalarda iletim mekanizmasının karakteristiğinin esas olarak araç

mekanizmasından ziyade yapısal yayılım üzerinden kontrol edildiği saptandı (Yin ve ark., 2016). Proton iletiminin büyük kısmı NhBN yapısında bulunan azot grupları, NAF bünyesinde bulunan sülfonik asit grupları ve dihidrojen fosfat üzerinden sağlanabilir. Her halükarda NhBN ve FA grupları ile katkılanmış NAF'un proton iletim değerleri saf NAF'a göre artmaktadır, ancak belli bir eşik değerden sonra NhBN parçacıkları proton iletimini engellemektedir. Tablo 1'de NAF ve NKM'ların T_g ve DC iletkenlikleri verildi.

Çizelge 1. NAF ve NKM'ların T_g ve DC iletkenliklerinin karşılaştırılması

	Molce FA Oranı (HPO/Naf)	Ağırlıkça NhBN	T _g (Camsı geçiş sıcaklığı; °C)	İyonik İletkenlik 150°C (S/cm ⁻¹)
Nafyon	%0	%0	140	3.01 x 10 ⁻⁵
Naf10HPO	%10	%0	50	1.10 x 10 ⁻²
Naf10HPO3BN	%10	%3	160	1.04 x 10 ⁻²
Naf10HPO5BN	%10	%5	170	3.12 x 10 ⁻⁴
Naf10HPO10BN	%10	%10	180	1.21 x 10 ⁻³
Naf20HPO	%20	%0	40	4.47 x 10 ⁻²
Naf20HPO3BN	%20	%3	150	5.64 x 10 ⁻²
Naf20HPO5BN	%20	%5	160	2.57 x 10 ⁻²
Naf20HPO10BN	%20	%10	170	4.2810 ⁻²

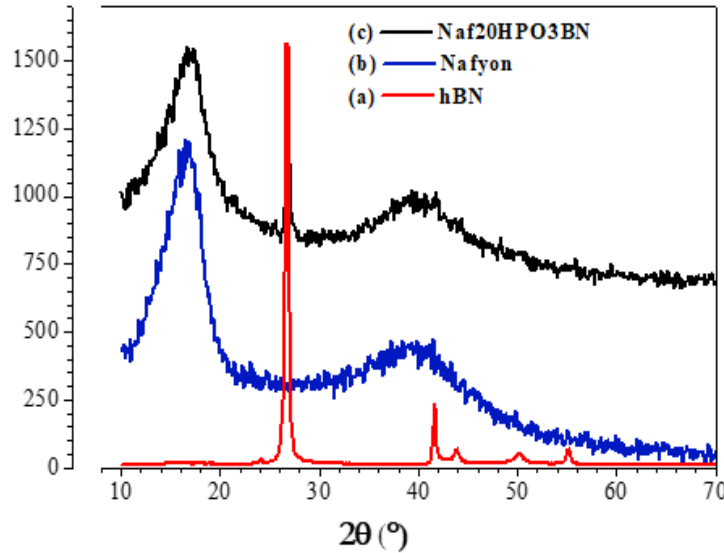
NAF bünyesindeki asidik grupların, amin ve hidroksil gruplarıyla birlikte hidrojen bağları oluşturduğu önceki çalışmalardan bilinmektedir (Cui ve ark., 2015). FTIR ve iletkenlik verilerinden, gerçekleşen transferin Grotthuss mekanizmasının toplam proton difüzyonunun olası yolu olduğu sonucuna varılabilir. Sürekli bir yol, -OH, -NH, -NH₂ ve H grupları üzerinde proton hareketliliğini sağlamak ve sülfonat-azot-fosfat grubu etkileşimleri proton transferi için enerji bariyerini düşürmektedir.

X-ışını difraksiyonu

Saf NAF ve NKM'ların X-ışını kırınım deseni, NAF (Zheng ve ark., 2015) ve NhBN (Matović ve ark., 2016) için önceki çalışmalarla uyumludur. Şekil 8, saf NhBN, NAF ve Naf20HPO3BN NKM'nin XRD desenini göstermektedir. NhBN için, (002) düzleminde 27° derece dört, (100) düzlemi için 42° derecede bir, (101) düzlemi için 43° derecede bir ve (004) düzlemi için 53° derecede dört tepe noktası vardır. NAF, Teflon yapısına sahip olan kristalin bir polimerdir. NAF'un kümelenmiş morfolojisi, küçük açılı X-ışını saçılımında gözlemlenebilir. Şekil 8'de hem NAF hem de NhBN zirveleri

görülebilir. Beklendiği gibi NKM içindeki NhBN'nin tepeleri ağırlık oranının artması ile artmaktadır. XRD zirvelerindeki beklenen eğilim

ayrıca, polimer matrisindeki hBN nano parçacıklarının homojen dağılımını doğrulamaktadır.



Şekil 8. NhBN, NAF ve Naf20HPO3BN NKM'ın XRD analizi

SONUÇ

Mevcut çalışmada, NAF, FA ve NhBN'yi barındıran üçlü kompozisyona sahip membranlar üretildi. SEM, AFM ve X-Ray sonuçları, ana polimer matrisindeki inorganik nanoparçacıkların homojen dağılımını doğruladı. Nanoparçacıkların hidrofobik özelliğinden ötürü karışımdaki NhBN içeriğinin artmasıyla su tutma eğilimi azalmaktadır, ancak FA'in higroskopik yapısından dolayı artan FA miktarı ile su tutulma değeri artmaktadır. Metanol geçirgenliği benzer şekilde artan NhBN miktarı ile düşmektedir. TGA sonuçları, NKM'ların yaklaşık 350 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Su bulunmayan ortamda, 150°C'de maksimum proton iletkenliği 0.056 S/cm olarak ölçüldü. Kurutulan numunelerde proton difüzyonunun, dihidrojen fosfat yoluyla BN yüzeyindeki amin ve -OH grupları üzerinden ve NAF'un barındırdığı sülfonik asit grupları üzerinden iletilerek gerçekleşmesi beklenir. NhBN parçacıkları ve

FA iyonları çoğunlukla NAF polimer kanallarına dolmaktadır. Bunun sonucunda membran bünyesinde su tutulması azalırken proton iletkenliği belli bir değere kadar artmakta ancak sonrasında düşüş göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen NKM'lar mevcut NAF membranlara göre termal olarak daha kararlı, nem barındırmayan ve yüksek çalışma sıcaklığına sahip ortamlarda daha yüksek proton iletkenliğe sahiptirler. Sentezlenen NKM'lar içerisinde en yüksek iyonik iletkenlik değerine sahip olan Naf20HPO3BN metanol geçirgenliği ve su tutma özelliğinin görece düşüklüğü açısından da ele alınarak yüksek sıcaklık polimer değişim membranlı (PEM) yakıt hücrelerinde uygulama için önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Aili D, Hansen MK, Pan C, Li Q, Christensen E, Jensen JO, Bjerrum NJ, 2011. Phosphoric acid doped membranes based on Nafyon®, PBI and their blends – Membrane preparation, characterization and steam electrolysis testing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(12): p. 6985-6993.
- Akel M, Çelik SÜ, Bozkurt A, Ata A, 2016. Nano Hexagonal Boron Nitride–Nafyon Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Polymer Composites*, 37(2): p. 422-428.
- Baradie B, Dodelet JP, Guay D, 2000. Hybrid Nafyon®-inorganic membrane with potential applications for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 489(1-2): p. 101–105.
- Corti HR, Nores-Pondal F, Buera MP, 2006. Low temperature thermal properties of Nafyon 117 membranes in water and methanol-water mixtures. *Journal of Power Sources*, 161(2): p. 799-805.
- Cui Y, Baker AP, Xu X, Xiang Y, Wang L, Lavorgna M, Wu J, 2015. Enhancement of Nafyon based membranes for direct methanol fuel cell applications through the inclusion of ammonium-X zeolite fillers. *Journal of Power Sources*, 294: p. 369-376.
- Gasa JV, Boob S, Weiss RA, Shaw MT, 2006. Proton-exchange membranes composed of slightly sulfonated poly(ether ketone ketone) and highly sulfonated crosslinked polystyrene particles. *Journal of Membrane Science*, 269(1-2): p. 177-186.
- Granovskii, M, Dincer I, Rosen MA, 2006. Environmental and economic aspects of hydrogen production and utilization in fuel cell vehicles. *Journal of Power Sources*, 157(1): p. 411-421.
- Hsu, WY, Gierke TD, 1983. Ion transport and clustering in Nafyon perfluorinated membranes. *Journal of Membrane Science*, 13(3): p. 307-326.
- Matović B, Luković J, Nikolić M, Babić B, Stanković N, Jokić B, Jelenković B, 2016. Synthesis and characterization of nanocrystalline hexagonal boron nitride powders: XRD and luminescence properties. *Ceramics International*, 42(15): p. 16655-16658.
- Neves LA, Benavente J, Coelho IM, Crespo JG, 2010. Design and characterisation of Nafyon membranes with incorporated ionic liquids cations. *Journal of Membrane Science*, 347(1-2): p. 42-52.
- Park YS, Yamazaki Y, 2006. Low water/methanol permeable Nafyon/CHP organic–inorganic composite membrane with high crystallinity. *European Polymer Journal*, 42(2): p. 375-387.
- Saccà A, Carbone A, Pedicini R, Portale G, D’Ilario L, Longo A, Martorana A, Passalacqua E, 2006. Structural and electrochemical investigation on re-cast Nafyon membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) application. *Journal of Membrane Science*, 278(1-2): p. 105-113.
- Savinell R, Yeager E, Tryk D, Landau U, Wainright J, Weng D, Lux K, Litt M, Rogers C, 1994. A Polymer Electrolyte for Operation at Temperatures up to 200°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(4): p. L46-L48.
- Schwenzer B, Kim S, Vijayakumar M, Yang Z, Liu J, 2011. Correlation of structural differences between Nafyon/polyaniline and Nafyon/polypyrrole composite membranes and observed transport properties. *Journal of Membrane Science*, 372(1-2): p. 11-19.
- Schwitzgebel G, Endres F, 1995. The determination of the apparent diffusion coefficient of HCl in Nafyon®-117 and polypyrrole + Nafyon®-117 by simple potential measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 336(1-2): p. 11-16.
- Yin Y, Li Z, Yang X, Cao L, Wang C, Zhang B, Wu h, Jiang Z, 2016. Enhanced proton conductivity of Nafyon composite membrane by incorporating phosphoric acid-loaded covalent organic framework. *Journal of Power Sources*, 332: p. 265-273.
- Zheng J, He Q, Liu C, Yuan T, Zhang S, Yang H, 2015. Nafyon-microporous organic polymer networks composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 476: p. 571-579.

MOSFET Tabanlı Kayıplı Endüktans Benzetimi

Yunus BABACAN^{1*}

Abdullah YEŞİL²

ÖZET: Bu çalışmada sadece MOSFET'lerden oluşan endüktans benzetimi devresi sunulmuştur. Ana yapı olarak sadece iki transistordan ve bir topraklı kapasiteden meydana gelmiştir. Kutuplanması yapılmış tüm yapı ise sadece beş transistordan oluşmaktadır. Devrede harici kapasite yerine MOS-kapasite kullanılmıştır. Devrenin endüktans değeri elektronik olarak ayarlanmaktadır. Devrenin serimi Cadence programı yardımıyla çizilmiş ve serim sonrası benzetimler makaleye eklenmiştir. Ayrıca sunulan endüktans benzetiminin performansını belirtmek amacıyla ikinci dereceden gerilim-modlu band-geçiren filtre devresi kurulmuştur. Benzetim sonuçları teorik sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: MOSFET-C, endüktans benzetimi.

MOSFET Based Parallel Inductance Simulator

ABSTRACT: In this paper inductance simulator based on MOSFET-only is presented. Inductance simulator consists of only two MOSFETs and a grounded capacitor in the core structure while the whole structure is made up of only five MOSFETs. It is used MOS-capacitance instead of external capacitor in the presented inductance simulator. Inductance value can be tuned electronically by changing biasing voltage. Layout is laid by Cadence software and post-layout simulations are given in the paper. Second order voltage mode band-pass filter is given to demonstrate the performance of the proposed inductance simulator. Simulation results are in good agreement with theoretical results.

Keywords: MOSFET-only, inductance simulator.

¹ Yunus Babacan (Orcid ID:0000-0002-6745-0626), Erzincan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Erzincan, Türkiye

² Abdullah Yeşil (Orcid ID:0000-0002-0607-8226), Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi, Gemi İnşaatı ve Gemi Makinaları Mühendisliği Bölümü, Balıkesir, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yunus Babacan, ybabacan@erzincan.edu.tr

Geliş tarihi / Received:29.05.2018
Kabul tarihi / Accepted:05.09.2018

GİRİŞ

Elektronik sistemlerde endüktör önemli bir yer tutmaktadır. Ancak tümleşik yapılarda bazı problemler bulunmaktadır ki bunlar düşük değerli ve düşük kalite faktörüne sahip endüktanslar üretilmektedir. Ayrıca tümleşik yapılar da çok fazla yer kaplamakta ve değerleri elektronik olarak ayarlanamamaktadır. Bu sebeplerden ötürü, literatürde, belli frekans aralığında endüktör gibi çalışan aktif eleman, MOSFET'ler, direnç ve kapasiteler yardımı ile oluşturulan endüktans benzetim devreleri sunulmaktadır. Bu devreler sayesinde tümleşik yapılarda daha az yer kapayan, yüksek değerli, yüksek kalite faktörüne sahip endüktans benzetimleri oluşturulmuştur. Dezavantajları olarak ise güç harcamaları ve gürültüye sahip olmaları, sınırlı aralıkta çalışmaları belirtilebilir. Literatürdeki yapılar incelendiğinde aktif ve pasif elemanlar ile oluşturulmuş yapılar bulunmaktadır (Chang et al., 1994; Cicekoglu, 1998; Yuce and Cicekoglu, 2006; Yuce, 2008; Kacar and Yesil, 2010; Alpaslan and Yuce, 2011; Prasad et al., 2011; Yesil et al., 2014; Yesil and Kacar, 2014; Kacar et al., 2014; Pathak et al., 2016). Aktif elemanlar ile oluşturulmuş endüktans benzetim devrelerin dezavantajları arasında çok fazla transistor ile gerçekleştirilmiş aktif eleman yapıları bulunmaktadır. Ayrıca bu yapılarda pasif eleman olarak farklı sayılarda dirençler ve kapasite kullanılmıştır. Ayrıca literatürde, sadece MOSFET'lerden (Konal and Kacar, 2017; Thanachayanont and Payne, 1996) oluşan ve MOSFET ve kapasitelerden meydana gelen endüktans benzetim devreleri (Minaei and Yuce, 2012; Saad et al., 2016; Uyanik and Tarim, 2007) de bulunmaktadır. Sadece MOSFET'lerden oluşan endüktans benzetimi devrelerinde harici kapasite yerine geçit- kaynak kapasite kullanılmaktadır. Ancak tasarımlarda geçiş iletkenliğinin ve geçit-kaynak kapasitesinin ayarlanması bazı dezavantajlar getirmektedir. Örnek olarak MOSFET-C tabanlı endüktans

benzetimleri, transistorların geçiş iletkenlikleri ve harici kapasite ile gerçekleştirilmektedir. Uyanik ve Tarim (Uyanik and Tarim, 2007) tarafından önerilen MOSFET-C tabanlı endüktans benzetimi devresi altı transistor ve bir topraklı kapasiteden oluşmaktadır. Yapının dezavantajı olarak giriş işareti ile birlikte giriş kutuplama gerilimi de olması gerekmektedir. Saad ve arkadaşları (Saad et al., 2016) tarafında sunulan endüktans benzetimi devresi üç transistordan, bir topraklı kapasiteden, bir iki-ucu yüzen direnç ve üç akım kaynağından oluşmaktadır. Minaei ve Yuce tarafından (Minaei and Yuce, 2012) altı transistordan ve bir topraklı kapasiteden oluşan topraklı endüktans benzetimi devresi tasarlanmıştır.

Bu çalışmada, aktif eleman kullanmaksızın ana yapıda sadece iki MOSFET ve bir topraklı kapasiteden oluşan endüktans benzetimi sunulmuştur. Sunulan endüktans benzetiminin endüktans değeri kutuplama gerilimleri ile elektronik olarak ayarlanmaktadır. Devre literatürdeki yapılar ile karşılaştırıldığında çok az transistor ile gerçekleşmiştir. Ayrıca herhangi bir direnç kullanılmamış ve $134\mu\text{W}$ gibi bir düşük bir güç harcamasına sahiptir. Önerilen endüktans benzetime ait denklemler elde edilmiş, parazitik elemanların etkileri araştırılmıştır. Sunulan endüktans benzetimine ait serimi Cadence programı yardımıyla çizilmiştir ve serim sonrası benzetim sonuçları çalışmaya eklenmiştir. Ayrıca önerilen yapının performansını göstermek amacıyla ikinci dereceden gerilim-modlu band-geçiren filtre devresi seçilmiş ve benzetim sonuçları verilmiştir.

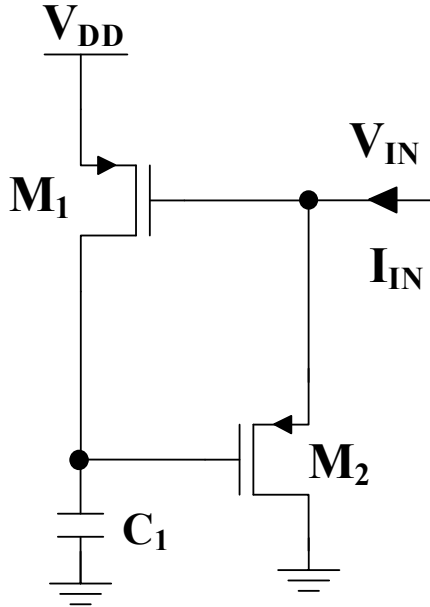
MATERYAL VE YÖNTEM

Önerilen Mosfet-C Tabanlı Endüktans Benzetimi

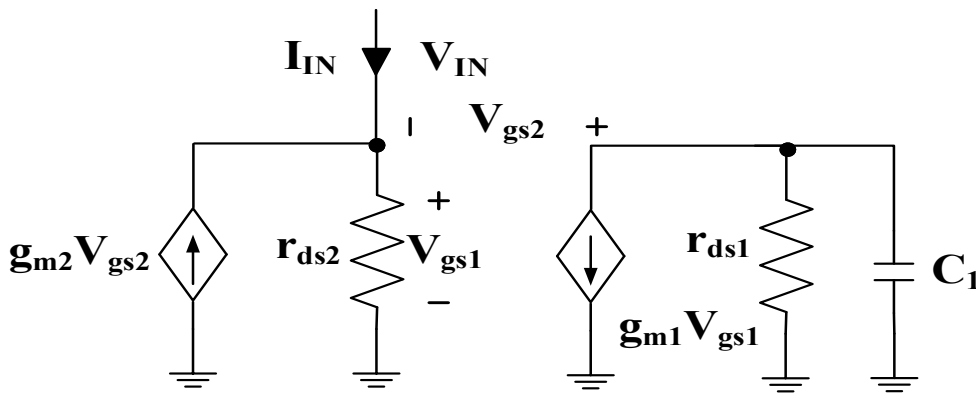
Şekil 1'de de görüldüğü gibi önerilen endüktans benzetimi kutuplamasız içyapıya

sahip olup sadece iki transistor ve bir topraklı kapasiteden oluşmaktadır. Topraklı kapasiteler tümleşik devrelerde avantaj sağlamaktadır.

Endüktans benzetiminde harici direnç yerine transistorların geçiş iletkenlikleri kullanılmıştır.



Şekil 1. Önerilen endüktans benzetimin ana yapısı



Şekil 2. Önerilen endüktans benzetimin küçük işaret cevabı

Bilindiği gibi transistorların geçiş iletkenlikleri kutuplama akımı ile değiştirebileceği için eşdeğer endüktans değeri de elektronik olarak ayarlanabilecektir. Şekil 1' de sunulan endüktans benzetiminin eşdeğer küçük işaret eşdeğeri ise Şekil 2' de verilmektedir. Şekil 2' deki küçük işaret eşdeğeri göz önünde bulundurularak ve transistörlerin çıkış dirençleri ihmal edilerek, devreye ait giriş

admitans transfer fonksiyonu aşağıdaki verildiği gibi elde edilir.

$$Y_{IN-2} = \frac{I_{IN}}{V_{IN}} = g_{m2} + \frac{g_{m1}g_{m2}}{sC_1} \quad (1)$$

Denklem (1) de açıkça görüldüğü üzere eşdeğer endüktans değeri, transistorlerin geçiş iletkenlikleri yardımıyla elektronik olarak ayarlanabilir. Ayrıca denklem (1) den görüldüğü gibi saf endüktansa paralel gelen bir direnç

bulunmaktadır. Eşdeğer endüktansa paralel gelen bu direnç endüktans benzetimin yüksek frekanslardaki çalışmasını sınırlayıcı etkide bulunacaktır. Sunulan endüktans benzetime ait kalite faktörü denklemi (2) de verilmiştir.

$$Q_L = \frac{g_{m1}}{\omega C_1} \quad (2)$$

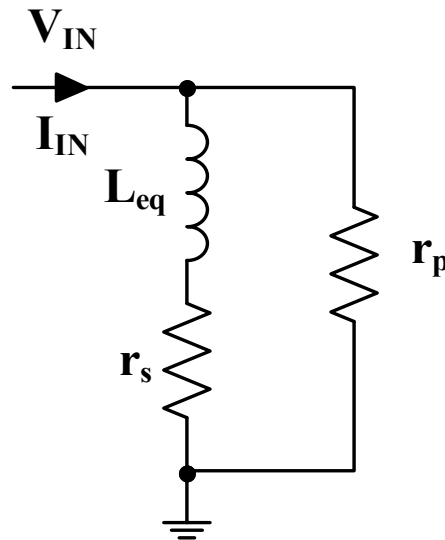
$$Z_{IN-2-parasitic} = \frac{V_{IN-2}}{I_{IN-2}} = r_{ds2} // \frac{1}{g_{m2}} // \left(\frac{1}{g_{m2}g_{m1}r_{ds1}} + \frac{sC_1}{g_{m1}g_{m2}} \right) \quad (3)$$

şeklinde olur.

Denklem (3) den görüldüğü gibi denklem (1) deki saf endüktans değerine seri olarak bir direnç gelmektedir. Endüktansa seri gelen bu direnç, endüktansın düşük frekans bölgesinde sınırlayıcı

Burada ω açısal frekanstır. Ana transistörlerin çıkış dirençleri hesaba katılarak önerilen endüktans benzetiminin giriş empedans transfer fonksiyonu hesaplanırsa;

etkiye sebep olacaktır. Ancak $g_{m1}r_{ds1}$ değeri büyütürsek düşük frekanslardaki çalışma bölgesi artırılabilir. Dahası, g_{m2} değeri arttırarak da düşük frekans bölgesinde iyileşmeler sağlanabilir.



Şekil 3. Eşdeğer pasif elemanlı model.

BULGULAR VE TARTIŞMA

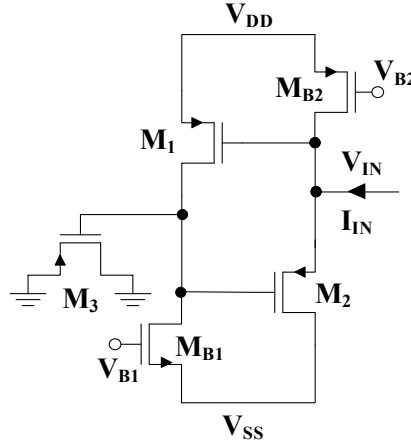
Sunulan endüktans benzetiminin performansını göstermek için TSMC 0.18 μ m teknoloji parametreleri kullanılarak Cadence programında benzetim sonuçları verilmiştir. Kutuplaması yapılmış endüktans benzetiminin tüm yapısı Şekil 4’ de gösterilmiştir. Tüm transistörlere ait genişlik ve uzunluklar ise sırasıyla $(W/L)_1 = 50 \mu\text{m} / 0.72 \mu\text{m}$, $(W/L)_2 = 6 \mu\text{m} / 0.18 \mu\text{m}$, $(W/L)_3 = 80 \mu\text{m} / 1 \mu\text{m}$, $(W/L)_{B1} = 15 \mu\text{m} / 0.72 \mu\text{m}$, $(W/L)_{B2} = 30 \mu\text{m} / 0.72 \mu\text{m}$

şeklinde verilmiştir. Devrenin DC besleme gerilimleri ile kutuplama gerilimleri sırasıyla $V_{DD} = 0.55\text{V}$, $V_{SS} = -0.9\text{V}$, $V_{B1} = -0.36\text{V}$ ve $V_{B2} = -0.14\text{V}$ ‘dur. Devreye ait güç harcaması ise 134 μW ’tır. Şekil 5’ de sunulan endüktans benzetimine ait serimi bulunmaktadır. Serim kapladığı alan 584 μm^2 ’dir.

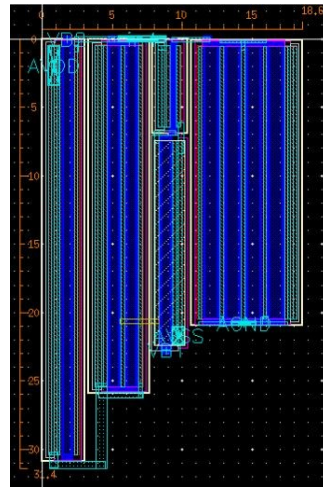
Çalışmada verilen tüm benzetim sonuçları serim sonrası benzetim sonuçlarıdır. M_{B1} ve M_{B2} transistörleri akım kaynağı olarak kullanılmıştır. M_3 transistörü ise MOS-cap (Razavi, 2017) olarak kullanılmıştır ve değeri benzetim

sonuçlarında 0.336pF olarak ölçülmüştür. Sunulan endüktans benzetiminin de endüktans karakteristiğinin frekans ile değişimi Şekil 6' da verilmiştir. 10 MHz çalışma frekansındaki endüktans değeri benzetimden $37.4\ \mu\text{H}$ olarak bulunmuştur. Endüktansa seri gelen eşdeğer

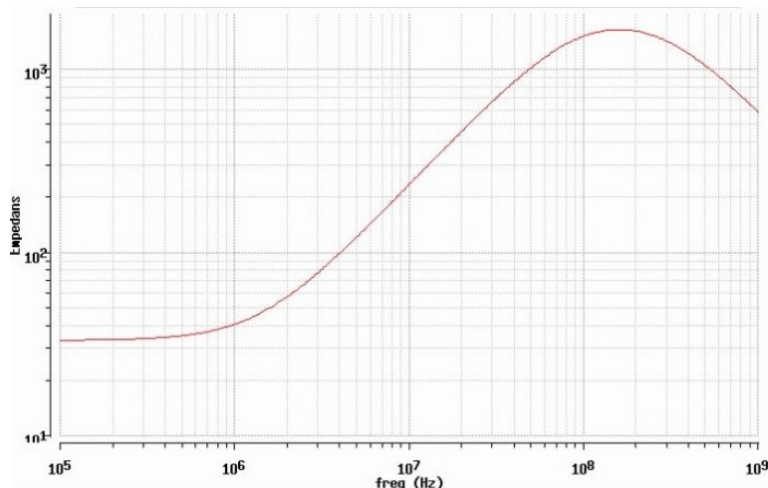
parazitik direncin değeri $33\ \Omega$ olarak bulunur. Şekil 7'de 10MHz'deki endüktans değerinin V_{B1} kutuplama gerilimi ile değişimi bulunmaktadır. Burada endüktans değerinin elektronik olarak değiştirilebileceği açıkça görülmektedir.



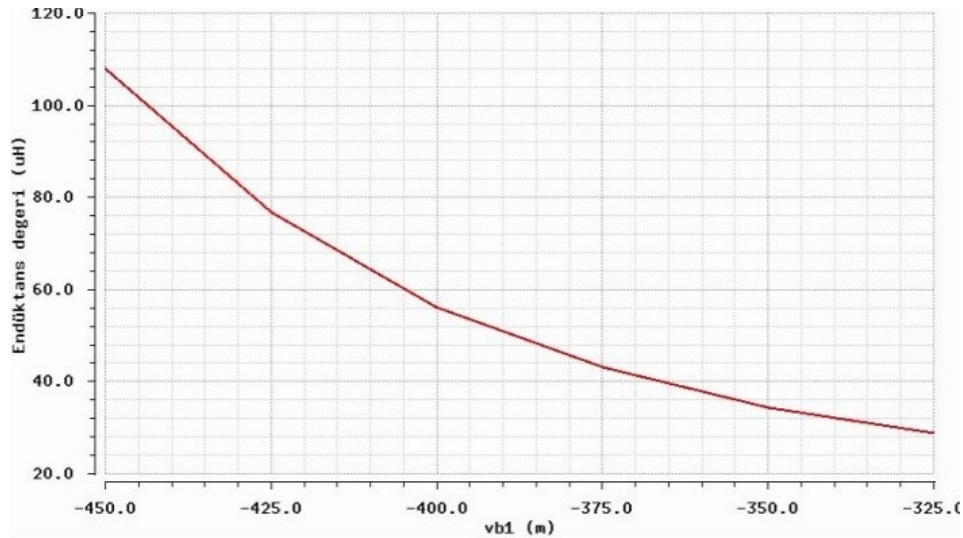
Şekil 4. Kutuplamaları yapılmış endüktans benzetimi



Şekil 5. Sunulan endüktans benzetiminin $18.6\ \mu\text{m} \times 31.4\ \mu\text{m}$ 'lik serimi



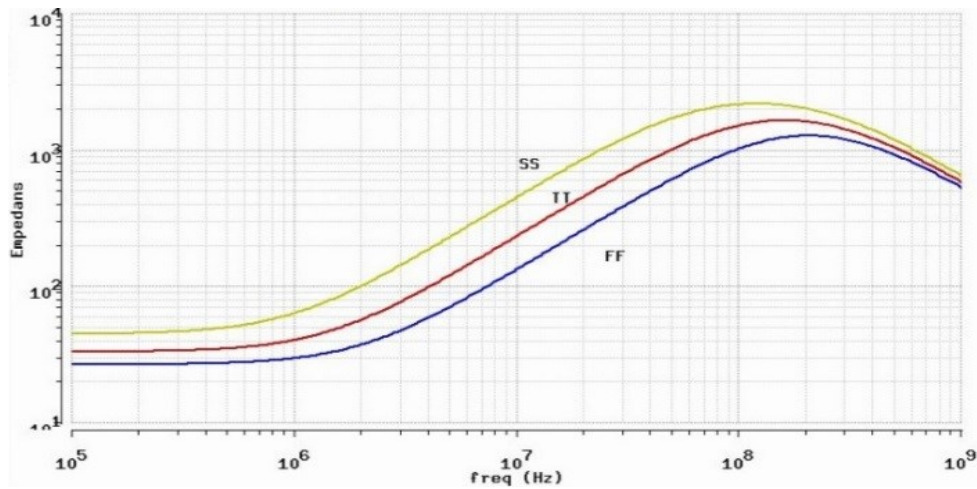
Şekil 6. Endüktans karakteristiğinin frekans ile değişimi



Şekil 7. Kutuplama gerilimi ile endüktans değerinin değişimi

Şekil 8’ de ise farklı teknoloji köşelerinde (SS, TT ve FF) endüktans benzetiminin empedans karakteristiğinin frekans ile değişimi verilmektedir. Şekil 8’ den görüldüğü gibi farklı

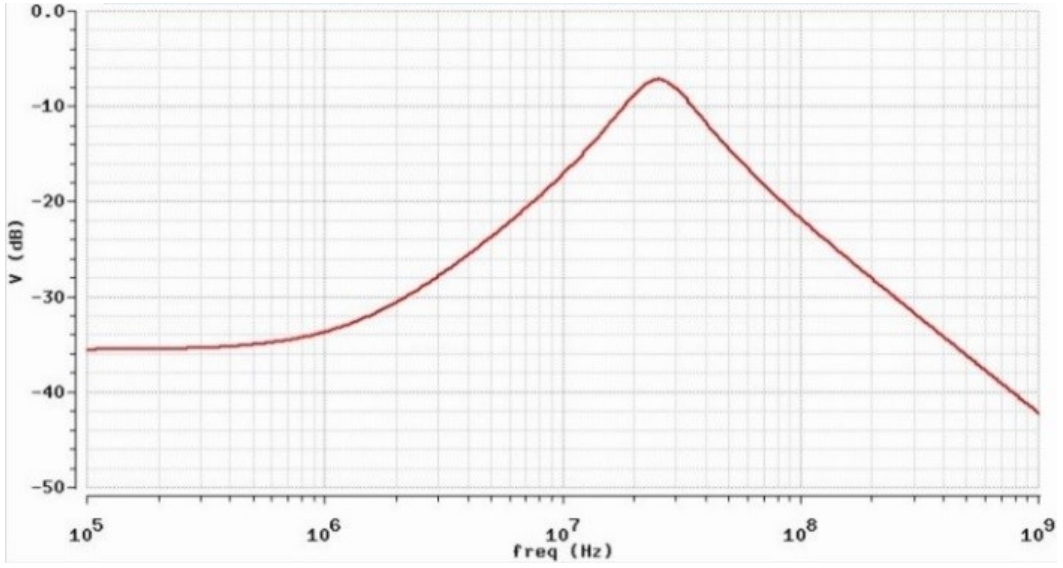
teknoloji köşelerinde empedans karakteristiğinin korunurken değeri çok az miktarda değiştiği görülmüştür.



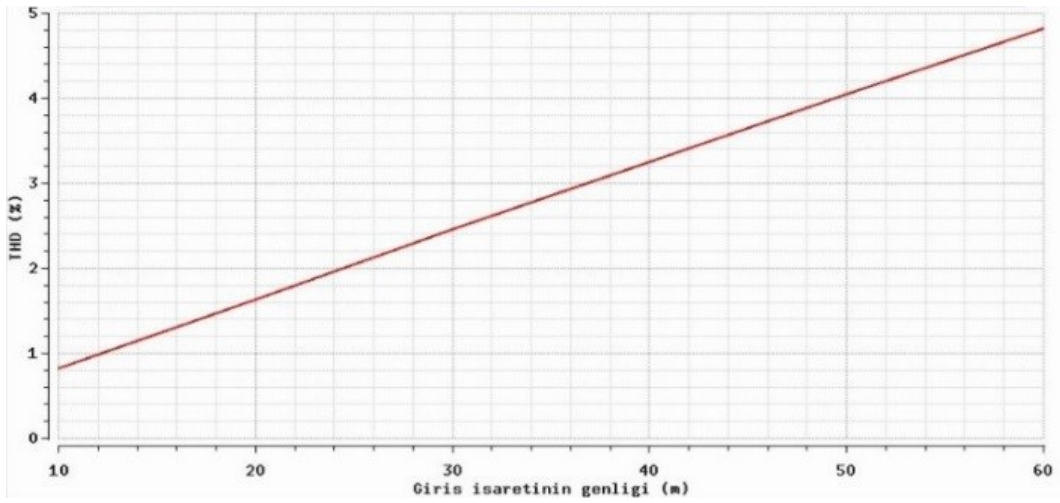
Şekil 8. Kutuplama gerilimi ile endüktans değerinin değişimi

Sunulan endüktans benzetimin performansını doğrulamak için, ikinci dereceden gerilim-modlu band-geçiren filtre devresi kullanılacaktır (Yeşil et al., 2014). Devrede kullanılan pasif elemanların değerleri sırasıyla $C_F=10\text{pF}$ ve $R_F=2\text{k}\Omega$ olarak seçilmiştir. Bu değerlerde filtrenin merkez frekans 25 MHz olarak ölçülmüştür. İkinci dereceden band-geçiren filtre devresinin kazanç-frekans grafiği Şekil 9’ de verilmektedir. İkinci dereceden gerilim-modlu band-geçiren filtrenin zaman alanını analizi

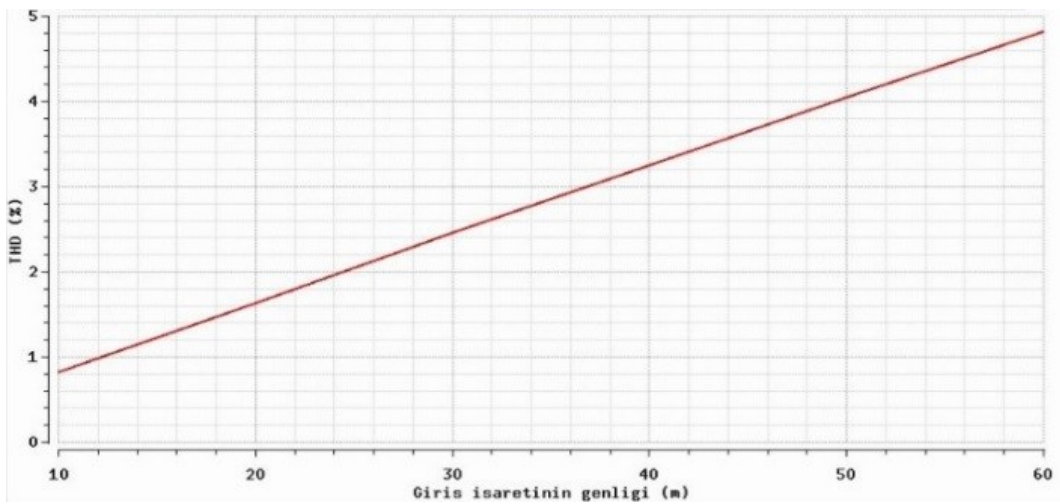
Şekil 10’ da verilmiştir. Çıkış işaretindeki zayıflatma, kazanç-frekans analizi ile doğrulanabilir. Giriş işareti olarak 25MHz de farklı genlik değerleri için sinüs işareti uygulanmıştır. Farklı giriş işaretleri için band-geçiren filtre devresinin toplam harmonik bozulması Şekil 11’ de gösterilmektedir. 60mV tepe değerine kadar THD değeri kabul edilen %5’in altında kaldığı açıkça görülmektedir.



Şekil 9. İkinci dereceden band-geçiren filtrenin kazanç-frekans grafiği



Şekil 10. Band-geçiren filtreye ait zaman alanı analizi



Şekil 11. Giriş değerine bağlı olarak toplam harmonik bozulması

SONUÇ

Bu çalışmada sadece MOSFET'lerden oluşan endüktans devresi sunulmuştur. Endüktans benzetim devresi ana yapı olarak iki MOSFET ve bir topraklı kapasiteden oluşmaktadır. Kutuplanmış endüktans benzetimi ise beş transistordan oluşmaktadır. Transistörlerin biri MOS-Cap olarak kullanılmış ve böylece harici kapasiteye gerek kalmaksızın yapı oluşturulmuştur. Yapıya ait endüktans değerinin elektronik olarak ayarlanabildiği gösterilmiştir. Cadence programı yardımıyla sunulan devrenin serimi çizilmiş olup, serim sonrası sonuçları çalışmaya eklenmiştir. Teorik sonuçlar ile benzetim sonuçlarının uyum içinde olduğu görülmektedir. Ayrıca endüktans benzetiminin performansını göstermek amacıyla ikinci dereceden gerilim-modlu band-geçiren filtre devresi kurulmuş ve sonuçlar kabul edilebilir sınırlar içinde elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

Alpaslan H, Yuce E, 2011. Bandwidth expansion methods of inductance simulator circuits and voltage-mode biquads. *Journal of Circuits, Systems and Computers*, 20(3):557–572.

Chang CM, Wang HY, Chien CC, 1994. Realization of series impedance functions using one CCII+. *International Journal of Electronics*, 76(1):83–85.

Cicekoglu MO, 1998, Active simulation of grounded inductors with CCII+s and grounded passive elements. *International Journal of Electronics*, 85(4):455–462.

Kacar F, Yesil A, 2010. Novel grounded parallel inductance simulators realization using a minimum number of active and passive components. *Microelectronics Journal*, 41(10):632–638.

Kacar F, Yesil A, Minaei S, Kuntman H, 2014. Positive/negative lossy/lossless grounded inductance simulators employing single VDCC and only two passive elements. *AEU - International Journal of Electronics and Communications*, 68(1):73–78.

Konal M, Kacar F, 2017. MOS Only Grounded Active Inductor Circuits and Their Filter Applications. *Journal of Circuits, Systems and Computers*, 26(6), 1750098.

Minaei S, Yuce E, 2012. A simple CMOS-based inductor simulator and frequency performance improvement techniques. *AEU - International Journal of Electronics and Communications*, 66(11): 884–891.

Pathak JK, Singh AK, Senani R, 2016. New canonic lossy inductor using a single CDBA and its application. *International Journal of Electronics*, 103(1):1–13

Prasad D, Bhaskar DR, Pushkar KL, 2011. Realization of New Electronically Controllable Grounded and Floating Simulated Inductance Circuits Using Voltage Differencing Differential Input Buffered Amplifiers. *Active and Passive Electronic Components*, 1–8.

Razavi B, 2017. Design of Analog CMOS Integrated Circuits. Mc Graw Hill Education (2nd ed.). Mc Graw Hill Education. Retrieved from <http://www.lavoisier.fr/notice/frLMO62SSCRRJLO>.

Saad S, Mhiri M, Hammadi A, Besbes K, 2016. A New Low-power, High- Q , Wide Tunable CMOS Active Inductor for RF Applications. *IETE Journal of Research*, 62(2):265–273.

Thanachayanont A, Payne A, 1996. VHF CMOS integrated active inductor. *Electronics Letters*, 32(11), 999.

Uyanik HU, Tarim N, 2007. Compact low voltage high-Q CMOS active inductor suitable for RF applications. *Analog Integrated Circuits and Signal Processing*, 51(3):191–194.

- Yesil A, Kacar F, 2014. New Dxcii-Based Grounded Series Inductance Simulator Topologies. Istanbul University - Journal of Electrical and Electronics Engineering, 14(2):1785–1789.
- Yesil A, Kacar F, Gurkan K, 2014. Lossless grounded inductance simulator employing single VDBA and its experimental band-pass filter application. AEU - International Journal of Electronics and Communications, 68(2):143–150.
- Yuce E, 2008. Grounded Inductor Simulators With Improved Low-Frequency Performances. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 57(5):1079–1084.
- Yuce E, Cicekoglul O, 2006. The Effects of Non-Idealities and Current Limitations on the Simulated Inductances Employing Current Conveyors. Analog Integrated Circuits and Signal Processing, 46(2):103–110.

Cypermethrin Etken Maddeli Bir İnsektisit *Cucumis sativus* L. (Hıyar) Üzerine Morfolojik ve Fizyolojik Etkileri

Aylin EŞİZ DEREBOYLU^{1*}

Ulaş UĞUZ¹

Nedret ŞENGONCA TORT¹

ÖZET: Çalışmada, sera koşullarında yetiştirilen hıyar (*Cucumis sativus* L.) bitkilerine farklı konsantrasyonlarda (Önerilen doz = 0.4 ml L⁻¹ su, önerilen dozun iki katı (x2) = 0.8 ml L⁻¹ su ve üç katı (x3) = 1.2 ml L⁻¹ su) Cypermethrin etken maddeli bir insektisit uygulanmıştır. Morfolojik ölçümlerin yanında, çimlenme yüzdeleri, total protein ve prolin miktarları, fotosentetik pigment maddeleri ve endogen hormon içeriği de incelenmiştir. Uygulanan insektisit tohumların çimlenmeleri üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Ancak büyüme parametrelerinden kök uzamasını inhibe ettiği belirlenmiştir. Fotosentetik pigment maddelerinde klorofil a, b ve toplam klorofil değerlerinde kontrol grubuna göre x3 uygulama grubunda azalma olmuş, karotenoid değerlerinde ise artış meydana gelmiştir. Protein, prolin, Absisik asit (ABA) ve Indol-3 Asetik asit (IAA) miktarlarında kontrole göre x3 uygulama grubunda artışlar olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre; uygulanan insektisit özellikle yüksek konsantrasyonlarda uygulanması durumunda hıyar bitkilerinde abiyotik stres yarattığı, strese bağlı olarak bitki metabolizmasını, büyümeyi ve gelişmeyi olumsuz yönde etkilediği ortaya konmuştur.

Anahtar kelimeler: *Cucumis sativus* L., cypermethrin, prolin, protein, stres

Morphological and Physiological Effects of the Insecticide with Cypermethrin Active Substance on *Cucumis sativus* L. (Cucumber)

ABSTRACT: In this study cucumber (*Cucumis sativus* L.) plants grown in greenhouse conditions were treated with different concentrations (Recommended dose = 0.4 ml L⁻¹ water, twice the recommended dose (x2) = 0.8 ml L⁻¹ water and three times (x3) = 1.2 ml L⁻¹ water) Cypermethrin active insecticide. In addition to morphological measurements, germination percentages, total protein and proline quantities, photosynthetic pigment substances and endogen hormone content were also examined. The insecticide applied did not seem to be effective on germination of seeds. However, it was determined that it inhibited root elongation, one of the growth parameters. Chlorophyll a, b and total chlorophyll values decreased in x3 treatment group and increase in carotenoid values compared to the control group. Protein, proline, abscisic acid (ABA) and Indol-3 Acetic acid (IAA) values were found to increase in the x3 treatment group relative to control. According to these results; it has been determined that applied insecticide causes abiotic stress in cucumber plants especially with high concentrations. It has been shown that plant metabolism, growth and development are affected negatively by stress.

Keywords: *Cucumis sativus* L., cypermethrin, proline, protein, stress

¹ Aylin EŞİZ DEREBOYLU (Orcid ID: 0000-0002-4092-414X), Ulaş UĞUZ (Orcid ID: 0000-0002-0808-0151), Nedret ŞENGONCA TORT (Orcid ID: 0000-0002-8541-6376), Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, 35100, İzmir, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Aylin EŞİZ DEREBOYLU, e-mail: adereboylu@yahoo.com

Geliş tarihi / Received: 11.05.2018
Kabul tarihi / Accepted: 05.09.2018

GİRİŞ

Ekonomisi tarıma dayalı olan ÷lkelerde, bakteri, fungus ve çeşitli yabancı otlar ürün kalitesinde bozulmalara ve ürün kayıplarına neden olmaktadır. Pestisitlerin kullanıma girmesinden önce, çiftçiler zararlıların kontrolünde külfetli ve aynı zamanda ekonomik olmayan yöntemler kullanmaktaydı. Son 50 yılda ise kimyasal kontrol dünya çapında yaygın olarak kullanılmaya başlandı (Hock ve ark., 1991). Kimyasal savaşımın bir parçası olarak gör÷len pestisitler, düşük maliyeti, kullanım kolaylığı ve etkili olmaları nedeniyle zararlı kontrolünde ilk sırada yer almaktadırlar (Rabbinge ve Van Oijen, 1997).

Modern pestisitler, özel bileşiklerdir ve hedef organizmalara karşı etki sağlamak amacıyla dizayn edilmişlerdir. Piretroit insektisitlerin artan kullanımını sadece toprakta birikim yapmaz. Bununla beraber bitki ve diğer hedeflenmeyen organizmalar üzerinde de zararlı etkilere neden olur. Bu da fitotoksitelerinin tam olarak anlaşılmasını gerektirir (Bragança ve ark., 2018). Ancak yine de fungusit ve insektisitlerin fitotoksik etkileri tam olarak anlaşılmiş değildir (Xia ve ark., 2006).

Yapılan bir çalışmada üç herbisit, üç fungusit ve üç insektisit hıyar yaprakları üzerindeki fitotoksik etkileri araştırılmıştır. İnsektisit uygulamalarının net fotosentez oranında, stoma iletkenliğinde azalmaya neden olduğu gör÷lmüştür. Ayrıca yapılan tüm pestisit uygulamalarının fotosentezi inhibe ettiği belirlenmiştir (Xia ve ark., 2006).

Organofosforlu bir pestisit olan Azinphos methyl, *Medicago sativa* L. bitkisine uygulanmış, uygulamadan 24 saat sonra klorofil içeriğinin kontrol grubuna göre azaldığı belirlenmiştir (Flocco ve ark., 2003).

Fidalgo ve ark. (1993)'nın yaptığı bir çalışmada, patates fidelerine Deltamethrin uygulanmış, bu maddenin nişasta miktarında

azalmaya neden olduğu, aynı zamanda kloroplast gelişimini de inhibe ettiği rapor edilmiştir.

Asma (*Vitis vinifera* L.) bitkisine *Botrytis cinerea* fungusunun kimyasal kontrolünde kullanılan fludioxonil ve primethanil fungusitlerinin uygulanması sonucunda protein sentezinin teşvik edildiği, yani strese bağlı proteinlerin artmasına neden olduğu bildirilmiştir (Saladin ve ark., 2003).

Çalışmamızda, ÷lke ekonomisine önemli katkılar sağlayan hıyar (*Cucumis sativus* L.) bitkisinin bölgemizdeki üretimi esnasında kontrolsüz ve yaygın olarak kullanıldığı gör÷len Cypermethrin etken maddeli sentetik piretroit sınıfına giren bir insektisit farklı konsantrasyonlarının hıyar bitkisi üzerine olası morfolojik ve fizyolojik etkileri araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada İzmir- Menderes bölgesindeki seralarda en çok ekimi yapılan Gordion F1 hıyar çeşidi kullanılmıştır. İnsektisit olarak ise bu bölgede kullanıldığı belirlenen EC Cypermethrin etken maddeli sentetik bir piretroit seçilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda uygulanan insektisit çimlenme ve fide gelişimi üzerine etkilerini ortaya koymak amacıyla tohum çimlenmesi denemesi yapılmıştır. Çimlenme denemesi için, 9 cm çapındaki petriyerler içine çift kat filtre kağıdı konmuş ve her petriyeye 50'şer adet tohum gelecek şekilde (her grup için üç tekrarlı) 150'şer tohum kullanılmıştır. Petriyerlerdeki filtre kağıtlarına, kullanılan insektisit etikette önerilen doz (0.4 ml L⁻¹ su), önerilen dozun iki katı (0.8 ml L⁻¹ su) ve üç katı (1.2 ml L⁻¹ su) konsantrasyonları ile hazırlanan 10'ar ml çözelti uygulanmış, kontrol grubu ise sadece distile su ile ıslatılmıştır. Daha sonra tohumlar optimum çimlenme sıcaklığı olan 25 ± 1 °C'de fitotronda çimlenmeye bırakılmış, çimlenme yüzdeleri belirlenmiştir. Tohum çimlenme denemelerinde kontroller her gün aynı saatte olmak üzere (24., 48. ve 72. Saatlerde) yapılmıştır. Petriyerlere tohumlar ekildikten 7 gün sonra çimlenmiş fideelerde

koleoptil ve kök boyları ölçülmüş, gravimetrik olarak da yaş-kuru ağırlıkları belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan bitki materyali Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü seralarından temin edilmiştir. Gordion F1 tohumlarından üretilen toplam 112 fide elde edilmiştir. Her uygulama grubu için 7'şer saksı ve her saksı için 4'er fide ayrılmıştır. İlk insektisit uygulaması bitkiler bir aylık olduğunda yapılmış ve etikette önerilen doz (0.4 ml L^{-1} su), önerilen dozun iki katı (0.8 ml L^{-1} su) ve üç katı (1.2 ml L^{-1} su) konsantrasyonlarda püskürtücü yardımıyla önerilen ve yaygın kullanım şekli dikkate alınarak 10 gün arayla 5 defa uygulanmıştır. Her uygulamada tüm yaprakların ıslanmasına dikkat edilmiştir. Kullanılan yöntemler dikkate alınarak son ilaçlamadan yaklaşık 2 gün sonra total protein ve prolin analizleri ile birlikte fotosentetik pigment maddeleri ve endogen hormon miktarlarını belirlemek üzere, her gruptan farklı bitkilerin aynı seviyelerindeki yaprakları alınmıştır.

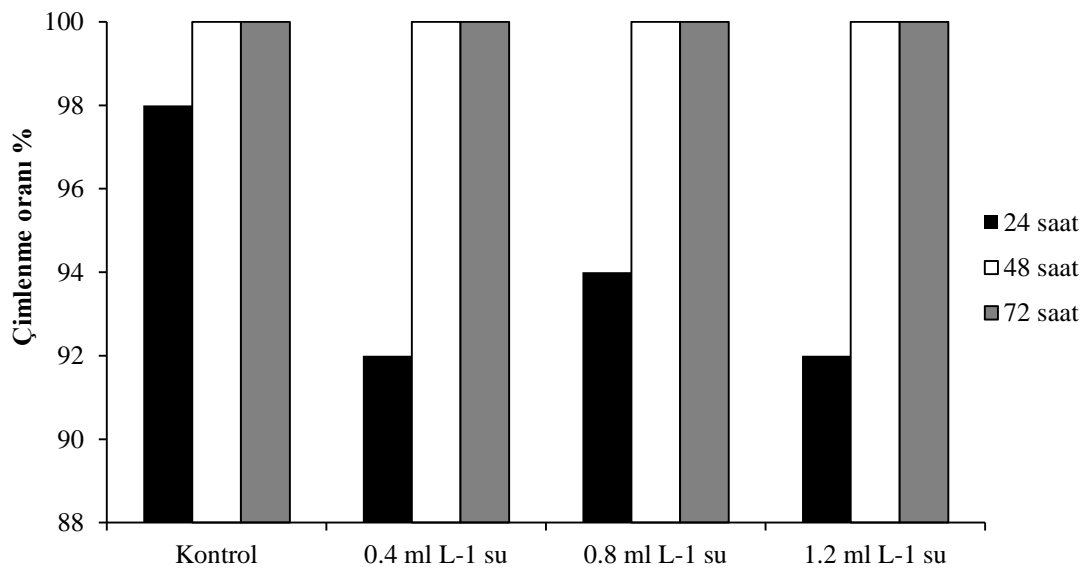
Her analiz üçer tekrarlı olmak üzere Witham ve ark. (1971)'nin yöntemiyle fotosentetik

pigment maddelerinin tayini, Bradford (1976) yöntemiyle total proten tayini, Bates ve ark.

(1973)'nin yöntemiyle de prolin analizi yapılmıştır. Sonuçların istatistiki değerlendirilmelerinde tek yönlü Anova ve Tukey (1980) testi kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı konsantrasyonlarda uygulanan insektisit in çimlenme üzerindeki etkileri değerlendirildiğinde ilk 24 saatin sonunda 0.4 ml L^{-1} su uygulanan grupta 150 tohumdan 138'inin, 0.8 ml L^{-1} su uygulanan grupta 141'inin, 1.2 ml L^{-1} su uygulanan grupta ise 138'inin çimlendiği görülmüştür. Bu süre sonunda kontrol grubunda 147 tohum çimlenmiştir. 48 saatin sonunda ise kontrol grubuyla beraber tüm uygulama gruplarındaki tohumların tamamının çimlendiği tespit edilmiştir. Çalışmada elde ettiğimiz bu veriler ışığında 24 saatin sonunda oransal farklılıklar olmasına karşın, 48 saatin sonunda tüm tohumların çimlenmesi uygulanan insektisit in tohum çimlenmesi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Farklı konsantrasyonlarda yapılan insektisit uygulamalarının hıyar bitkisinin çimlenmesi üzerine etkisi

İnsektisit büyüme parametreleri üzerine etkileri incelendiğinde; Kök Yaş ağırlığı ve Kök Kuru ağırlığı ile 0.4 ml L⁻¹ su ve 0.8 ml L⁻¹ su uygulama grupları arasındaki pozitif ilişki anlamlı iken, 1.2 ml L⁻¹ su uygulama grubu ile Kök Boyu, Kök Yaş Ağırlığı ve Kök Kuru ağırlığı arasındaki negatif ilişki istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuştur. Diğer taraftan her üç uygulama grubu ile Koleoptil boyu, Koleoptil YA ve Koleoptil KA arasındaki pozitif ilişki istatistiksel açıdan anlamlıdır. Elde edilen pigment maddeleri miktarlarında kontrol

grubuna göre özellikle Önerilen doz x3 (1.2 ml L⁻¹ su) uygulama grubunda azalma olduğu görülmüştür ancak istatistiksel açıdan anlamlı bulunmamıştır (Çizelge 2). Protein ve Prolin değerlerindeki artış özellikle Önerilen doz x3 (1.2 ml L⁻¹ su) uygulama grubunda istatistiksel açıdan anlamlı görülmüştür (Çizelge 3). Bununla beraber Endogen IAA ve ABA miktarlarında, kontrol grubuna göre Önerilen doz x3 (1.2 ml L⁻¹ su) uygulama grubunda görülen artış istatistiksel açıdan anlamlıdır (Çizelge 4).

Çizelge 1. Farklı konsantrasyonlarda yapılan insektisit uygulamalarının hıyar bitkisinin kök ve koleoptil gelişimi üzerine etkileri (n=50)

	Kök boyu (mm)	Koleoptil boyu (mm)	Kök YA (g)	Koleoptil YA (g)	Kök KA (g)	Koleoptil KA (g)
Kontrol	10.416 ±0.202	5.890 ±0.774	0.079± 0.022	0.145± 0.023	0.0020± 0.0007	0.0179± 0.0056
0.4 ml L⁻¹ su	11.168 ±0.221	6.768 ±0.560*	0.113± 0.014*	0.184± 0.025*	0.0030± 0.0004*	0.0557± 0.002*
0.8 ml L⁻¹ su	9.748 ±0.289	6.844 ±0.661*	0.116± 0.019*	0.186± 0.026*	0.0050± 0.0003*	0.0577± 0.0056*
1.2 ml L⁻¹ su	7.652 ±0.286*	7.158 ±0.629*	0.065± 0.014*	0.202± 0.024*	0.0018± 0.0005	0.0737± 0.0023*

“*” ve kontrol grubu arasındaki farklılık istatistik açıdan önemlidir (p<0.05). KA: Kuru ağırlık, YA: Yaş ağırlık

Çizelge 2. Farklı konsantrasyonlarda yapılan insektisit uygulamalarının hıyar bitkisinin fotosentetik pigment maddeleri üzerine etkisi (n=4)

	Kl a	Kl b	Kl a/b	Total Kl	Karotenoid
Kontrol	1.016±0.077	0.400±0.021	2.536±0.083	1.416±0.097	4.314±0.247
0.4 ml L⁻¹ su	1.110±0.135	0.452±0.060	2.461±0.120	1.562±0.193	4.598±0.552
0.8 ml L⁻¹ su	1.155±0.183	0.700±0.327	1.865±0.647	1.855±0.488	4.717±0.645
1.2 ml L⁻¹ su	1.011±0.148	0.368±0.325	2.744±0.587	1.379±0.516	4.3991±0.569

Çizelge 3. Hıyar bitkilerine farklı konsantrasyonlarda yapılan insektisit uygulamasının toplam protein ve prolin miktarları üzerine etkileri (n=4; ± ortalamanın standart hatası)

Uygulama Grupları	Protein (mg ml ⁻¹)	Prolin (mg ml ⁻¹)
Kontrol	0.915 ± 0.314	0.724 ± 0.098
0.4 ml L⁻¹ su	1.504 ± 0.462*	0.700 ± 0.076
0.8 ml L⁻¹ su	0.762 ± 0.078	0.751 ± 0.102
1.2 ml L⁻¹ su	1.553 ± 0.324*	0.984 ± 0.085*

“*” ve kontrol grubu arasındaki farklılık istatistik açıdan önemlidir (p<0.05).

Çizelge 4. Farklı konsantrasyonlarda yapılan insektisit uygulamalarının endogen IAA ve ABA miktarları üzerine etkisi (n=3; ± ortalamanın standart hatası)

Uygulama grupları	Kantitatif Hormon Miktarı (µg g ⁻¹ doku)	
	IAA	ABA
Kontrol	8.350 ± 0.756	29.666 ± 0.104
0.4 ml L⁻¹ su	8.666 ± 0.365	34.066 ± 0.166
0.8 ml L⁻¹ su	8.133 ± 0.477	34.034 ± 0.993
1.2 ml L⁻¹ su	10.483 ± 0.287*	35.133 ± 0.923*

“*” ve kontrol grubu arasındaki farklılık istatistik açıdan önemlidir (p<0.05).

Tarımsal ürünlerin korunmasında en çok başvurulan pestisit kullanımının, yüksek etkiye sahip olması, hızlı sonuç vermesi, ekonomik olması gibi avantajlarının yanında bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı sonucu olumsuz etkilerinin olabileceği, özellikle önerilen dozun aşılması durumunda bitkide biyotik strese neden olabileceği (Lewitt, 1980) yadsınamaz bir gerçektir.

Köse (1989)'nin yapmış olduğu bir çalışmada, Thiram, Mancozeb, Captan, Benomyl ile Ipradione pestisitlerinin hıyar tohumlarının çimlenmesini önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür. Çalışmamızda da, çimlenme yüzdelерinde kontrol grubuna göre herhangi bir olumsuz etkilenme görülmemiştir (Şekil 1).

Pestisitlerin bitki büyüme ve gelişmesinde etken oldukları bilinmektedir. Bitkiler üzerinde çeşitli çevresel faktörlerin büyüme ve gelişme üzerinde en tipik etkisi kök büyümesini inhibe etmeleridir (Cramer ve ark., 1987; Eun ve ark., 2000). Sistemik bir fungusit olan Topsin M'nin yüksek konsantrasyonlarda uygulanmasının *Vigna radiata* L. wilezek ve *Pennisetum americanum* L. bitkileri üzerinde zararlı etkiler meydana getirdiği özellikle kök büyümesini inhibe ettiği (Siddiqui ve Khan, 2001), yine sistemik bir pestisit olan Benlat'ın de kök büyümesini inhibe edici özellikte olduğu (Siddiqui ve ark., 1999) rapor edilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, *Cucumis sativus* L.cv “marketeer” bitkisine Alachlor ve Metachlor uygulanmış ve çimlenmeden 48 saat sonra radikula uzaması, kuru ve yaş ağırlıkların inhibe

olduğu rapor edilmiştir (Sloan ve Camper, 1986). Başka bir çalışmada, chloresulfuron ve metsulfuron methyl'in mısır ve bezelye bitkilerine uygulandığında kök ve gövde büyümesini azalttıkları bildirilmiştir (Fayez ve ark., 1995).

Çalışmamızda farklı konsantrasyonlarda uygulanan insektisit hıyar bitkisinde büyüme parametreleri üzerine etkileri incelendiğinde; kök boyu, yaş ve kuru ağırlık değerlerinin literatür verileriyle benzer şekilde kontrol grubuna göre azaldığı görülmüştür. Bu azalmanın özellikle önerilen doz x3 uygulama grubunda istatistiki olarak anlamlı (p<0.05) olduğu bulunmuştur. Koleoptil boyu, yaş ve kuru ağırlıklarında ise kontrol grubuna göre artışlar olduğu saptanmıştır (Çizelge 1).

Toksik maddelerin etkisi, öncelikle bitki hücrelerinin en duyarlı fotosentetik kısımlarında olmakta ve daha sonra diğer enzimatik sistemler etkilenmektedir (Korte ve ark., 2000). Uygulanan toksikantların özellikle yüksek konsantrasyonlarının bitkide stres meydana getirdiği, klorofil miktarını azaltarak fotosentezi olumsuz yönde etkilediği, CO₂ fiksasyonunu engellediği bilinmektedir (Hopkins, 1995). Stres teşvikli değişimler, yaprak alanında, pigment konsantrasyonunda, fotosentez oranı ve diğer büyüme parametrelerinde ve bitki gelişiminde azalma ile elde edilen üründe de kayıplarla kendini göstermektedir (Bashir ve ark., 2006; Spiers ve ark., 2008). Yapılan bir çalışmada, *Medicago sativa* L. bitkisine organofosforlu bir pestisit olan Azinphos methyl uygulanmış,

uygulamadan 24 saat sonra klorofil içeriğinin kontrol grubuna göre azaldığı belirlenmiştir (Flocco ve ark., 2003). Diğer bir çalışmada düşük konsantrasyonda uygulanan insektisit buğday yaprağındaki pigment içeriği ve fotosentez aktivitesinde artışa sebep olmasına karşın konsantrasyondaki artışla paralel olarak bu değerlerde azalma görüldüğü rapor edilmiştir (Kumar Pandey ve Gopal, 2011). Türkyılmaz Ünal ve Eşiz Dereboylu (2015) nun yaptığı bir çalışmada ise, iki farklı mısır kültürüne (Sert mısır Adapop 2 ve Cin mısır Adapop 10) acetamiprid etken maddeli bir insektisit uygulanmış ve fizyolojik etkileri araştırılmıştır. Çalışmada en düşük klorofil miktarları Sert mısır önerilen doz grubunda elde edilmiştir. Karotenoid miktarlarında ise uygulamadan sonra sert mısırdaki kontrole göre azalma, Cin mısır da ise kontrol grubuna göre artış olduğu belirtilmiştir. Benzer şekilde Triact 70 insektisiti uygulanan Gerbera bitkilerinde fotosentez oranının önerilen doz x4 uygulama grubunda azaldığı rapor edilmiştir (Spiders ve ark., 2008).

Fotosentetik pigment maddelerine ilişkin bulgular Çizelge 2’de verilmiştir. Bu noktada; Kl_a, Kl_b ve total Kl değerlerinde kontrole göre önerilen doz ve iki katı uygulamalarda bir artış olmuş ancak x3 uygulama grubunda azalma gerçekleşmiştir. Elde edilen veriler literatür verileriyle paralellik göstermektedir.

Birçok pestisit kullanılması sonucunda fotosentez mekanizmasını etkileyerek serbest oksijen radikallerinin açığa çıktığı düşünülmektedir. Bu serbest oksijen radikallerinin hücrelerde oksidasyona neden olmasını önlemek için strese maruz kalan toleranslı bitkiler Süperoksitdismutaz (SOD), peroksidaz (PO) ve katalaz enzimleri ile karotenoidler gibi çeşitli antioksidantları meydana getirmektedir (Edreva, 1998). Çalışmamızda da karotenoid değerlerinin kontrol grubuna göre artış gösterdiği görülmüştür (Çizelge 2).

Çevresel streslere verilen tepkiler hormonlar düzeyinde de incelenmiştir. Absisik asit (ABA), çevresel streslere karşı bitkilerin adaptasyonlarında önemli rol oynayan bir fitohormondur (La Rosa ve ark., 1987). Tuz stresi, kuraklık, yoğun pestisit uygulaması gibi çeşitli abiyotik stres faktörleri altında ABA seviyesinin arttığı bilinmektedir (Liotenberg ve ark., 1999). Yapılan bir çalışmada, uygulanan Captan fungusinin biber bitkisinde içsel ABA miktarını kontrol grubuna göre arttırdığı belirlenmiştir (Tort ve Türkyılmaz, 2003). Yine fungusit uygulanan domates bitkilerinde IAA ve ABA miktarının kontrole göre artış gösterdiği rapor edilmiştir (Öztürk ve Tort, 2004). Ayrıca değişik stres koşullarının bitkilerde etilen sentezini arttırdığı ve bunun da ABA sentezinin artmasına yol açtığı bildirilmiştir (Hananya ve ark., 1976). Aynı zamanda IAA’nın bitkide etilen sentezini hızlandırıcı bir faktör olduğu, stresle birlikte yapraklarda içsel IAA ve ABA miktarlarının arttığı, IAA düzeyindeki artışın ABA sentezini uyardığı rapor edilmiştir (Topçuoğlu ve Çakırlar, 1985).

Çalışmamızda da IAA ve ABA değerlerinin literatür bilgileriyle paralel olarak kontrol grubuna göre artış gösterdiği görülmüştür (Çizelge 4).

Farklı abiyotik faktörler bitkideki osmotik stresi, oksidatif stresi ve protein denaturasyonunu uyarabilir. Bu da reaktif oksijen türlerinin temizleme sisteminin hızlanması, stres proteinlerinin indüksiyonu, uygun bileşiklerin birikimi gibi benzer hücrel tepkilere yol açabilir (Zhu, 2002). Bitkilerde strese verilen cevaplardan biri uygun organik bileşiklerin farklı tiplerinin üretimidir (Serraj ve Sinclair, 2002). Genellikle bu tür bileşikler stres koşullarında bitkiyi korurlar (Bohnert ve Jensen, 1996). Bu bileşiklerden en önemlileri prolin, sukros, polioller, glisin betain vs.’dir (Hsu ve ark., 2003; Kavi Kishore ve ark., 2005).

Kullanılan insektisitler de, bitkilerin büyüme unsurlarını, çeşitli metabolik aktivitelerini

etkileyerek, bitki hücrelerinde oksidatif strese sebep olabilirler (Toscano ve ark., 1982; Jones ve ark., 1986). Pestisit uygulanmış bitkilerde artan prolin birikimi, çevresel streslere karşı verilen bir cevap olarak nitelendirilmektedir (Alia ve ark., 1994). 45 günlük soya fasülyesi bitkilerine çeşitli deltamethrin (sentetik piretroit insektisit) konsantrasyonları sprey yoluyla uygulanmış, ve antioksidatif savunma sistemi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre, lipid peroksidasyon, prolin ve total glutatyon içeriğinde artış gözlenmiştir (Bashir ve ark., 2006). Yapılan bir başka çalışmada, diuron herbisitinin farklı konsantrasyonlarının soya fasülyesi kültür çeşitlerinde prolin miktarı artışına neden olduğu ortaya konmuştur (Fayez, 2000). Ayrıca bir diğer çalışmada, mısır bitkilerine acetamiprid uygulamasının prolin içeriğinde artışa neden olduğu da rapor edilmiştir (Türkyılmaz Ünal ve Eşiz Dereboylu, 2015).

Biyotik ve abiyotik çeşitli çevresel streslere karşı bitkilerin potansiyel reaksiyonlarından biri de spesifik peptidlerin ve proteinlerin artmasıdır (Przymusiński ve ark., 2004). Pestisit uygulamalarının protein sentezini teşvik ettiği, stres proteinlerinin oluşumuna neden olduğuna dair pek çok çalışma yapılmıştır (Scarponi ve ark., 2002; Saladin ve ark., 2003). Asma bitkisine (*Vitis vinifera* L.), fludioxonil ve primethanil fungusitlerinin uygulanmasıyla protein sentezinin teşvik edildiği yani strese bağlı proteinlerin artmasına neden olduğu bildirilmiştir (Saladin ve ark., 2003).

Toplam prolin ve protein miktarlarına ilişkin bulgularımız incelendiğinde; protein ve prolin miktarlarının kontrol grubuna göre özellikle önerilen doz x3 uygulama gruplarında istatistiki olarak da anlamlı ($p<0.05$) artışlar gösterdiği görülmüştür. Elde edilen veriler literatür bilgileriyle de paralellik göstermektedir.

SONUÇ

Bu çalışma sonucu elde edilen veriler, özellikle önerilen doz x3 pestisit uygulamasında hıyar bitkisinin kök büyümesi ve pigment madde miktarında azalma, protein ve prolin miktarları ile içsel hormon içeriklerinde artış olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar tarımsal ürünleri hastalıklara karşı korumak amacıyla kullanılan pestisitlerin, bitkilerin fizyolojik yapılarını da etkilediğini göstermektedir. Tarımsal üretim esnasında çevreyi ve insan sağlığını korumanın ön planda olduğu günümüzde, toksik etkili olabilen bu kimyasalların kullanımının kontrollü bir şekilde yapılması ve yüksek dozlarda kullanımının bitkiye verdiği zarar konusunda üreticilerin uyarılması büyük önem taşımaktadır.

Sonuç olarak; bu kimyasalların daha doğru kullanımı, alternatif uygulamalarla desteklenmesi, en önemlisi bu konuda verilecek eğitim ve piyasa denetiminin geliştirilmesi zorunlu hale gelmektedir.

KAYNAKLAR

- Alia K, Prasad VSK, Pardhasaradhi P, 1994. Effect of zinc on free radicals and proline in *Brassica* and *Cajanus*. *Phytochemistry*, 39, 45-47.
- Ashraf M, Foolad MR, 2007. Roles of glycine betaine and proline in improving plant abiotic stress resistance. *Environmental and Experimental Botany*, 59: 206-216.
- Bashir F, Mahmooduzaffar, Siddiqi TO, Iqbal M, 2007. The antioxidative response system in *Glycine max* (L.) Merr. exposed to Deltamethrin, a synthetic pyrethroid insecticide. *Environmental Pollution*, 147(1): 94-100.
- Bates LS, Waldren RP, Tevre IU, 1973. Rapid determination of free proline for waterstress studies. *Plant and Soil*, 39, 205-207.
- Bohnert HJ, Jensen RG, 1996. Strategies for engineering water-stress tolerance in plants. *Trends in Biotechnology*, 14, 89-97.

- Bradford 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, 248-254.
- Bragança I, Lemos PC, Barros P, Delerue-Matos C, Domingues VF, 2018. Phytotoxicity of pyrethroid pesticides and its metabolite towards *Cucumis sativus*. *Science of The Total Environment*, Apr 1;619-620:685-691, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.164.
- Cramer GR, Lynch J, Lauchli A, Epstein E, 1987. Influx of Na⁺, K⁺ and Ca²⁺ into roots of salt-stressed cotton seedlings: effects of supplemental Ca²⁺. *Plant Physiology*, 83: 510-516.
- Edreva A, 1998. Molecular bases of stress in plants. Bitkilerde Stres Fizyolojisinin Moleküler Temelleri Sempozyumu, 22-26 Haziran, E.Ü. Ziraat Fakültesi, E.Ü. Bilim-Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Bornova-İzmir, 234 s.
- Eun SO, Youn HS, Lee Y, 2000. Lead disturbs microtubule organization in the root meristem of *Zea mays*. *Physiologia Plantarum*, 110: 357-365.
- Fayez KA, 2000. Action of photosynthetic Diuron herbicide on cell organelles and biochemical constituents of the leaves of two soybean cultivars. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 66: 105-115.
- Fayez KA, Gerken I, Kristen Y, 1995. Ultrastructural responses of root caps to the herbicides chlorsulfuron and metsulfuron methyl, In: Baluska, F., et al. (eds.): *Structure and Function of roots*. Kluwer Acad. Publ., 277-287.
- Fidalgo F, Santos I, Salema R, 1993. Effects of deltamethrin on field grown potato plants; Biochemical and ultrastructural aspects. *Annals of Botany*, 72, 263-267.
- Flocco CG, Gorranza MP, Carvajal LG, Loewy RM, Rechen de D'Angelo AM, Giulietti AM, 2004. Removal of azinphos methyl by alfalfa plants (*Medicago sativa* L.) in a soil-free system. *The Science of the Total Environment*, 327(1-3): 31-39.
- Hananya EB, Goldschmidt EE, Goren R, 1976. Ethylene Induced Formation of ABA in Citrus Pell as related to chloroplast transformations. *Plant Physiology*, 58: 377-399.
- Hock WK, Day LG, Morley AW, 1991. *Farm Chemicals Manual: A Guide to Safe Use and Handling*. The Agric. And Vet. Chem. Assoc. Aust, Ltd.
- Hopkins WG, 1995. *Introduction to plant physiology*. John Willey and Sons., Inc., USA, 464 p.
- Hsu SY, Hsu YT, Kao CH, 2003. The effect of polyethylene glycol on proline accumulation in rice leaves. *Biologia Plantarum*, 46, 73-78.
- Jones VP, Toscano NC, Johnson MW, Welter SC, Younman RR, 1986. Pesticide effect on plant physiology: integration into a pest management program. *Bulletin of the Entomological Society of America*, 32, 103-109.
- Kavi Kishore PB, Sangam S, Amrutha RN, Laxmi PS, Naidu KR, Rao KRSS, Rao S, Reddy KJ, Theriappan P, Sreenivasulu N, 2005. Regulation of proline biosynthesis, degradation, uptake and transport in higher plants: its implications in plant growth and abiotic stress tolerance. *Current Science Association*, 88, 424-438.
- Korte F, Kvesitadze G, Ugrekhelidze D, Gordezian M, Khatisashvili G, Buodze O, Zoalishvili G, Coulston F, 2000. *Organic toxicants and plants*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 47: 1-26.
- Köse N, 1989. Bazı Çökerten Etmenleriyle Kimyasal Savaşım Üzerinde Çalışmalar. Yüksek Lisans Tezi, Bornova-İzmir.
- Kumar Pandey J, Gopal R, 2011. Laser-Induced chlorophyll fluorescence: A technique for detection of dimethoate effect on chlorophyll content and photosynthetic activity of wheat plant. *Journal of Fluorescence*, 21: 785-791.
- La Rosa PC, Hasegawa PM, Rhodes D, Clithero JM, Watad AEA, Bressan RA, 1987. Abscisic acid stimulated osmotic adjustment and its involvement in adaptation of tobacco cells to NaCl. *Plant Physiology*, 85: 174-181.

- Lewitt J, 1980. Responses of plants to environmental stresses. 1 : 3-18 Academic press, New York, U.S.A.
- Liotenberg S, North H, Marion-poll A, 1999. Molecular biology and regulation of abscisic acid biosynthesis in plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 37 (5): 341-350.
- Öztürk İ, Tort N, 2004. Fungisit Uygulamasının Domates (*Lycopersicon esculentum* Mill.) Bitkisi Yapraklarında Bazı Fotosentetik Pigment Maddeleri, Bitkisel Hormonlar ve Protein Miktarları Üzerine Etkisi. C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi, 25: 1, 7-19.
- Przymusiński R, Rucińska R, Gwóźdź EA, 2004. Increased accumulation of pathogenesis-related proteins in response of lupine roots to various abiotic stres. *Environmental and Experimental Botany*, 52: 53-61.
- Rabbinge R, Van Oijen M, 1997. Scenario studies for future agriculture and crop protection. *European Journal of Plant Pathology*, 103: 197-201.
- Saladin G, Magne C, Clement C, 2003. Physiological stres responses of *Vitis vinifera* L. to the fungicides fludioxonil and pyrimethonil. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 77: 125-137.
- Scarponi L, Vischetti C, Hassan NM, 2002. Effects of Propachlor on the formation of carbonhydrates and proteins in *Vicia faba* and the response of its defence mechanism. *Agrochimica*, 156: 165-175.
- Serraj R, Sinclair TR, 2002. Osmolyte accumulation: can it really help increase crop yield under drought conditions? *Plant Cell & Environment*, 25, 333-341.
- Siddiqui ZS, Ahmed S, Stres A, 1999. Effect of systemic fungicides on germination, seedling growth, DNA, RNA and phenolic content of *Brassica campestris* L., *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 2(4): 1350-1351.
- Siddiqui ZS, Khan S, 2001. Effect of systemic fungicides and insecticides on absorption spectra, chlorophyll and phenolic contents of *Vigna radiata* L. Wilczek. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 4(7): 812-814.
- Sloan ME, Camper ND, 1986. Effects of alachlor and metolachlor on cucumber seedlings. *Environmental and Experimental Botany*, 26 (1): 1-7.
- Spiers JD, Davies FT, He C, Heinz KM, Bogran CE, Starman TW, 2008. Do insecticides affect plant growth and development?– (Research tests foliar insecticides to determine whether applications affect development in gerbera daisies). *Greenhouse Grower*, February, Vol:2.
- Steel RGD, Torrie JH, 1980. Principles and Procedures of Statistics. Pp. 403-447. 2nd Ed. McGraw-Hill Inc., New York.
- Topçuoğlu ŞF, Çakırlar H, 1985. Tuz Stresi Koşulunda Bitkilerde Absisik Asit (ABA) ve Sitokinin Miktarının Değişimi ve Bunun Fizyolojik Olaylar Üzerine Etkileri. *Doğa Bilim Dergisi*, Seri A₂ cilt: 9, sayı: 2.
- Tort N, Türkyılmaz B, 2003. Physiological effects of captan fungicide on pepper (*Capsicum annuum* L.) plant. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 6(24): 2026-2029.
- Toscano NC, Sances FV, Johnson MW, Lapre LF, 1982. The effect of various pesticides on lettuce physiology and yield. *Journal of Economical Entomology*, 75, 738-741.
- Türkyılmaz Unal B, Esiz Dereboylu A, 2015. Some physiological effects of acetamiprid on two cultivars of corn plants. *Phyton, International Journal of Experimental Botany*, 84, 144-147.
- Witham FH, Blaydes DF, Deulin RM, 1971. Experiments in Plant Physiology. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 245 p.
- Xia XJ, Huang YY, Wang L, Huang LF, Yu YL, Zhou YH, Yu JQ, 2006. Pesticides-induced depression of photosynthesis was alleviated by 24-epibrassinolide pretreatment in *Cucumis sativus* L. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 86:42-48.
- Zhu JK, 2002. Salt and drought stres signal transduction in plants. *Annual Review of Plant Biology*, 53, 247-273.

Moleküler Baskılama Temelli Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM) Sensörler ile Klorpirifos Tayini

Oğuz ÇAKIR^{1*}

ÖZET: Pestisitler tarımsal üretimin kontrolü gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu maddeler tarımsal ürünlerin artmasına katkıda bulunur ancak toksik özelliklerinden dolayı canlılar üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Bu nedenle pestisitlerin tayin edilmesi, hem insanlar üzerinde artan toksik etkilerinden hem de kullanımının kontrol altına alınmasından dolayı büyük bir öneme sahiptir. Bu çalışmada, çevre sularında oldukça seçici, hassas, hızlı ve gerçek zamanlı bir ölçüm ile klorpirifos tayini için moleküler baskılama tekniği kullanılarak yeni bir kuvars kristal mikroterazi (QCM) sensör hazırlanmış olup N-metakriloyl-(L)-triptofan metil ester (MATrp) uygun fonksiyonel monomer olarak seçilmiştir. Daha sonraki aşamada bu monomer kompleksi etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ile polimerleştirilmiştir. Polimerleştirilmiş klorpirifos baskılı nanofilmler QCM sensör çiplerinin altın yüzeylerine bağlanarak temas açısı ölçümleri ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile karakterizasyonları yapılmıştır. Kalınlık ölçümleri ve AFM görüntüleri, nanofilmlerin homojen ve tek tabakalı olduğunu göstermiştir. Baskılanmış nanofilmlerin baskılanmamış nanofilmlere oranla daha fazla hedef moleküle duyarlılık gösterdiği belirlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon modeli, bu afinite sistemi için en uygun model olarak belirlenmiştir. Klorpirifos baskılanmış nanofilmlerin seçiciliğini göstermek için aynı derişimdeki klorpirifos, diazinon ve paration çözeltilerinin yarışmalı adsorpsiyonu araştırılmıştır. Sonuç olarak, QCM sensörlerin hızlı yanıt, kullanım kolaylığı, yüksek hassasiyet ve seçicilik ve gerçek zamanlı ölçüm alınabilme gibi özelliklerinden dolayı pestisit analizleri için alternatif bir yöntem olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Klorpirifos, kuvars kristal mikroterazi (QCM), moleküler baskılanmış polimerler, nanofilm, pestisit

Chlorpyrifos Detection with Molecular Imprinted Based Quartz Crystal Microbalance (QCM) Sensors

ABSTRACT: Pesticides have been widely used in many fields such as agricultural products control. Although these substances contribute to increasing of agricultural products, they have also many negative effects on the health due to contamination. Thus, it appears that pesticides have great effects on the management and increase the toxicity effects on humans. In this study, we were prepared to a new quartz crystal microbalance (QCM) sensor by using molecular imprinting technique for highly sensitive and selective, fast and realtime detection of chlorpyrifos in environmental waters. N-methacryloyl-(L)-tryptophan methyl ester (MATrp) was selected as a proper functional monomer and this monomer complex was polymerized with ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA). Then, chlorpyrifos imprinted nanofilms were characterized by atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurements binding to the gold surfaces of the QCM sensor chips. The thickness measurements and AFM observations indicated that the nanofilms were almost homogeneous and monolayer. The imprinted nanofilms were found to show more sensitivity towards the target molecule than the non-imprinted nanofilms. Langmuir adsorption model was determined as the most suitable model for this affinity system. In order to show the selectivity of the chlorpyrifos imprinted nanofilms, competitive adsorption of chlorpyrifos, diazinon and parathion solutions at the same concentration was investigated. As a result of, QCM sensors determined to have a potential to be used as an alternative method for pesticides analysis due to such properties fast response, easy-to-use properties, precision, selective and real-time measurement capability.

Keywords: Chlorpyrifos, molecular imprinted polymer, nanofilm, pesticide, quartz crystal microbalance (QCM)

¹ Oğuz ÇAKIR (Orcid ID: 0000-0002-8006-2054), Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Diyarbakır, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding author: Oğuz ÇAKIR, e-mail: ocakir44@gmail.com

Bu çalışma Oğuz ÇAKIR tarafından "Synthesis of molecular imprinting based quartz crystal microbalance sensors for chlorpyrifos determination", başlık altında "2nd International Congress on Biosensors, 10-12 June 2015, Gediz University, İzmir" poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Pestisitler ekinin çeşitli aşamalarında ve hasat sonrası mahsullerin depolanması sırasında mahsullere uygulanan kimyasal maddelerdir (Bakirci ve Hisil, 2011). Pestisit kullanımı, tarımsal zararlıları kontrol altına alarak tarımsal tahribatı önlemek ve gıda kalitesini iyileştirmek amacıyla tasarlanmıştır (Kouzayha ve ark., 2012). Tarım alanlarında pestisit kullanımının geniş çaplı yararları olmasına rağmen, bilinçsiz uygulamaların birçoğu üreticiden tüketicilere ulaşan zararlı bileşiklerin yüksek oranda istenmeyen seviyelere ulaşması ile sonuçlanabilir (Chen ve ark., 2011). Bu doğrultuda, pestisitler insanlar ve diğer canlılar için potansiyel toksisitelerinden dolayı baş ağrısı ve mide bulantısı gibi akut etkilerden, kanser, üreme riski, nörotoksikite ve nörodavranışsal bozukluklar gibi kronik etkilere kadar geniş bir sağlık problemine sebep olmaktadır (Blasco ve ark., 2006).

Klorpirifos ekonomik açıdan önemli bitki böceklerinin geniş bir yelpazesini (sivrisinek, sinek, bitki, ev haşerelerini ve sulardaki larvalar) kontrol etmek için tüm dünyada kullanılan organik fosforlu insektisittir (Bicker ve ark., 2005). Klorpirifosun çok çeşitli su ve karasal ekosistemlerin geniş bir kısmını kirleten kimyasallar olduğu rapor edilmiştir (Singh ve Seth, 1989).

Toprakta, yer altı ve yeryüzü sularında, meyve/sebzelerde ve tahıl ürünlerinde gözlenen pestisit kirliliği, günümüzde tüm dünyanın dikkatini çeken başlıca güncel konular arasındadır (Yazgan, 1997). Bu nedenle, bu kimyasalların çevreye yayılmalarını mümkün olduğunca sınırlamak zorunludur. Aynı zamanda gerek çevre gerekse sağlık üzerine toksik etkilerinden dolayı tarımsal ürünlerdeki kontaminasyonun, çok düşük derişimlerdeki potansiyel toksik bileşikler için yeni nesil

yöntemler ile nitel ve nicel olarak tayin edilmesi büyük bir önem taşımaktadır. Organik fosforlu pestisitlerin tespiti için en yaygın kullanılan yöntemler, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Luzardo ve ark., 2015), gaz kromatografisi (GC) (Jamal ve Ahmad, 2016) ve kütle spektrometresi (LC-MS)'dir (Gabrieli ve ark., 2016). Ancak bütün bu yöntemler zahmetli numune hazırlama ve pahalı aletler gerektirdiğinden son zamanlarda oldukça popüler olan sensör sistemleri kullanılmaya başlanmıştır (Özkütük ve ark., 2013; Çakır ve ark., 2018a; Cakir ve ark., 2018b).

Pestisit tayin yöntemleri arasında, moleküler baskılanmış polimerler (MIPs) bu amaç için avantajlı bir yöntemdir. Bu polimerler, moleküler tanıma dayalı bir etkileşim mekanizmasını içeren hedef moleküle şekil, boyut ve fonksiyonel grupları tamamlayan belirli tanıma bölgelerine sahip sentetik materyallerdir (Saylan ve ark., 2017). MIP'ler kolay hazırlanır, ucuz ve büyük miktarlarda iyi çoğaltılabilirlikle üretilebilir. Bu polimerler biyolojik moleküller ve analitik uygulamalar gibi birçok farklı alanda kullanılmıştır (Gültekin ve ark., 2012; Saylan ve ark., 2014, Çakır ve ark., 2018a). Geçmiş yıllarda, MIP'ler sensör alanında oldukça bilimsel bir ilgi görmüştür (Chen ve ark., 2004; Du ve ark., 2008). Aynı zamanda, mikrogravimetrik analiz ve MIP'lere dayanan kuvars kristal mikroterazi (QCM) kombinasyonu seçici bulgular için popüler olmuştur (Özkütük ve ark., 2013). QCM sensörler, klinik hedeflerin (Mao ve ark., 2002), çevresel kirleticilerin (Özgür ve ark., 2013), antibadi/antijen (Sener ve ark., 2010), protein/DNA (Say ve ark., 2009), analitik polimerik malzeme etkileşimlerinin incelenmesi ve biomoleküler etkileşimlerin (Svedhem ve ark., 2003) araştırılmasında kullanılan yeni nesil piezoelektrik sensörlerdir. QCM sensör sistemleri, analit molekülün

işaretlenmesine gerek duyulmaması, yüksek yüzey duyarlılığı ve anlık tayin kolaylığının yanı sıra tekrar tekrar kullanım potansiyeli, hızlı cevap süresi ve aynı anda birçok analiti analiz etme olanağı sunan oldukça yüksek avantajlara sahiptir (Erbahar ve ark., 2012). Bu çalışmada, klorpirifos tayinine yönelik son dönemlerde oldukça ilgi çekici araştırma alanlarından olan moleküler baskılama yöntemi kullanılarak klorpirifos baskılanmış poli[etilen glikol dimetakrilat-N-metakriloil-(L)-triptofan metil ester p(EGDMA-MATrp) nanofilm temelli yeni nesil QCM sensörler hazırlanmıştır. Bu kapsamda, p(EGDMA-MATrp) polimeri hedef moleküle etkileşmesi için uygun yapıda fonksiyonel monomer olarak N-metakriloil-L-triptofan metil ester (MATrp), çapraz bağlayıcı olarak etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ve başlatıcı olarak azobisizobutironitril (AIBN) kullanılarak hazırlanmış ve hazırlanan klorpirifos baskılı QCM sensörler atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. QCM-MIP sisteminde farklı klorpirifos konsantrasyonları kullanılarak denge ve bağlanma kinetikleri hesaplanmış olup baskılama seçiciliği ve hassasiyet çalışmaları yapılmıştır. Bu doğrultuda, başta zirai mücadele olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılan, çevre ve insan sağlığını çok ciddi tehdit eden bu pestisit kalıntısının anlık analizini sağlayarak bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımının önüne geçilmesi hedeflenmektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kimyasallar

Tüm deneylerde analitik saflıkta reaktifler ve çözücüler kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan pestisitler Dr. Ehrenstorfer'dan, diğer tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich'den, N-metakriloil-L-triptofan metil ester (MATrp) monomeri Nanoreg Ltd. Şti. (Ankara, Türkiye)'den temin edilmiştir.

Klorpirifos baskılı QCM sensörün hazırlanması

QCM sensör çip yüzeyleri asidik pirana çözeltisi (3:1, H₂SO₄/H₂O₂, v/v) ile temizlendi ve etil alkol ile yıkanıp 30 dak. vakumlu etüvde (200 mmHg, 35 °C) kurutuldu. p(EGDMA-MATrp) polimer karışımından 10 µL alınıp "spin coating" metodu kullanılarak QCM sensör çip yüzeyine damlatıldı. Bekleme süresinin ardından çipler alınarak karanlık ortamda UV ışığı (100 W, 365 nm) altında polimerizasyon gerçekleştirildi. Son olarak, reaksiyona girmeyen monomer çözeltisi etanol ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Pestisit baskılanmamış polimerler (NIP) ise aynı işlemler uygulanarak hazırlandı. Klorpirifosu polimerik yapıdan uzaklaştırmak için ortama desorpsiyon çözeltisi olarak 0.1 M CaCl₂ ilave edildi ve çalkalamalı inkübatörde oda sıcaklığında 3 saat süre ile 100 rpm'de çalkalandı. Desorbe edilen sensör çipleri, saf su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

Klorpirifos baskılı QCM sensörün yüzey karakterizasyonu

Temas açısı ölçümleri

QCM sensörün temas açısı ölçümleri KRUSS DSA100 (Hamburg, Almanya) cihazı ile belirlendi. Sensör çip yüzeylerinin temas açısı Sessile Drop yöntemi ile su damlatılmasıyla ölçüldü. QCM çip yüzeylerinin farklı bölümlerinden on ayrı fotoğraf çekildi, ardından her damla için temas açısı değerleri ölçüldü.

Atomik kuvvet mikroskop çalışmaları

Atomik kuvvet mikroskobu (Nanomagnetics Instruments, Oxford, İngiltere) ölçümleri, serbest kantileverli interferometre özelliğine sahip atomik kuvvet mikroskobu ile 4096 x 4096 piksel ile alındı. Örnekler 2 µm s⁻¹ tarama hızında, 256 x 256 piksel çözünürlükte, 1 x 1 µm'lik bir alanın görüntüsü olarak alındı.

Klorpirifos baskılı QCM sensör ile kinetik analizler ve seçicilik çalışmaları

Bu aşamada sulu çözeltiden klorpirifosun gerçek zamanlı tayini için RQCM (INFICON Acquires Maxtek Inc., USA) sensör sistemi kullanıldı. Klorpirifos baskılı çip yüzeyi 1 mL dak.⁻¹ akış hızında saf su ile yıkandıktan sonra metanol:saf su karışımı denge çözeltisi 5 dak. boyunca sistemden geçirildi. Bu dengeleme basamağından sonra, farklı derişimlerdeki (0.07-2.90 nM) klorpirifos çözeltileri (10 mL, 2.0 mL dak.⁻¹ akış hızı) ayrı ayrı sisteme verildi. Sistem denge durumuna geldiğinde sisteme uygun desorpsiyon çözeltisi (10 mL, 2.0 mL dak.⁻¹ akış hızı) verilerek desorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Desorpsiyon işleminden sonra, QCM sensör çip tekrar yıkandı ve farklı derişimlerdeki pestisit çözeltileri sisteme verilmeden önce desorpsiyon-temizleme aşamaları tekrarlandı. Eş zamanlı klorpirifos baskılı sensörün seçiciliği için aynı derişimde (2.90 nM) hazırlanan klorpirifos, diazinon ve paration çözeltilerinin QCM sensör ölçümleri alındı ve elde edilen veriler hesaplamalar için kullanıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Klorpirifos baskılı QCM sensörün karakterizasyonu

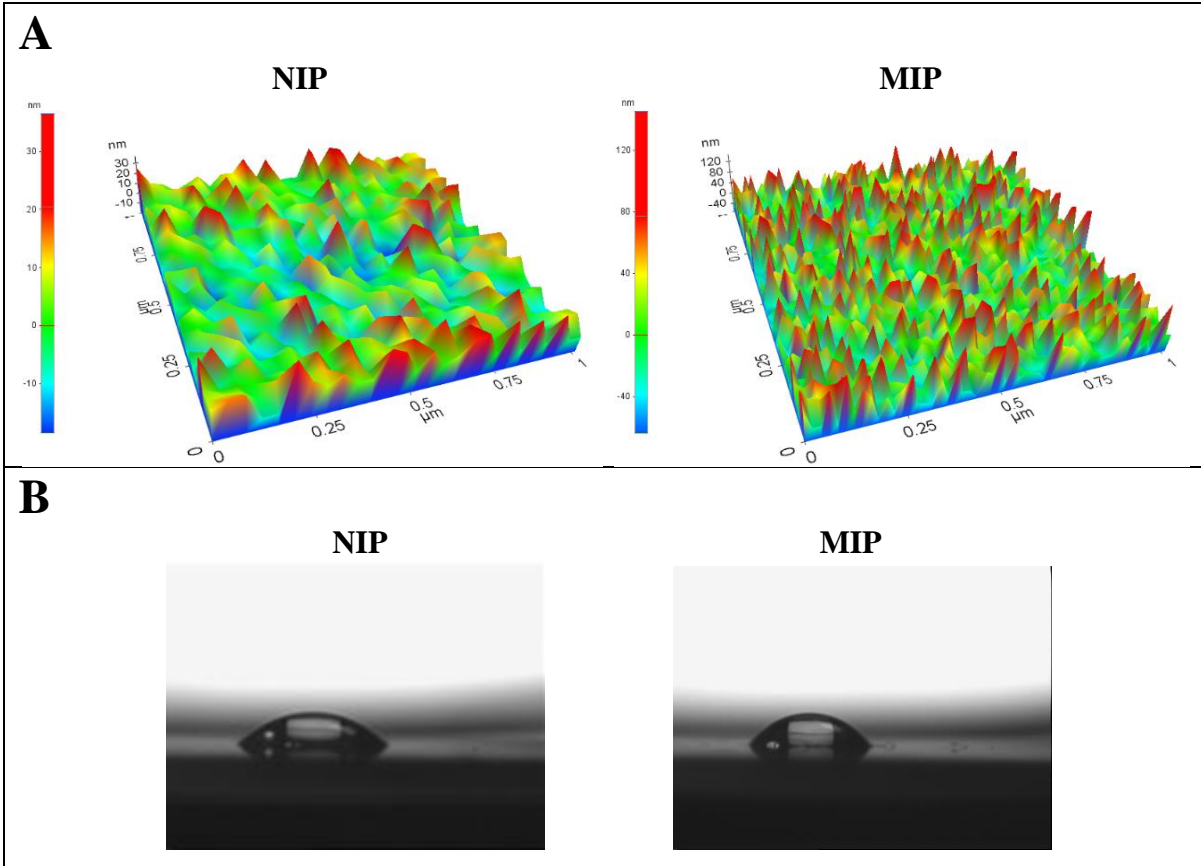
Klorpirifos baskılı QCM sensörün karakterizasyonu temas açısı ve AFM ile karakterize edildi. Şekil 1B'de temas açısı ölçümleri verilmektedir. Klorpirifos baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış (NIP) QCM sensör çip

temas açısı ölçümleri sırasıyla $68.3^{\circ} \pm 0.47$ ve $76.0^{\circ} \pm 1.09$ olarak ölçüldü. Temas açısı değerlerindeki bu artış fonksiyonel monomer olarak kullanılan MATrp'nin hidrofobik karaktere sahip olması ile açıklanabilir.

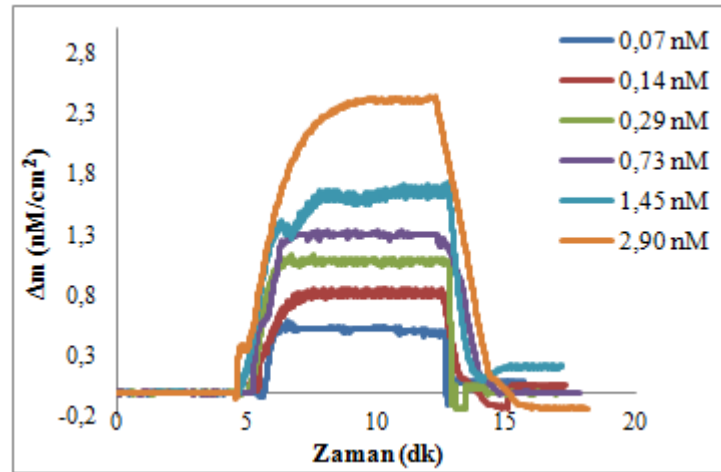
AFM görüntülerine göre, MIP ve NIP QCM sensör çip yüzey derinliği sırasıyla 119.28 ± 2.33 nm ve 32.50 ± 1.60 nm olarak bulundu (Şekil 1A). MIP ve NIP QCM sensör arasındaki yüzey derinliği değerlerinin farklı olması, sensör yüzey pürüzlülüğünün tüm yüzey boyunca iyi dağıldığını ve moleküler baskılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuç, QCM sensör çip üzerindeki klorpirifos baskılamanın homojen bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Klorpirifos baskılı QCM sensörün gerçek zamanlı izlenmesi

Moleküler baskılı QCM sensör çip, 0.07-2.90 nM aralığındaki konsantrasyonlarda sulu çözeltilerde klorpirifosun gerçek zamanlı tespiti için hazırlandı. Klorpirifos çözeltisi sensör çip yüzeyine ulaştığında klorpirifos baskılı QCM sensör hızlı bir şekilde cevap vermiş ve klorpirifos konsantrasyonundaki artış klorpirifos baskılı sensör cevabında artışa sebep olmuştur. Toplam ölçüm süresi 17 dak. olarak belirlenmiş olup (Şekil 2) klorpirifos baskılı sensörün cevabı ve hassasiyetinin baskılanmamış sensörden (Şekil 3) çok daha büyük olduğu açık bir şekilde görülmüştür. Bütün bu sonuçlar, klorpirifos baskılı nanofilmlerin yüzeyinde spesifik bağlanma bölgelerinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. Klorpirifos baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış (NIP) sensörlerin karakterizasyonu: A) QCM sensörlerin AFM görüntüleri; B) QCM sensörlerin temas açısı görüntüleri



Şekil 2. Sulu çözeltilerdeki farklı konsantrasyonlarda klorpirifosun gerçek zamanlı tayini

Kinetik, izoterm ve seçicilik çalışmaları

Klorpirifos baskılanmış ve baskılanmamış QCM sensörün kinetik analizleri çalışıldı.

Kinetik ve denge izoterm katsayıları denge bağlanma parametrelerinden (Scatchard, Langmuir, Freundlich ve Freundlich-Langmuir) elde edildi. Uygulanan modeller aşağıdaki gibidir:

$$\text{Denge kinetik analizi} \quad d\Delta m/dt = k_a C \Delta m_{maks} - (k_a C + k_d) \Delta m \quad (1)$$

$$\text{Scatchard} \quad \Delta m_{denge}/C = K_A \Delta m_{maks} - K_A \Delta m_{denge} \quad (2)$$

$$\text{Langmuir} \quad \Delta m = \{\Delta m_{maks} [C] / (K_D + [C])\} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich} \quad \Delta m = \Delta m_{maks} [C]^{1/n} \quad (4)$$

$$\text{Langmuir-Freundlich} \quad \Delta m = \{\Delta m_{maks} [C]^{1/n} / K_D + [C]^{1/n}\} \quad (5)$$

Burada, $d\Delta m dt^{-1}$ QCM sinyal değişim hızı; m ve Δm_{maks} ölçülen sinyali bağlama ve kütle (nM/cm^2) artışından gelen maksimum sinyali; C , konsantrasyon (nM); k_a ($1 nM^{-1} s$) bağlanma hız sabiti ve k_d ($1 s^{-1}$) ayrışma hız sabiti; $1 n^{-1}$ Freundlich heterojenite indeksini ifade etmektedir. Bağlanma sabiti (K_A)= $k_a k_d^{-1}$ olarak hesaplandı, ayrışma sabiti (K_D)= $1 K_A^{-1}$ 'ya eşittir.

Bağlanma analiz parametreleri Çizelge 1'de verilmiştir. Bağlanma (k_a) ve ayrışma (k_d) sabitleri sırasıyla $0.154 nM^{-1} sn^{-1}$ ve $0.077 sn^{-1}$, bağlanma denge (K_A) ve ayrışma denge (K_D) sabitleri ise sırasıyla $1.997 nM^{-1}$ ve $0.500 nM$ olarak hesaplandı. Bu denge izoterm

parametreleri (k_a , k_d , K_A ve K_D) klorpirifos baskılı sensörün klorpirifos molekülüne yüksek bağlanma afinitesi sergilediğini kanıtlamaktadır. Adsorpsiyon izoterm verileri, baskılı sensör yüzeyinin homojenliğini araştırmak için kullanılmıştır. Langmuir modeli yüzeydeki bağlanma bölgelerinin tek tabakalı ve homojen dağılıma sahip olduğunu söylerken, Freundlich modeli heterojen dağılıma oldukça uygundur. Diğer yandan, Freundlich-Langmuir modeli her iki modele de tamamen uymayan durumlar için kullanılır.

Çizelge 1. Kinetik ve izoterm parametreleri

Denge Analizi (Scatchard)		Bağlanma Kinetik Analizi		Langmuir		Freundlich		Langmuir-Freundlich	
Δm_{max}	2.159	k_a	0.154	Δm_{max}	1.961	Δm_{max}	1.467	Δm_{max}	91.743
K_A	3.178	k_d	0.077	K_A	4.606	$1/n$	0.427	$1/n$	0.427
K_D	0.269	K_A	1.997	K_D	0.217	R^2	0.974	K_A	0.018
R^2	0.917	K_D	0.500	R^2	0.990			K_D	56.229
		R^2	0.973					R^2	0.974

Korelasyon katsayısı ve doğrusallık verilerine göre Langmuir modeli bu çalışmada adsorpsiyon verilerini makul derecede iyi sonuçlandırmıştır. Langmuir izoterm modeli, MIP'lerin homojenliğini belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Klorpirifos baskılı QCM sensör ile klorpirifos molekülü arasındaki etkileşimi açıklayan en uygun model Langmuir (Δm_{maks} değeri 1.961 nM/cm^2) modelidir. Bu sonuçlar, klorpirifos baskılı QCM sensör üzerine klorpirifos bağlanmasının tek tabakalı ve homojen olduğunu göstermektedir.

Klorpirifos baskılı QCM sensörün seçiciliği, NIP-QCM sensörün seçiciliği ve hedef molekölün bağlanma bölgeleri arasındaki etkileşimlerin özgülüğünün belirlenmesi için araştırıldı.

$$K_d = [(C_i - C_f)/C_f] \times V/m \quad (6)$$

Burada, K_d (mL g^{-1}) dağılım katsayısı; C_i (nM) ve C_f (nM) bağlanma öncesi ve sonrası

pestisit çözeltisi konsantrasyonları; V (mL) ve m (g) pestisit çözeltisi hacmi ve nanofilmlerin kütesini ifade etmektedir.

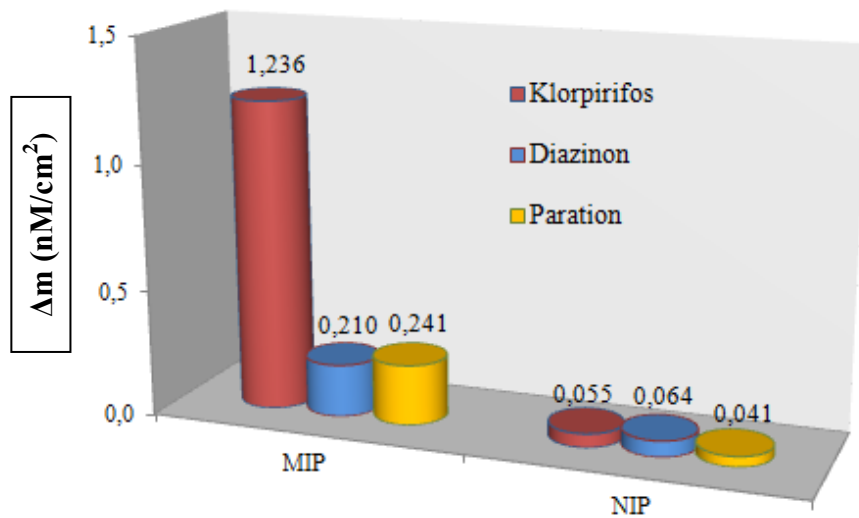
Yarışmacı pestisitlerin varlığında klorpirifosun bağlanma seçicilik katsayısı (k) denge bağlanma sabitinden elde edilir;

$$k = \Delta m_{\text{klorpirifos}} / \Delta m_{\text{yarışmacı}} \quad (7)$$

Bağıl seçicilik katsayısı (k')

$$k' = k_{\text{baskılanmış}} / k_{\text{baskılanmamış}} \quad (8)$$

Bu amaç için, 2.90 nM derişimindeki diazinon, paration ve klorpirifos çözeltileri QCM sistemine gönderildi. QCM sensörün aynı derişimdeki klorpirifos çözeltilisine göre diazinon ve paration çözeltilerine verdiği sinyal artışının oldukça az olduğu görülmektedir. Şekil 3'te, klorpirifos baskılanmış ve baskılanmamış QCM sensörüne ilişkin seçicilik ve bağıl seçicilik katsayıları verilmiştir.



Şekil 3. Klorpirifos baskılanmış ve baskılanmamış QCM sensörlerin cevabı

Elde edilen sonuçlar, klorpirifos tanıma bölgelerinin baskılama işlemi sırasında oluştuğunu ve klorpirifos baskılı QCM sensörde oluşan kaviterin öncelikli olarak klorpirifosu tanıdığını göstermiştir. Klorpirifosun seçicilik katsayısı, pestisit baskılı QCM sensörde oluşan kaviterin baskılı hedef molekölü tanıdığı, yapısal hafıza ve hedef moleköl için olağanüstü

moleküler boyut uyumu olduğunu göstermektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada, klorpirifosun gerçek zamanlı tayini için moleküler baskılama tekniği kullanılarak kuvars kristal mikroterazi sensörler hazırlanmıştır. Sensör klorpirifos baskılı

nanofilm ile QCM sensör altın yüzeyin modifikasyonu ile hazırlandı ve temas açısı ölçümleri ve atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Scatchard, Langmuir, Freundlich ve Freundlich-Langmuir modeller bağlanma, denge ve adsorpsiyon kinetikleri hesaplanmasında kullanılmıştır. Langmuir adsorpsiyon modelinin klorpirifos baskılı QCM sensör için en uygun model olduğu belirlenmiştir. QCM sensör 0.07-2.90 nM seviyelerinde klorpirifosun tayininde kullanılan elektrokimyasal sensör metotları gibi farklı yöntemler ile karşılaştırıldığında, bu yöntemlerin aksine hazırlanan QCM biyosensör direkt olarak klorpirifosu yüksek hassasiyet ve seçicilikte tayin etmiştir. Ayrıca, seçicilik çalışmaları için aynı derişimde hazırlanan (2.90 nM) klorpirifos baskılı sensör diazinon ve parationa karşı sırasıyla 6.85 ve 3.83 kat daha fazla seçicilik göstermiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, QCM sensör yukarıda belirtilen diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında tatmin edici sonuçlar vermektedir. Sonuç olarak, pestisit tayini için potansiyel bir alternatif olarak hem araştırma hem de endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir daha hızlı, ucuz, kısa cevap süreli, yüksek seçici, hassas ve gerçek zamanlı ölçüm alınabilen yeni bir sensör geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Bakirci GT, Hisil Y, 2011. Fast and simple extraction of pesticide residues in selected fruits and vegetables using tetrafluoroethane and toluene followed by ultrahigh-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 135: 1901–1913.
- Bicker W, Lammerhofer M, Genser D, Kiss H, Lindner W, 2005. A case study of acute human chlorpyrifos poisoning: novel aspects on metabolism and toxicokinetics derived from liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of urine samples. *Toxicology Letters*, 159: 235-251.
- Blasco C, Font G, Picó Y, 2006. Evaluation of 10 pesticide residues in oranges and tangerines from Valencia (Spain). *Food Control*, 17: 841–846.
- Chen C, Qian Y, Chen Q, Tao C, Li C, Li Y, 2011. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Xiamen, China *Food Control*, 22: 1114–1120.
- Chen YC, Brazier JJ, Yan MD, Bargo PR, Prah SA, 2004. Fluorescence-based optical sensor design for molecularly imprinted polymers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 102: 107-116.
- Çakır O, Bakhshpour M, Yılmaz F, Baysal Z, 2018a. Pestisit tayini için nanopartiküllerle duyarlılığı artırılmış moleküler baskılama temelli yüzey plazmon rezonans sensörlerin hazırlanması. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8(3): 219-226.
- Çakır O, Yılmaz F, Baysal Z, Denizli A, 2018b. Preparation of a new quartz crystal microbalance sensor based on molecularly imprinted nanofilms for amitrole detection. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 8: 3435-3440.
- Du D, Chen S, Cai J, Tao Y, Tu H, Zhang A, 2008. Recognition of dimethoate carried by bi-layer electrodeposition of silver nanoparticles and imprinted poly-o-phenylenediamine. *Electrochimica Acta*, 53: 6589–6595.
- Erbahar DD, Gürol I, Gümüş G, Musluoglu E, Öztürk ZZ, Ahsen V, Harbeck M, 2012. Pesticide sensing in water with phthalocyanine based QCM sensors. *Sensors and Actuators B*, 173: 562–568.
- Gabrieli B, Magali K, Lucila R, Martha BA, Renato Z, Osmar DP, 2016. An effective method for pesticide residues determination in tobacco by GC-MS/MS and UHPLC-MS/MS employing acetonitrile extraction with low-temperature precipitation and d-SPE clean-up. *Talanta*, 161: 40-47.
- Gültekin A, Ersöz A, Denizli A, Say R, 2012. Preparation of new molecularly imprinted nanosensor for cholic acid determination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 162: 153-158.

- Jamal HM, Ahmad AS, 2016. Organochlorine pesticide residues in human milk and estimated daily intake (EDI) for the infants from eastern region of Saudi Arabia. *Environmental Sciences & Ecology*, 164: 643-648.
- Kouzayha A, Rabaa AR, Iskandarani M, Beh D, Budzinski H, Jaber F, 2012. Multiresidue method for determination of 67 pesticides in water samples using solid-phase extraction with centrifugation and gas chromatography-Mass spectrometry. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3: 257-265.
- Luzardo OP, Almeida-González M, Ruiz-Suárez N, Zumbado M, Henríquez-Hernández LA, Meilán MJ, Camacho M, Boada LD, 2015. Validated analytical methodology for the simultaneous determination of a wide range of pesticides in human blood using GC-MS/MS and LC-ESI/MS/MS and its application in two poisoning cases. *Science and Justice*, 55: 307-315.
- Mao YA, Wei WZ, Zhang SF, Zeng GM, 2002. Monitoring, and estimation of kinetic data, by piezoelectric impedance analysis, of the binding of the anticancer drug mitoxantrone to surface-immobilized DNA. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373: 215-221.
- Özgür E, Yılmaz E, Sener G, Uzun L, Say R, Denizli A, 2013. A new molecular imprinting-based mass-sensitive sensor for real-time detection of 17 β -estradiol from aqueous solution. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32: 1164-1169.
- Özkütük EB, Diltemiz SE, Özalp E, Gedikbey T, Ersöz A, 2013. Paraoxon imprinted biopolymer based QCM sensor. *Materials Chemistry and Physics*, 139: 107-112.
- Say R, Gultekin A, Ozcan AA, Denizli A, Ersoz A, 2009. Preparation of new molecularly imprinted quartz crystal microbalance hybride sensor system for 8-hydroxy-2-deoxyguanosine determination. *Analytica Chimica Acta*, 640: 82-86.
- Saylan Y, Akgönüllü S, Çimen D, Derazshamshir A, Bereli N, Yılmaz F, Denizli A, 2017. Development of surface plasmon resonance sensors based on molecularly imprinted nanofilms for sensitive and selective detection of pesticides. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241: 446-454.
- Saylan Y, Üzek R, Uzun L, Denizli A, 2014. Surface imprinting approach for preparing specific adsorbent for IgG separation. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 25: 881-894.
- Sener G, Ozgur E, Yilmaz E, Uzun L, Say R, Denizli A, 2010. Quartz crystal microbalance based nanosensor for lysozyme detection with lysozyme imprinted nanoparticles. *Biosensors and Bioelectronics*, 26: 815-821.
- Singh AK, Seth, PK, 1989. Degradation of malathion by microorganisms isolated from industrial effluents. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 43: 28-35.
- Svedhem S, Dahlborg D, Ekeröth J, Kelly J, Hook F, Gold J, 2003. In situ peptide-modified supported lipid bilayers for controlled cell attachment. *Langmuir*, 19: 6730-6736.
- Yazgan MS, 1997. Türkiye'de pestisit kirliliği. Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu II, 571-577. Gebze-Kocaeli.

Üretim Planlaması Yapılarak Su Bazlı Boyaların Üretimi Esnasında Oluşan Su Kirliliğinin ve Boya Kaybının Önlenmesi

Jülide ERKMEN^{1*}

Erbil KAVCI¹

Mahmut ADIGÜZEL²

ÖZET: Son zamanlarda endüstriyel üretimdeki artışla beraber çevre ve su kirliliğinde meydana gelen artışlar da önemli boyutlara ulaşmıştır. Bu çalışmada, uygun üretim planı yapılarak su bazlı boyaların üretimi sırasında su kullanımının ve boya kaybının mümkün olduğunca azaltılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda uygun bir planlama ile farklı renklerde 30 kazan boya üretimi neticesinde olası gereken boya kaybı 2388 kg'dan 79.6 kg'a düşmüştür. Hem su hem de boya kaybı açısından ortalama %96,7'lik bir kazanç elde edilmiştir. Bunun yanı sıra pigment kullanımında da azalmalar olduğu görülmüştür. Boya kaybı engellenerek 30 kazan su bazlı inşaat boyasında ortalama 2865.6 \$'lık bir kazancın olacağı ön görülmüştür. Bu çalışmada önerilen planlama ile su kaynaklarının korunması, çevre kirliliğinin ve ekonomik kayıpların önlenmesi için oldukça önemli veriler elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Boya, üretim planı, su kirliliği

By the Production Planning, Prevention of Water Pollution and Economic Loss in Production of Water-Based Paint

ABSTRACT: Recently with the increase in industrial production, the increase in environmental and water pollution has also reached considerable amounts. In this study, during the production of water-based paint was intended to decreasing possible loss of water and paint. Applying appropriate production planning, at the result of 30 tanks paint production the paint loss was reduced from 2388 kg to 79.6 kg. Average 96.7 % reduction was obtained from both wash water and paint loss. In addition, it was determined that reducing in the amount of pigment usage. With the paint loss avoiding, it was provided average \$ 2865.6 gain for 30 tank paint production. In this study with the proposed planning, very important data were obtained for protection of water resources, prevention of environmental pollution and economic losses.

Keywords: Paint, production plan, water pollution

1 Jülide ERKMEN (Orcid ID: 0000-0002-6199-0816), Erbil KAVCI (Orcid ID: 0000-0001-6519-9901), Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars, Türkiye

2 Mahmut ADIGÜZEL (Orcid ID: 0000-0002-1079-8015), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Jülide ERKMEN e-mail: jerkmen@hotmail.com

Geliş tarihi / Received: 05.03.2018
Kabul tarihi / Accepted: 24.09.2018

GİRİŞ

Gelecek nesillere temiz bir dünya bırakmak için kirlilik oranlarını en aza indiren ve doğal yenilenebilir kaynakların (toprak, su ve atmosfer gibi) asgari tüketimi yoluyla ürün verimini artıran yeni üretim sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Geçmişten günümüze doğru artan çevre kirliliği, özellikle temiz su kaynaklarının daha fazla kirlenmesine ve neticede daha fazla temiz su ihtiyacına neden olmuştur. Dolayısıyla mevcut su kaynaklarının korunması ve suyun mümkün olduğunca az kullanıldığı proseslerin geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir. Sanayilerdeki çeşitli üretimlerden kaynaklanan su kirliliği çok büyük miktarda olduğundan çevreye etkileri de büyük boyutlarda olmaktadır. Ayrıca bu etkiler çok ciddi ekonomik kayıplara da yol açmaktadır (You ve ark., 2009). Literatürde su kirliliği ile ilgili ekonomik açıdan sınırlı sayıda araştırma olmasına rağmen, su kirliliğinin ele alındığı kimyasal ve çevresel araştırmalar oldukça büyük oranda yer almaktadır (Rauser ve Dumbroff, 1981; Hochstrat ve ark., 2005; Huibers ve Van Lier, 2005; Souilah ve ark., 2004; Semerjian ve Ayoub, 2003; Miller, 2006; Lin ve ark., 2000). Boyar maddelerin arıtma yöntemleri çok yüksek maliyetli yöntemlerdir. Sentetik boyar maddeler renklendirme işleminin gerektiği tüm sektörlerde özellikle tekstil boyama ve inşaat boyalarında kullanılmaktadır. Boya Sanayicileri Derneği'nin 2015 raporuna göre Türkiye'de toplam pazar büyüklüğü yaklaşık 904 000 ton boyadır. Bir tonluk bir üretim sırasında boyanın yaklaşık %1-0.5'lik kısmı kazanda kalmaktadır. Üretim sırasında kazanda kalan boya miktarı ve gerekli yıkama suyu düşünüldüğünde, boyalı atık suların çevre kirliliği açısından ne kadar tehlikeli olduğu açıkça görülmektedir. Boyalı atık suların doğrudan doğaya verilmesi neticesinde oluşan en ciddi kirlilik, kontrolsüz şartlarda kanserojen aromatik aminlerin oluşmasıdır. Bunun yanında boyalı atık suların görsel açıdan çevreye zarar

vermesi de diğer bir yan etkisidir (Kapdan ve Kargı, 2000). Çevreye salınan boya atıkları canlı organizmalar üzerinde de toksik etki meydana getirmektedir. Boya atıklarının toksisitesi atığın bileşimine ve boya türüne göre farklılık göstermektedir (Löschau ve Krätke, 2005).

Çevre kirliliğinin giderilmesi için geliştirilen ve uygulamaya konulan çevre koruma yöntemleri ile arıtma tesislerinde kirli sular arıtılıp tekrar kullanılabilir hale getirilmektedir (Topcuoğlu ve ark., 2003). Çevre koruma maliyeti, firmaların çevreye verilen zararı karşılama veya çevreye verilecek zararı önceden önlemek amacıyla harcanan maliyetler olarak tanımlanmaktadır (Kaya, 2006). Üretim tesislerinin yaptıkları faaliyetlerle çevreye verdikleri zarar, çevresel maliyetlerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Çevresel yönetim muhasebesi; çevresel maliyetleri tanımlayıp, değerlerini saptayarak sistematik olarak birden fazla döneme yaymayı benimser. Ayrıca maliyet tasarrufunun avantajlarını tanımlayan, uygulanmış projeler ve yatırımların maliyet tasarruflarının gerçek değerlerinin hesaplanması için kolaylık sağlar. (Jasch, 2003). Proseslerde üretim daha az doğal madde tüketilerek, en az enerji kullanımı ile ve çevreye zararlı atık bırakmayacak şekilde planlanırsa ideale yakın "çevre dostu üretim" yapılmış olur (Production ve Marketing, 2008). Yeni çevresel ekonomi, çevresel üretimin yönetilmesine yeni ve etkili yaklaşımlar geliştirmiştir (Gani ve Scrimgeour, 2014). Giderek azalan temiz su kaynaklarının artan su ihtiyacını 2030 yılından sonra karşılayamayacağı konusunda kuvvetli tahminler vardır. Bu da doğal olarak evrensel su krizinin baş göstereceği anlamına gelmektedir (Özgüler, 1997). Yıkama suyunun çok fazla kullanıldığı sektörlerden biri de su bazlı inşaat boyası endüstrisidir. Boya üretimi kesikli bir prosestir ve her işlem bitiminden sonra tankın temizlenmesi gerekir. Su bazlı boya üretimi sonrasında boşalan tank yıkanmadan tekrar kullanılmaz. Su bazlı boyaların çözücülerini su

olduğundan kazan temizliği sırasında oldukça fazla miktarda yıkama suyu kullanılır. Her yıkamadan sonra suyun boşaltılması büyük miktarda enerji, boya, yıkama suyu ve pahalı kimyasalların kaybına sebep olur. Bu yıkama suyu, aromatik aminler, çözünmüş katılar, yüksek toksisite, toplam organik karbon, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı, yüksek pH ve çeşitli kimyasal tuzları içerir.

Bu çalışmanın amacı, uygun üretim planlaması ile su bazlı boya üretiminde boya kaybı ve atık su miktarını en aza indirgeyerek su bazlı boya üretiminden kaynaklanan çevre kirliliğini ve ekonomik kayıpları en aza indirmektir.

MATERYAL VE YÖNTEM

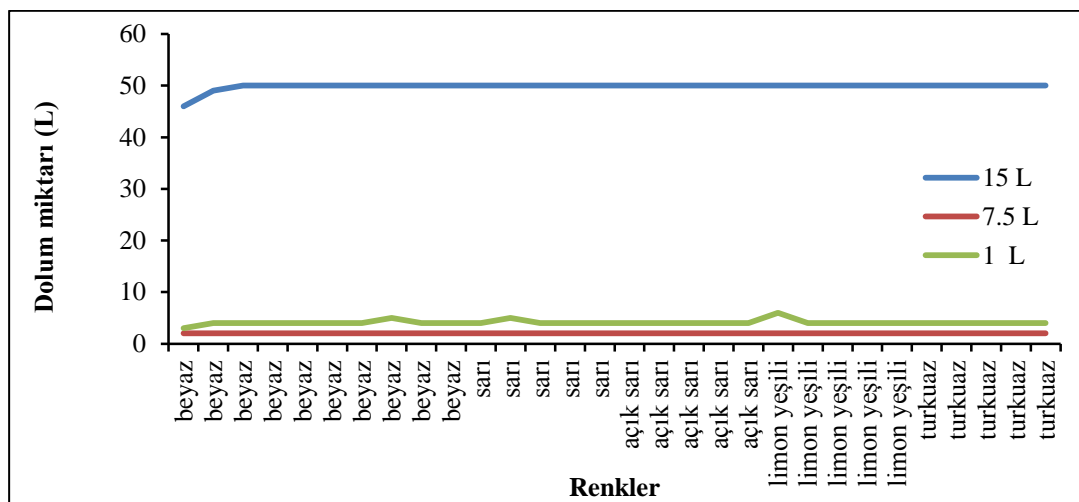
Bu çalışmada, kazan yıkaması yapılmadan beyaz boya ve boyar maddeleri benzeşen ya da aynı boyar maddenin farklı oranlarda kullanıldığı 30 kazan farklı renkli su bazlı inşaat boyasının arka arkaya üretimi için düzenli bir üretim planı yapılmıştır. Her kazan 1000 kg'lık olup üretilen boyadan 15 L, 7.5 L ve 1 L'lik dolular yapılmıştır. Üretim sonunda kazandaki boya kaybı, pigment kaybı ve

kullanılan yıkama suyu miktarı hesaplanmıştır. Farklı renklerdeki boyalar için renk ölçümleri PCS Instrument renk ölçüm cihazı PCE- RGB2 spektrofotometre ile yapılmıştır. Üretim, dolum ve her türlü işlem için Erbosan Boya Sanayi Tic. A.Ş. laboratuvarları ve imalat kısmı kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Üretim, kalkınmanın temel ilkelerinden biridir. Üretim, istihdam yaratmanın yanı sıra ekonomiye önemli ölçüde katkı da sağlar. Üretim kaynaklarının kısıtlılığı göz önünde bulundurulduğunda üretim verimliliği daha fazla önem kazanmaktadır. Üretim verimliliğinin artırılması ancak doğru bir üretim planlamasıyla ve doğru kaynak kullanımıyla gerçekleştirilebilir.

Verimlilik üretimde ürün başına maliyetin azalmasıyla artar, etkinlik ise kaynakların en uygun şekilde değerlendirilmesiyle artar. Sistemin hem etkinliğinin hem de verimliliğinin artırılması, öncelikle iyi bir üretim planlamasının uygulanmasına bağlıdır.



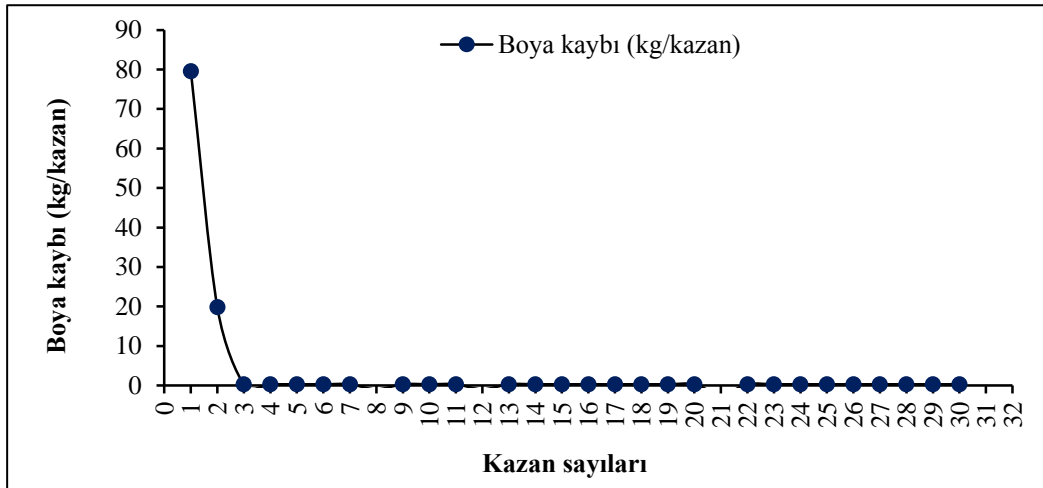
Şekil 1. Dolum miktarı ve arka arkaya yapılan boya renkleri

Bu çalışmada boya ve kullanılan yıkama suyu kaybını önlemek amacıyla, öncelikle kullanılacak pigment rengi dikkate alınarak, aynı

kazanda kayıp vermeden yapılabilecek beş ayrı renk seçilmiştir. Çünkü üretilen boyada istenilen rengin sapmadan yakalanabilmesi için

uygun pigmentlerin kullanılması gerekir. Şekil 1 yapılan renkleri ve bunların dolun miktarlarını göstermektedir. Pigmentler boya sıvısının içinde dağılarak, boyaya renk veririler. Bunun yanında pigmentler kimyasal ve fiziksel yapısına göre kullanıldığı boyaya farklı özellikler katarlar. Bunlar çok kuvvetli yapılardır ve oldukça büyük miktarlardaki inşaat boyasının rengini çok az bir miktar boyar madde (pigment) ile rahatlıkla değiştirirler. Bu açıdan kazan yıkanmadan yapılacak boya üretiminde kullanılacak boyar madde türü ve renklerine oldukça dikkat etmek gerekir.

Dolumlar 15 L, 7.5 L, 1 L'lik ambalajlarda yapılmıştır. Özellikle 1 L'lik dolumlara dikkat edilirse aynı renkteki kazanlar yıkanmadan dolun yapıldığında 1 L'lik ambalaj sayısının arttığı görülmektedir. İlk kazan dolumunda en az boya dolunu görülmektedir. Eksikliğin sebebi kazanda kalan boyadır, çalışmada amacımız kazanda kalan boyanın kullanılmasıdır. Şekildeki renklerin dalga boyları sarı 577 nm, açık sarı 590 nm, limon yeşili 554.95 nm, turkuaz 440 nm dir. Bu renklerin isimleri ve renk indisleri her firmanın kartelasına göre değişiklik göstermektedir (genel olarak algılanmamalıdır).



Şekil 2. Kazanların boya kayıpları

Yapılan boyalar renk olarak birbirine yakın olduğundan kazanların yıkanmadan tekrar kullanımının mümkün olduğu görülmüştür. Şekil 2'de görüldüğü gibi en fazla kazan kaybı birinci kazandır. Bundan sonraki kazanlarda kayıp eser miktardadır ve kazanlarda küsuratlarının birikiminden dolayı bazı kazanlar fazla vermiş gibi görünmektedir.

Boya üretiminde standardı sağlayabilmek için belirli kırılma indislerinde renkler ayarlanır ve bu renkler isimlendirilir. Kullanıcı ya da satıcı istediği rengi belirler ve üreticiye iletir. Alınan sipariş üzerine istenilen renk kodunda, örneğin "Ral 15" hangi pigmentlerin ve hangi katkı maddelerinin kullanılacağı önceden bellidir. Son bir renk kontrolü ile istenilen renk elde edilir. Üreticinin standart renk kataloğunda bulunan

renklerin sürekli çalışılması renk sapması sorununu ortadan kaldıracaktır. Renk kontrolü esnasında, boyanın uygulandığı yüzey ve kullanılan astar gibi önemli unsurlar dikkate alınmalıdır. Spektrofotometre ile renk farkları ölçülerek değerlendirilir.

Boya sanayinde bu işlemi uygulamada en önemli handikaplardan biri de titandioksit kullanımıdır. Titandioksit en kuvvetli beyaz pigmenttir ve boyaların kapaticılığını önemli ölçüde artırır ve mükemmel termal kararlılığından dolayı tercih edilmektedir. Titandioksit, siyah gibi tek pigment kullanılan ve koyu renk boyalarda bulanıklık yapar. Yakalanması gereken rengin indisinin dışına çıkarılır. Bu durumda yıkama suyunu azaltmak için yukarıdaki işlemin tersi yapılır. Yani koyu

renkten açık renge doğru bir renk ve kazan sıralaması yapılır. Çizelge 1, bu renk geçişlerine örnekler göstermektedir. Bu yolu izleme aynı

zamanda çok pahalı olan pigment kullanımını da azaltır.

Çizelge 1. Titandioksit kullanılmayan boya kazanlarının yıkanmadan kullanılabilmesi için kazanların renk sıralaması örnekleri

1. Kazan Renk ve Dalga boyu (nm)		2. Kazan Renk ve Dalga boyu (nm)		3. Kazan Renk ve Dalga boyu (nm)		4. Kazan Renk ve Dalga boyu (nm)	
Kırmızı	720	Açık Kırmızı	680	Koyu Pembe	431	Açık Pembe	420
Koyu Sarı	585	Sarı	578	Açık Sarı	560	Şampanya	596
Koyu Yeşil	518	Yeşil	530	Açık Yeşil	535	Turkuaz	490
Koyu Mavi	462	Mavi	450	Açık Mavi	454	Turkuaz	490
Koyu Mavi	462	Açık Mavi	486	Mor	400	Leylak	414
Kırmızı	720	Turuncu	620	Şampanya	595	Bej	580
Koyu Sarı	585	Turuncu	620	Açık turuncu	592	Şampanya	595

Nitekim Çizelge 2'den görüleceği gibi koyu kırmızı renkten açık kırmızı renk üretiminde kazan yıkanmadan kullanıldığında kırmızı pigmentin kullanımında %82.2'lik bir azalma saptanmıştır. Sanayi atık sularının çevreye zararlı olanlarından birisi de boyar madde içeren atık sulardır. Boyalı atık sular çok miktarda ağır metal ve boyar madde içerir. Çok düşük konsantrasyonlarda bile zehirleyici olan metallere ağır metal adı verilir. Ağır metal olarak

tanımlanan bu maddeler çevre kirlenmesine neden olmaktadır. Endüstriyel atıklardan kaynaklı bu zararlı kimyasallar, endüstriyel atıkların çevredeki su kaynaklarıyla birleşmesi ile suda çözünerek yayılırlar. Bu metaller öncelikle suda yaşayan canlılar olmak üzere su çevresindeki bitki örtülerinin yok olmasına sebep olmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002; Huibers ve Van Lier, 2005).

Çizelge 2. Tanklar yıkanmadan kullanıldığında pigment kullanımındaki azalma oranı

1. Kazan	2. Kazan	Pigment kullanımında azalma (%)	
Siyah	Füme	Siyah Pigment	91.0
Kırmızı	Açık Kırmızı	Kırmızı Pigment	82.2
Koyu Sarı	Sarı	Sarı Pigment	57.1
Koyu Yeşil	Yeşil	Yeşil Pigment	45.4
Koyu Mavi	Mavi	Mavi Pigment	75.2
Koyu Mavi	Açık Mavi	Mavi Pigment	68.4
Kırmızı	Turuncu	Kırmızı Pigment	90.1
Koyu Sarı	Turuncu	Sarı Pigment	87.8

Ağır metaller karıştıkları sularda seyrelirler ve sülfür, karbonat, sülfat gibi bileşikler oluştururlar. Oluşan bu ağır tanecikler tabana çöker ve birikir. Sulardaki ağır metal konsantrasyonunun sürekli artma sebebi ise sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasıdır. Kontrolsüz sanayileşme

önlenmediğinde tuz gölü gibi önemli su havzaları zarar görecektir (Kartal ve ark., 2004).

En fazla ağır metal atığa sebep olan endüstriyel faaliyetler çimento, demir çelik, cam sanayileri, termik santraller ve atık yakma tesisleridir. Bunların havaya ve içme sularına karışmasıyla canlıların sağlıkları üzerinde

önemli olumsuz etkilere sebep olurlar (Şener ve Yıldırım, 2000).

Aslında bu boyar maddeli atık suların çevreye temizlenmeden verilmesi yasaktır. Temizlenmeleri ise oldukça pahalı işlemler gerektirir. Ayrıca su kıtlığı sonucu kirli suların geri kazanım proseslerinden birisi de boyalı atık sulardır. Boyar madde içeren atık suların geri kazanılmasında oldukça yüksek maliyetli yöntemler kullanılmaktadır. Bu da ekonomik açıdan oldukça büyük kayıp demektir. İhtiyaç duyulan temiz su kaynaklarının gittikçe azalması ve buna karşılık sanayi atığı miktarının artması yeni ve daha verimli arıtma yöntemleri ihtiyacı doğurmuştur. Maliyetler açısından düşünüldüğünde ihtiyaç duyulan bu arıtma yöntemlerinin aynı zamanda ekonomik olması gerekmektedir. Boya yapımında kullanılan birçok kimyasal arıtma proseslerine karşı direnç gösterirler. Dolayısıyla bu tip arıtma yöntemleri ile giderilmeleri zordur (Pagga ve Brown 1986; Ince ve Gonenc, 1997). Bu sebeple, fizikokimyasal, biyolojik yöntemler ve bunların çeşitli birleşimleri gibi atık su arıtım prosesleri, çıkışta istenen değere ulaşamadığı için uygulanamamaktadır (Manu ve Chaudhari, 2002). Azo, antrakinin ve indigo boyalar hidrofilik oldukları için mikrobiyal parçalanmaya dirençlidirler. Klasik aerobik yöntemlerle ayrıştırılmazlar (Manu ve Chaudhari, 2002; Işık, 2004; Kapdan ve ark., 2003; Sponza ve ark., 2000).

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) yüksek bir atık suyun aerobik reaktörde arıtılması işleminin birçok dezavantajı vardır. Ayrıca azo boyar maddeler aerobik arıtma ile arıtılmazlar (Işık, 2004; Sponza ve ark., 2000). Fenton prosesi renk gideriminde oldukça etkilidir (Solozenko ve ark., 1995; Dutta ve ark., 2001). Ancak bu yöntem uygulanması zor ve maliyeti yüksektir. Bundan dolayı daha ekonomik ve etkili prosesler geliştirmek gerekmektedir. Tekstil atık sularının biyolojik arıtma sistemleri ile arıtılması az çamur oluşumu, uygun maliyet ve zararlı atık

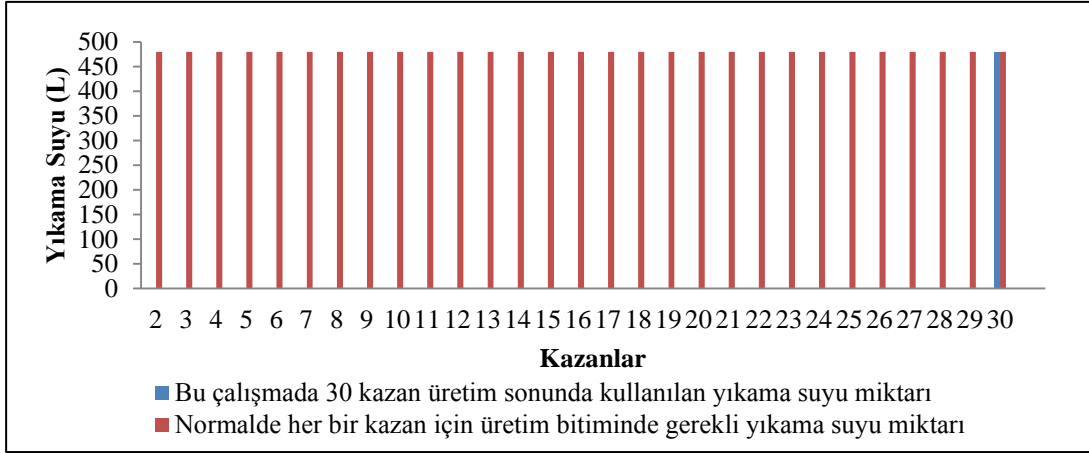
oluşumunun az olması gibi avantajlarından dolayı daha ideal bir çözümdür (Van ve Villaverde, 2005). Araştırmalar biyolojik arıtma yöntemlerinin tüm boya türlerini ayrıştıramayacağını göstermiştir. Bu araştırmaların birçoğu birçok boya türünün biyolojik arıtma karşı direnç gösterdiğini ortaya koymuştur. Kaliteli boyar maddeler yıkanmaya, çevresel faktörlere ve arıtma karşı dayanıklıdır, çünkü bunun için geliştirilmişlerdir (Şengül, 1983).

Kullanılan üretim yöntemi seçilirken enerji tüketiminden atık yönetimine kadar tüm sürecin dikkate alınması gerekir. Bu kalemlerin maliyetleri ayrı ayrı dikkate alınmalıdır. Dolayısıyla bu araştırmada kullanılan yıkama suyunun azaltılması ve tekrar kullanılması yönteminin, sanayileşmeden kaynaklanan su kirliliğini engellemek için başlıca kullanılabilecek en ucuz yöntemlerden birisi olduğu görülmektedir. Şekil 3'den de görüldüğü gibi 29 kazan için boya üretiminde herhangi bir yıkama işlemi yapılmamıştır. 30 kazanda yapılan yıkama sonucu 480 L yıkama suyu kullanılmıştır. Normal şartlar altında üretim yapıldığında kullanılacak yıkama suyu miktarının her bir kazan için ortalama 480 L olduğu düşünülürse; 30 kazan boya için gerekli olan yıkama suyu 14400 L'dir. Tank başına yıkama suyunun miktarında azalma % 96.7 dir. Yıkama suyu açısından %96.7 azalma çok büyük bir rakamdır. Ayrıca son yıkama suyunun başka kazanlara besleme suyu olarak kullanılmasıyla bu kaybın %1 veya % 2'lere kadar düşeceği söylenebilir. Böylece boya üretiminden kaynaklı atık suların yol açtığı çevre kirliliği önemli ölçüde önlenmiş olacaktır. Ayrıca su kaynaklarının ölçülü kullanımı ile atık sulardan kaynaklanan ekonomik kayıplar da önlenmiş olacaktır.

Boya açısından ilk kazan baz alınarak boyadan kazanç hesaplanıp her bir kazan için boya kaybı ortalama ilk kazandaki miktar alınır, dolmuş yapıldıktan sonra bir kazanda

kayıp miktarı 79.6 kg boya olmuştur. 30 tank boya üretiminin sonunda boya kaybı 2388 kg'dır. 1 kg boyanın maliyeti ortalama 1.2 \$

olarak alındığında toplam kazanç 2865.6 \$, tank başına boya kaybı miktarında azalma %96.8'dir.



Şekil. 3. Bu çalışmada kullanılan yıkama suyu ile genelde kullanılan yıkama suyunun karşılaştırılması

Bunu üretim kontrollü yaparak 30 kazan boyada kazanın hiç yıkanmadan uygun renkler için kullanıldığı durumlarda 30 kazan boyada beklenen ortalama boya kaybı 2388 kg iken toplamda 30 kazan boyada 79.6 kg boya kaybı olmuştur. Bu da atık boyadan %96.8'lik bir kazanç demektir ki bu değer ekonomik açıdan çok önemlidir. Hammadde kaynaklarının azaldığı ve bu kaynakların daha nasıl verimli kullanılacağı düşünülen günümüz dünyasında atık olmadan üretim yapmak zor olmakla beraber çok önemlidir. İlgili endüstri kuruluşlarına oldukça pahalıya mal olan etkili arıtma yöntemlerinin kullanımı bu tür kontrollü üretim yöntemleri ile azaltılmış olacaktır. Bu nedenle, birçok endüstri kuruluşlarının önemli sorunlarından biri olan boya maddeleri atıklarının arıtımında; ekonomik olarak düşük maliyetli, uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtma proseslerine yönelik birçok bilimsel araştırma yapılmaktadır. Her bir prosese özgü incelemeler yapıldığında maliyet yönetimi de dahil olmak üzere atık kontrol sistemli üretim planlamalarında uzun vadeli kar planları yapılırken sürekli maliyet düşüşü hedeflenir. Maliyetlerin düşürülmesi işletmelere kendi

sektörlerinde rekabet avantajı sağlayacaktır (Alagöz, 2006).

Dünyada artan çevre kirliliği kaygıları ve akabinde geliştirilmesi gereken çevreci proses uygulamaları, üretim tesisleri üzerinde gün geçtikçe artan bir baskıya yol açmaktadır. Bu baskılar sonucunda çevreci proses uygulamalarına ilişkin uluslararası standartlar, işletmelerin ve endüstri kuruluşlarının bir arada yer aldığı organize sanayi bölgelerinin gündemine girmiştir. Bu bağlamda çevresel korumayı sağlamak ve çevresel maliyetleri düşürmek için, organize sanayi bölgelerinde çevreci proses uygulamaları giderek yaygınlaşmaktadır (Kırhoğlu ve Fidan, 2011). Bu haliyle uygun üretim planlaması yaparak arka arkaya kazan yıkamadan yapılan bu üretim şeklinin de oldukça çevreci bir sistem olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

SONUÇ

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlardan görüleceği gibi, boya sektöründe su bazlı boyalarda siparişe göre ya da depolama ihtiyacına göre uygun bir üretim planlaması yapılırsa su ve boya kaybı önemli oranda azalacaktır. Aynı zamanda planlı üretimin

pigment ve hammadde kullanımını da azalttığı görülmüştür. Yapılan hesaplamalara göre boya kaybında ve su kaybında %96.7'lere varan azalma olmuştur. Bu rakam hem çevre kirliliği hem de ekonomik kayıp açısından çok önemlidir. Hatta son yıkama suyu saklanıp uygun bir renk boya için üretim suyu olarak kullanılırsa bu kayıp miktarı daha da azalmış olacaktır. Ekonomik açıdan düşünüldüğünde atık azaltma, atık geri kazanmaktan daha ekonomik ve çevreci bir yöntemdir. Günümüzde azalan kaynakların doğru kullanılması, oldukça pahalı olan iş gücünün uygun kullanılması ve kısıtlı olan zamandan tasarruf edilmesi göz önüne alındığında bu çalışmada önerilen yöntem tamamen bir kazan-kazan (win-win) prosesidir. Maksimum doğal kaynak kullanımı, minimum enerji tüketimi ve maksimum kütleli dönüşüm ile bir yeşil mühendislik prosesine dönüştürülmüştür.

KAYNAKLAR

- Alagöz A, 2006. Stratejik Maliyet ve Kar Planlama Aracı Olarak Hedef Maliyet Yönetimi (Target Cost Management). Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 15: 61-83.
- Dutta K, Mukhopadhyay S, Bhattacharjee S, Chaudhuri B, 2001. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. J. Hazardous Material, 84: 57-71.
- Gani A, Scrimgeour F, 2014. Modeling governance and water pollution using the institutional ecological economic framework. Economic Modelling, 42: 363-372.
- Huibers FP, Van Lier JB, 2005. Use of wastewater in agriculture: the water chain approach. Irrigation and Drainage, 54: 3-9.
- Hochstrat R, Wintgens T, Melin T, Jeffrey P, 2005. Wastewater reclamation and reuse in Europe: a model-based potential estimation. Water Supply, 5 (1): 67-75.
- Ince NH, Gonenc DT, 1997. Treatability of a textile Azo dye by UV/H₂O₂. Environ. Techno., 18: 179-185.
- Işık M, 2004. Efficiency of simulated textile wastewater decolorization process based on the methanogenic activity of upflow anaerobic sludge blanket reactor in salt inhibition condition. Enzyme and Microbial Technology, 35: 399-404.
- Jasch C, 2003. The use of Environmental Management Accounting (EMA) for identifying environmental costs. Journal of Cleaner production, 11(6): 667-676.
- Kapdan İK, Tekol M, Sengul F, 2003. Decolorization of simulated textile wastewater in an anaerobic-aerobic sequential treatment system. Process Biochemistry, 38: 1031-1037.
- Kapdan İK, Kargı F, 2000. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi. Turkish Journal of Engineering Environmental Science, 24:162-172.
- Kartal G, Güven A, Kahvecioğlu Ö, Timur S, 2004. Metallerin çevresel etkileri-II. Metalurji Dergisi, 137: 46-51.
- Kaya U, 2006. İşletme- Doğal Çevre İlişkilerinin Mali Tablolar Aracılığıyla Raporlanması ve Denetimi. Sermaye Piyasası Kurulu, No:201, Ankara.
- Kıriloğlu, H., Fidan, M.E., 2011. İşletmelerde Çevresel Maliyetler ve Bir Uygulama. Akademik Yaklaşımlar Dergisi, 2 (1).
- Kocaer FO, Alkan U, 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, No: 7, s. 1. Ankara, Türkiye.
- Lin SH, Chan HY, Leu HG, 2000. Treatment of wastewater effluent from an industrial park for agricultural irrigation. Desalination, 128: 257-267.
- Löschau M, Krätke R, 2005. Efficacy and toxicity of self-polishing biocide-free antifouling paints. Environmental Pollution, 138 (2): 260-267.
- Manu B, Chaudhari S, 2002. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. Bioresource Technology, 82: 225-231.
- Miller GW, 2006. Integrated concepts in water reuse: managing global water needs. Desalination, 187:65-75.

- Özgüler H, 1997. Su, su kaynakları ve çevresel konular. Meteoroloji Mühendisliği. TMMOB Meteoroloji Mühendisleri Odası Yayın Organı, No:2, s 57-63, Ankara, Türkiye.
- Pagga U, Brown D, 1986. The Degradation of Dyestuffs: Part II. Behaviour of Dyestuffs in Aerobic Biodegradation Tests. *Chemosphere*, 15(4): 479-491.
- Production EL, Marketing G, 2008. Çevre Dostu Ürün Kavramına Bütünsel Yaklaşım. Temiz Üretim Sistemi. Eko-Etiket Yeşil Pazarlama, Ankara, Türkiye.
- Rausser WE, Dumbroff EB, 1981. Effects of excess cobalt, nickel and zinc on the water relations of *Phaseolus vulgaris*. *Environ. And Exp. Bot.*, 21: 249-255.
- Semerjian L, Ayoub GM, 2003. High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment. *Advances in Environmental Research*, 7: 389-403.
- Solozenko EG, Soboleva NM, Goncharuk VV, 1995. Decolorization of azodyne solutions by Fenton reagent. *Water Resource*, 29(9): 2206- 2210.
- Souilah O, Akretche DE, Amara M, 2004. Water reuse of an industrial effluent by means of electrodeionisation. *Desalination*, 167: 49-54.
- Sponza D, Işık M, Atalay H, 2000. İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Mühendislik Dergisi*, 2 (3): 23-34.
- Şener S, Yıldırım M, 2000. Toksikoloji, Teknik Yayıncılık, No:42, İstanbul, Türkiye.
- Şengül F, 1983. Pamuklu Tekstil Sanayi Atık Sularına Organik Madde ve Renk Giderme ile 81 ili Laboratuar Model Çalışmaları. II. Ulusal Çevre Müh. Sempozyumu 1-5 Haziran 1983, İzmir.
- Topcuoğlu B, Önal MK, Arı N, 2003. Toprağa Uygulanan Kentsel Arıtma Çamurunun Domates Bitkisine Etkisi I. Bitki Besinleri ve Ağır Metal İçerikleri. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 16(1): 87-96
- Van FP, Villaverde S, 2005. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes- A short review of bioreactor studies. *Water Research*, 39: 1425-1440.
- You S, Cheng S, Yau H, 2009. The impact of textile industry on China's environment. *Int. J. Fash. Des. Technol. Educ.*, 2 (1): 33-43.

Biyohidrojen Üretim Yöntemleri ve Biyohidrojen Üretiminde Biyoreaktörlerin Kullanımı

Nesrin DURSUN^{1*} Hakki GÜLŞEN²

ÖZET: Dünyada, kömür ve petrol türevi fosil yakıtların hızla tükenmesi ve çevre kirliliğine sebep olması gibi nedenlerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi gün geçtikçe artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemli avantajları arasında; sürdürülebilirliği, çevresel olumsuz etkilerinin fosil yakıtlara göre az olması ve pek çok ülkede kolaylıkla bulunabilmesi sayılabilir. Bu kaynaklardan biri olan hidrojen, doğada bileşik olarak bulunduğu şeker kamışı sapı, pirinç samanı, mutfak atıkları gibi farklı ham maddelerden üretilmektedir. Hidrojen yakıt türleri ile kıyaslandığında birim kütle başına en yüksek değerde enerji içeriğine sahiptir. Hidrojenin 1 kilogramı; petrolün 2,8 kilogramı veya doğalgazın 2,1 kilogramının sahip olduğu enerji ile eşdeğerdir. Yakıt olarak kullanıldığında atmosfere salınan ürün sadece su veya su buharı olmaktadır. Hidrojen gazı; güneş enerjisi, rüzgar, dalga ve biyokütle ile üretilebilmektedir. Hidrojen üretim prosesleri; elektrokimyasal yöntemler, termal yöntemler ve biyolojik hidrojen üretimi olarak sıralanabilir. Elektrokimyasal ve termal hidrojen üretim prosesleri her zaman çevre dostu değildir. Buna karşılık uygun basınç ve sıcaklıklarda gerçekleştirilebilen biyolojik hidrojen üretim prosesleri daha az enerjiye gereksinim duyar. Bu nedenle, biyolojik hidrojen üretimi alternatif olarak düşünülmelidir. Bu çalışmada, biyohidrojen üretim yöntemleri ve kullanılacak biyoreaktör tipleri incelenecektir.

Anahtar kelimeler: Biyohidrojen, Mikroorganizma, Biyoreaktör

Methods of Biohydrogen Production and Usage of Bioreactors for Biohydrogen Production

ABSTRACT: The importance of renewable energy sources are increasing everyday because of the reasons such as the rapid depletion of fossil fuels such as coal and petrol derivatives and the pollution originated with the utilization of such alternatives. Sustainability, less harm to the environment compared with fossil fuels and its availability in many countries are among the important advantages of renewable energy utilization. One of these fuels is hydrogen and it can be produced from several raw materials such as sugar cane stalks, rice straw, kitchen waste because hydrogen presents in compounds in nature. When compared with other fuel types, hydrogen has the highest energy content per unit mass. 1 kg hydrogen has the energy which is equal to 2.8 kg oil or 2.1 kg natural gas. When hydrogen is used as fuel, the product is only water or water vapor. Hydrogen gas can be produced by solar energy, wind, wave and biomass. Hydrogen production processes are electrochemical methods, thermal methods and biological hydrogen utilization. Electrochemical and thermal hydrogen production processes are not always environmentally friendly. On the other side, biological hydrogen production systems require less energy which occurs under suitable pressure and temperature. Therefore, biological hydrogen production should be considered as an alternative. In this study, methods of biohydrogen production and applicable bioreactor types are examined.

Keywords: Biohydrogen, Microorganism, Bioreactor

¹ Nesrin DURSUN (Orcid ID: 0000-0002-7463-1038), Ardahan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ardahan, Türkiye

² Hakki GÜLŞEN (Orcid ID: 0000-0002-0726-555X), Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nesrin Dursun, e-mail: nesrindursun@ardahan.edu.tr

GİRİŞ

Dünyada kullanımı devam eden fosil yakıtlar kömür, odun, petrol ve doğalgaz olarak sıralanabilir. Enerji ihtiyacımızın hemen hemen tamamı fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu fosil yakıtların oksijen gazı ile birleşerek yandıktan sonra çıkardığı SO_x, NO_x, CO_x gibi zehirli gazlar kirliliğe neden olmaktadır. Atmosfere yayılan bu zehirli gazlar canlıların solunması ve sera etkisi ile dünyanın ısınması, buzulların erimesi, sellerin olması, iklimlerin değişmesi gibi olumsuz etkilere neden olmaktadır. Fosil yakıtların çevreyi kirletmesi ve tükenmesi hem dünyada hem de ülkemizde önemli bir problem olmaya başlamıştır. Fosil enerji kaynakların hızla tükenmesi ve gelişmiş ülkelerin tarıma dayanan biyoetanol, biyodizel ve biyohidrojen gibi alternatif enerji kaynaklarına yöneldiği göz önünde bulundurulduğunda, ülkemizin de alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanılması hususunda gerekli çalışmaları tamamlayarak bir an evvel uygulamaya geçirmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

Dünya nüfusunda, artışa bağlı olarak gelecek yıllarda enerji talebinin önemli ölçüde artması beklenmektedir. Bununla birlikte, enerji arzı olan fosil yakıtlar gün geçtikçe tükenmekte ve fosil yakıtların yanmasıyla üretilen sera gazlarının neden olduğu küresel iklim değişiklikleri önem kazanmaktadır. Bu nedenle, artan enerji talebini karşılamak için temiz enerji alternatiflerine odaklanma ihtiyacı artmaktadır. Hidrojen, tüm konvansiyonel yakıtların ağırlığı başına en yüksek spesifik enerji içeriğine sahiptir ve evrende en fazla miktarda bulunan elementtir. Atmosferde yaklaşık % 0.07 hidrojen, toprak yüzeyinde ise yaklaşık % 0.14 hidrojen bulunmaktadır. Hidrojen, en hafif elementtir. 1 L hidrojen kütlesi 0.09 g, buna karşın 1 L hava kütlesi yaklaşık 1.2 g'dır. Hidrojen, sadece yanma sırasında su ürettiği için geleceğin enerji taşıyıcısı olarak öngörülmektedir. Ayrıca, hidrokarbonların 2.75 katı kadar yüksek bir

enerji içeriğiyle (123 kJ/g) çevresel ve ekonomik açıdan ideal bir enerji taşıyıcısıdır. Çeşitli birincil enerji kaynakları ve farklı üretim teknolojileri ile üretilebilir. Hidrojen üretim teknolojileri arasında biyohidrojen üretimi, ortam sıcaklığında gerçekleştiğinden en sürdürülebilir yöntemdir ve bu nedenle sadece düşük bir enerji girişi gerektirir. Ayrıca, farklı organik atıklar kullanılabileninden, hidrojen üretimi ile atıklar değerlendirilmiş olur (Das and Veziroğlu, 2001; Adessi and Philippis, 2014; Keskin and Hallenbeck, 2012). Hidrojen, farklı kategorilere ayrılabilen çeşitli kullanım alanlarına sahiptir (Das and Veziroğlu, 2001):

1. Hidrojenasyon işlemlerinde bir reaktan olarak kullanılan hidrojen; düşük molekül ağırlıklı bileşikler üretmek, bileşikleri doyurmak, hidrokarbonları parçalamak veya kükürt ve azot bileşiklerini uzaklaştırmak için kullanılır.
2. O₂ temizleyici olarak hidrojen; oksidasyon ve korozyonu önlemek için eser miktarda O₂'yi kimyasal olarak uzaklaştırmak için kullanılır.
3. Roket motorlarında yakıt olarak kullanılır.
4. Özgün fiziksel özelliklerinden yararlanmak için elektrik jeneratörlerinde soğutucu olarak kullanılır.

Yukarıda belirtilen hidrojen kullanım alanları, günümüz enerji tüketiminin % 3'üne eşittir ve önümüzdeki yıllarda önemli oranda büyümesi beklenmektedir.

Hidrojen üretimi, biyolojik ve kimyasal (termokimyasal ve elektrokimyasal) yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Çevre dostu olmayan termal ve elektrokimyasal hidrojen üretim yöntemleri, pahalı yöntemler olduğundan sürdürülebilir değildir. Biyolojik hidrojen üretim yöntemleri ucuz, sürdürülebilir ve çevre dostu yöntemler olup hem biyokütle (atık/atıksu) kullanılarak değerlendirilmiş olur hem de enerji üretimine katkı sağlanmış olur.

Bu çalışmada, yenilenebilir enerji kaynaklarından olan hidrojen gazının önemi vurgulanarak literatürde sunulan biyohidrojen üretim yöntemleri ve biyohidrojen üretiminde

uygulanabilecek biyoreaktör tiplerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

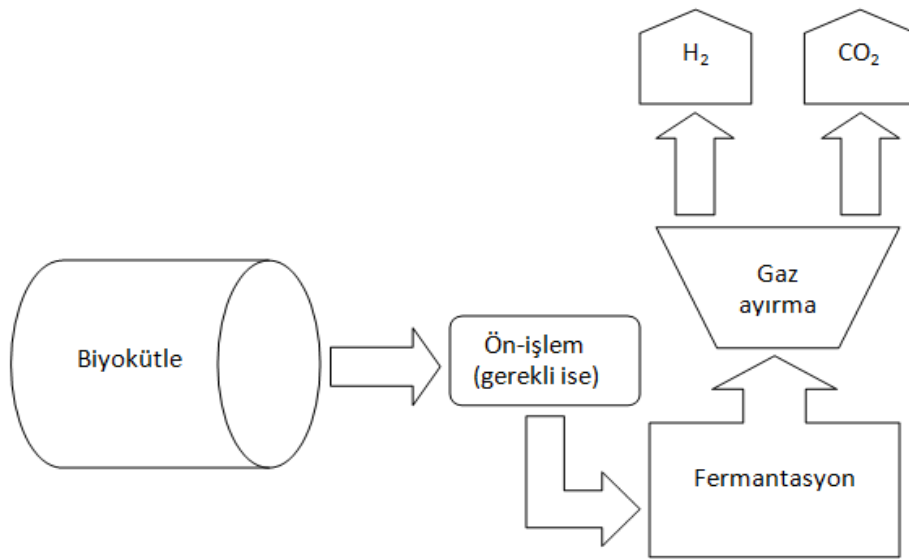
Biyohidrojen Üretim Yöntemleri

Anaerobik (karanlık fermentasyon) ve fotoheterotrofik (ışık fermentasyon) mikroorganizmalar tarafından, karbonhidratça zengin biyokütle atıklar veya atıksular kullanılarak biyohidrojen üretimi gerçekleştirilir. Böylece, atıklar veya atıksular değerlendirilerek hidrojen üretimine katkı sağlanır. Biyohidrojen üretim yöntemleri aşağıda sunulmaktadır, Çizelge 1'de biyohidrojen üretimi proses reaksiyonları, avantajları ve dezavantajları verilmiştir.

a. Karanlık fermentasyon

Karanlık fermentasyonda çoğunlukla anaerobik bakteriler kullanılır. Hidrojen, düşük

sıcaklıklarda 30-80 °C'de üretilir. Fermentasyon için kullanılan biyokütle; biyolojik olarak kolaylıkla parçalanabilir, ucuz, büyük miktarlarda erişilebilir ve yüksek karbonhidrat içerikli (tarımsal kalıntılar, gıda atıkları vb.) olmalıdır. Glikoz, laktoz ve sukroz gibi basit ve biyolojik olarak kolayca parçalanabilen şekerler de düşünülebilir. Karanlık fermentasyonda üretilen hidrojen miktarı pH değerine, hidrolik bekleme süresine ve sıcaklığa bağlıdır. Hidrojen üretimi için genel olarak optimum pH 5.0-6.0 aralığında çalışılmıştır. Karanlık fermentasyon akım şeması Şekil 1'de verilmiştir (Bica'kova' and Straka, 2012).

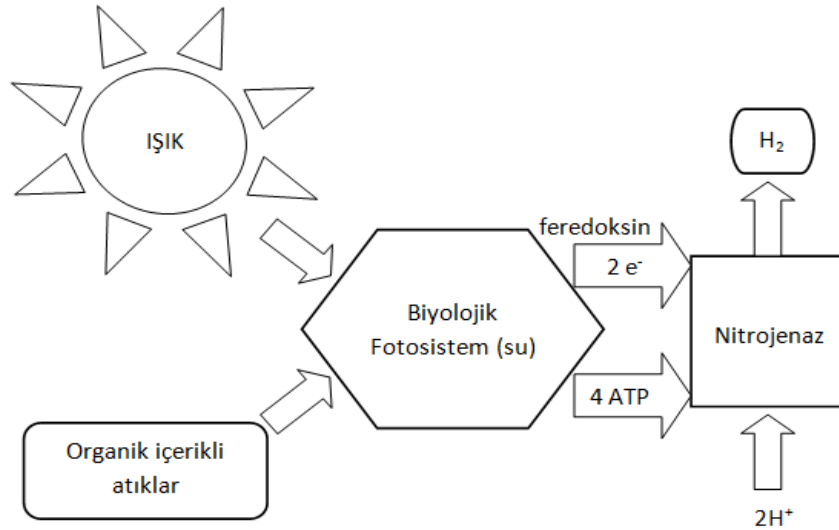


Şekil 1. Karanlık Fermentasyon (Hosseini and Wahid, 2016)

b. Fotofermantasyon

Fotofermantasyon, organik materyallerin veya biyokütlenin aynı anda güneş enerjisi kullanılarak fotosentetik bakteriler tarafından hidrojen ve karbondioksit haline dönüştürüldüğü anaerobik koşullarda gerçekleştirilen prosesler olup akım şeması Şekil 2'de verilmiştir. Genel olarak, optimum sıcaklık 30-35 °C ve pH 7.0

olarak belirlenmiştir. Fototrofik bakteriler, fotosentez için organik ve inorganik elektron kaynakları gerektirmekte ve kurutulmuş deniz yosunu, agarlar, gözenekli cam, poliüretan köpük vb. birçok pahalı olmayan bileşiklerle çalışmaya izin vermektedir (Bica'kova' and Straka, 2012).



Şekil 2. Fotofermantasyon (Hosseini and Wahid, 2016; Rashid et al., 2013)

Bu yöntemin dezavantajı, yavaş olan organik asitlerin ve nitrojenaz enziminin sınırlı uygulanabilirliğidir (Bica'kova' and Straka, 2012).

c. Biyofotoliz

Biyofotoliz, yenilenebilir kaynaklardan temiz enerji üretmek için sürdürülebilir ve çevre dostu proseslerdir. Siyanobakteriler ve yeşil mikroalgler, suyu özel koşullar altında güneş ışığı kullanarak moleküler hidrojen ve oksijene ayırmaktadır. Doğrudan ve dolaylı biyofotoliz olmak üzere iki tür biyofotoliz vardır (Rahman et al., 2016).

c.1. Doğrudan biyofotoliz

Doğrudan biyofotoliz ile hidrojen üretiminde, güneş enerjisi ve yosunlar fotosentetik sistemde suyu kimyasal enerjiye dönüştürürken kullanılır. Doğrudan biyofotoliz içeren organizmalar yeşil yosunlardan *Chlamydomonas reinhardtii* ve siyanobakterilerden *Synechocystis*'dir. Bu proseslerde, oksijen içeriği % 0,1'in altında tutulursa hidrojen üretimi başarılı olmaktadır. Bunun nedeni, nitrojenaz enziminin oksijen varlığına karşı çok hassas olmasıdır. Bu durum, yeşil alg olan *C. reinhardtii* gibi özel mikroorganizmalar kullanılarak aşılabilir. Kolay erişilebilir olması ve pahalı olmaması bu

proseslerin avantajıdır. Dezavantajı ise, düşük verimlilikte (yaklaşık % 5) olması ve bu oranın ileri araştırmalarla % 15'e yükseltilmiş olmasıdır. Son zamanlarda, *Scenedesmus obliquus* gibi mikroorganizmaların mutantları mikroalglerden elde edilmiştir; mutantlar oksijen varlığında (hidrojen üretimini olumsuz etkileyebilecek durumun aksine) bile daha iyi etki göstererek hidrojen üretimini arttırmıştır (Bica'kova' and Straka, 2012; Rahman et al., 2016).

c.2. Dolaylı biyofotoliz

Dolaylı biyofotoliz, su ile siyanobakteri ve mikroalgler kullanılarak fotosentez sisteminde güneş enerjisini kimyasal enerjiye yani hidrojene dönüştürmek için uygulanan iki basamaklı adımdır. İlk adım, karbonhidratça zengin biyokütleyi artırmak için fotosentez sistem aracılığıyla büyük miktarda biyokütle üretimidir. İkinci aşama ise, fermentasyonda depolanmış karbonhidratça zengin biyokütle kullanılarak hidrojen üretimidir (Rahman et al., 2016).

d. Hibrid sistem

Fermentatif ve fotofermantasyon proseslerini doğrudan ya da seri tip konfigürasyonda birleştiren karma sistemlerdir (Kothari et al., 2012).

Çizelge 1. Biyohidrojen üretimi proses reaksiyonları, avantajları ve dezavantajları (Kothari et al., 2012; Khanna and Das, 2013)

Proses reaksiyonları ve kullanılan mikroorganizmalar	Avantajlar	Dezavantajlar
<p>Karanlık Fermantasyon</p> $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow 2 CH_3COOH + 2 CO_2 + 4 H_2$ <p>Fermentatif bakteri</p>	<ul style="list-style-type: none"> Işık olmadan hidrojen üretilebilir Substrat olarak çeşitli karbon kaynakları (organik atıklar) kullanılabilir Anaerobik proses olduğundan oksijen sınırlama problemi yoktur Asetik, bütirik ve laktik asit gibi metabolitler üretilir 	<ul style="list-style-type: none"> Kısmen düşük hidrojen verimine ulaşılabilir Verim arttıkça, proses çıkışının daha ileri arıtma ihtiyacı vardır Ürün gaz karışımı, ayrılması gereken CO₂ gazını içerir
<p>Fotofermantasyon</p> $CH_3COOH + 2 H_2O + ışık \rightarrow 4 H_2 + 2 CO_2$ <p>Mikroalgler</p>	<ul style="list-style-type: none"> Bu bakteriler tarafından geniş bir spektral ışık enerjisi kullanılabilir Farklı atık maddeler kullanılabilir 	<ul style="list-style-type: none"> Işık dönüştürme verimliliği (% 1-5) çok düşüktür Işık dağılımında homojen olmama
<p>Doğrudan Biyofotoliz</p> $2 H_2O + ışık \rightarrow 2 H_2 + O_2$ <p>Mikroalgler</p>	<ul style="list-style-type: none"> Doğrudan sudan ve güneş ışığından hidrojen üretilebilir Güneş enerjisi dönüşüm enerjisi; ağaçlar ve bitkiler ile karşılaştırıldığında 10 kat yüksektir 	<ul style="list-style-type: none"> Hidrojenaz enziminin oksijen duyarlılığı (oksijen sistem için zararlı) Işığın yüksek yoğunlukta gerekliliği Düşük ışık dönüşüm verimliliği
<p>Dolaylı Biyofotoliz</p> $6 H_2O + 6 CO_2 + ışık \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6 O_2$ $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow 4 H_2 + 2 CH_3COOH + 2 CO_2$ $2 CH_3COOH + 4 H_2O + ışık \rightarrow 8 H_2 + 4 CO_2$ <p>Toplam reaksiyon:</p> $12 H_2O + ışık \rightarrow 12 H_2 + 6 O_2$ <p>Mikroalgler, siyanobakteriler</p>	<ul style="list-style-type: none"> Aktif rol alan mikroorganizmalar sudan hidrojen üretir H₂ üretimini Nitrojenaz enzimi yapar 	<ul style="list-style-type: none"> Oksijen ile enzim inhibisyonu H₂ uzaklaştırma enzimi olan hidrojenaz giderilmeli Genel olarak düşük üretim oranları ve verim
<p>Hibrid Sistem</p> <p>I. aşama:</p> $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow 2 CH_3COOH + 2 CO_2 + 4 H_2$ <p>II. aşama:</p> $CH_3COOH + 2 H_2O + ışık \rightarrow 4 H_2 + 2 CO_2$	<ul style="list-style-type: none"> Fermentatif bakteriler ve mikroalglerin seri olarak kullanılabilmesi 	<ul style="list-style-type: none"> Işık gerekliliği

Biyohidrojen üretimi için kullanılan mikroorganizmalar: Fermentatif bakteriler (*Clostridium butyricum*, *Enterobacter aerogenes*, *Escherichia coli*, *E. cloacae*, *C. pasteurianum*, *Magashaera elsdenii*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Citrobacter intermedius*); Algler (*Chlamydomonas reinhardii*, *Scenedesmus obliquus*, *C. moewusii*); Non-heterosist Siyanobakteri (*Oscillatoria*

Miami BG7, *Synechococcus sp.*, *Mastidocladus laminosus*, *Plectonema boryanum*, *O. limnetica*, *Aphanothece halophytico*, *Phormidium valderianum*); Heterosist Siyanobakteri (*Anabaena azollae*, *Anabaena CA*, *Nostoc muscorum*, *N. spongiaeforme*, *A. cylindrica*, *A. variabilis*, *Westiellopsis prolifica*) olarak sıralanabilir (Das and Veziroğlu, 2001).

Biyohidrojen Üretiminde Biyoreaktörlerin Kullanımı

Biyoreaktörler, besleme akımının sürekliliği açısından; kesikli ve sürekli reaktörler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Biyohidrojen üretimi için bu reaktörlerde kullanılmış bazı biyokütle tipleri aşağıda sunulmuştur.

(i) Kesikli biyoreaktörler: Akım giriş ve çıkış devamlılığı olmayan reaktörlerdir (İleri, 2000). Lay ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, toz ve pelet formda bulunan su sümbülü ve içecek atıksuyu farklı oranlar olacak şekilde karıştırılarak serum şişelerinde biyohidrojen üretimi incelenmiştir. Song ve ark. (2014) ön işleme tâbi tutulmayan ham mısır sapını kullanarak serum şişelerinde biyolojik hidrojen üretimini araştırmıştır. Başka bir araştırmada ise Zhu ve ark. (2008) tarafından kafeteryadan alınmış olan gıda atıkları ile aynı miktarlarda alınmış birincil çamur ve atık aktif çamur karışımı, belirlenmiş oranlarda karıştırılarak serum şişelerinde hidrojen üretimi çalışılmıştır. Van Ginkel ve ark. (2005) tarafından ise, yüksek konsantreli gıda işleme endüstrisi (elma işleme, patates işleme ve şekerleme imalathanesi) atıksuları kullanılarak kesikli serum şişelerinde biyolojik hidrojen üretimi araştırılmıştır.

(ii) Sürekli beslemeli biyoreaktörler: Akım giriş ve çıkış devamlılığı olan reaktörlerdir (İleri, 2000). Biyohidrojen üretimi ile ilgili çalışmalarda, verimliliği ve ekonomik avantajları nedeniyle çoğunlukla basit seri reaktörler kullanılmıştır. Sürekli reaktörlerde proses seçimine bağlı olarak; askıda büyüme olan biyoreaktörler ve immobilize biyoreaktörler olmak üzere geliştirilen iki tip biyoreaktör ile ilgili genel bilgiler aşağıda verilmiştir (Khanna and Das, 2013).

(a) Askıda büyüme olan biyoreaktörler; kentsel katı atıklar ve gıda atıkları gibi yüksek substrat içerikli ham maddeler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu reaktör tiplerinin dezavantajı reaktör içindeki malzemenin çıkış bölmesine geçme ihtimalinin olmasıdır.

- Sürekli karıştırmalı tank reaktör
- Anaerobik membran reaktör

Sürekli karıştırmalı tank reaktör: Beslemenin başlamasına bağlı olarak, taneciklerin tanka girişi ile tam karışım ve dağılım olmaktadır. Tanecikler derişimleri ile orantılı olarak tank içini terk ederler. Bu proseslerde, kare veya yuvarlak tanklar tam karışım için uygundur. Geri devir bulunmamaktadır (İleri, 2000). Azbar ve ark. (2009) tarafından yapılmış araştırmada, termofil koşullarda sürekli karıştırmalı tank reaktör kullanılarak anaerobik şartlarda peynir işleme atıksularından biyohidrojen üretimi çalışılmıştır. Lay ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada ise, yoğunluğu artırılmış melas atıksuyuna ısıl ön işlem uygulanarak (40 °C'de 20 dakika) sürekli karıştırmalı tank reaktörde biyolojik hidrojen üretimi araştırılmıştır. Başka literatürlerde ise, ön işlem uygulanmayan anaerobik çamurun aşu olarak kullanıldığı proseslerde selüloz (Gadow et al., 2013) ve ısıl ön işlem uygulanmış (95-100 °C'de 60 dakika) sahil çamurunun aşu olarak kullanıldığı proseslerde sükröz (Lee et al., 2012); biyohidrojen üretimi için denenerek sürekli karıştırmalı tank reaktörlerde çalışılmıştır.

Anaerobik membran reaktör: Askıda katı madde içeriği yüksek prosesler batık veya harici olarak anaerobik prosesle birleştirilerek uygulanabilir. İlk yatırım maliyeti klasik biyoreaktör sistemlerinden daha yüksektir (Aslan, 2016). Bakonyi ve ark. (2015) tarafından yapılmış çalışmada, glikoz ve maya ekstraktı belirli oranlarda karıştırılarak biyolojik hidrojen üretimi için uygulanabilirliği borosilikat camdan yapılmış anaerobik membran (0.1 m²'lik etkili yüzey alanına ve 0.45 µm 'lik gözenek boyutuna sahip bir plaka alevli mikrofiltrasyon membran modülü) biyoreaktörde araştırılmıştır. Park ve ark. (2017) tarafından yapılmış araştırmada, karışık kültür kullanılarak mezofilik koşullarda glikoz beslemesi yapılmış ve harici dinamik membran (polyester elek örgüsü; çapı 40 mm, yüksekliği 100 mm ve gözenek boyutu 100 µm)

biyoreaktörde biyohidrojen üretimi çalışılmıştır. Noblecourt ve ark. (2017) tarafından yapılmış araştırmada ise, Polyvinylidene Fluoride batık membran (uzunluğu 32.5 cm ve değişim alanı 0.155 m²) ve karbon kaynağı olarak glikoz kullanılarak biyohidrojen üretimi çalışılmıştır.

(b) İmmobilize biyoreaktörler; aktif karbon, taş, kum, seramik, plastik ve çamur gibi dolgu malzemeleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu reaktör tiplerinde dolgu malzemesinin çıkış bölmesine geçme ihtimali düşüktür.

- Sabit yataklı biyoreaktör
- Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör
- Anaerobik akışkan yataklı reaktör

Sabit yataklı biyoreaktör: Farklı tip reaktör dolgu malzemeleri (aktif karbon, taş, kum, seramik, plastik vb.) kullanılabilir (İleri, 2000). Fontes Lima ve ark. (2013) tarafından yapılmış çalışmada biyokütleyi tutmak amacıyla geri dönüşümden kazanılan polietilen, sabit yataklı anaerobik reaktör dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, sakaroz ve glikoz içeriği olan atıksulardan biyohidrojen üretimi araştırılmıştır. Kumar ve Buitron (2017) tarafından yapılmış bir çalışmada ise; biyofilm oluşumunu desteklemek için polietilen (ince ve az gözenekli) ve seramik (kalın ve yüksek gözenekli) malzeme kullanılarak sabit yataklı reaktörde glikozun hidrojen fermantasyonu araştırılmıştır. Chang ve ark. (2002) tarafından yapılmış çalışmada, bakterilerin tutunmasını sağlamak için lif süngeri, genişletilmiş kil ve aktif karbon sabit yataklı biyoreaktör destek malzemesi olarak kullanılarak evsel arıtma çamurundan biyolojik hidrojen üretimi araştırılmıştır.

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör: Yatak malzemesi olarak anaerobik çamur kullanılmaktadır. Bu reaktör sisteminde, bakteriler granül oluşturmakta ve sistemde iyi çökme olduğundan çıkış suyunda askıda katı madde düşük olmaktadır. Dezavantaj olarak, yüksek askıda katı madde granül gelişimini

etkileyebilir (Sahinkaya, 2010). Castello' ve ark. (2009) tarafından yapılmış araştırmada, yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör kullanılarak peynir altı suyundan biyolojik hidrojen üretimi çalışılmıştır. Sridevi ve ark. (2014) tarafından yapılmış çalışmada ise, fermentatif bakteriler ortama alıştırma evresinde glikoz ile beslenmiş olup sonraki aşama olan işletme fazında ise içki fabrikası atıksuları kullanılarak yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde biyohidrojen üretimi araştırılmıştır. Başka bir çalışmada Sivagurunathan ve ark. (2017) monosakkarid şeker olan galaktozu hidrojen üretimi için tek karbon kaynağı olarak kullanarak yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde araştırmıştır. Radjaram ve Saravanane (2011) tarafından yapılmış araştırmada ise, yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör kullanılarak preslenmiş çamurdan biyohidrojen üretiminin uygulanabilirliği çalışılmıştır.

Anaerobik akışkan yataklı reaktör: Bu reaktörler; kullanılan reaktör dolgu malzemesi, reaktör tasarımı gibi birçok yönden sabit yataklı biyoreaktörlere benzemektedir. Fakat, yatak ortamı akışkanın (su gibi) yukarı akışlı hareketi ile genişlemektedir. Proseste, geri devir yapılarak yatak yukarı akışlı hale getirilmektedir (İleri, 2000). Amorim ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, manyok atıksuyu ile biyolojik hidrojen üretimi anaerobik akışkan yataklı reaktörde araştırılmıştır. Başka araştırmalarda ise; sakaroz (Lin at al., 2006); glikoz (Cavalcante de Amorim et al., 2009) ve sükröz (Munoz-Paez et al., 2013) atıksularının substrat olarak kullanıldığı biyohidrojen üretim uygulamalarında anaerobik akışkan yataklı reaktörler kullanılmıştır. Cavalcante de Amorim ve ark. (2012) tarafından araştırılmış glikoz içerikli atıksudan biyohidrojen üretiminde anaerobik akışkan yataklı reaktör kullanılmış olup biyokütleyi tutmak amacıyla dolgu malzemesi olarak genişletilmiş kil kullanılmıştır. Christine Santos ve ark. (2014)

tarafından yapılan araştırmada ise, şeker kamışı sapı ve glikoz karışımı kullanılarak anaerobik koşullarda işletilen akışkan yataklı reaktörde biyolojik hidrojen üretimi çalışılmıştır.

SONUÇ

Biyolojik hidrojen üretim prosesleri diğer hidrojen üretim süreçlerindeki bir dizi dezavantajı ortadan kaldıran temiz, sürdürülebilir, ucuz, işletimi kolay, organik madde kullanımını ve bakteri kontaminasyon riskini elimine eden proseslerdir. Ayrıca, biyohidrojen üretim prosesi organik atıkların kullanılması nedeniyle de avantajlıdır. Organik atıkların seçiminde başlıca kriterler; karbonhidrat içeriği, maliyet, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve bulunabilirliktir. Yanma ürününün; fosil yakıtlarda zehirli gazlar olması, hidrojen gazında ise su olması hidrojen gazını yakıt olarak tercih etmeyi daha cazip hale getirmektedir. Bu proseslerin en avantajlı metodu olan karanlık fermantasyon enerji kaynağı olarak güneş ışığı veya suni ışık gerektirmemesi nedeniyle biyohidrojen üretim yöntemleri arasında kullanılacak en etkili proseslerdir. Bu prosesler; sürdürülebilir, yenilenebilir ve enerji açısından verimli prosesler olarak değerlendirildiğinden, enerji piyasası için gelecekte önemli olması beklenmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma TÜBİTAK (Proje No: 116Y502) ve HÜBAK (Proje No: 17149) projeleri kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Adessi A, Philippis RD, 2014. Photobioreactor design and illumination systems for H₂ production with anoxygenic photosynthetic bacteria: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 3127-3141.

Amorim NCS, Alves I, Martins JS, Amorim ELC, 2014. Biohydrogen production from cassava wastewater in an anaerobic fluidized bed reactor. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(03): 603-612.

Aslan M, 2016. *Membran Teknolojileri*. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Türkiye Çevre Koruma Vakfı, s.200, Ankara.

Azbar N, Cetinkaya Dokgoz FT, Keskin T, Korkmaz KS, Syed HM, 2009. Continuous fermentative hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic anaerobic conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 7441-7447.

Bakonyi P, Nemestothy N, Lanko J, Rivera I, Buitron G, Belafi-Bako K, 2015. Simultaneous biohydrogen production and purification in a double-membrane bioreactor system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 1690-1697.

Bica'kova' O, Straka P, 2012. Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 11563-11578.

Castello' E, Garcí'a y Santos C, Iglesias T, Paolino G, Wenzel J, Borzacconi L, Etchebehere C, 2009. Feasibility of biohydrogen production from cheese whey using a UASB reactor: Links between microbial community and reactor performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 5674-5682.

Cavalcante De Amorim EL, Barros AR, Zamariolli Damianovic MHR, Silva EL, 2009. Anaerobic fluidized bed reactor with expanded clay as support for hydrogen production through dark fermentation of glucose. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 783-790.

Cavalcante De Amorim EL, Sader LT, Silva EL, 2012. Effect of substrate concentration on dark fermentation hydrogen production using an anaerobic fluidized bed reactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 166: 1248-1263.

- Chang J-S, Lee K-S, Lin P-J, 2002. Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1167-1174.
- Christine Santos S, Ferreira Rosa PR, Sakamoto IK, Amancio Varesche MB, Silva EL, 2014. Continuous thermophilic hydrogen production and microbial community analysis from anaerobic digestion of diluted sugar cane stillage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 9000-9011.
- Das D, Veziroglu TN, 2001. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26: 13-28.
- Fontes Lima DM, Moreira WK, Zaiat M, 2013. Comparison of the use of sucrose and glucose as a substrate for hydrogen production in an upflow anaerobic fixed-bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 15074-15083.
- Gadow SI, Jiang H, Hojo T, Li YY, 2013. Cellulosic hydrogen production and microbial community characterization in hyper-thermophilic continuous bioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 7259-7267.
- Hosseini SE, Wahid MA, 2016. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57: 850-866.
- İleri R, 2000. Çevre Biyoteknolojisi. Değişim Yayınları, s.225-226, Adapazarı.
- Keskin T, Hallenbeck PC, 2012. Hydrogen production from sugar industry wastes using single-stage photofermentation. *Bioresource Technology*, 112: 131-136.
- Khanna N and Das D, 2013. Biohydrogen production by dark fermentation. *Advanced Review*, 2: 401-421.
- Kothari R, Singh DP, Tyagi VV, Tyagi SK, 2012. Fermentative hydrogen production – An alternative clean energy source. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 2337-2346.
- Kumar G and Buitron G, 2017. Fermentative biohydrogen production in fixed bed reactors using ceramic and polyethylene carriers as supporting material. *Energy Procedia*, 142: 743-748.
- Lay CH, Wu JH, Hsiao CL, Chang JJ, Chen CC, Lin CY, 2010. Biohydrogen production from soluble condensed molasses fermentation using anaerobic fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 13445–13451.
- Lay CH, Sen B, Chen CC, Wu JH, Lee SC, Lin CY, 2013. Co-fermentation of water hyacinth and beverage wastewater in powder and pellet form for hydrogen production. *Bioresource Technology*, 135: 610-615.
- Lee KS, Tseng TS, Liu YW, Hsiao YD, 2012. Enhancing the performance of dark fermentative hydrogen production using a reduced pressure fermentation strategy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 15556-15562.
- Lin CN, Wu SY, Chang JS, 2006. Fermentative hydrogen production with a draft tube fluidized bed reactor containing silicone-gel-immobilized anaerobic sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31: 2200-2210.
- Munoz-Paez KM, Ruiz-Ordaz N, Garcia-Mena J, Ponce-Noyola MT, Ramos-Valdivia AC, Robles-Gonzalez IV, Villa-Tanaca L, Barrera-Cortes J, Rinderknecht-Seijas N, Poggi-Varaldo HM, 2013. Comparison of biohydrogen production in fluidized bed bioreactors at room temperature and 35 °C. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 12570-12579.
- Noblecourt A, Christophe G, Larroche C, Santa-Catalina G, Trably E, Fontanille P, 2017. High hydrogen production rate in a submerged membrane anaerobic bioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 24656-24666.
- Park J-H, Anburajan P, Kumar G, Park H-D, Kim S-H, 2017. Biohydrogen production integrated with an external dynamic membrane: A novel approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 27543-27549.

- Radjaram B, Saravanane R, 2011. Start up study of UASB reactor treating press mud for biohydrogen production. *Biomass and Bioenergy*, 35: 2721-2728.
- Rahman SNA, Masdar MS, Rosli MI, Majlan EH, Husaini T, Kamarudin SK, Daud WRW, 2016. Overview biohydrogen technologies and application in fuel cell technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66: 137-162.
- Rashid N, Rehman MSU, Memon S, Rahman ZU, Lee K, Han J-I, 2013. Current status, barriers and developments in biohydrogen production by microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22: 571-579.
- Sahinkaya E, 2010. Anaerobik Arıtım Bakanlık Sunum. Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- Sivagurunathan P, Anburajan P, Kumar G, Park J-H, Kim S-H, 2017. Recovering hydrogen production performance of upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASBR) fed with galactose via repeated heat treatment strategy. *Bioresource Technology*, 240: 207-213.
- Song ZX, Li XH, Li WW, Bai YX, Fan YT, Hou HW, 2014. Direct bioconversion of raw corn stalk to hydrogen by a new strain *Clostridium* sp. FS3. *Bioresource Technology*, 157: 91-97.
- Sridevi K, Sivaraman E, Mullai P, 2014. Back propagation neural network modelling of biodegradation and fermentative biohydrogen production using distillery wastewater in a hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresource Technology*, 165: 233-240.
- Van Ginkel SV, Oh S, Logan B, 2005. Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: 1535-1542.
- Zhu H, Parker W, Basnar R, Proracki A, Falletta P, Beland M, Seto P, 2008. Biohydrogen production by anaerobic co-digestion of municipal food waste and sewage sludges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 3651-3659.

Kartalkaya Sol Sahil Sulama Birliği Bazı Performans Göstergeleri, Sulama Problemleri ve Çözüm Önerileri

Sertan SESVEREN^{1*}

Fatma Gül KARAKAYA¹

ÖZET: Bu çalışma Narlı Ovası Kartalkaya Sol Sahil Sulama Birliği alanındaki sulama şebekesinin 2007-2017 yıllarına ilişkin bazı performans göstergelerini belirlemek ve üreticilere uygulanan anket ile “yeterlilik durumu, tarımsal sulama altyapısı, sulama suyunun kullanımı, tarımsal su yönetiminde karşılaşılan sorunların” irdelenmesi amacıyla yürütülmüştür. Araştırma bulgularına göre; sulama oranı %70.4-96.8, su temin oranı 1-1.37, su ücretleri toplama oranı ortalama %93.7 ve bakım onarım oranı %8.6-37.3 olarak hesaplanmıştır. Anket değerlendirmeleri sonucunda genelde ortaya çıkan sulama sorunu sulama altyapısının yetersizliğidir. Altyapı sorunları su iletim kayıplarında etkili olan kanal bağlantı noktalarındaki sızmalar, kanal ve kanaletlerin kırılması, eskimesi ve bakım onarım yetersizliği şeklindedir. Su yönetimi konusundaki sorunlar ise aşırı su kullanımı ve buna bağlı oluşan tuzluluk, drenaj, taban suyu vb. çevresel sorunlar, ölçülü sulama yapılmaması ve HES yapılarında suyun tutulması nedeniyle su yetersizliğinin oluşmasıdır. Su yetersizliğinin giderilmesi için ilave olarak açılan kuyulardan yer altı suyunun kullanılması ile üretim maliyetlerinin artması da eklenebilir.

Anahtar kelimeler: Narlı Ovası, Sulama Birliği, Sulama Sistem Performansı, Su Yönetimi

Some Performance Indicators of Kartalkaya Left Bank Water Users Association, Irrigation Problems and Solution Proposals

ABSTRACT: This study was conducted to assess some performance criteria of irrigation scheme under Kartalkaya Left Bank water user association in Narlı Basin from 2007 to 2017 and to investigate the "sufficiency status, agricultural irrigation infrastructure, use of irrigation water, problems in agricultural water management" with the questionnaire applied to the producers. According to the findings of the study, irrigation ratio and relative water supply ration were recorded as 70.4-96.8% and 1-1.37 respectively. Fee collection rate was calculated as 93.7% and maintenance repair rate was ranged from 8.6% to 37.3%. As a result of the survey evaluations, generally irrigation problems: inadequacy of irrigation infrastructure which are leakages at the channel connection points, channels and canals breakage, aging and inadequate maintenance that are effective in water transmission losses. In terms of water management, environmental problems such as salinity, drainage, ground water due to excessive water usage, water irregularity and water insufficiency due to water retention in HEPP (hydroelectric power plants) constructions were observed. Also, in order to overcome the water insufficiency, the increase of production costs via the use of groundwater from the additionally opened wells can be added.

Keywords: Narlı Plain, Water User Association, Irrigation Scheme Performance, Water Management

¹ Sertan SESVEREN (Orcid ID: 0000-0002-5163-7066), Fatma GÜL KARAKAYA (Orcid ID: 0000-0002-4478-6370), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Biyosistem Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Sertan SESVEREN, e-mail: sesveren@ksu.edu.tr

Bu çalışma Fatma Gül KARAKAYA'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir. Makalenin küçük bir bölümü 16-18 Kasım 2017 tarihinde Osmaniyede düzenlenen “International Advanced Researches & Engineering Congress 2017” Kongresinde poster olarak sunulmuş, Sadece özet kısmı (farklı başlık ve içerik olarak) kongre kitabında yer almıştır.

Geliş tarihi / Received: 22.03.2018

Kabul tarihi / Accepted: 24.09.2018

GİRİŞ

Bir havzada bol miktarda doğal kaynağın bulunmasına rağmen, su kaynaklarının kötü yönetiminden dolayı insanlar çevre kirliliği, gıda güvensizliği ve yoksulluk ile karşı karşıya kalabilmektedir (FAO, 2011). Bu nedenle, bitki, su ve arazi yönetimi açısından gelişmiş tarımsal su yönetimi ile gıda üretimi artırılabilir ve böylece sürdürülebilir çevre yönetiminde yoksulluk ve açlık bir şekilde hafifletilebilir (Karimi ve ark., 2013).

Ülkemizin ekonomik kullanılabilir su potansiyeli 112 milyar m³'ün tamamının 2023 yılına kadar geliştirilmesi hedeflenmekte ve ekonomik olarak sulanabilir 8.5 milyon ha alanın, tümünün sulanması öngörülmektedir. Böylece tarımda 72 milyar m³ su kullanılmış olacaktır. Ülkemizde mevcut durumda toplam 6.2 milyon hektar alan sulamaya açılmıştır. Bunun 3.9 milyon hektarı Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü (DSİ) tarafından işletmeye açılmıştır. Bu durumda, ülkemizde ekonomik olarak sulanabilecek 8.5 milyon hektar tarım alanının yaklaşık %27'si sulanmamaktadır (DSİ, 2015).

Geleceğe yönelik sulama etkinliğinin artırılmasında en önemli yol; uygun araştırma tekniklerini içeren, gelişmiş sulama teknolojisini kullanan ve etkin bir bilgi ağına sahip sulama yönetimidir. Sulama şebekelerindeki su yönetiminin temel amacı, su kaynaklarının optimum dağıtım ve kullanımının gerçekleştirilmesidir. Son yıllarda yönetim ve organizasyon konularındaki olumsuzlukların giderilmesi önemli bir aşamadır (Uçan ve Boz, 2004).

Ülkemizde tarımsal sulama yönetimi; sulama mevsimi öncesi sulama planlaması, sulama mevsiminde su dağıtım programlarının hazırlanması, uygulanması ve izlenmesi, sonunda da değerlendirme çalışmaları ile yapılmaktadır (Çakmak, 2002). Burada herhangi bir bölge ve bitkisel üretim için sulamaların belirli bir programa göre yapılması gerekir.

Değişen koşullarda iyi bir sulama zaman planlaması ile yüzey akış ve derine sızma yoluyla meydana gelen su kayıpları azalır, sonrasında sulama etkinliği arttırılarak, toprakta bulunan bitki besin maddelerinin yıkanma kaybı azaltılabilir. Ayrıca yağışlardan daha fazla yararlanılması, yabancı ot, hastalık, tuzluluk ve drenaj sorunlarının azaltılmasını, gübre uygulamaları ile yapılan masrafın düşmesini ve suyun çiftçiler arasında adil bir şekilde dağıtılması sağlayabilir.

Sadece sulama etkinliğini dikkate almak, sulama sisteminin performansını ortaya koyan bir gösterge olamaz. Bitkisel üretim için suyun verimliliğini ortaya koyan göstergeler su kaynaklarının yetersiz olduğu koşullarda daha önemlidir. Bir sulama sistemi, çok düşük sızma ve işletim kayıpları nedeniyle yüksek bir iletim randımanı gösterebilir. Tarla düzeyindeki kayıplar ise su dağıtımının planlı ve doğru yapılması sonucu giderilebilir. Bu nedenle, verimlilik göstergeleri su tasarrufu için alınan önlemlerin etkinlik düzeyi ve su kullanıcılarına sağlanan hizmet kalitesinin önemli bir göstergesi olarak değerlendirilmelidir (Plusquellec, 2003).

Sulama projelerinin değerlendirilmesinde, devri yapılan kuruluşlar tarafından yıllık izleme ve değerlendirme çalışmaları dikkate alınmaktadır. İzleme ve değerlendirme çalışmalarında, proje tanıtım, bakım-onarım, su ücreti ve bütçe bilgileri yer almaktadır. Performans değerlendirmesinde ise sulama randımanı, sulama oranı ve fayda/masraf oranı göstergeleri kullanılmaktadır. Sulama performans değerlendirmesinde; sistem iletiminin geliştirilmesi, genel durumun belirlenmesi ve performansın kendisi ile veya diğer sistemlerle karşılaştırılması yapılmaktadır (Değirmenci, 2008).

Araştırmacılar devri yapılan birçok sulama şebekesinde sistem performansının belirlenmesine yönelik birçok çalışma ve değerlendirme yapmıştır. Örneğin, Çakmak (2002) Kızılırmak Havzası sulama birliklerinde

sulama sistem performansını değerlendirirken bu çalışmada da konu edilen bazı performans göstergelerinden olan Su Temin Oranı (STO) ve Sulama Oranı (SO)'yu 1999-2000 için sırasıyla; 1.58-4.81, %12-96 olarak belirlemiştir. Aşağı Seyhan Ovasında yer alan Adana ve Mersin illerindeki sulama birliklerinde performans çalışmasında ise sulama birliklerine ilişkin SO %81.8, STO %70.2, sulama ücretleri toplama oranı %64.6 olarak Yıldız (2010) tarafından rapor edilmiştir.

Sulamadan beklenen yararın ve tarımsal üretimin sürdürülebilir olmasında; sulama sistemlerinin altyapısının tamamlanıp ve sonrasındaki iyileştirme süreçleri, su kullanıcılarının eğitimi ve örgütlenmesi halen önemini korumaktadır. Su yönetiminde karşılaşılan sorunlar fiziksel altyapı yetersizliği, su kirliliği, su iletim ve dağıtım sistemlerinin eskimesi, aşırı su kayıpları ve organizasyon ve yönetim sorunları olarak sıralanabilir. Bu sorunların giderilmesinde; modern sulama tekniklerinin kullanılması, ekonomik değeri yüksek olan ürün yetiştiriciliğine geçiş gibi temel konularda yeni politikaların geliştirilmesi gereklidir. Ayrıca, olası iklim değişikliğine karşın su kaynaklarının etkin kullanımı ve sürdürülebilir tarım tekniklerinin sağlanması için, ulusal ve bölgesel ölçekte plan ve stratejilere ihtiyaç bulunmaktadır.

Bu çalışmada Narlı Kartalkaya Sol Sahil Sulama Birliğinde yeterlilik, tarımsal sulama altyapısı, sulama suyunun nasıl kullanıldığı, su yönetiminde karşılaşılan sorunlar irdelenmiştir. Bu amaçla Kartalkaya Sol Sahil sulama şebekesi bazı performans göstergeleri hesaplanmıştır. Bu değerlendirme yapılırken o bölgedeki üreticilerin ve sulama birliklerinin sorunları incelenmiş ve çözüm önerilerinde bulunulmuştur.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Araştırma Yeri

Araştırma, Doğu Akdeniz Bölgesinde yer alan Kahramanmaraş iline bağlı Pazarcık ilçesinde bulunan Kartalkaya Sol Sahil sulama şebekesinde yürütülmüştür. Araştırma alanı, Kahramanmaraş ilinin güneydoğusunda bulunan Kartalkaya Barajı sulama alanı içindedir. Kartalkaya Sol Sahil sulama şebekesinin hizmet alanı 12 000 ha'dır. Bu sulama şebekesinin net sulama alanı ise 11 600 ha'dır. Kartalkaya Sol Sahil Sulama şebekesi konumu ve sulama kanalları Şekil 1'de verilmiştir.

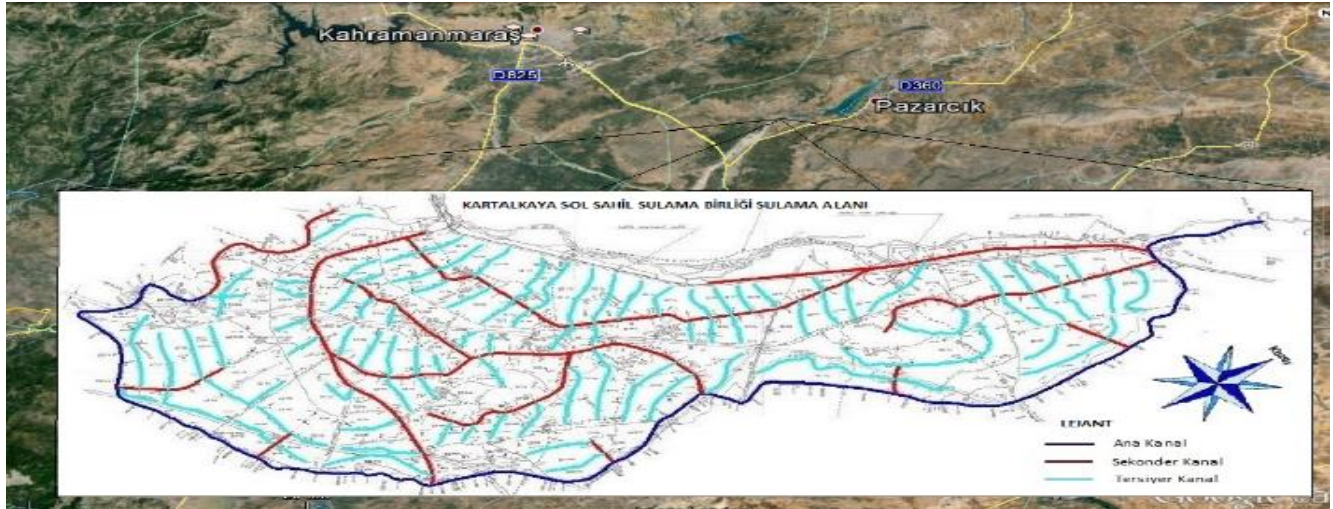
Sol ve Sağ Sahil olarak işletmeye açılan Kahramanmaraş Sulamasının, Sol Sahil sulama alanı 1994 yılında Kartalkaya Sol Sahil Sulama Birliğine devredilmiştir. Sulama alanı içindeki parsel sayısı 4 267, sulama yapan mükellef sayısı 1 024 ve ortalama parsel genişliği ise 1.9 ha'dır.

Metot

Bu çalışmada ilk aşamada; Kartalkaya Sol Sahil Sulama Birliği rapor ve tutanakları ile Kahramanmaraş DSİ İşletme ve Bakım Dairesinin Sulama Birliği tesisine ilişkin izleme ve değerlendirme raporlarından ve Sulama Birlikleri Bülteninden yararlanılmıştır. İkinci aşamada ise Kartalkaya Sol Sahil Sulama Birliği üyelerine (çiftçi ve birlik çalışanı) uygulanan anketler sonucunda elde edilen veriler kullanılmıştır.

Bazı performans göstergelerinin belirlenmesi

Bu çalışmada, Kartalkaya Sol Sahil Sulamasına ilişkin bazı performans göstergeleri, Çizelge 1.'de verilen 4 farklı parametrede belirlenip hesaplanmıştır.



Şekil 1. Kartalkaya Sol Sahil Sulama şebekesi konumu ve sulama ağı

Anket

Araştırma alanında sulama birliğinin faaliyetlerini değerlendirmek, çiftçilerin sulama ile ilgili bilgilerini ve karşılaştıkları sorunları belirlemek için bir anket çalışması yapılmıştır. Sulama birliğine bağlı 1 024 çiftçinin yaklaşık %16.6'sına karşılık gelen 150 kişi ile anket yapılmıştır. Anket soruları çoktan seçmeli ve açık uçlu hazırlanmıştır.

Verilerin değerlendirilmesi

Verilerin değerlendirilmesi aşamasında, birlik çalışanlarına ve çiftçilere uygulanan anket sonuçları değerlendirilmiştir. Araştırma sonuçları, genellikle anlaşılma kolaylığı sağladığı için oran (%) olarak verilmiştir.

Çizelge 1. Bazı performans göstergeleri (Beyribey 1997; Özçelik ve ark., 1999).

Sulama Oranı (SO)	Fiilen sulanan alanın sulamaya açılan alana oranıdır
Su Temin Oranı (STO)	Şebekeye saptırılan suyun toplam sulama suyu ihtiyacına oranıdır.
Sulama Ücreti Toplama Oranı (SÜTO)	Sulama şebekelerinde tahakkuk eden sulama ücretlerinin tahsil edilme yüzdesidir
Bakım Onarım Oranı (BOO)	Yıllık bakım onarım giderinin yıllık toplam gelire oranıdır

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bazı Performans Göstergeleri

Araştırma sahasında yapılan performans değerlendirmeleri irdelendiğinde yıllık su temini oranı (STO) 1 ile 1.37 arasında bulunmuştur (Çizelge 2.). Su temin oranının bire eşit olması gereksinim duyulan suyun karşılandığı anlamına gelmektedir. İncelenen şebekede bu oran birin altına düşmemiştir. Araştırma alanında saptırılan suyun son on yıl için (2007-2017) yeterli olduğu görülmüştür. Yapılan literatür taramasında, STO

değerinin değişik coğrafya ve yıllarda sulama şebekelerinde farklı değerler aldığı tespit edilmiştir (Kırnak ve Karaca, 2017; Cin 2017; Sayın ve ark., 2010). Araştırma sahasındaki su ücreti toplama performansının (SÜTO) ise ortalama %93.7 ile yüksek bir değerde olduğu saptanmıştır. Burada, sulama birliğine ödenmeyen sulama ücretlerine aylık uygulanan cezaların sulama ücreti toplama oranına etkili olmuştur. Ayrıca, sulama tesislerinin birliklere devredilmesi sonucu, devlet tarafından işletildiği dönemde %36-50 arasında değişen tahsilat

oranları %90'nın üzerine ulaşmıştır (Şeker, 2015; Nalbantoğlu, 2006). Kartalkaya Sol Sahil sulama şebekesi sahasında ortalama sulama oranı (SO) %81.1 olarak elde edilmiştir. Bu değer Türkiye ortalaması olan %73'ün üzerindedir (DSİ, 2015). İncelenen performans göstergelerinden, alan bazında sulama birliğinin sulama yönetiminde başarılı olduğu söylenebilir. Kartalkaya Sol Sahil sulama şebekesine ilişkin Bakım Onarım Oranı (BOO) incelendiğinde ise en yüksek değerin %37.3 oranı ile 2013 yılında, en düşük değerin ise %8.6 ile 2011 yılında gerçekleştiği görülmektedir (Çizelge 2.). Araştırma alanında işletmeye alınmış olan sulama tesislerinin kurulumundan bu yana uzun yıllar geçmiş olması, mevcut kanal-kanaletlerin bakım ve onarım ihtiyacını artırmaktadır.

Elde edilen gelirlerin, bakım ve onarım masraflarını karşılayamaması nedeni ile su ücretlerinde artış gerçekleşmektedir. Bundan dolayı, bu tesislerin ekonomik ömrünü doldurduğu dikkate alınırca yeni yapılacak sulama tesislerinin toplu basınçlı olarak projelendirilmesi gerekir (Çakmak ve ark., 2008). Ayrıca, Değirmenci ve ark., (2017) Aşağı Seyhan Ovasında faaliyet gösteren 20 sulama birliği için I. ürün sulama oranı, II. ürün SO, yıllık BOO ve ortalama su ücreti gibi göstergelerini kümeleme analizi ile karşılaştırdıklarında sulama suyu ücretinin ve yıllık bakım onarım oranının sulama birliklerinin başarısına önemli etki yaptığını bildirmişlerdir.

Çizelge 2. Kartalkaya Sol Sahil sulama şebekesine ilişkin bazı sulama performans gösterge değerleri (2007-2017)

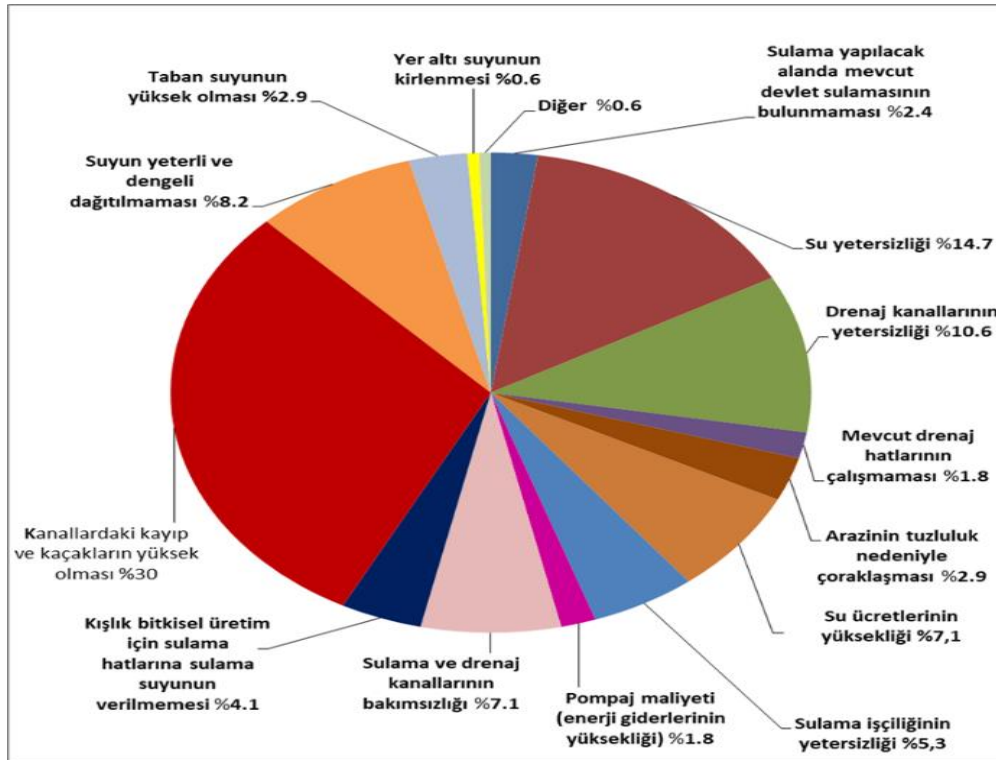
	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	Ort.
SO	84.9	95.1	96.8	86.2	73.4	83.2	75.7	74.3	70.5	76.1	76.0	81.1
STO	1.04	1.08	1.04	1.25	1.00	1.22	1.36	1.12	1.37	1.00	1.07	1.14
SÜTO	92.9	95.4	89.8	94.3	87.9	97.2	96.4	92.6	95.5	94.8	108.5	93.7
BOO	-	18.8	12.9	10.1	8.6	14.6	37.3	27.8	29.9	30.6	33.1	22.4

Üretici Görüşlerinin Değerlendirilmesi

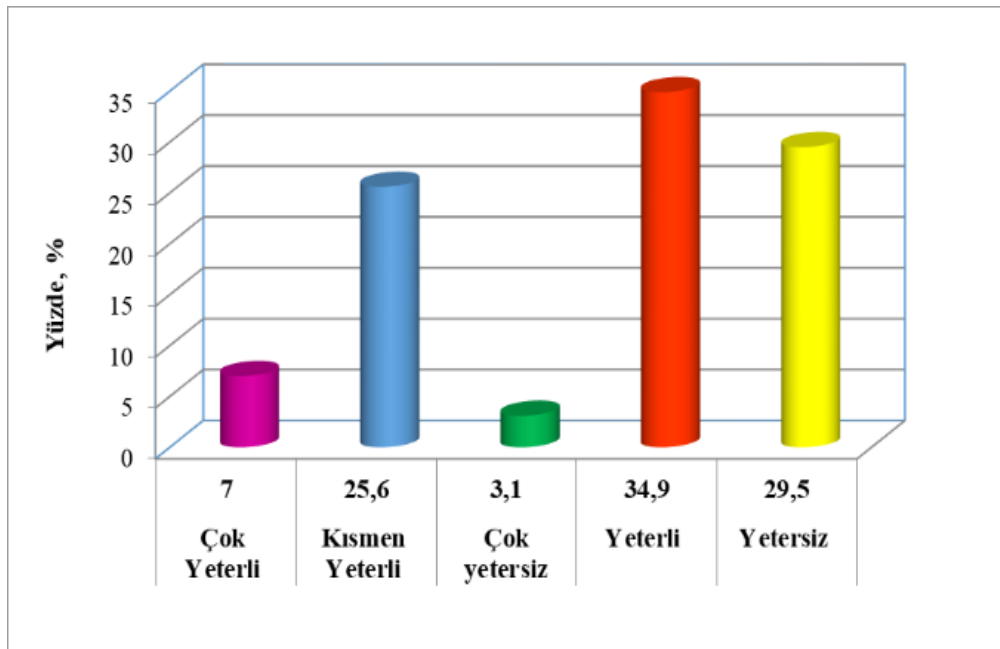
Arazi çalışmaları sırasında üreticilerle birebir yapılan ankette “Ovadaki sulama ile ilgili genel sorunlar” içerisinde ilk dörtte yer alanlar sırasıyla; kanallardaki kayıp ve kaçakların yüksek olması (%30), su yetersizliği (%14.7), drenaj kanallarının yetersizliği (%10.6), su ücretlerinin yüksekliği (%7.1) şeklinde kayıt altına alınmıştır (Şekil 2). Bunların içerisinde sulama ücretleri konusuna ayrıca değinilmelidir. Çiftçinin kullandığı suyun ücretlendirilmesi sulama suyu maliyetinin mümkün olduğunca karşılanması ve bununla birlikte alan ve ürün bazında yapılmaktadır. Suyun etkin ve tasarruflu kullanımını için fiyatlandırma en etkili araç olarak görülmektedir. Hacim esasına göre (m³ veya

saat) fiyatlandırma ve hacim esaslı ölçüm sisteminin kullanılması gerekir (Çakmak ve ark., 2008).

Narlı Ovasındaki mevcut sulama tesislerinde tarlaya verilen su ölçülmemektedir. Ölçülü sulama yapılmaması nedeniyle su yetersizliği oluşabilmektedir. Anket sonuçları da bu durumu destekler niteliktedir. Sulama suyunun tüm üretim sezonu boyunca yetersiz olduğunu düşünenler toplamda %29.5'lik bir paya sahip olmuştur (Şekil 3). Bu grup içinde sulama suyunun çok yetersiz olduğunu düşünenlerin oranı %3.1'dir. Yeterli ve çok yeterli diyenlerin toplam cevap verme yüzdesi ise %42'ye yakın bir değerdir.



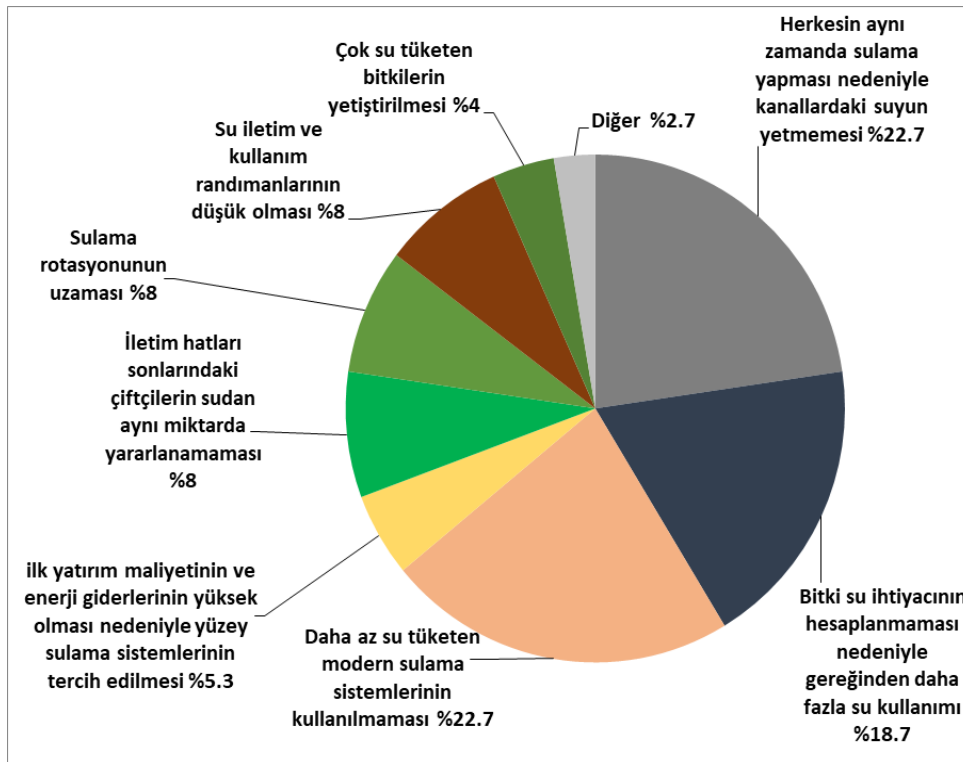
Şekil 2. Narlı sulama sahasındaki sulama ile ilgili genel sorunlar



Şekil 3. Sulama suyunun yeterliliği

Üreticilere cevabınız yetersiz ise “Sulama suyunun yetmemesinin nedenleri sizce nelerdir?” diye sorulduğunda anket sonuçlarına göre; daha çok, herkesin aynı anda sulama yapması ile

kanallardaki suyun yetmemesi (%22.7) ve daha az su tüketen modern sulama sistemlerinin kullanılmaması (%22.7) şeklinde olmuştur (Şekil 4).



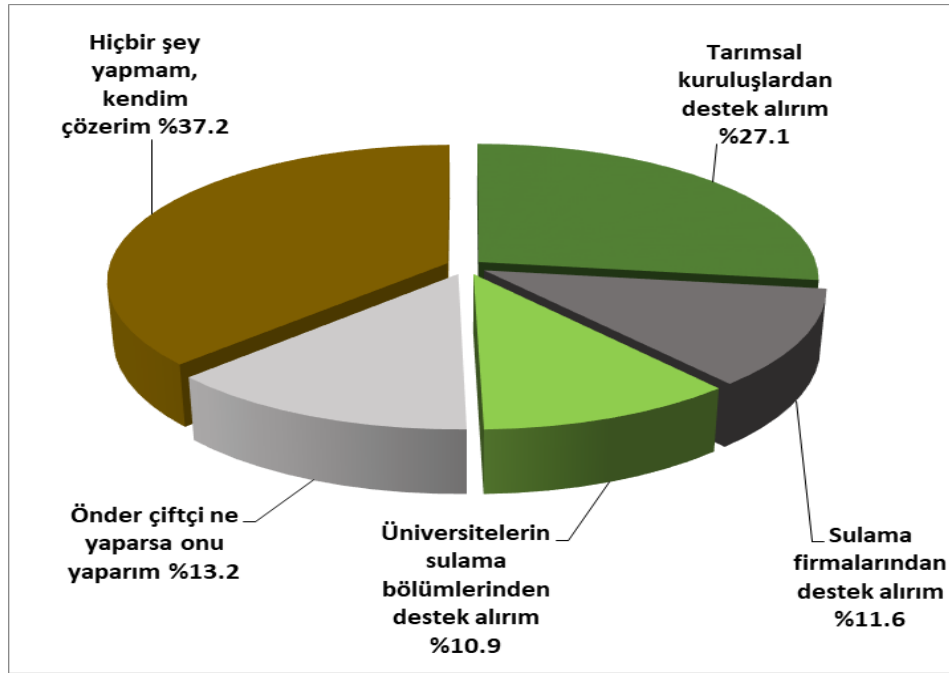
Şekil 4. Sulama suyu yetersizliğinin sebepleri

Su alma yapılarına ölçü tesislerinin konularak saptırılan su miktarlarının ölçülmesi gerekmektedir. 2017 yılında bu çalışmaya başlanmış ve mesafe alınmıştır. Ayrıca, çiftçilerin sulama konularında teknik bilgi ve tecrübe eksikliği ile birlikte çiftçiler bitkilere ölçülü ve dengeli su uygulayacak eğitimden de yoksundurlar. Bunun yanı sıra, araştırma alanında üreticilerin ihtiyacı olan sulama suyunu ilave kuyu açtırarak yer altı suyundan sağladığı ve bunun sonucunda üretim maliyetlerinin arttığı da saptanmıştır.

Diğer yandan, katılımcılık ve yönetsel sorunların belirlenmesinde destek sağlayan ve tarım problemlerinin çözümünde çiftçi görüşleri ve fikirlerinin alınması ile ilgili her zaman danışılan ve zaman zaman danışılanların toplamda oranları %85'e yakındır. Bu oran sahada çiftçi ile sulama birliği arasındaki ilişkinin ya da iletişimin iyi olduğunu göstermektedir. Örneğin, "Ankara İlinde Basınçlı Sulama Sistemlerinin Benimsenmesine" dönük bir çalışma sonucuna göre, üreticilerimizin basınçlı sulama sistemlerini

kullanmada teknolojik gelişmelere ayak uydurdukları, sistemi benimsemelerinde sözleşmeli oldukları tarım danışmanından ve teknik yayım elemanlarının eğitim, kurs veya çiftçi ziyaretlerinden etkilenecek kabul ettikleri ve diğer çiftçilere tavsiye ettikleri gözlemlenmiştir (Gül, 2016). Bu sonuçlardan son yıllarda Türkiye'de koordinasyona dönük sorunların gittikçe aşıldığı görülmektedir. Ancak bu durum bölgelere göre değişkenlik gösterecektir.

Anket sonuçlarına göre; üreticilerin sulamaya dönük problemlerin çözümüne ilişkin istek ve düşüncelere uzak oldukları görülmüştür. Bu sonuç en yüksek oran olan %37.2'lik dilimle "Hiçbir şey yapmam, kendim çözerim" çarpıcı cevabı ile karşımıza çıkmaktadır (Şekil 5). Bu nedenle su kaynaklarının daha etkili kullanımında eğitim çalışmalarına hız verilmelidir. Pazara dönük uygun bitki deseni ve yetiştiriciliğinde hassas tarım (uzaktan algılama, otomasyon vb.) uygulamalarına başlanması gerekmektedir.



Şekil 5. Sulama ile ilgili teknik bir problem karşısında neler yapılabileceğinin yüzdesi

Son yıllarda tarım politikalarındaki değişimlerle benimsenme ve sorunların çözümüne dönük organizasyonel yaklaşımın önemi artmaktadır. Bu yaklaşım içerisine üniversite, teknoloji sağlayıcılar, kooperatifler, kitle iletişim araçları vb. unsurlar da eklenebilir. Yapılan bir saha çalışmasında tarımsal faaliyetlerde bulunan kooperatif üyeleri ve üreticilerinin haberleşme ağlarını teknolojik anlamda çok iyi kullandıkları tespit edilmiştir (Nalbantoğlu, 2014).

SONUÇ

Araştırma sahasında yapılan performans değerlendirmeleri irdelendiğinde su dağıtım performans göstergelerinden yıllık su temini oranı 1 ile 1.37 arasında bulunmuştur. Araştırma alanında saptırılan suyun son on yıl için (2007-2017) yeterli olduğu görülmüştür. Bununla beraber araştırma alanında su ücreti toplama performansının ortalama %93.7 ile yüksek bir değerde olduğu saptanmıştır. Kartalkaya Sol Sahil sulama şebekesi sahasında ortalama sulama oranı %81.1 olarak elde edilmiştir. Bu değer Türkiye ortalaması olan %73'ün üzerindedir. İncelenen performans

göstergelerinden alan bazında sulama birliğinin sulama yönetiminde başarılı olduğu söylenebilir.

Araştırma bulgularına ek olarak mevcut fayda ve zarar getirecek durumlara bakıldığında;

- Toplu basınçlı sulama sistemlerine hibe desteğinin verilmesi,
- Arazi toplulaştırma çalışmalarının devam ediyor olması fayda olarak,
- Aşırı su uygulaması ile taban suyunun yükselmesi sonucu tuzluluğun artması,
- Yıllara göre su eksikliğinin giderilmesine dönük su kuyularının açılması ve yeraltı su kaynaklarının aşırı kullanımı sebebiyle toprak ve su kaynaklarının doğru yönetiminin sağlanamaması ve
- Sulama sahasına su veren nehirlerin üzerine kurulan HES yapılarının (3 adet) enerji üretim amaçlı suyu kesmeleri sonucu sulama amaçlı kullanımda kanallar içerisinde bulundurulmuş su kapasitelerinin azalmasına neden olması tehdit olarak görülebilir.

KAYNAKLAR

- DSİ (Devlet Su İşleri), 2015. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü 2015 Yılı Faaliyet Raporu. http://www.dsi.gov.tr/faaliyet_raporlari/2015_faaliyet_raporu.pdf (Erişim tarihi: 26.12.2017)
- Beyribey M, 1997. Devlet Sulama Şebekelerinde Sistem Performansının Değerlendirilmesi. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayın no: 1480. Bilimsel araştırmalar ve İncelemeler. 813. Ankara.
- Cin S, 2017. Ankara Beypazarı Başören Sulama Kooperatifinde Sulama Performansının Değerlendirilmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).
- Çakmak B, 2002. Kızılırmak Havzası Sulama Birliklerinde Sulama Sistem Performansının Değerlendirilmesi. KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi 5 (2).
- Çakmak B, Yıldırım M, Aküzüm T, 2008. Türkiye’de Tarımsal Sulama Yönetimi, Sorunlar ve Çözüm Önerileri. TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası II. Su Politikaları Kongresi. Cilt I, Ankara. 215-224s.
- Değirmenci H, 2008. Sulama Yönetimi ve Sorunları. TMMOB 2. Su Politikaları Kongresi. 20- 22 Mart 2008. Ankara.
- Değirmenci H, Tanrıverdi Ç, Arslan F, 2017. Aşağı Seyhan Ovası Sulama Birliklerinin Kümeleme Analizi ile Karşılaştırılması. KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi. 20(4). 326-333s. Kahramanmaraş.
- FAO (Food and Agriculture Organization of United Nations), 2011. Drought-related food insecurity: A focus on the Horn of Africa Emergency ministerial-level meeting report. <http://www.fao.org/crisis/28402-0f9dad42f33c6ad6ebda108ddc1009adf.pdf> (Erişim Tarihi 13.01.2016).
- Gül A, 2016. Ankara ilinde basınçlı sulama sistemlerinin benimsenmesindeki belirleyiciler ve teknik hususlar üzerine bir araştırma, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).
- Karimi P, Bastiaanssen WGM, Molden D, 2013. Water Accounting Plus (WA+) – a accounting procedure for complex river basins based on satellite measurements. Hydrology Earth System Science 17: 2459-2472.
- Kırnak H, Karaca L, 2017. Sarıoğlan Sulama Birliği Sahasında Sulama Performansının Değerlendirilmesi. Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi. Cilt 6, 35-41s. ISSN, 2146-8168, Kayseri.
- Nalbantoğlu A, 2014. Aydın Bölgesinde Yüzeysel Sulama Sisteminden Toplu Basınçlı Sulama Sistemine Geçilen Arazilerde Sulama Uygulamalarının Değerlendirilmesi, Adnan Menderes Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).
- Nalbantoğlu G, 2006. Akıncı Sulama Birliğinde Sulama Performansının Karşılaştırmalı Değerlendirilmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Özçelik A, Tanrıvermiş H, Gündoğmuş E, Turan A, 1999. Türkiye’de Sulama İşletmeciliğinin Geliştirilmesi Yönünden Şebekelerin Birlik ve Kooperatiflere Devri ile Su Fiyatlandırma Yöntemlerinin İyileştirilmesi Olanakları, Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Yayın No:32, Ankara, 248s.
- Plusquellec H, 2003. Irrigation Challenge; increasing irrigation contribution to food security to higher water productivity from canal irrigation system. IPTRID Issue Paper 4. Rome. 25 p.
- Sayın B, Çelikyurt MA, Karaman S, Akkaya H, 2010. Sulama Organizasyonlarının İşletmecilik Yönünden Değerlendirilmesi: Aksu İlçesi Örneği. Türkiye IX. Tarım Ekonomisi Kongresi, Cilt:1, s.49-549, Şanlıurfa.
- Şeker M, 2015. Nazilli ilçesi sulama birliklerinde sulama performansının değerlendirilmesi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).
- Uçan K, Boz İ, 2004. Sulama Birlikleri Personelinin Mesleki Açından Yeterlilikleri: Kahramanmaraş İli. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, s.69-75.
- Yıldız E, 2010. Aşağı Seyhan Ovası örneğinde sağ sahil sulama birliklerinin sistem performanslarının değerlendirilmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).

Bölgesel Doğal Malzeme ile Sulardan Arsenik Giderimi

Oğuzhan GÖK¹

Özgül ÇİMEN MESUTOĞLU^{1*}

ÖZET: Yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında arsenik varlığı içme suyu arıtma tesisleri için sorun teşkil etmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerika Birleşik Devletleri (USEPA) içme sularında arsenik miktarı ile ilgili sınır değerini 1993 yılında yapmış olduğu düzenlemeyle $50 \mu\text{g L}^{-1}$ den $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ye indirmiştir. Ülkemizde içme ve kullanma sularında arsenik sınır değeri 2005 yılı itibariyle $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Arsenik limit değerinin $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olması arsenik arıtımındaki önemi artırmıştır. Bu nedenle yapılan çalışmada arsenik içeren suların doğal bir malzeme kullanılarak arıtımı araştırılmıştır. Arsenik giderimi için deneysel sistemde 120 rpm’de 1 dk hızlı karıştırma, 10 rpm’de 20 dk yavaş karıştırma yapıp; 30 dk çökeltme için beklenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda $50 \mu\text{g L}^{-1}$ başlangıç arsenik konsantrasyonunda, pH 8’de ve 15 g/100 mL doğal malzeme ile %96.2 arsenik giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda doğal malzemenin arsenik gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceği görülmektedir.

Anahtar kelimeler: Arsenik, Doğal malzeme, Arıtım, İçme suyu

Arsenic Removal from Water with Regional Natural Material

ABSTRACT: The presence of arsenic in ground and surface water sources has been a problem for drinking water treatment facility. The United States (USEPA) and the World Health Organization (WHO) in 1993, reduced the amount of arsenic allowed in drinking water to $50 \mu\text{g L}^{-1}$ to $10 \mu\text{g L}^{-1}$. In our country, arsenic limit value in drinking and using water was determined as $10 \mu\text{g L}^{-1}$ in 2005. The application of the arsenic standard as $10 \mu\text{g L}^{-1}$ also restricted the use of some water sources supplied to our country and arsenic treatment became more important. For this reason, in the study carried out, the water containing arsenic was searched by using a natural material. For the arsenic removal, 1 minute of rapid mixing at 120 rpm, 20 minutes of slow mixing at 10 rpm in the experimental system; 30 min waiting for precipitation. In the experimental studies were performed at $50 \mu\text{g L}^{-1}$ initial arsenic concentration, pH 8 and 15 g/100 mL natural material; 96.2% arsenic removal efficiency was obtained. As a result of these results, it can be seen that natural materials can be used effectively in arsenic removal.

Keywords: Arsenic, Natural material, Treatment, Drinking water

¹ Oğuzhan GÖK (Orcid ID: 0000-0002-4092-414X), Özgül ÇİMEN MESUTOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-6826-9768), Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Özgül Çimen Mesutoğlu, e-mail: ozgulcimen@gmail.com

Geliş tarihi / Received: 05.04.2018
Kabul tarihi / Accepted: 24.09.2018

GİRİŞ

Arsenik atmosferde, toprakta, kayalarda, doğal sularda ve organizmalarda bulunabilen bir elementtir (Zhu et al., 2018). Çevresel ortamlarda ppm'den ppb'ye çok farklı konsantrasyonlarda ve organik-inorganik formlarda bulunur (Yağmur ve Hancı, 2002). İnsan vücudunda organik arsenik türleri hızlı bir şekilde elimine edilir ve daha az zararlıdır (Ranjan et al., 2009). Doğal sularda daha çok dört farklı formda (-3, 0, +3 ve +5) bulunabilen inorganik sınıfta yer alan arsenik bileşiklerine rastlanır (Joshi et al., 2009). İnorganik arseniğin insanlar üzerindeki kronik zehirleyici etkisi düşük konsantrasyonlarda etkisini göstermektedir ve büyük bir kısmı içme sularından kaynaklanmaktadır (Guo et al., 2009; Nidheesh and Anantha Singh, 2017; Prum et al., 2018). Arsenik içeren suların içme suyu olarak kullanımı, ciddi sağlık problemlerine sebep olmaktadır. İçme sularında bulunan arseniğin insan sağlığı üzerindeki kronik toksikolojik etkileri çevresel problemleri de beraberinde getirmiştir. Birçok otoritenin tavsiye ettiği ve yasal olarak belirlediği limitlerin düşürülmesi gerekmiştir. 1993'te Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyundaki arsenik için üst sınırı $50 \mu\text{g L}^{-1}$ den $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ye indirmiştir (WHO, 1993). Türk Standartları Enstitüsü'nün arsenik parametresi ile ilgili yasal düzenlemesi "İçme ve Kullanma Sularına İlişkin Standartları" (TS 266)'dır. 2005 yılına kadar geçerliliğini koruyan TS 266'ya göre arsenik sınır değeri $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ydi. WHO ve U.S. EPA (EPA, 2002) tarafından arsenik standardı ile ilgili yapılan düzenlemeler dikkate alınarak 17 Şubat 2005 tarihli ve 25730 sayılı "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" ile ülkemizde de arsenik sınır değeri $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak değiştirilmiştir (Alparslan ve ark., 2010).

Ülkemizde son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucunda arsenik gideriminin mevcut içme suyu arıtma tesislerinde konvansiyonel arıtma

yöntemleri ile yapılmasının önemini vurgulanmaktadır. Ayrıca son zamanlarda konvansiyonel sistemlerde kullanılan kimyasallar ile arsenik giderimine alternatif olarak doğal malzemeler ile de arsenik gideriminin gerçekleştirildiği raporlanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizdeki yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında yüksek miktarlarda bulunan arseniğin, taş ocağı tesisinden temin edilen Doğal Malzeme (DM) ile gideriminin araştırılmasıdır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada arsenik gideriminde kullanılan DM, Konya-Ankara yolu üzerinde yer alan bir taş ocağı tesisinden temin edilmiştir. Ham ve toz hale getirilmiş DM'nin görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. DM deneylerde kullanılmadan önce 105°C 'de 24 saat etüvde bekletilmiş olup toz hale getirilmiş haliyle kullanılmıştır. DM'nin XRF analizi Aksaray Üniversitesi Bilimsel Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi Jeokimyasal Analiz Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analiz için 20 mikron boyutuna öğütülen malzeme, PanAnalytical marka Axios Max Minerals model dalgaboyu dağılımlı X-Ray Floresans cihazına konularak ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ateşte kayıp değeri olan LOI (Loss of Ignition) kül fırında 950°C 'de 12 saat bekletilerek bulunmuştur.

Hızlı karıştırma-yavaş karıştırma deneyleri karıştırma hızı ve süresinin ayarlanabildiği VELP Scientifica marka JLT6 jar test cihazında, 100 mL hacimli cam beherlerde DM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel sistemde 120 rpm'de 1 dk hızlı karıştırma, 10 rpm'de 20 dk yavaş karıştırma yapılır; 30 dk çökeltme için beklenmiştir. Süpernatantlardan alınan örneklerin arsenik analizi yapılmadan önce 4000 rpm'de 3 dk santrifüjlenip, ardından $0.45 \mu\text{m}$ filtre kâğıdından geçirilmiştir. Arsenik ölçümleri ICP-OES (Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer, Optima 2100 DV) cihazında

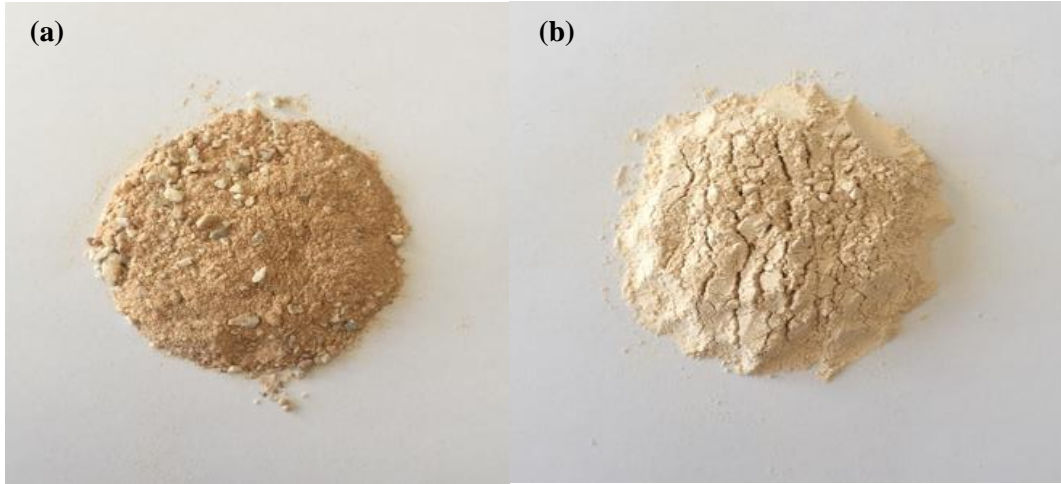
gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH ayarlamaları HACH marka HQ440d model pH metre ile Standart Metot 4500-H⁺ B yöntemiyle yapılmıştır.

Çalışmada arsenik giderim verimine pH'ın (pH 2, 4, 6, 8 ve 10), arsenik başlangıç konsantrasyonunun (10, 25, 50, 75 ve 100 µg L⁻¹) ve DM miktarının (5, 10, 15, 30 ve 50 g/100

mL) etkisi incelenmiştir. Deneysel sistemdeki yüzde (%) giderim verimleri Eşitlik 1. deki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{Giderim verimi} = \frac{c_0 - c_e}{c_0} * 100 \quad (1)$$

Burada; C₀ (µg L⁻¹) başlangıç arsenik konsantrasyonu, C_e (µg L⁻¹) çıkış arsenik konsantrasyonudur.



Şekil 1. (a) DM; (b) Toz hale getirilmiş DM görüntüsü

BULGULAR VE TARTIŞMA

DM'nin Kimyasal Özellikleri

Çalışmada arsenik giderimi için kullanılan DM'nin XRF analizi yapılmış olup, sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1'de DM içeriği yüzde (%) cinsinden detaylı olarak görülmektedir. DM, deiyonize suda 24 saat bekletilerek arsenik ölçümü yapılmıştır ve suya 0.5 ppb'lik bir arsenik verdiği görülmüştür. DM içeriğinde %57.107

CaO, %2.232 SiO₂ ve %1.091 Al₂O₃ bulunmaktadır. Bu sonuç sebebiyle DM, tür olarak killi kireç taşı sınıfına girmektedir. LOI yüzdesinin yüksek olması ise malzemenin karbonatlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. DM içerisinde demir ve mangan oksitlerin bulunması da arsenik gideriminde adsorplama açısından önemli rol oynamaktadır (Hussam and Munir, 2007).

Çizelge 1. DM'nin XRF analizi

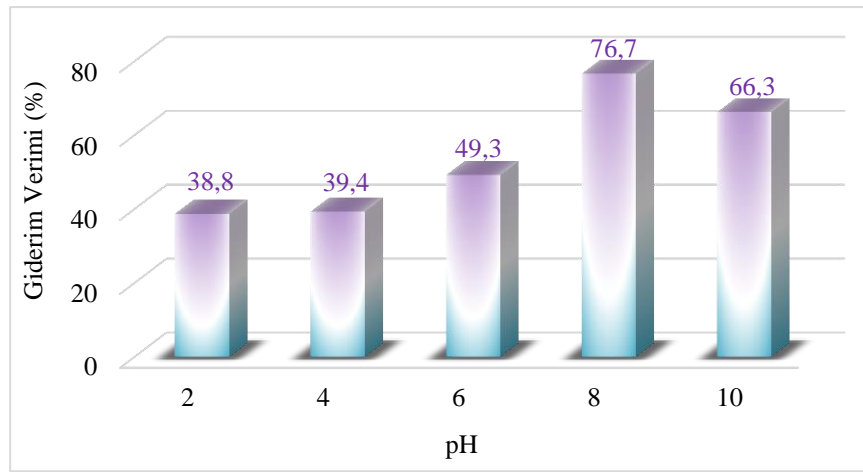
Element	Miktar (%)	Element	Miktar (%)
Na ₂ O	0.198	K ₂ O	0.060
MgO	0.212	MnO	0.027
Al ₂ O ₃	1.091	Fe ₂ O ₃	0.461
SiO ₂	2.232	TiO ₂	0.060
P ₂ O ₅	0.030	CaO	57.107
LOI	38.7		
TOPLAM			100.18

pH Etkisi

DM'nin arsenik giderimindeki etkisini belirlemek için çözelti pH değeri önemli bir yere sahiptir.

Şekil 2'de görüldüğü gibi pH 2-8 aralığında pH arttıkça arsenik giderim verimi %38.8'den %76.7'ye artış göstermiştir. pH 10'a çıkarıldığında ise %66.3 arsenik giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek giderim verimi pH 8'de gerçekleşmiştir. Bu sebeple

çalışmanın diğer aşamalarında çözelti pH'ı 8 kullanılmıştır. Namlı'nın 2014 yılında yaptığı boksit üretim çamuru ile As giderim çalışmasında 0.5 g L^{-1} çamur ile pH 5-6 aralığında %99.6 giderim verimi elde etmiştir. Öztel ve Akbal (2013) ise ortam pH'ının 6'dan daha yüksek olması sırasındaki As giderimindeki artışın doğal malzeme içerisinde bulunan demir ve alüminyumun koagülasyonu sonucu olduğunu tespit etmişlerdir

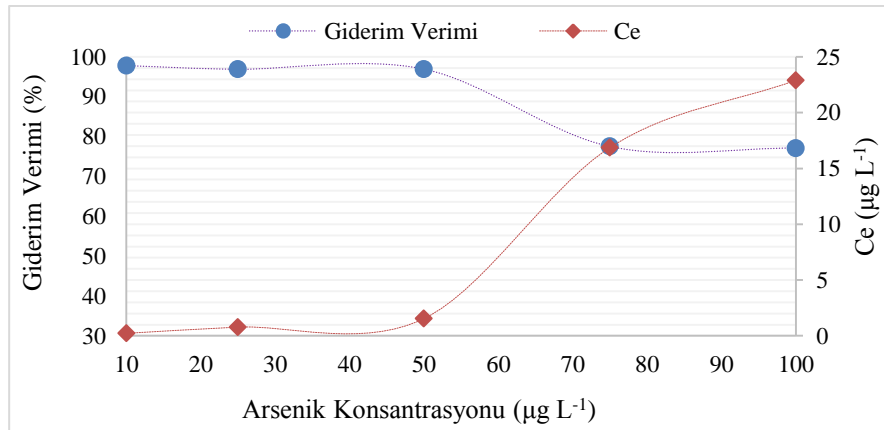


Şekil 2. pH değişiminin arsenik giderim verimine etkisi

Konsantrasyon Etkisi

Giderim verimine başlangıç konsantrasyonlarının etkisi için 10, 25, 50, 75 ve

$100 \mu\text{g L}^{-1}$ değerleri seçilmiştir. Deney sisteminde kullanılan DM miktarı $50 \text{ g}/100 \text{ mL}$ ve ortam pH'sı 8'dir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'te görülmektedir.



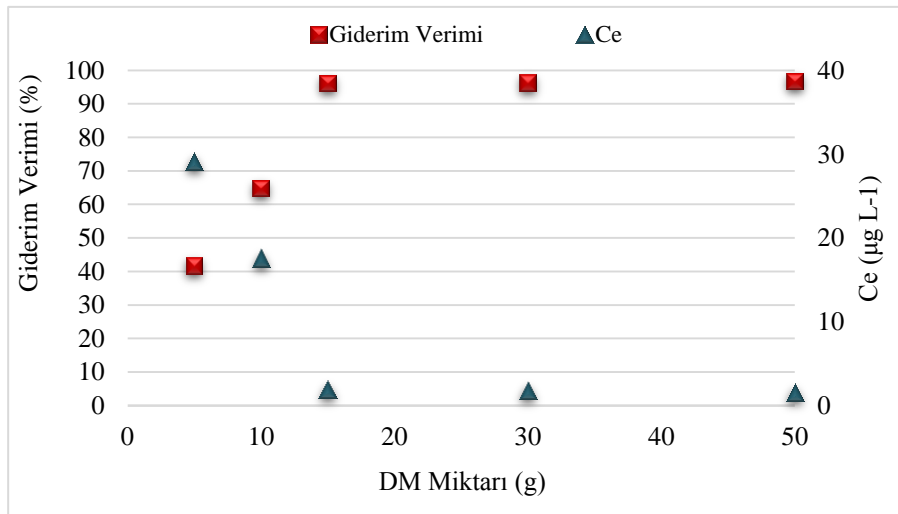
Şekil 3. Başlangıç arsenik konsantrasyonunun giderim verimine etkisi

Şekil 3'e göre arsenik konsantrasyonuna bağlı giderim verimi çalışmasında, $10 \mu\text{g L}^{-1}$ den $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ye kadar %96-%97 aralığında verimler elde edilirken; arsenik konsantrasyonu 75 ve $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ye çıkartıldığında verimlerde bir düşüş gerçekleşmektedir (%77). Bu çalışma sonuçlarına bağlı olarak DM miktarının etkisi, arsenik konsantrasyonu $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de sabit tutularak devam edilmiştir. Özdemir (2016)'in yaptığı çalışmada barajlardan aldığı ham su numunelerinde (Arsenik= $55 \mu\text{g L}^{-1}$)

konvansiyonel arıtma sistemi ile %95 civarında arsenik giderimi sağlamıştır.

DM Miktarının Etkisi

Arsenik gideriminde deneysel sistemde kullanılan DM miktarının etkisi pH 8 ve başlangıç arsenik konsantrasyonu $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de incelenmiş olup sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Uygulanan DM miktarları 5, 10, 15, 30 ve 50 g/100 mL olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. DM giderim verimine etkisi

Şekil 4 incelendiğinde, DM miktarının 5 g/100 mL'den, 15 g/100 mL'ye artırılmasıyla giderim veriminin de %41.8'den %96.2'ye arttığı görülmektedir. Miktarın 100 mL'de 30 ve 50 g'a çıkartılmasıyla ise giderim verimlerinde herhangi bir değişikliğin olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle fazla miktarda malzemeye gerek duyulmadığı, arsenik gideriminin 15 g DM/100 mL ile yapılması uygun görülmüştür.

SONUÇ

Taş ocağı tesisinden temin edilen doğal bir malzeme olan DM ile yapılan çalışma sonucunda, arsenik gideriminde kullanılan optimum deneysel şartlar; pH 8, 15 g DM/100 mL miktarı ve $50 \mu\text{g L}^{-1}$ başlangıç arsenik konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında yapılan çalışmada elde edilen giderim

verimi %96.2 ($C_e=1.9 \mu\text{g L}^{-1}$) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar göz önüne alındığında ön işleme tabi tutulmadan ham haliyle kullanılan DM'nin arsenik gideriminde etkili olduğu görülmektedir. Kullanılan malzeme içeriğindeki demir ve mangan oksitlerin adsorban; silisyum, alüminyum ve kalsiyum oksitlerin ise koagülant özellikte olması ile arsenik gideriminde etkili oldukları görülmüştür. USEPA, WHO ve ülkemizde yürürlükte olan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'in belirlediği arsenik sınır değeri olan $10 \mu\text{g L}^{-1}$ yi $50 \mu\text{g L}^{-1}$ başlangıç arsenik konsantrasyonunda sağlamaktadır. Yapılan çalışma laboratuvar ölçeğindedir, ancak daha detaylı çalışmalar yapılarak arsenik kirliliği oluşturan suların arıtımı için DM içeriğindeki malzemelerin kullanılabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Alparslan MN, Dölgen D, Boyacıoğlu H, Sarptaş H, 2010. İçme Suyundan Kimyasal Yöntemlerle Arsenik Giderimi. İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü, 20(1): 15-25.
- Guo H, Stüben D, Berner Z, Yu Q, 2009. Characteristics of arsenic adsorption from aqueous solution: Effect of arsenic species and natural adsorbents. Applied Geochemistry, 24: 47-53.
- Hussam A and Munir AKM, 2007. A Simple and Effective Arsenic Filter Based on Composite Iron Matrix: Development and Deployment Studies for Groundwater of Bangladesh. Journal of Environmental Science and Health Part A, 42: 1869-1878.
- Joshi DN, Flora SJS, Kalia K, 2009. Bacillus sp. strain DJ-1, potent arsenic hypertolerant bacterium isolated from the industrial effluent of India. Journal of Hazardous Materials, 166: 1500-1505.
- Namlı S, 2014. Kırmızı Çamur ile Sulardan Arseniğin Giderilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Nidheesh PV and Anantha Singh TS, 2017. Arsenic Removal by Electrocoagulation Process: Recent Trends and Removal Mechanism. Chemosphere, 181: 418-432.
- Özdemir K, 2016. İçme Suyu Kaynaklarında Konvansiyonel Arıtma Yöntemi ile Arsenik Giderimi. Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(1): 195-202.
- Öztel MD ve Akbal M, 2013. İçme Sularında Arsenik Giderimi için Geleneksel ve Alternatif Teknolojiler. Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Sigma, 31: 386-408.
- Prum C, Dolphen R, Thiravetyan P, 2018. Enhancing arsenic removal from arsenic-contaminated water by Echinodorus cordifolius endophytic Arthrobacter creatinolyticus interactions. Journal of Environmental Management 213: 11-19.
- Ranjan D, Talat M, Hasan SH, 2009. Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue 'rice polish'. Journal of Hazardous Materials, 166: 1050-1059.
- Resmî Gazete, 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, T.C. Sağlık Bakanlığı, Sayı 25730.
- EPA, 2002. Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water, U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati.
- Yağmur F, Hancı İH, 2002. Arsenik. Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi, 7: 250-251.
- WHO, 1993. Guidelines for Drinking-Water Quality, World Health Organization. Genova.
- Zhu N, Zhang J, Tang j, Zhu Y, Wu Y, 2018. Arsenic Removal by Periphytic Biofilm and Its Application Combined with Biochar. Bioresource Technology, 248: 49-55.

Anadolu Karaçamı Meşçerelerinde Verimlilik İçin Gösterge Bitki Analizleri: Manisa-Demirci Yöresi Örneği

Tunahan ÇINAR^{1*}

Serkan GÜLSOY¹

ÖZET: Bu çalışmada Anadolu karaçamı (*Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe) meşçerelerinde yetiştirme ortamı verimliliğinin göstergesi olabilecek bitki türlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Anadolu karaçamı Türkiye için ekolojik ve ekonomik olarak önem arz eden bir orman ağacı türüdür. Bu aşamada ise Anadolu karaçamı ile ilgili verimliliğin göstergesi olabilecek ve verimli alanların tespiti için pratik bilgilere ihtiyaç duyulmaktadır. Mevcut yetiştirme ortamı koşullarında aynı ortamı paylaşan bitki türlerinin çeşitli konularda birbirleri için gösterge olabilecekleri öngörülmektedir. Bu bağlamda türün önemli yayılış alanlarından birisi olan Manisa ili Demirci yöresinde Anadolu karaçamı meşçerelerinin verimliliğine gösterge olabilecek bitki türlerini tespit etmek amacıyla 40 örnek alanda çalışma yapılmıştır. Bu örnek alanların her birinde bonitet (yaş-boy) tablosu kullanılarak üst boy değerleri 100 yaşa endekslenmiş olup, bonitet sınıfları (I-IV arası) elde edilmiştir. İstatistiksel değerlendirme safhasında; “Nitelikler arası ilişki analizi ve gösterge tür analizi” yöntemleri ile bitki türleri ve bonitet sınıfları ilişkilendirilmiştir. Sonuç olarak, sırasıyla *Urtica dioica* L., *Rosa canina* L., ve *Rubus canescens* DC. türlerinin yöredeki Anadolu karaçamı yayılış alanlarında verimliliğin iyi birer göstergesi olabileceği kanaatine varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Anadolu karaçamı, Demirci yöresi, gösterge bitki, verimlilik

Indicator Plant Analyzes for the Productivity of Anatolian Black Pine Stands: Sample of Demirci (Manisa) District

ABSTRACT: This study aimed to determine the plant species that might be indicator for the productivity of Anatolian blackpine (*Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe) stands. Anatolian blackpine is an ecologically and economically important forest tree species for our country. The growth of this species in the most productive stands of the forest lands is of great importance for the forestry strategies of Turkey. At this stage, practical knowledge about the subject is needed. It is envisaged that plant species sharing the same environment in the current site conditions may be indicators for each other in various life processes. 40 sample field studies were carried out in order to determine the plant species that could be indicator of the productivity of Anatolian blackpine stands in Demirci province, city of Manisa which is one of the important distribution areas of this species. For each plots, height values of blackpine indexed to 100 years of age using the site index table (age-height) and have been obtained site index class (from I to IV). Consequently, plant species and site index class have been associated by using “Interspecific correlation analysis and indicator species analysis” methods. As a result, *Urtica dioica* L., *Rosa canina* L., and *Rubus canescens* DC, species have been determined as most effective indicator plant species for the productivity of Anatolian black pine stands in district, respectively.

Keywords: Anatolian blackpine, Demirci district, indicator plant species, productivity

¹ Tunahan ÇINAR (Orcid ID: 0000-0002-6473-0884), Serkan GÜLSOY (Orcid ID: 0000-0003-2011-8324), Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Toprak İlimi ve Ekoloji Anabilim Dalı, 32200, Isparta, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tunahan ÇINAR, e-mail: tunahancinar45@hotmail.com

Bu çalışma Tunahan ÇINAR'ın Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür. Makale 12- 13- 14 EKİM 2017 tarihinde Manisa (Demirci)'de düzenlenen 1. Uluslararası Demirci Sempozyumu'nda sözlü sunum olarak sunulmuştur.

Geliş tarihi / Received: 24.04.2018

Kabul tarihi / Accepted: 24.09.2018

GİRİŞ

Karasal ekosistemler üzerinde yayılış gösteren vejetasyon toplulukları içerisinde mevcut biyokütle oranının büyük bir bölümünü barındıran ormanlar, temelde odun hammaddesi olmak üzere insanlar ve diğer tüm canlı toplulukları için sınırsız fonksiyonları bünyesinde barındırmaktadır (Kindermann ve ark., 2008). Artan nüfus ve endüstriyel faaliyetler neticesinde atmosferde yer alan kirletici gazlar küresel ölçekte ciddi bir problem olup, bu gazlara ait oranlarının düşürülmesinde ormanların önemi gittikçe daha da artmaktadır. (Hewitt, 2003; Powe ve Willis, 2004). Zira ormanlar atmosferde taşınan kirletici gazlar için önemli bir temizleme aracı olarak bilinmekte olup, küresel ölçekte yaşanan iklim değişim olayları üzerinde ise önemli bir fonksiyona sahiptir (Fowler ve ark., 1989; Broadmeadow ve Freer-Smith, 1996). Bunun dışında doğada temiz hava ve su rejimini düzenlenmesi, erozyona karşı toprağın korunması, biyolojik çeşitliliğin sürdürülebilirliği ve yeni kaynak potansiyellerinin ortaya konulması gibi daha pek çok konu başlığı ile ormanların önemini ifade etmek mümkündür (Karagül, 1999; McKinley ve ark., 2011). Tüm bu bahsedilen konular ormanların küresel ve yerel ölçekte önemini çok net bir şekilde ortaya koymakta olup, günümüzde ülkelerin orman alanlarını artırmaya ve niteliklerini iyileştirmeye çalıştıkları bir işletmecilik mantığına sahip olmalarına sebep olmuştur.

Türkiye’de ormanlar, toplam 22 342 935 ha’lık bir alanı kaplamakta olup, bu oran ülke yüz ölçümünün yaklaşık olarak %28,6’sına tekabül etmektedir. Türkiye’de bulunan ormanlık alanlar içerisinde en geniş alanı 5 886 195 hektar ile meşe ormanları oluşturmaktadır. Anadolu karaçamı ise ülkemizde 4 244 921 ha’lık ormanlık alanı kaplamakta olup, alan olarak meşe ve kızılçamdan daha geride olmasına

rağmen toplam servet bakımından en yüksek değere sahip orman ağacı türüdür (OGM, 2015). Mevcut Anadolu karaçamı ormanlarının 2 727 524 ha’ı verimli, 1 517 397 ha’ı ise bozuk orman niteliğindedir. Diğer yandan aktüel olarak Anadolu karaçamı ormanı durumunda yer almayan fakat iyi bir Anadolu karaçamı yetişme ortamı niteliği taşıyabilecek sahaların varlığının da mevcut olduğu bilinmektedir (OGM, 2015).

Türkiye’de Anadolu karaçamı meşçereleri yaklaşık olarak 700 – 1 400 m yükseltiler arasındaki geniş alanlarda saf ormanlar oluştururken, 1 400- 1 700m’ler arasında ise sarıçam, ardıç, göknar gibi farklı orman ağacı türleri ile karışık meşçereler oluşturabilmektedir. Belirtilen yükseltilerde -25 °C’ye kadar dondan zarar görmeksizin, dayanım gösterebilmektedir (Huber, 2011). Diğer yandan ülkemizin önemli ağaç türlerinden olan kızılçamla ise yaklaşık 1000m ile 1300m arasında karışım gösterebildikleri ifade edilmiştir (Bayar ve Genç, 2013). Türün Anadolu’da bozkıra en çok sokulan orman ağacı türlerinden biri olduğu, yaz kuraklığına sıcaklara ve kış soğuklarına karşı dayanıklı bir tür olduğu, toprak istekleri bakımından ise oldukça kanaatkâr bir tür olduğu ifade edilmiştir (Saatçioğlu, 1979). Anadolu karaçamı bahsedilen bu özellikleri itibarıyla odun üretimine yönelik olarak yapılan endüstriyel ağaçlandırma çalışmalarının yanında, ülkemizde yıldan yıla önemi artan çölleşme ve erozyonla mücadele uygulamalarında şüphesiz oldukça yoğun tercih edilen bir tür konumunda yer almaktadır (Turna ve ark., 2007). Ayrıca, bozuk orman alanlarının verimli hale dönüştürülmesi aşamasında yine Anadolu karaçamının oldukça yoğun olarak yapay gençleştirme çalışmalarında tercih edildiği bilinmektedir (Ayan ve ark., 2017).

Ormanlaştırma çalışmalarında ilk aşamada doğal olarak türün genel olarak yayılışında etkili olan iklim, toprak ve fizyografik çevre koşulları göz önünde bulundurulmaktadır. Fakat

Türkiye'nin dağlık yapıya sahip olması, geniş alanlarda genel iklim özellikleri içerisinde birçok farklı yerel iklim alanlarının oluşumuna sebep olmaktadır. Bundan dolayı yeniden veya yoktan ormanlaştırmaya konu olan alanların çevresel koşulları oldukça kısa mesafede ve minimal ölçeklerde değişkenlik gösterebilmektedir. Örneğin ormanlaştırma yapılacak olan bir alanda iklim özelliklerine bakıldığında en yakın olan bir meteoroloji istasyonuna veya çevredeki birden fazla istasyonun verilerine göre bir kestirimde bulunmaktadır. Fakat buradan alınan iklim verilerinin doğrudan kullanımı pek mümkün olmayıp, çalışma yapılacak alan için çoğu zaman dönüşüm işlemi gerekmektedir. Toprak ile ilgili hali hazırda yeterli ve etkin kullanıma hazır bir altlık sistemi ise halen Türkiye'de mevcut değildir. Dolayısıyla ülke arazi yapısı içerisinde genel çevre ya da yetiştirme ortamı koşullarından faydalanılarak yapılan ağaçlandırma çalışmalarında türlere ait çok yüksek doğruluk payına sahip sonuçların elde edilmesi oldukça güçleşmektedir. Ayrıca, türün aktüel yayılışının ve potansiyel yayılış sahalalarının çevre koşulları ile kestirimi belirli bir düzeye kadar yapılabilir de, bu alanlar içerisinde o türün verimliliği ile ilgili olarak başka bilgilere de ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebepten dolayı meteorolojik verilerinin dışında yetiştirme ortamı özelliklerinin bilinmesi veya tespit edilmesi çok büyük fayda sağlayacaktır (Karatepe, 2005).

Mevcut yetiştirme ortamı koşullarında aynı ortamı paylaşan bitki türlerinin çeşitli konularda birbirleri için gösterge olabilecekleri öngörülmektedir (Gülsoy ve ark., 2013). Özellikle bir türün potansiyel yayılış alanlarının tespiti ve verimlilik çalışmalarında türe ait uygun cansız çevre koşullarının belirlenmesinin yanında, gösterge tür analizleri ile biyotik koşullardan yararlanılması da oldukça önemli pratik bir araçtır. Bu aşamada herhangi bir türe ait göstergelerin belirlenmesinde doğrudan yapılan gösterge tür analizinin yanında, ilişkilerin yönünü ve düzeyini oldukça net ortaya

koyması itibarıyla en çok kullanılan yöntem ise nitelikler arası ilişki analizidir (Özkan, 2002). Bu istatistiksel analiz yöntemi kullanılarak birçok hedef türün gösterge türlerinin belirlendiği çeşitli çalışmalara rastlamak mümkündür (Çelik ve ark., 2006; Özkan ve Bilir, 2007; Özkan ve ark., 2010; Güner ve ark., 2011; Gülsoy ve ark., 2013).

Tüm bu bilgilerin ışığında Manisa-Demirci yöresinde gerçekleştirilen bu çalışmada ülkemiz için önemli asli ağaç türlerinden karaçamın, farklı ekolojik ortamlarda yayılış gösterdiği sahalarda bitki türleri tespit edilmiştir. Ayrıca bu sahalarda karaçamın üst boy (bonitet) tespiti gerçekleştirilmiştir. Son olarak vejetasyon ve bonitet ilişkileri istatistiksel olarak test edilmiş olup, yöredeki Anadolu karaçamı ile yapılacak olan ağaçlandırma çalışmalarında verimliliğin göstergesi olabilecek bitki türleri belirlenmiştir.

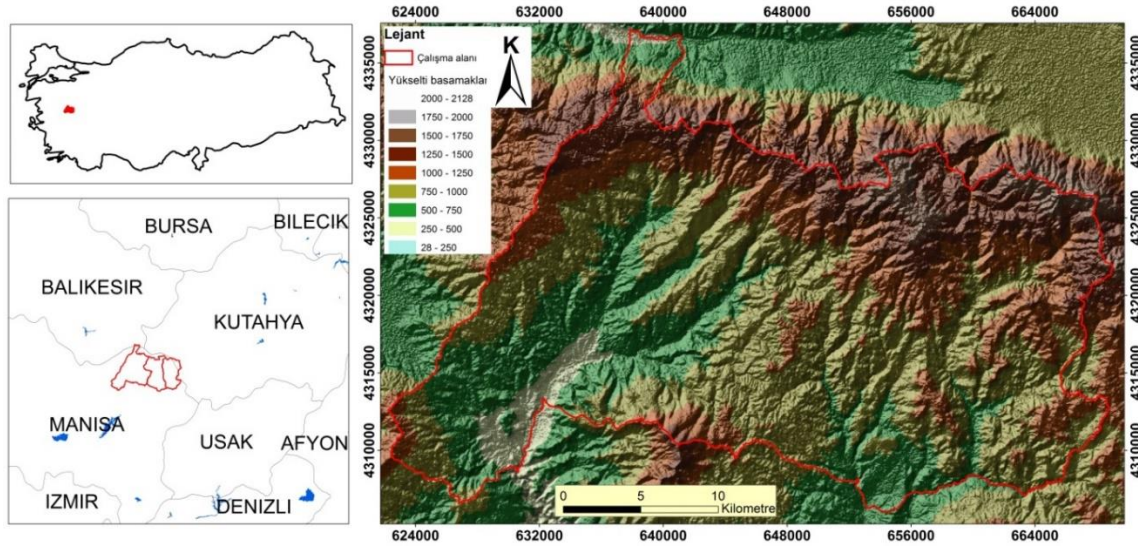
MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma Alanı

Bu çalışma, bitki coğrafyası bakımından Türkiye'nin vejetasyon bölgeleri sınıflandırmasında (Walter ve Uslu, 1962) Akdeniz-Ege Orman Bölgesi sınırları içerisinde yer alan Demirci İşletme Müdürlüğü sınırları içerisinde gerçekleştirilmiş olup, bu alan Ege Bölgesi sınırları içerisinde, Manisa ilinin Kuzeydoğusunda 38° 54'- 39° 10' kuzey enlemleri ile 28° 24'- 28° 58' doğu boylamları arasında yer almaktadır (Şekil 1).

Demirci yöresi toplam 81 218 ha'lık bir yüz ölçümüne sahiptir. Yörenin toplam alanı 43 920 ha ormanlık alan, 37 298 ha alan ise ormansız alandır. Yörede yayılış gösteren ağaç türleri içerisinde yaklaşık olarak 21 375 ha meşe baltalıkları bulunmaktadır. Meşe türlerinden sonra yörede en çok yayılışa sahip ikinci sıradaki asli orman ağacı türü toplam 15 628 ha'lık kapladığı alan ile Anadolu karaçamıdır. (OGM, 2011). Dolayısıyla yörede ormancılık çalışmaları içerisinde Anadolu karaçamının önemi büyük

olup, bu türe yönelik yapılacak olan çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 1. Manisa-Demirci yöresine ait yerbuldur haritası

Simav ile komşu ilçe olan Demirci'nin Simav Demirci hattının ayrımını Simav- Demirci dağlarındaki Kuzuluk dere yapmaktadır. Simav – Demirci Dağı'nı Bayraktepe, Gelinuçu, Hasanyaran ve Hışırcağa gibi önemli zirveler oluşturmaktadır. Demircinin kuzeyinde 1 487 m yükseklikteki Türkmen Dağı bulunmakta ve Demirci'yi kuzeyden tamamen kapatmaktadır. Diğer bir taraftan yay şeklinde Güneye doğru uzanan Türkmen dağı yerini 1 201 m. yükseklikteki Çomaklı Dağı'na bırakmaktadır. Demirci'nin güney yönünde ise 1 535m. yükseklikteki volkanik kütle olan Asi Tepe Dağı bulunmakta olup Demirci'nin güney hattını tamamen kaplamaktadır. Demirci'nin kuzey doğu tarafına bakıldığında ise 1 226 m. yükseklikteki Eğrelti Dağı yer almaktadır (Taşlı, 1992).

Demirci yöresi, Uşak- Gördes platosunun içinde yer almakta olup, Kuzey- Güney yönünde akan Demirci çayı bu platonun içindedir. Kuzey ve Batı kısmını kapatan Simav- Demirci dağlık bölgesinden itibaren gerek Demirci ilçe merkezine doğru ve gerekse Doğu kesimine dalgalı bir topoğrafya göstermektedir (Erer, 1977). Yöre, Menderes (Saruhan – Mentеше) masifi üzerinde yer almaktadır. Demirci'de

paleozoyik yaşlı metamorfik kayalar, mesozoyik kireç taşı ve yaygın olarak da neojen depoları bulunmaktadır. Andezit, dasit, trakit ve riyolit gibi volkanik kütlelerde Demirci yöresinde yer almaktadır. Menderes masifinin çekirdek yapısını oluşturan gyanslar Demirci – Simav dağının esas yapısını oluşturmakta ve Türkmen Dağı civarında oldukça fazla bulunmaktadır. Klavuzlar, Hırkalı, Bayramşah köyleri civarında ise granitler çok fazla bulunmaktadır. Demirci'nin doğu kısmını ve Demirci – Simav Dağı'nın Güney eteklerini şistler oluşturmakta olup Saraycık köyü civarında oniks mermer yatakları görülmektedir. Demirci'nin Kuzey, Kuzeydoğu ve Güneybatısını Neojen kaplamaktadır. Demirci'de Karaköy – Serke dersi güzergahında ise kum taşı, marn, kireçtaşı ve konglemera görülmektedir (Taşlı, 1992).

Yöntem

Çalışmada farklı ekolojik ortam koşullarında karaçam türünün yayılış gösterdiği 40 adet örnek alan verisinden faydalanılmıştır. Ağaç türleri için verimliliğin ele alındığı çalışmalarda; üst boyda yer alan ağaçların silvikültürel işlemlerden daha az etkilenmesi, büyüme ve gelişmenin göstergesi olması, alanın verim gücünü temsil etmesi gibi özellikleri nedeniyle üst boy değerleri

kullanılmaktadır. Üst boy değeri meşçerelerin yaşına göre değişiklik gösterebilmektedir (Kalıpsız, 1984). Bu nedenle verimlilik hesabında yaş faktörünü ortadan kaldırarak çevresel faktörlerin belirlenmesi amacıyla örnek alanlarda ölçülen üst boydaki 3 ağaca ait yaş ve boy değerlerin 100 yaşa endekslenmesi ile bonitet endeksi hesaplanmıştır. Bonitet endeksi hesabı için karaçam hasılat tablosu kullanılmıştır (Kalıpsız, 1963). Her örnek alan için üst boyda yer alan 3 adet ağaç için elde edilen bonitet endeksi değerlerinin ortalaması alınarak ortalama bonitet endeksi değeri elde edilmiştir. Örnek alanlardan I, II, III, IV sınıflarındaki bonitet değerleri elde edilmiştir. Bonitet sınıfları veri matrisine aktarılırken ise I sınıftaki bonitet değerleri I, II, III, IV sınıftaki bonitet değerlerine ise 0 değeri verilmiştir. Ayrıca her bir örnek alanda Anadolu karaçamı ile birliktelik gösteren bitki türleri var-yok veri matrisi şeklinde kayıtlı edilmiştir.

Son aşamada istatistiksel değerlendirme için hazır hale getirilen veri matrisi üzerine Anadolu karaçamının yöredeki gösterge bitki türlerini tespit etmek amacıyla SPSS 20.0 paket programında “Nitelikler Arası İlişki Analizi” ve PcOrd 6 programından ise “İndikatör Testi” uygulanmıştır. Nitelikler arası ilişki analizinde katsayısı hesabında C3 formülünden faydalanılmıştır (Cole, 1949; Poole, 1974; Özkan, 2002; Özkan, 2008; Güner ve ark., 2011; Süel ve ark., 2013; Gülsoy ve Negiz, 2015).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırma alanında Anadolu karaçamı haricinde toplam 34 tane bitki türü tespit edilmiştir. Tespit edilen otsu türler sırasıyla *Anemone blanda* Schott et Kotschy, *Astragalus glycyphyllos* L., *Cirsium arvense* L. (Scop.), *Digitalis ferruginea* L., *Hypericum olympicum* L., *Lamium cariense* R. Mill, *Malva moschata* L., *Matricaria chamomilla* L., *Orobancha mutelii* L., *Papaver rhoeas* L., *Pteridium aquilinum* L. Kuhn, *Salvia tomentosa* Miller.,

Carduus nutans L., *Urtica dioica* L., *Verbascum luciliae* (Boiss.) O. Kuntz, *Vicia lutea* L. ve *Viola sieheana* Becker'dir. Çalı formunda odunsu türler olarak sırasıyla *Cistus laurifolius* L., *Cornus sanguinea* L., *Crataegus monogyna* Jacq., *Hedera helix* L., *Prunus spinosa* L., *Pyracantha coccinea* Roemer, *Rosa canina* L., *Rubus canescens* DC. ve *Thymus zygoides* Griseb türleri tespit edilirken, ağaç formundaki odunsu türler sırasıyla ise *Fagus orientalis* Lipsky, *Juniperus oxycedrus* L., *Platanus orientalis* L., *Populus tremula* L., *Quercus cerris* L., *Quercus ithaburensis* Decne., *Salix alba* L., ve *Ulmus glabra* Hudson olmuştur. Bu türler içerisinde Anadolu karaçamı ile en çok birliktelik gösteren türler sırasıyla *Pteridium aquilinum* L. Kuhn (%57,5), *Cistus laurifolius* L. (%50), ve *Quercus cerris* L. (%45) olmuştur.

Yapılan bonitet değerlendirmesi sonucunda çalışma yapılan meşçerelerden 7 tanesi I. bonitet, 18 tanesi II. bonitet, 12 tanesi III. bonitet ve 3 tanesi ise IV. bonitet sahalar olup, yörede V. bonitet sahalarla denk gelen bir meşçerede çalışma yapılmamıştır. Tüm örnek alanlarda yapılan değerlendirme neticesinde 100 yaşa endekslenen Anadolu karaçamlarında en yüksek üst boy 42.6 m, en düşük üst boy ise 16.7 m olarak belirlenmiş olup, ortalama 100 yaş için üst boy değeri ise 27.1 m olarak belirlenmiştir.

Yörede I. bonitet karaçam sahalarının gösterge bitki türlerini belirlemek üzere uygulanan nitelikler arası ilişki analizi ve indikatör testi sonuçları sırasıyla Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1'de görüleceği üzere; Demirci yöresi Anadolu karaçamı meşçerelerinde tespit edilen 35 adet bitki türü için uygulanan her iki analizinde de I. bonitet verimliliğe sahip olan alanların pozitif gösterge bitki türleri *Rosa canina* L., *Rubus canescens* DC. ve *Urtica dioica* L. türleri olmuştur. Önem seviyelerine bakıldığında ise nitelikler arası ilişki analizine göre önem seviyeleri sırasıyla *Urtica dioica* L. (C3=0.461), *Rosa canina* L. (C3=0.436), *Rubus*

canescens DC. (C3=0.409), indikatör testi sonucuna göre ise önem seviyeleri sırası ile *Urtica dioica* L. (63.400), *Rosa canina* L. (53.300) ve *Rubus canescens* DC. (50.200)

şeklinde olup, her iki analizde de aynı doğrultuda sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 1. Bonitet sınıfları ile bitki türleri arasında uygulanan Khi-kare ve indikatör testi sonuçları

Khi Kare testi					
Türler	Khi-kare	P	C		
<i>Rosa canina</i> L.,	5.861	0.015	0.436		
<i>Rubus canescens</i> DC.	4.167	0.041	0.409		
<i>Urtica dioica</i> L.	14.026	0.000	0.461		
İndikatör Testi					
Türler	Grup	İndikatör Değeri	Ortalama	Standart Sapma	p
<i>Rosa canina</i> L.,	1.000	53.300	25.800	8.500	0.025
<i>Rubus canescens</i> DC.	1.000	50.200	28.400	8.100	0.047
<i>Urtica dioica</i> L.	1.000	63.400	18.900	7.560	0.002

Literatürde Anadolu karaçamının yayılışı ve verimliliği üzerine etkili olan çevresel faktörleri belirlemeye yönelik yapılan çalışmaların yanında, pratikte kolaylık sağlaması amacıyla türün farklı yörelerde gösterge bitkilerinin belirlenmesini konu alan çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan birisinde örneğin Güner ve ark. (2011) İç Anadolu Bölgesi'nde Anadolu karaçamının verimli olabileceği potansiyel alanların odunsu gösterge türlerini sırasıyla *Rosa canina*, *Cistus laurifolius*, *Quercus vulcanica* ve *Crataegus orientalis* olarak tespit etmişlerdir. Söz konusu türlerden kuşburnu (*R. canina* L.)'nun bu çalışmada da yine Anadolu karaçamı sahalarında gösterge bitki olduğu görülmektedir.

Özkan ve ark. (2006) tarafından Buldan'ın batı dağlık bölgesinde yapılan çalışmada kuşburnunun yaz kuraklığı görülen yerlerde ve güneyli bakılarda pek yayılış göstermediği, bunun aksine daha nemli olan kuzey bakılar ile yüksek kısımları daha çok tercih ettiği ifade edilmiştir. Zira Anadolu karaçamının yayılışı itibariyle oldukça kanaatkar bir tür olduğu bilinmekle birlikte, nemli yetişme ortamlarında daha verimli olduğu ifade edilmektedir (Özkan ve Gülsoy, 2009; Güner ve ark., 2011). Dolayısıyla farklı yörelerde yapılan bu iki

çalışmada Anadolu karaçamı verimliliği için gösterge olarak belirlenen kuşburnu türünün, aslında ortamdaki verimliliğe yönelik nem isteğini yansıtan bitki türleri olduğunu söylemek mümkündür. Dolayısıyla özellikle yörede bozuk orman alanlarının verimli hale dönüştürülmesi safhasında, çalı formunda kuşburnu türünün ortama daha fazla uyum göstererek görüldüğü alanların, Anadolu karaçamı ile yapılacak ağaçlandırmalar için iyi bir gösterge olabileceği göz önünde bulundurulmalı ve bu alanlara türün denemeleri kurulmalıdır.

Bu çalışmada; Anadolu karaçamının yörede verimli olduğu yetişme ortamlarında *Rosa canina* L. kuşburnu haricinde gösterge olarak tespit edilen bir diğer tür ise *Rubus canescens* DC. böğürtlen olmuştur. Bu türün ekolojik özellikler bakımından yine kuşburnu ile benzer yetişme ortamlarını tercih ettiklerini söylemek mümkündür. Özellikle nem istekleri bakımından böğürtlenlerin kısmen nemli ve verimli toprakların bulunduğu alanlarda yayılış gösterdiği ifade edilmiştir (Zohary, 1973; Özalp, 1993). Dolayısıyla daha çok nemli ve kuzeyli bakıları tercih ettikleri bilinen bu türün de yöredeki Anadolu karaçam sahalarının verimliliği için gösterge bitkiler olarak arazide yapılan pratik değerlendirilmelerde kullanılması

mümkün gözükmektedir. Yine Anadolu karaçamının verimli olduğu alanlarda gösterge olarak belirlenen bir başka tür olan, ısırgan otunun ise yine nem istekleri bakımından benzer özellikler gösterdiğini ifade etmekle birlikte, bu türün özellikle 0-1 800 m yükseltiler arasında azot içeriği bakımından zengin olan toprakların yer aldığı ortamlarda daha yaygın olduğu belirtilmiştir (Pignatti, 1982). Dolayısıyla diğer iki türden farklı olarak ısırgan otunun Anadolu karaçamı yetişme ortamlarında özellikle topraktaki azot ile olan ilişkiden kaynaklanarak verimliliğin bir göstergesi olma durumunun netliğe kavuşturulması, diğer bir ifade ile bu doğrultuda denemelerinin yapılması önerilebilir.

Diğer yandan Gülsoy ve ark. (2013) Acıpayam yöresinde yapmış olduğu çalışmada Anadolu karaçamı için düşük verimliliğin göstergesi olabilecek türleri *Astragalus microcephalus* Willd., *Cercis siliquastrum* L., *Cotinus coggyria* Scop., *Lonicera etrusca* Santi var. *etrusca*, *Pirus elaeagrifolia* Wild., *Pistacia terebinthus* L., *Platanus orientalis* L., *Styrax officinalis* L. olarak tespit etmiştir. Bu çalışmada *Amygdalus orientalis* Miller., *Berberis crataegiana* DC., *Carduus nutans* L., *Cedrus libani* A. Rich., *Juniperus oxycedrus* L., *Vicia sativa* L. türlerinin ise yörede türün verimliliğinin önemli pozitif göstergeleri olabileceği belirtilmiştir. Burada her iki çalışma incelendiğinde verimliliğin göstergesi olabilecek türlerin aynı olmadığı görülmektedir. Bu durum, yöreler arasında değişen çevre faktörleri nedeni ile aynı türde verimliliğe gösterge olabilecek bitki türlerinin de farklı olabileceğini göstermektedir. Türkiye'deki arazi özelliklerindeki değişkenlik ve buna bağlı vejetasyonun varyasyonu göz önüne alınırsa bu durumun önemi daha bariz ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla söz konusu bu ve önceki çalışmalardan elde edilen sonuçların, Anadolu karaçamı türü için geneli yansıtmadığı, bu konuda yöresel ölçekte çalışmaların yapılması gerektiği unutulmamalıdır.

SONUÇ

Nitelikler Arası İlişki Analizi ve Göstergelik Tür Analiz yöntemleri ile bitki türleri ve bonitet sınıfları ilişkilendirilmelerinde, sırasıyla *Urtica dioica* L., *Rosa canina* L., ve *Rubus canescens* DC. türlerinin yöredeki karaçam yayılış alanlarında verimliliğin iyi birer göstergesi olabileceği kanaatine varılmıştır. Anadolu karaçamı, ülkemizde geniş yayılışının bulunması, sert karasal iklim yetişme ortamı koşullarına dayanıklı olması ve diğer türlere göre stebe en çok giren odunsu tür olması nedeniyle yapay gençleştirme, yeniden veya yoktan ormanlaştırma, endüstriyel ağaçlandırma çalışmalarında, erozyonla mücadelede sıkça kullanılmakta ve ülkemiz açısından ekonomik anlamda önem teşkil etmektedir. Demirci yöresi ve benzer ekolojik koşullara haiz Anadolu karaçamının potansiyel sahaları için bu çalışma ile tespit edilen gösterge bitki türlerinin, yapay gençleştirme, yeniden veya yoktan ormanlaştırma, endüstriyel ağaçlandırma çalışmalarında yetişme ortamı verimlilik tespiti için daha iyi sonuçların elde edilmesi safhasında değerlendirilmesinin uygun alacağını söylemek mümkündür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi 4742-YL1-16 nolu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ayan S, Yer EN, Gülseven O, 2017. Evaluation of Taurus Cedar (*Cedrus libani* A. Rich.) Afforestation Areas in Turkey in terms of Climate Type, Artvin Çoruh University, Journal of Forestry, Faculty, 18 (2) 152-161.
- Bayar E, Genç M, 2013. Stand Structure Characteristics of Natural Mixed Stands of Brutian Pine-Anatolian Black Pine and Regeneration Suggestions in Isparta, Turkey. American International Journal of Contemporary Research, Vol. 3 No. 11; 135-143.

- Broadmeadow, M.S.J, Freer-Smith, P.H, 1996. Urban Woodland and the Benefits for Local Air Quality. DoE Amenity Tree Series N 5.The Stationery Office, London, 99 pp.
- Cole LC, 1949. The Measurement of Interspecific Association. *Ecology*, 30(4), 411-424.
- Çelik S, Özkan K, Yücel E, Göktürk RS, Öztürk, M, 2006. Determination of İndicator Species and Comparison of Soil Characteristics of *Centaurea mucronifera* DC. And *Centaurea Pырroholephera* Boiss. Distributed in Turkey. *Int. J. Biol, Biotech.*, 3(3): 609-617.
- Erer S, 1977. Simav Depresyonu ve Çevresinin Jeomorfolojisi. İstanbul Üniversitesi. Edebiyat Fakültesi, No 2028, İstanbul, 252 s.
- Fowler D, Cape JN, Unsworth MH, 1989. Deposition of Atmospheric Pollutants on Forests. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 324, 247e265.
- Gülsoy S, Negiz MG, 2015. Determination of Environmental Factors and İndicator Species Affecting the Distribution of *Origanum Onites* L.: a Case Study From the Lakes District, Turkey. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13(4), 1013-1019.
- Gülsoy S, Şentürk Ö, Negiz MG, 2013. Hedef Türler için Göstergelik Bitki Türlerinin Sayısal Metotlar Kullanarak Tespiti: Acıpayam Yöresi örneği. *Turkish Journal of Forestry*, 14(1), 10-14.
- Güner ŞT, Özkan K, Çömez A, Çelik N, 2011. İç Anadolu Bölgesi'nde Anadolu Karaçamı'nın (*Pinus nigra* subsp. *pallasiana*) Verimli Olabileceği Potansiyel Alanların Odunsu Göstergelik Türleri. *Ekoloji*, 20(80): 51-58.
- Hewitt N, 2003. Trees are City Cleaners. *Sylva*, 1-2.
- Huber G, 2011. Internationaler Bayerischer Schwarzkiefern –Herkunftsversuch 2009/2010 – Neue Tests für Schwarzkiefern-Herkünfte in Bayern im Hinblick auf den Klimawandel. *Forstarchiv* 82, 134–141.
- Kalıpsız A, 1963. Türkiye'de Karaçam (*Pinus nigra* Arnold) Meşçerelerinin Tabii Bünyesi ve Verim Kudreti Üzerine Araştırmalar. T. C. Tarım Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü Yayınları, Sıra No: 349, Seri No: 8, 48-57, İstanbul.
- Kalıpsız A, 1984. Dendrometri. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayın No: 354, 152s., İstanbul.
- Karagül R, 1999 Doğu Karadeniz Bölgesinde Tarıma Uygun Arazi Yetersizliğinin Meydana Getirdiği Sorunlar. Doğu Karadeniz Bölgesinde Orman Mülkiyet Sorunları Sempozyumu, 8-10 Ekim 1999, Trabzon, 437-452.
- Karatepe Y, 2005 Gölcük'te (Isparta) Dikimle Yetiştirilmiş Salkım Ağacı (*Robinia pseudo-acacia* L.) ve Karaçam (*Pinus nigra* Amold.) Ormanlarının Topraklarındaki Organik Karbon ve Azot Birikimi. *Journal of the Faculty of Forestry İstanbul University| İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 55(1), 209-224.
- Kindermann G, McCallum, I, Fritz S, Obersteiner M, 2008. A Global Forest Growing Stock, Biomass and Carbon Map Based on FAO Statistics. *Silva Fennica*, 42(3), 387-396.
- McKinley DC, Ryan MG, Birdsey RA, Giardina CP, Harmon ME, Heath LS, Pataki DE, 2011. A Synthesis of Current Knowledge on Forests and Carbon Storage in the United States. *Ecological applications*, 21(6), 1902-1924.
- OGM, 2011. Manisa Demirci Amenejman Planı. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü, Orman İdaresi ve Planlama Dairesi Başkanlığı, 35 s., Ankara.
- OGM, 2015. Türkiye Orman Varlığı–2015. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü, Orman İdaresi ve Planlama Dairesi Başkanlığı, 32 s., Ankara.
- Özalp G, 1993. Dağca (Reşadiye) Yarımadasının Bitki Toplulukları. *Journal of the Faculty of Forestry İstanbul University İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 43(2), 77-100.
- Özkan K, 2008. Determination of Dependent Variable by Quantitative Analysis for The Classification on Forest Sites in The Translation Zone of Mediterrenian Region. *Journal of Biological Diversity and Conservation*, 1(1): 75-88.
- Özkan K, Gülsoy S, 2009. Effect of Environmental Factors on the Productivity of Crimean pine (*Pinus nigra* ssp. *pallasiana*) in Sutculer, Turkey. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL BIOLOGY*, 30(6), 965-970.
- Özkan K, 2002. Türler Arası Birlikteliğin İnterspesifik Korelasyon Analizi İle Ölçümü. *Turkish Journal of Forestry| Türkiye Ormancılık Dergisi*, 2, 71-78.

- Özkan K, Bilir N, 2007. Influence of Soil and Topographical Characteristics on Spatial Distribution of Wild rose (*Rosa canina* L.) and its Indicator Species in Beyşehir Watershed, Mediterranean Region, Turkey. International Conference on Environment: Survival and Sustainability, 52 pp., Edited by Prof Dr. Hüseyin Gökçekuş, Organized by Near East University, 19-24 February 2007 Nicosia- Northern, Cyprus.
- Özkan K, Gulsoy S, Aerts R, Muys B, 2010. Site Properties for Crimean juniper (*Juniperus excelsa*) in Semi-Natural Forests of South Western Anatolia, Turkey. Journal of Environmental Biology, 31: 97-100.
- Özkan K, Süel H, Mert A, Gülsoy S, Başayığit L, Şenol H, 2006. Buldan Batı Dağlık Bölgesinde Kuşburnunun (*Rosa canina* L.) Dağılımını Etkileyen Abiyotik Yetiştirme Ortamı Faktörleri. Buldan Sempozyum Bildirileri, 2: 581-588, Aydoğdu Ofset, Ankara.
- Pignatti S, 1982. Flora d'Italia. II. Bologna: Edagricole; 1982. p. 125.
- Powe NA, Willis KG, 2004. Mortality and Morbidity Benefits of Air Pollution Absorption Attributed to Woodland in Britain. Journal of Environmental Management 70, 119e128.
- Poole RW, 1974. An Introduction To Quantitative Ecology. McGraw-Hill, Inc., New York, 532 s.
- Saatcioglu F, 1979 Silvikültür Tekniği. İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayın No: 2490/268, İstanbul.
- Süel H, Ertuğrul ET, Aksan Ş, Ünal Y, Akdemir D, Cengiz G, Bayrak H, Ersin MÖ, Oğurlu İ, Özkan K, Özdemir İ, 2013. Indicator Species of Habitat Preferences to Wildlife Animals in Köprüçay District. GeoMed 2013 The 3rd International Geography Symposium, Eds: Efe, R., Atalay, İ., Cürebal, İ., 10-13 June, 2013, Kemer Antalya, pp. 553-565.
- Taşlı İ, 1992. Demirci'nin Coğrafyası. Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 101s, İzmir
- Turna İ, Altun L, Üçler AÖ, Tazegün T, 2007. Kurak ve Yarı Kurak Bölge Ağaçlandırmalarının Genel Değerlendirmesi. Türkiye'de Yarı Kurak Bölgelerde Yapılan Ağaçlandırma ve Erozyon Kontrolü Uygulamalarının Değerlendirilmesi Çalışmayı. 7-10 Kasım 2006, Ürgüp-Türkiye, 33-42.
- Walter H, Uslu S, 1962. Anadolunun Vejetasyon Yapısı, Ankara Matbaası.
- Zohary M, 1973. Geobotanical Foundations of the Middle East. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.

Aslantaş Baraj Gölü ve Çevresinin Su Yüzey Alanı ve Arazi Örtüsü Değişiminin Landsat Uydu Görüntüleri Kullanılarak İzlenmesi

Sercan GÜLCİ¹

Neşe GÜLCİ¹

Kıvanç YÜKSEL^{1*}

ÖZET: Sulak alan ekosistem planlamalarının izlenmesinde ve değerlendirilmesinde uydu görüntülerinden elde edilen vejetasyon indeksleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek çözünürlüklü birçok uydu görüntüsü olmasına rağmen Landsat uydu verileri uzun dönemli arazi değişimlerinin izlenmesi ve değerlendirilmesinde önemli avantajlara sahiptir. Bu çalışma, Aslantaş baraj gölünün uydu görüntüsü yardımıyla haritalanması ve çalışma alanında meydana gelen arazi örtüsü zamansal değişiminin değerlendirilmesini kapsamaktadır. Çalışmada Haziran 2000 ve Temmuz 1989, 2010 ve 2017 yıllarına ait Landsat 4, 5, 7 ve 8 görüntüleri spektral bantları kullanılmıştır. Landsat görüntüleri ile mekansal değişimler bant oranlama yaklaşımı ile ortaya konmuştur. ArcGIS 10 yazılımının “Görüntü Analizi” fonksiyonu yardımıyla modifiye edilmiş normalleştirilmiş su fark indeksi (MNDWI: Modified Normalized Difference Water Index) ve normalleştirilmiş bitki fark indeksi (NDVI: Normalized Difference Vegetation Index) uygulanmıştır. Baraj gölü su yüzey alanı değişimi ve su-bitki etkileşimlerini değerlendirmek için uzun yıllara ait uydu görüntüleri işlenmiş, sınıflandırılmış ve karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, su yüzey alanının en az 1989 ve en çok 2000 yıllarında olduğu tespit edilmiştir. MNDWI ve NDVI tarafından analiz edilen su yüzey alanı değişim eğilimi benzerlik göstermiştir, ancak hesaplanan arazi yüzey alanlarının büyüklüğü farklılıklar göstermiştir. Ekosistem tabanlı çalışmalarda su-orman ilişkilerinin planlama aşamalarında uzaktan algılama çalışmaları hala karar vericiler için güvenilir veriler oluşturma potansiyeline sahiptir.

Anahtar kelimeler: Arazi örtüsü değişimi, su yüzey alanı değişimi, baraj gölü, Landsat zaman serisi, MNDWI-NDVI, Osmaniye

Monitoring Water Surface Area and Land Cover Change by using Landsat Imagery for Aslantaş Dam Lake and Its Vicinity

ABSTRACT: Satellite-derived vegetation indexes have been widely used in monitoring and evaluation of wetland ecosystems. Despite the fact that there are various high-resolution satellite imagery, Landsat data have significant advantages in monitoring and evaluating long-term land changes. This study aims to mapping of Aslantaş Dam Lake using satellite imagery and evaluating spatio-temporal changes. In this study, spectral bands of Landsat 4, 5, 7 and 8 images, which belong to June 2000 and July 1989, 2010 and 2017 were used. Spatial changes are shown by using band ratio approaches using Landsat images. Modified Normalized Difference Water Index (MNDWI) and Normalized Difference Vegetation Index (NDVI) were applied by using “Image analysis” function of ArcGIS 10 software. Long-term satellite images were processed, classified and compared to evaluate the surface area of the reservoir change and water-plant interactions. As a result, the lowest and highest water body surface area was detected in 1989 and 2000 years, respectively. Trend-based change analysis of water body surface by using MNDWI and NDVI showed similarity but the calculated land cover areas showed differences. Remote sensing has still appropriate potential to establish reliable data for the decision makers during the ecosystem-based planning stages between water and forest interactions.

Keywords: Land cover change, water surface area change, Dam Lake, Landsat time series, MNDWI-NDVI, Osmaniye

¹ Sercan GÜLCİ (Orcid ID: 0000-0003-3349-517X), Neşe GÜLCİ (Orcid ID: 0000-0003-2605-734X), Kıvanç YÜKSEL (Orcid ID: 0000-0001-9660-5028), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Mühendisliği Bölümü, 46100, Kahramanmaraş

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Kıvanç YÜKSEL, e-mail: kyuksel@ksu.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 27.04.2018
Kabul tarihi / Accepted: 24.09.2018

GİRİŞ

Önemli doğal yaşam alanlarından biri olan sulak alan ekosistemlerinin planlanmasında su kullanımı ve yönetiminin bitki varlığı ile birlikte ele alınması ayrılmaz bir bütündür. Öyle ki bu konu hakkında alınan uluslararası sözleşmeler ile statü kazandırılan özellikli alanların ekosistemleri bütüncül yaklaşımla planlama ve değerlendirme ilkesiyle sunulmaktadır (Ramsar, 1999; 2005; Blumenfeld ve ark., 2009).

Orman ve su kaynakları hayatın devamlılığında büyük öneme sahiptir. Bu nedenle, orman ve su kaynaklarının sürdürülebilir yönetimi için ekolojik yaklaşımları içeren doğru planlamalar gerekir. Bununla birlikte uzun süreli olarak gözlem ve izleme çalışmaları ile ekosistemdeki değişimlerin izlenmesi gerekir (Naiman ve Decemps, 1997).

Yaşam alanları sahip oldukları genel özellikler bakımından benzerlik gösterse de lokal farklılıkları bulunmaktadır. İnsan müdahalelerinin bulunduğu habitatlar üzerinde doğrudan ve dolaylı etkenlerin ortaya çıkardığı olumsuz durumlar farklı boyutlarda etki ortaya koymaktadır (Torumbulak ve Frissell, 1999). İnsan müdahalesinin bulunduğu doğal yaşam alanlarında kontrolsüz yapılaşmalar ve planlamalar sonucu meydana gelen bozulmalar ve akabinde ortaya çıkan yıkıcı doğa olayları bu etkileşimi özetlemektedir.

Orman ve su ekosistemlerindeki değişim, bozulma-yok olma boyutunun ve şiddetinin analiz edilmesi ve değerlendirilmesi amacıyla uydu görüntüleri, zamansal ve mekânsal değişikliklerin ortaya konmasında etkili birer materyaldir (Akay ve ark., 2017). Ormanlık alanlar içerisinde ve çevresinde gerçekleştirilen uygulamaların artı ve eksileri, sonsuz değişkenler nedeniyle çok bakışlı yaklaşımlarla değerlendirilmelidir. Bu nedenle, coğrafi bilgi sistemleri (CBS) ve uzaktan algılama tekniklerindeki gelişmeler sayesinde çevresel

yapıların karmaşık ilişkileri farklı perspektiflerden konuyu değerlendirmek için veriler sağlamaktadır (Mendoza ve Martins, 2006).

Uydu görüntüleri işlenerek alan kullanım ve alan örtüsü değişimleri, afet gözlemi, orman ve bitki örtüsü değişimleri, orman sağlığı, alan uygunluk analizleri ve hidroloji gözlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Günlü ve ark., 2009; Çoban ve ark., 2010; Çoban ve ark., 2014; Şekertekin ve ark., 2015; Durmaz ve ark., 2016; Akay ve ark., 2017; Günlü ve Başkent, 2017; Akın ve Erdoğan, 2017; Sarp ve Özcelik 2017). Genellikle, uydu görüntüleri kullanılarak arazi kullanım ve arazi örtüsü değerlendirme çalışmalarında obje tabanlı sınıflandırmalar ve bant oranlama işlemleri tercih edilmektedir. Geniş vejetasyon alanlarında sıklıkla uygulanan normalleştirilmiş bitki fark indeksi (NDVI) yaygın olarak kullanılan bant oranlama çalışmalarından bir tanesidir (Yıldız ve ark. 2012). NDVI, yakın kızılötesi dalga boyunun (0.68 – 0.78 μm) ve kırmızı bölge dalga boyunun (0.61 – 0.68 μm) farkları ile toplamalarının oranlanması sonucu elde edilen birimsiz -1 ve +1 arasındaki değerleri temsil etmektedir. Arazide bulunan su kütlelerinin diğer arazi objelerinden daha net ayrılması için farklı bant oranlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Örneğin; McFeeters (1996) normalleştirilmiş su fark indeksi (NDWI) ile su yüzeylerinin toprak ve vejetasyon örtüsünden ayırmak amacıyla yeşil dalga boyu ve yakın kızılötesi dalga boyunun farkı ile toplamına oranlanması sonucu elde edilen birimsiz -1 ve +1 arasındaki değerleri temsil etmektedir. Xu (2006) yılında yapmış olduğu çalışmada NDWI indeksini yenileyerek MNDWI ortaya koymuştur. Bu çalışmada yeşil dalga boyu ve orta kızıl ötesi dalga boyu farkı ile toplamının oranlanması esasına dayanan bant oranlama hesabı gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, Xu (2006) geliştirdiği MNDWI indeksi sonuçlarının Gao

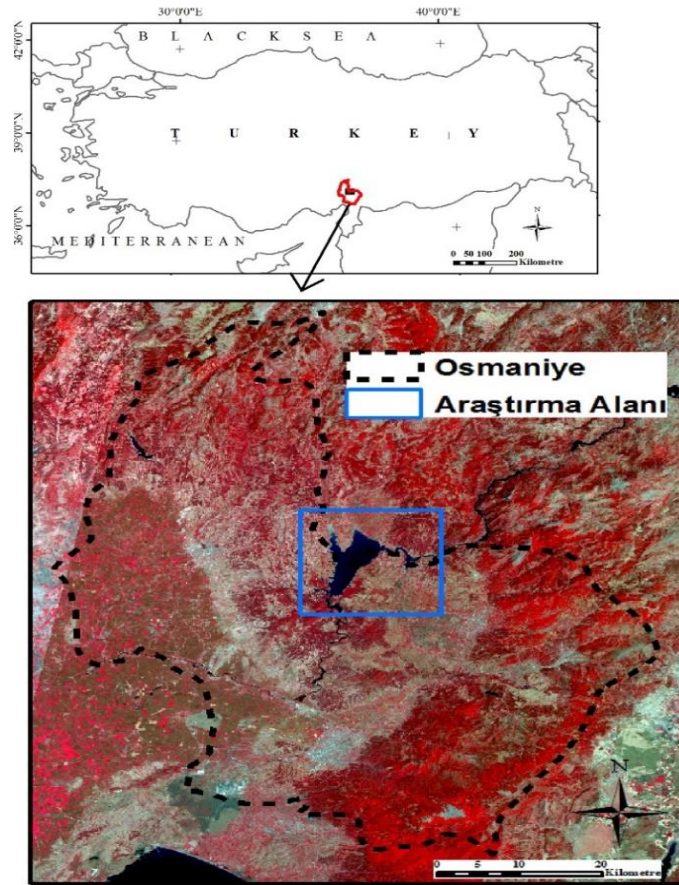
(1996) ve McFeeters (1996)'ya ait NDWI indekslerine göre su yüzeyi ile ilgili tespitlerde daha başarılı olduğunu ortaya koymuştur. Sonuç olarak farklı uzaktan algılama çalışmaları ile sulak alan ekosistemlerinin izleme ve değerlendirme aşamaları gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmalar sayesinde araştırma alanı ve çevresine ait değişim durumlarının değerlendirilmesine imkan sağlamaktadır (Karabulut, 2015). Bu çalışma kapsamında baraj gölü su yüzey alanı ve çevresindeki alan örtü değişimi ile ilgili konumsal veriler üretilmiştir. Üretilen veriler birbirleri ile kıyaslanarak farklılıkları ortaya konmuştur. Zamansal değişimin değerlendirildiği bu çalışmada altlık olarak Landsat uydu görüntüleri kullanılmıştır. Yeni bir bant oranlama yöntemi olarak kullanılan MNDWI yardımıyla tespit edilen su

yüzey alanı sınıflandırılmış ve NDVI ile elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma Alanı

Araştırma alanı Doğu Akdeniz Bölgesinde yer alan Osmaniye ili sınırları içerisindeki Aslantaş barajı ve çevresini kapsamaktadır (Şekil 1). Ceyhan nehri üzerinde bulunan Aslantaş barajının inşasına 1974 yılında başlanmış ve 1984 yılında tamamlanmıştır. Aslantaş baraj gölü su kapasitesi 1150 milyon m³ olup sulama, taşkın kontrolü ve elektrik üretimi gerçekleştirmektedir (FAO, 2017).



Şekil 1. Araştırma alanının konumu ve 2017 yılı Landsat 8 OLI/TIRS görüntüsü

Yöntem

Araştırma alanının su yüzeysel alanı hesaplanmasında 4 farklı yıla ait Landsat uydu görüntüleri kullanılmıştır (Çizelge 1). Bu veriler, “<https://earthexplorer.usgs.gov/>” adresinden

araştırma amaçlı olarak temin edilmiştir (USGS, 2015). İşlenen görüntülere ait bilgiler paket veri dosyasında bulunan *.txt dosyasındaki meta veri bilgilerinden faydalanılmıştır.

Çizelge 1. Landsat görüntülerine ait temel özellikler

Alım zamanı	Tipi	Yörünge/satır Path/row	Çözünürlük (m)
Temmuz 26, 1989	TM 4	174/34	28.5
Haziran 22, 2000	ETM 7	174/34	30
Temmuz 12, 2010	TM 5	174/34	30
Temmuz 31, 2017	OLI/TIRS	174/34	30

Görüntü işleme aşamalarının tamamı ArcGIS 10 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma hassasiyetinin artırılması amacıyla Landsat görüntülerine ait işlenen bantların dijital sayıları yansıma değerlerine dönüştürülmüştür. Ayrıca, uydu görüntüleri için geometrik düzeltme işlemleri uygulanmıştır. Daha sonra, indeks hesabında kullanılan bant oranlama formülleri ArcGIS 10 yazılımı yardımıyla

gerçekleştirilmiştir. Çizelge 2’de verilen indeksler kullanılarak baraj gölü su yüzeysel alanları ve bitki örtüsü değişim analizleri gerçekleştirilmiştir. Bant oranlama işlemleri ArcGIS eklentisi olan “Image Analysis function” yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Alan hesaplamalarında ise “Raster calculator” eklentisinden faydalanılmıştır (ESRI, 2017).

Çizelge 2. Uygulanan basit bant oranlama eşitlikleri

İndeks	Denklem	Bilgi notu	Kaynak
MNDWI	$\frac{Green - MIR}{Green + MIR}$	Artı değerler su yüzeysel alanı ifade eder	Xu, 2006
NDVI	$\frac{NIR - RED}{NIR + RED}$	Eksi değerler su yüzeysel alanı ifade eder	Rouse ve ark.,1973

MNDWI yansıma değerlerinden üretilen raster veriler ArcGIS ortamında (Iso-cluster) kontrolsüz sınıflandırma yöntemiyle su ve diğer alan olarak 2 sınıfa ayrılmıştır. Sınıflandırılan veri ArcGIS ortamında “Spatial Analyst” eklentisi altındaki Conditional "Con" eklentisi ile su yüzeysel alanları çıkartılmıştır.

NDVI yansıma değerlerinden üretilen raster veriler yine ArcGIS ortamında üretilmiştir.

NDVI değerleri -1 ile +1 arasında değer aralıklarını içermektedir. Üretilen bitki dağılım

haritası değerleri 5 sınıfa ayrılmıştır. Alan örtüsü eşik değer sınıfları belirlenirken; Maselli (2004), Alatorre ve Beguería (2010), Şekertekin ve ark. (2015), Gülci ve ark. (2017) ve NASA (2017)'ye ait indeks değerleri göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca, oluşturulan alan kullanım sınıfları ve mevcut arazi durumu orman haritaları, Google Earth’e ait görüntülerden ve günü birlik arazi ziyaretleri yapılarak değerlendirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Baraj Gölü Su Yüzeyi Alan Değişimi

Aslantaş baraj gölü alanı toplam 49 km² olarak inşa edilmiştir (FAO, 2017). MNDWI ile gerçekleştirilen su yüzeyi haritalama çalışmaları 1989, 2000, 2010 ve 2017 yılları yaz ayları için gerçekleştirilmiştir. Baraj gölü alanının kapladığı

su yüzey alanı her yıl için farklılık göstermiştir. Baraj gölünde 2000 yılında en yüksek su yüzey alanı tespit edilmiştir. Baraj gölü yüzeyinin en az olduğu yıl ise 1989 olarak bulunmuştur. Diğer yıllarda referans yüzey alanı göz önüne alındığında baraj gölü su yüzey alanında ortalama %4.63'lük bir azalma olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3).

Çizelge 3. Yıllara göre baraj gölü yüzey alanı değişimleri

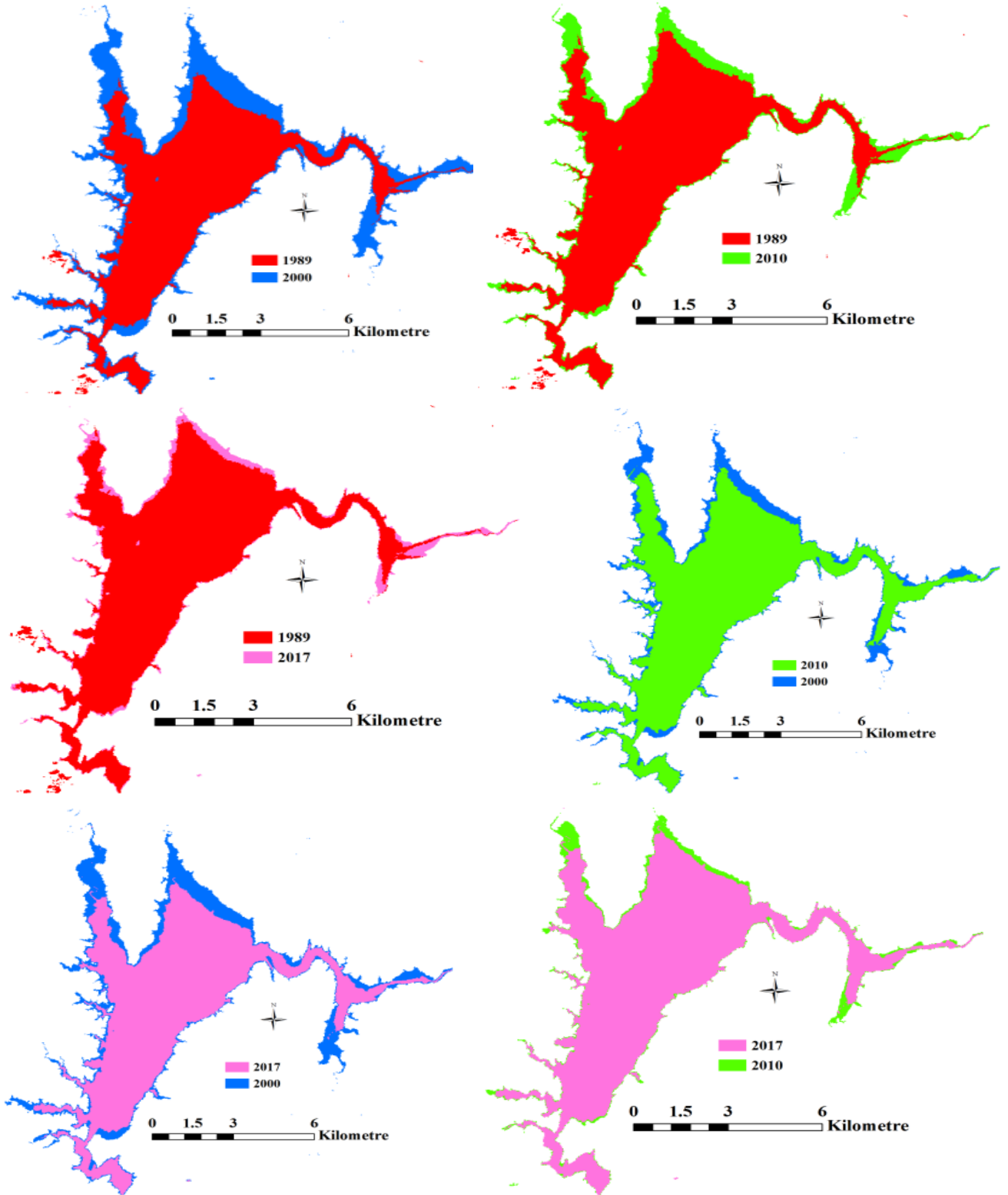
	Referans alan*	Rezervuar alanı (m ²)	Su yüzeyi (%)	Yıllara göre değişim (%)	Değişim durumu
		49000000	100		(-)
1989		38726100	79.03	31	(+)
2000		55942094	114.17		
2010		48696300	99.38	15	(-)
2017		44767800	91.36	9	(-)

*(FAO, 2017)

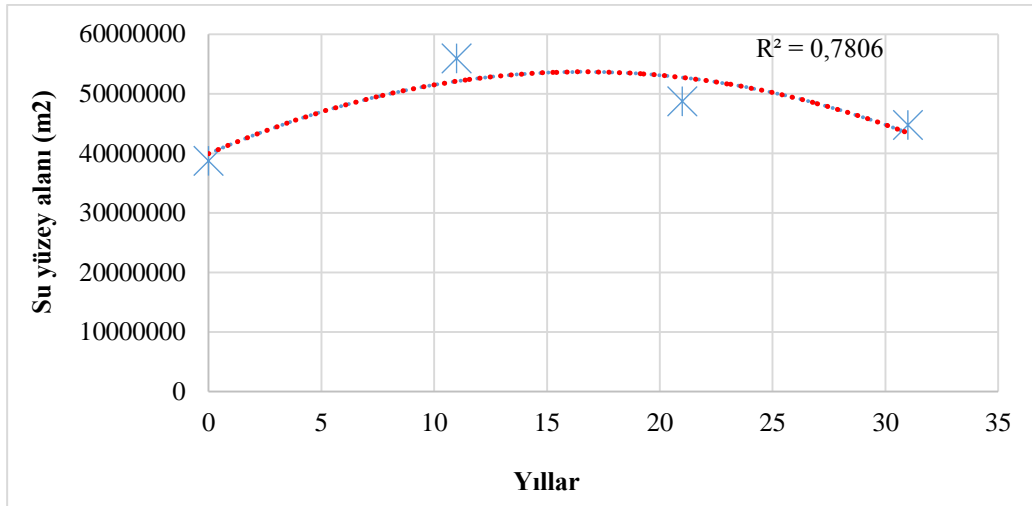
Şekil 2'de yıllar arası baraj yüzeyi su alanı değişimlerinin karşılaştırmalı haritaları verilmiştir. Konumsal değişim karşılaştırmalarında yine 2000 yılına ait su yüzeyi haritasının diğer yıllara göre daha geniş alanı kapladığı açıkça görülmektedir (Şekil 2).

Uzun yıllar arası değişimler istatistiksel olarak incelendiğinde polinom denkleminin R² değerinin en yüksek olduğu ortaya çıkmıştır. Yaz aylarında görülen bu durum polinom denklemi (2. derece) ile değerlendirildiğinde 25-30 yıl içerisinde baraj gölü su yüzey alanında yaklaşık %95 azalma ihtimali değerlendirilebilir

(Şekil 3). Bu tahmin dinamik yapıya sahip olan ekosistemlerde yalnızca bir görüş ortaya sunmaktadır. Çünkü iklim değişikliği, arazi kullanım tipi değişimleri gibi diğer faktörler değişken olarak tahmin modeline eklenerek ele alınmalıdır. Özellikle orman içi su kenarı gibi önemli ekosistemlerin farklı bakış açıları ve çoklu disiplinler arası bir yaklaşım ile sürekli izlenmesi ve değerlendirilmesi gerekmektedir (Naiman ve Decemps, 1997). Bu nedenle, CBS ve uzaktan algılama sistemlerinin kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır (Mendoza ve Martins 2006).



Şekil 2. Yıllara göre baraj gölü alanları konumsal ve zamansal değişim haritaları

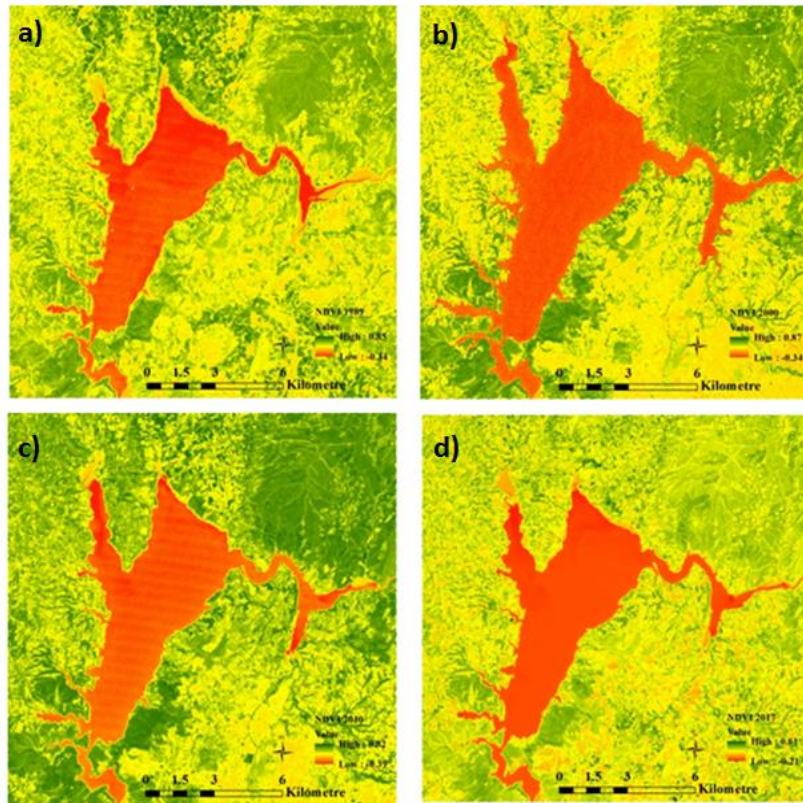


Şekil 3. Yıllara göre değişen su yüzey alanı tahmini

Bitki Örtüsü Alan Değişimi

NDVI indeksi ile 1989, 2000, 2010 ve 2017 yılları yaz aylarına ait Landsat görüntüleri yardımıyla bitki örtüsü değişim haritaları üretilmiştir. Bitki yoğunluğunun ve konumsal dağılımının 2010 yılında belirgin olarak diğer değerlendirilen yıllara göre fazla olduğu tespit edilmiştir. Baraj gölünün kuzeydoğu ve

güneydoğu kısımlarında ormanlık alanların yoğunluk kazandığı gözlenmiştir. Baraj gölünün kuzeydoğusunda bulunan ormanlık alan içerisindeki yol yoğunluğu artışı bulunmaktadır. Diğer yıllara ait Temmuz aylarına göre 2017 yılı Ağustos ayında bitki yansıma değerlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. NDVI ile üretilen a) 1989, b) 2000, c) 2010, d) 2017 yıllarına ait bitki örtüsü haritaları

Baraj Gölü Su Yüzey Alanı ve Bitki Örtüsü İlişkisi

Yıllara bağlı olarak baraj gölü su alanında gerçekleşen değişimlerin çevreye ve bitki örtüsüne değişimi incelendiğinde NDVI değerleri-0.37 ve 0.87 arasında değişmektedir.

Bu değerlerden 0'dan küçük değerler su alanı olarak, 0 ve 0.3 arasında değerler çıplak toprak, 0.3 ve 0.5 değerler arasında bitki ve çıplak toprak karışımı ve 0.5'ten büyük değerler ise yoğun bitki dokusu olarak sınıflandırılmıştır (Çizelge 4).

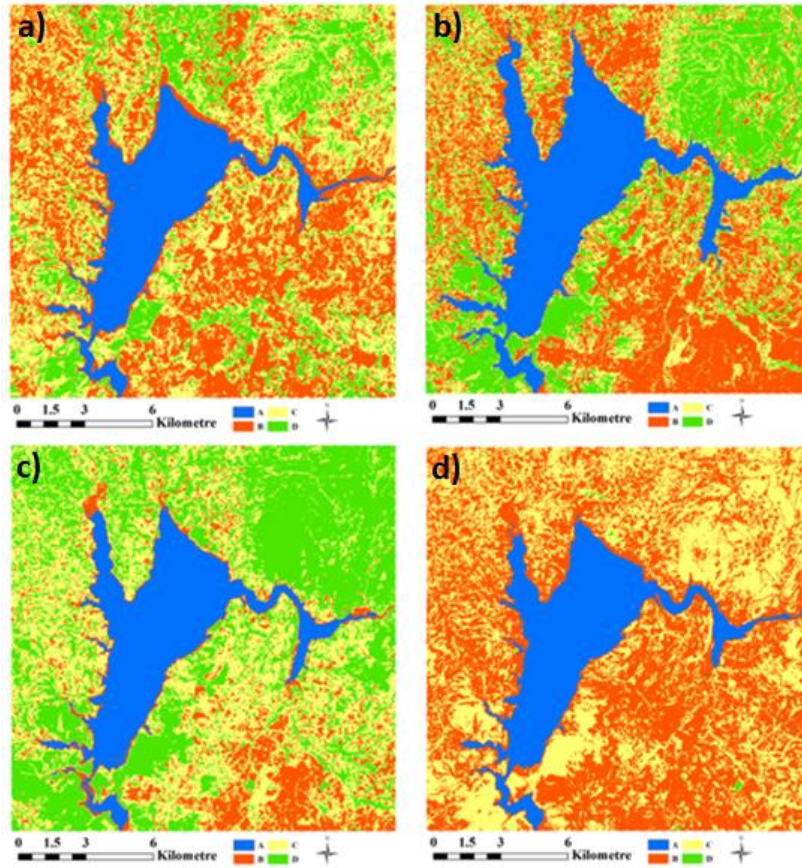
Çizelge 4. NDVI sınıfları ve açıklamaları

NDVI değeri	Rumuz	Tanım
< 0	A	Su ve nemli topraklar
0 – 0.3	B	Çıplak toprak, kayalıklar, çalılıklar ve otlaklar ile kaplı alanlar
0.3 – 0.5	C	Bitki örtüsü (Seyrek ağaç, ağaççık türleri ağırlıklı ve kısmen sağlıklı bitki türleri ile kaplı alanlar)
> 0.5	D	Bitki örtüsü (Tarım bitkileri ağırlıklı, geniş yapraklı ağaç türleri, sıkı kapalılıkta sağlıklı ormanlar)

Sınıflandırılan NDVI görüntüleri incelendiğinde MNDWI ile tespit edilen 2000 yılı baraj gölü su alanı diğer yıllara göre en geniş alan olarak tespit etmiştir (Şekil 2; Şekil 5). Uydu görüntülerinde zamansal farklar olmakla beraber bölgenin tarımsal frenolojisine bağlı olarak Mayıs ayından itibaren Ağustos ayı sonlarına kadar tarımsal su tüketimi artmakta ve buna bağlı olarak baraj gölündeki su seviyesi dolayısıyla su yüzeyleri azalmaktadır (Yıldız ve ark. 2012). Baraj gölü su yüzey alanının azalmasıyla, yakın çevresinde çıplak toprak, çalılıklar ve otlaklar ile kaplı alanlar artış göstermektedir. Baraj gölü su yüzey alanı en yüksek olan yıllarda bitki örtüsü varlığı alanın % 47.1'ini oluşturmaktadır. Baraj gölü su yüzey alanı en düşük olduğu 1989 yılında ise % 51.8 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 5). Aslantaş barajı yakın çevresinde bitki örtüsünün kapladığı alan genişliğinde artış tespit edilmiştir. Araştırma alanında Ağustos ayının Temmuz ayına göre daha kurak bir dönem olduğu gözlenmiştir. NDVI ile değerlendirilen 2017 yılı

için en yüksek değer 0.61 olarak hesaplanmıştır. Bu durum için yapılan genellemeler a) alanda ekili bulunan mevsimlik tarım bitkilerinin hasat edilmiş olması (mısır gibi), b) sulu tarımdan kuru tarıma geçiş (bahçe bitkileri) gibi alan kullanım değişimi olduğu ve c) kurak bir dönem geçiren bitkilerin stres altında olduğu şeklindedir. Ayrıca, 1989-2017 yılları arasında baraj gölü su yüzeyi artışı çıplak toprak, kayalıklar, çalılıklar ve otlaklar ile kaplı alanlar ile orantılı değişim trendi izlemektedir.

Ayrıca, MNDWI ve NDVI ile haritalanan su yüzey alanları karşılaştırılma sonuçları ve referans yüzey alanlarına göre değerlendirilen su yüzey alan durumları Çizelge 6'da verilmiştir. Su yüzey alan değişiminde gözlenen artış ve azalış durumlarında herhangi bir farklılık ortaya çıkmamıştır. NDVI ve MNDWI su yüzeyi alan farkı en fazla 2010 yılına ait karşılaştırmada ortaya çıkmıştır. İndeksler arasındaki karşılaştırmalara ait toplam kareler ortalama hata (Root Mean Square Error=RMSE) değeri 3.23 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. Sınıflandırılmış NDVI haritaları a) 1989, b) 2000, c) 2010, d) 2017 (Harita üzerindeki A-B-C-D rumuzları Çizelge 4'te belirtilmiştir.)

Çizelge 5. Araştırma alanının farklı yıllara ait arazi örtüsü tipi dağılım oranları

Yıl	A (%)	Değişim durumu	B (%)	Değişim durumu	C (%)	Değişim durumu	D (%)	Değişim durumu	Toplam (%)
1989	13.2	(+)	35.1	(-)	34.8	(-)	17.0	(+)	100
2000	18.3	(-)	34.6	(-)	23.1	(+)	24.0	(+)	100
2010	14.5	(-)	12.3	(+)	34.0	(-)	39.1	(-)	100
2017	14.0		47.2		38.4		0.3		100

Çizelge 6. MNDWI ve NDVI yöntemleriyle elde edilen baraj gölü su alanlarının karşılaştırılması

Yıllar	NDVI		MNDWI		NDVIsu-MNDWIsu
	Yüzey alanı (%)	Değişim durumu	Yüzey alanı (%)	Değişim durumu	Fark (%)
1989	86.65		79.03		7.61
2000	120.69	(+)	114.17	(+)	6.53
2010	77.89	(-)	99.38	(-)	-21.49
2017	83.38	(-)	91.36	(-)	-7.99

Not: Baraj gölü toplam alanı referans olarak kullanılmıştır (Çizelge 1).

SONUÇ

Su kaynakları ve çevresindeki arazi örtü durumlarının değerlendirilmesi uzaktan algılama yöntemleri ile modellenmesi yaygın yöntemlerden biridir. Su-orman, su-tarım, su-sağlık etkileşimleri gibi geçmişteki ve gelecekteki durumu ortaya koyma veya tahmin modelleri geliştirmede altlıklar oluşturulması açısından önemli bir çalışmadır.

Landsat bantları kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmada, su yüzey alanı çıkarımında MNDWI uygulaması NDVI yöntemine göre daha başarılıdır. Ekosistem tabanlı planlama çalışmalarında kullanılan fonksiyonların değerlendirilmesinde çok bantlı uydu görüntüleri önemli nitel bilgiler sunmaktadır. Baraj gölü civarı ve koruma zonlarında bulunan ormanlık alanlarda gerçekleştirilecek ormancılık faaliyetlerinde kullanılacak altlık veriler oluşturulmaktadır.

Doğal kaynakların yönetiminde uzaktan algılama yöntemlerinin geliştirilmesiyle daha etkin analiz yapabilme olanağı sağlamaktadır. Geniş alanlarda gerçekleştirilecek planlamaların öncesinde ve sonrasında (gözlem ve değerlendirme) altlık verileri araştırmacılara ve uygulayıcılara sunarak zamandan tasarruf sağlamaktadır. Landsat gibi erişime açık zaman serisi arşivleri araştırma maliyetini azaltmaktadır. Kısaca, baraj ve yakın çevresinin bulunduğu alanlarda bölgenin ekolojisi üzerindeki etkileri, iklimine etkisi, bitki örtüsüne etkisi, rekreasyon faaliyetlerin ve turistik aktivitelerin planlanması gibi etkilerinin ortaya konulmasında uzaktan algılama ve CBS uygulamaları faydalı veriler sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

Akay AE, Gencal B, Taş İ, 2017. Spatiotemporal Change Detection Using Landsat Imagery: the Case Study of Karacabey Flooded Forest, Bursa, Turkey. *ISPRS Annals of Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, IV-4/W4: 31-35.

Akın A, Erdoğan M, 2017. Uzaktan algılama ve coğrafi bilgi sistemleri yardımıyla Aladağlar'da kış sporları için uygun alanların belirlenmesi. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 18(2): 201-210.

Alatorre LC, Begueria S, 2010. Analysis of spatial and temporal evolution of the NDVI on vegetated and degraded areas in the central Spanish Pyrenees. In: Wagner W, Székely B (eds.): *ISPRS TC VII Symposium—100 Years ISPRS*, Vienna, Austria, July 5–7, 2010, *IAPRS*, Vol. XXXVIII, Part 7A.

Blumenfeld S, Lu C, Christophersen T, Coates D (2009) Water, wetlands and forests. A review of ecological, economic and policy linkages. In secretariat of the convention on biological diversity and secretariat of the Ramsar Convention on wetlands, montreal and gland. *CBD Technical Series* (No. 47).

Çoban HO, Koç A, Eker M, 2010. Investigation on changes in complex vegetation coverage using multitemporal Landsat data of Western Black Sea region- A case study. *Journal of Environmental Biology*, 31(1/2): 169-178.

Çoban HO, Özçelik R, Avcı M, 2014. Monitoring of damage from cedar shootmoth *Dichelia cedricola* Diakonoff (Lep.: Tortricidae) by multi-temporal Landsat imagery. *iForest-Biogeosciences and Forestry*, 7(2): 126-131.

Durmaz F, Karakaya N, Evrendilek F, 2016. Spatiotemporal change detection analysis of Turkish lake water surface area in response to anthropogenic ecosystem disturbances using Long-Term Landsat TM/ETM+ Data. *J Ecosys Ecograph* 6:188.

ESRI (Environmental systems research institute), 2017. Users' help library documents.

FAO, 2017. http://www.fao.org/nr/water/aquastat/dams/country/TUR-dams_eng.xlsx. (Erişim Tarihi: 14.08.2017)

Gao BC, 1996. NDWI—A normalized difference water index for remote sensing of vegetation liquid water from space. *Remote sensing of environment*, 58(3): 257-266.

- Gülci S, Akay AE, Oğuz H, Gülci N, 2017. Assessment of the road impacts on coniferous species within the road-effect zone using NDVI analysis approach. *Fresinus Environmental Bulletin*. 26(2A):1654-1662.
- Günlü A, Baskent EZ, 2017. Relationships between soil moisture and RADARSAT derived backscattering coefficient values: a case studies in Artvin-Merkez and Gumushane-Karanlıkdere Forest Planning Units. *Kastamonu University Journal Of Forestry Faculty*, 17(1): 36-44.
- Günlü A, Başkent EZ, Kadioğulları Aİ, Altun L, 2009. Forest site classification using Landsat 7 ETM data: a case study of Maçka-Ormanüstü forest, Turkey. *Environ Monit Assess* 151(1-4): 93-104.
- Karabulut M, 2015. Farklı uzaktan algılama teknikleri kullanılarak Göksu deltası göllerinde zamansal değişimlerin incelenmesi. *Journal of International Social Research*, 8(37): 347-363.
- Maselli F, 2004. Monitoring forest conditions in a protected Mediterranean coastal area by the analysis of multiyear NDVI data. *Remote Sensing of Environment* 89:423-433.
- McFeeters SK, 1996. The use of the Normalized Difference Water Index (NDWI) in the delineation of open water features. *International journal of remote sensing*, 17(7): 1425-1432.
- Mendoza GA, Martins H, 2006. Multi-criteria decision analysis in natural resource management: a critical review of methods and new modeling paradigms. *Forest ecology and management*, 230(1-3): 1-22.
- Naiman RJ, Décamps H, 1997. The ecology of interfaces: riparian zones. *Annual Review of Ecological Systems*, 28:621-658.
- NASA, 2017. <https://earthobservatory.nasa.gov/Features/MeasuringVegetation/> (Erişim Tarihi: 14.07.2017)
- Ramsar, 1999. Guidelines for integrating wetland conservation and wise use into river basin management, 7th Meeting of the Conference of the Contracting Parties to the Convention on Wetlands (Ramsar, Iran, 1971), San José, Costa Rica, 10-18 May.
- Ramsar, 2005. River basin management: additional guidance and a framework for the analysis of case studies, 9th Meeting of the Conference of the Parties to the Convention on Wetlands (Ramsar, Iran, 1971), Kampala, Uganda, 8-15 November.
- Rouse JW, Haas RH, Schell JA, Deering DW, 1973. Monitoring vegetation systems in the great plains with ERTS (Earth Resources Technology Satellite). In *Proceedings of Third Earth Resources Technology Satellite Symposium*, Greenbelt, Canada, 10-14 December; SP-351, pp 309-317.
- Sarp G, Ozcelik M, 2017. Water body extraction and change detection using time series: A case study of Lake Burdur, Turkey. *Journal of Taibah University for Science*, 11(3): 381-391.
- Şekertekin Aİ, Kutoğlu ŞH, Marangoz AM, 2015. Uzaktan algılama teknolojisi ve uydu görüntüleri yardımıyla önemli çevresel (su ve kara yüzeyi) etkilerin gözlemlenmesi. *Karaelmas Fen ve Müh. Dergisi*, 5(2): 105-112.
- Torumbulak SC, Frissell CA, 1999. Review of ecological effects of roads on terrestrial and aquatic communities. *Conservation Biology*, 14(1):18-30.
- USGS, (United States Geological Survey) 2015. Landsat data users handbooks. http://landsathandbook.gsfc.nasa.gov/pdfs/Landsat7_Handbook.pdf. Accessed 29 June 2015.
- Xu H, 2006. Modification of normalised difference water index (NDWI) to enhance open water features in remotely sensed imagery. *International journal of remote sensing*, 27(14): 3025-3033.
- Yıldız H, Mermer A, Ünal E, Akbaş F, 2012. Türkiye bitki örtüsünün NDVI verileri ile zamansal ve mekansal analizi. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 21(2): 50-56.

Synthesis and Characterization of the Novel Thiophene Derivatives

Adnan CETIN^{1*} Havva KURT² Sedat BOZARI²

ABSTRACT: The use of thiophene derivatives that have a stable structure in agriculture, food and pharmaceutical industries has revealed the necessity of synthesizing different derivatives. For this purpose, in the current study, some substituted thiophene derivatives have been designed and synthesized. The characterization of the synthesized compounds was determined by spectroscopic methods. The possible antimicrobial activities of these compounds (3-9, 10a-e, 11-13) were measured by disc diffusion method against gram positive (*Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Staphylococcus aureus* 6538) and gram negative (*Enterobacter aerogenes* ATCC 13048, *Escherichia coli*) bacteria. The synthesized substituted thiophene compounds do not showed any antibacterial activities against test bacteria.

Keywords: Heterocyclic compounds, hydrazide, thiophene, oxadiazole, pyrazole

Yeni Tiofen Türevlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

ÖZET: Kararlı bir yapıya sahip tiyofen türevlerinin ziraat, gıda ve ilaç sanayilerinde kullanımı farklı türevlerinin sentezlenmesi gerekliliğini ortaya koymuştur. Bu amaçla, mevcut çalışmada bazı substitüe tiyofen türevleri tasarlanıp sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu, spektroskopik yöntemlerle belirlendi. Bu bileşiklerin (3-9, 10a-e, 11-13) olası antimikrobiyal aktiviteleri gram pozitif (*Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Staphylococcus aureus* 6538) ve gram negatif (*Enterobacter aerogenes* ATCC 13048, *Escherichia coli*) bakterilere karşı disk difüzyon metodu ile ölçüldü. Sentezlenen substitüe tiyofen bileşiklerinin test bakterilerine karşı herhangi bir aktivite göstermediği belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Heterosiklik bileşikler, hidrazid, tiyofen, okzadiazol, pirazol

¹ Adnan CETIN (Orcid ID: 0000-0002-2951-1934), Muş Alparslan Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Muş, Türkiye

² Havva KURT (Orcid ID: 0000-0002-2951-1934), Sedat BOZARI (Orcid ID: 0000-0001-5265-2236), Muş Alparslan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji Bölümü, Muş, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Adnan CETIN, e-mail: a.cetin@alparslan.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 10.05.2018
Kabul tarihi / Accepted: 24.09.2018

INTRODUCTION

Heterocyclic compounds are important compounds in the organic chemistry because of their significant properties in the various areas such as medicinal, food and agricultural industries (Fakhr et al., 2009; Gouda et al., 2010). Thiophene is a five-membered aromatic ring structure in the heterocyclic chemistry. It contains one sulfur atom as a heteroatom and four carbon atoms. Thiophene can extremely behave reactive like benzene in terms of having a pie electron cloud structure. The substituted thiophene derivatives are very well known for medicinal applications. Many substituted thiophene compounds have performed as chemotherapeutic and anticancer agents. For these reasons, substituted thiophene compounds

were also applied successfully in other fields such as pharmacology, agriculture and industrial applications. These compounds were used in the development of agricultural products and in drug research since they have diverse biological activities. Some known activities are antitubercular, analgesic, anti-inflammatory, anti-metabolite, anti-bacterial, antifungal, and antineoplastic (William, 1989; Moghaddam and Boinee, 2004; Parai et al., 2008; Pinto et al., 2008; Zarudnitskii et al., 2008; Isloor et al., 2010; Sagardoy et al., 2010; Andersson et al., 2012). Hence, they are popular targets for organic chemists. These compounds have been studied for a long time and still continue to attract considerable attention in literature. Some of the drugs that have substituted thiophene derives are showed in Figure 1.

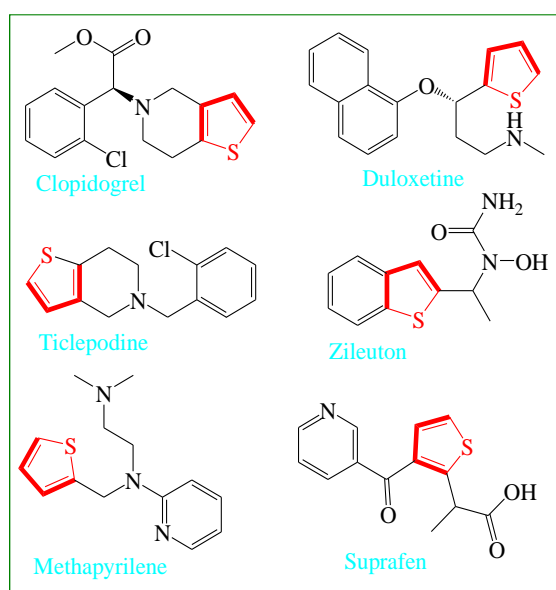


Figure 1. Some of the important examples of substituted thiophenes

The cyclocondensation reactions of α , β -unsaturated carbonyl compounds have used widely to preparation of substituted thiophenes. Moreover, the various methods for the synthesis of substituted triazole and oxadiazole compounds were reported in literature (Zhang et al., 2002; Ramazani and Rezaei, 2010). They have also brought out significant pharmacological and biological activities

(Naresh et al., 2013; Patel et al., 2013). The structures having substitute 1,2,4-triazoles and 1,3,4-oxadiazoles were performed in many different studies (Christophe et al., 2011; Maddila et al., 2013). Previous studies have reported that these compounds are important goals of the molecules in the field of synthetic and medicinal chemistry. Aim of the present study was to synthesise substituted thiophene

compounds, their characterization and investigating their possible antibacterial activities.

MATERIAL AND METHODS

General

All chemical materials were available commercially from Sigma and Merck companies. Melting points of synthesized compounds were performed on an Electrothermal Scientific Flash 2000. Shimadzu IR-470 spectrophotometer is used to measure the infrared spectra of synthesized compounds. ^1H (400 MHz) and ^{13}C (100 MHz) NMR spectra were recorded on a Bruker DRX-400 high performance digital FT-NMR spectrometer. Elemental analyses were carried out on Thermo Scientific Flash 2000. The mass spectrum was measured on Agilent 5973 Mass Spectrometer.

Synthesis of *N*-(4-phenyl-2-thioxothiazol-3(2*H*)-yl)-2-(thiophen-2yl)acetamide (3)

Potassium thiocarbazine 2 (0.5 mmol, 0.143 g) was added to ethanol (10 ml). The phenyl bromide (0.5 mmol, 0.199 g) was added to prepared solution. The mixture was refluxed for 3 h. Then, reaction process was allowed to room temperature. The precipitated solid was filtered. It was washed with ethanol. The product was dried. It was crystallized from ethanol. Yield (0.23 g, 67%); M.p: 206-208 °C; IR (ν , cm^{-1}): 3142, 3065, 1680, 1498-1442. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.05 (s, 1H), 7.28-6.52 (m, 10H, aromatic), 3.45 (s, 2H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 189.47, 167.26, 154.63, 132.09, 130.71, 130.12, 129.65, 129.0, 128.46, 128.12, 125.15, 124.35, 123.18, 110.68, 36.25. ESI MS (M+H)⁺: 333.1.

Synthesis of ethyl 2-(5-(thiophen-2ylmethyl)-1,3,4-oxadiazol-2-ylthio)acetate (4)

2 (0.5 mmol, 0.143 g) was dissolved to ethanol (10 ml). The ethyl-2-bromoacetate (0.5 mmol, 0.167 g) was added to prepared solution.

The mixture was refluxed for 3 hours. The reaction was allowed to room temperature. The precipitated solid was filtered. It was washed with ethanol. The product was dried. It was crystallized from ethanol. Yield (0.12 g, 39%); M.p: 248 °C; IR (ν , cm^{-1}): 3080, 2925, 1721, 1497-1444. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 6.95-6.55 (m, 3H, aromatic), 4.01 (m, 2H), 3.76 (m, 2H), 3.32 (m, 2H), 1.24 (m, 3H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 166.36, 151.15, 139.09, 131.35, 126.55, 123.33, 120.42, 57.53, 38.25, 26.17, 14.20. ESI MS (M+H)⁺: 285.0.

Synthesis of 4-phenyl-1-(2-(thiophen-2yl)acetyl) thiosemicarbazide (5)

2-(thiophen-2yl)acetohydrazide 1 (0.5 mmol, 0.156 g) and phenyl isothiocyanate (1 mmol, 0.135 g) were refluxed in dry benzene (15 ml) for 5 h. The process was allowed to room temperature. The precipitated solid was filtered. It was washed with ethanol. The product was dried. It was crystallized from ethanol. Yield (0.15 g, 52%); M.p: 211 °C; IR (ν , cm^{-1}): 3235, 3210, 3065, 2890, 1682, 1671, 1502-1432. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.37 (d, $J=9.6$, 1H), 7.20-6.54 (m, 8H, aromatic), 4.15 (s, 1H), 3.36 (s, 2H), 1.96 (d, $J=5.8$, 1H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 178.39, 167.57, 135.47, 133.22, 131.56, 130.23, 129.74, 129.12, 128.43, 127.67, 126.05, 119.26, 30.25. ESI MS (M+H)⁺: 292.3.

Synthesis of 4-phenyl-5-(thiophen-2ylmethyl)-4*H*-1,2,4-triazole-3-thiol (6)

5 (1 mmol, 0.291 g) was refluxed in potassium hydroxide solution (5 ml) for 4 h. After the reaction mixture was filtered hot. It was kept overnight at room temperature. Precipitated solid was washed with water, filtered and the obtained product was dried. It was crystallized with ethanol. Yield (0.16 g, 55%); M.p: 244-246 °C; IR (ν , cm^{-1}): 3065, 2885, 2668, 1620, 1498-1442. ^1H -NMR (400

MHz, CDCl₃) δ (ppm): 12.10 (s, 1H). 7.15-6.60 (m, 8H, aromatic), 3.35 (s, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 170.55, 165.37, 140.69, 132.15, 131.16, 130.72, 129.54, 128.40, 127.97, 127.85, 126.94, 123.10, 26.49. ESI MS (M+H)⁺: 274.0.

Synthesis of *N*-phenyl-5-(thiophen-2-ylmethyl)-1,3,4-oxadiazol-2-amine (7)

3 (1 mmol, 0.291 g) was added in ethanol (2.5 ml). The sodium hydroxide solution (1ml) was added prepared solution. Solutions of iodine and potassium iodide were added drop wise with stirring till color of iodine persisted. The obtained mixture was heated in the water bath for 5 hours. The mixture was allowed to room temperature. The obtained product was filtered. After it was dried, it was crystallized with ethanol. Yield (0.098 g, 34%); M.p: 231 °C; IR (v, cm⁻¹): 3235, 3080, 2875, 1610, 1498-1443. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.10-6.38 (m, 8H, aromatic), 3.89 (s, 1H), 3.36 (s, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164.72, 157.24, 142.63, 139.57, 131.52, 130.24, 129.62, 129.10, 128.63, 127.16, 124.07, 119.63, 28.57. ESI MS (M+H)⁺: 258.3.

Synthesis of 1-(5-amino-3-hydroxy-1*H*-pyrazol-1-yl)-3-(thiophen-2-yl)propan-2-one (8)

1 (1 mmol, 0.156 g) was dissolved in potassium hydroxide (10% 5 ml). The dissolved ethylcyano acetate (1 mmol, 0.099 g) in ethanol (10 ml) was added prepared solution. The mixture was refluxed for 10 h. The process was allowed to room temperature. The mixture was diluted with water. It was acidified by concentrate hydrochloric acid. The precipitated solid was filtered. It was washed with water. After it was dried, It was crystallized by *N,N*-dimethylformamide: ethanol (1:1). Yield (0.07 g, 28%); M.p: 284-286 °C; IR (v, cm⁻¹): 3415, 3158, 3080, 2865, 1665, 1498-1444. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.26-6.70 (m, 4H,

aromatic), 5.36 (s, 1H), 3.86 (s, 2H), 3.34 (s, 2H), 2.48 (s, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 193.07, 147.12, 144.10, 130.26, 129.50, 128.18, 126.27, 122.47, 46.74, 25.49. ESI MS (M+H)⁺: 238.1.

Synthesis of 2-phenyl-5-(thiophen-2-ylmethyl)-1,3,4-oxadiazole (9)

1 (1 mmol, 0.156 g) and benzoic acid (1 mmol, 0.122 g) were added in trifluoroacetic acid (5 ml). The mixture was heated for 6 h. The process was allowed to room temperature. The crushed ice was added and kept overnight. The precipitated solid was neutralized with sodium bicarbonate. It was washed with water and filtered. It was crystallized from ethanol. Yield (0.1 g, 36%); M.p: >300 °C; IR (v, cm⁻¹): 3080, 2865, 1670, 1498-1442. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.37- 6.39 (m, 8H, aromatic), 3.35 (s, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 162.14, 158.69, 135.06, 132.45, 130.10, 129.56, 129.12, 128.94, 128.16, 127.62, 126.38, 121.31, 28.41. ESI MS (M+H)⁺: 243.1.

Synthesis of *N*-(substituted benzylidene)-2-(thiophen-2-yl)acetohydrazide (10a-e)

1 (0.5 mmol, 0.078 g) and various aromatic aldehydes (benzaldehyde, 2-hydroxy benzaldehyde, 2-hydroxy, 5-nitro benzaldehyde, thiophene-2-carbaldehyde, 4-trimethyl amino benzaldehyde, respectively) (0.5 mmol) were refluxed with a few drops glacial acid in ethanol (10 ml) for 4 hours. The mixture was allowed to room temperature. Then cold water was added. The obtained precipitate solid filtered and it was crystallized from ethanol.

Synthesis of *N*-benzylidene-2-(thiophen-2-yl)acetohydrazide (10a)

10a was prepared according to general procedure. Yield (0.08 g, 61%); M.p: 214-216 °C; IR (v, cm⁻¹): 3210 (-NH), 3080, 2870, 1680, 1668, 1562, 1498-1442. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.30 (s, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.85-

6.95 (m, 8H, aromatic), 2.98 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 169.87, 145.34, 135.66, 131.24, 130.28, 129.36, 129.04, 128.65, 127.23, 124.60, 122.83, 116.72, 35.68. Anal. Calcd. For $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$: C, 63.91; H, 4.96; N, 11.46. Found: C, 63.96; H, 5.00; N, 11.42.

Synthesis of *N*-(2-hydroxybenzylidene)-2-(thiophen-2-yl) acetohydrazide (10b)

10b was prepared according to general procedure. Yield (0.08 g, 57%); M.p: 230-232 °C; IR (v, cm^{-1}): 3345, 3237, 3086, 2875, 1675, 1664, 1576, 1496-1442. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.26 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.82-6.83 (m, 7H), 5.49 (s, 1H), 4.18 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 170.15, 159.65, 142.37, 135.28, 131.02, 130.62, 129.54, 128.14, 127.35, 125.72, 123.68, 121.93, 43.37. Anal. Calcd. For $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: C, 59.98; H, 4.65; N, 10.76. Found: C, 60.01; H, 4.69; N, 10.79.

Synthesis of *N'*-(2-hydroxy-5-nitrobenzylidene)-2-(thiophen-2-yl)acetohydrazide (10c)

Compound 10c was prepared according to general procedure. Yield (0.07 g, 44%); M.p: 260-263 °C; IR (v, cm^{-1}): 3245, 3084, 2870, 1676, 1662, 1570, 1498-1442. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.30 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.74-6.75 (m, 6H, aromatic), 5.75 (s, 1H), 4.32 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 177.42, 169.20, 149.20, 146.38, 138.08, 135.24, 133.49, 130.52, 129.42, 128.73, 124.28, 118.06, 34.64. Anal. Calcd. For $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$: C, 51.14; H, 3.63; N, 13.76. Found: C, 51.23; H, 3.58; N, 13.79.

Synthesis of 2-(thiophene-2-yl)-*N'*-(thiophen-2-ylmethylene)acetohydrazide (10d)

Compound 10d was prepared according to general procedure. Yield (0.05 g, 37%); m.p 242-245 °C; IR (v, cm^{-1}): 3218, 3086, 2874, 1682, 1656, 1579, 1498-1444. $^1\text{H-NMR}$ (400

MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.20 (s, 1H), 8.02, (s, 1H), 7.58-6.62 (m, 6H, aromatic), 3.91 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 169.02, 145.67, 139.58, 136.62, 134.13, 130.36, 129.61, 126.34, 122.87, 119.03, 36.43. Anal. Calcd. For $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}_2$: C, 52.78; H, 4.03; N, 11.19. Found: C, 52.79; H, 4.04; N, 11.15.

Synthesis of *N'*-(4-(dimethylamino)benzylidene)-2-(thiophen-2-yl) acetohydrazide (10e)

Compound 10e was prepared according to general procedure. Yield (0.08 g, 52%); M.p: 219-221 °C; IR (v, cm^{-1}): 3241, 3084, 2869, 1678, 1667, 1552, 1498-1442. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.34 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.17- 6.61 (m, 7H, aromatic), 3.56 (s, 2H), 2.69 (s, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 170.17, 147.23, 140.16, 137.28, 134.63, 132.58, 130.13, 129.51, 128.25, 127.57, 125.06, 123.63, 39.18, 32.70. Anal. Calcd. For $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$: C, 62.69; H, 5.96; N, 14.62. Found: C, 62.73; H, 5.95; N, 14.56.

Synthesis of 3-oxo-3-phenyl-*N*-(2-(thiophen-2-yl)acetyl) propanehydrazide (11)

Compound 1 (1 mmol, 0.156 g) was added in ethyl acetoacetate (5 ml). The solution was refluxed for 5 h. The mixture was allowed to room temperature. The mixture was diluted with petrol ether. The precipitated solid was filtered. It was washed by water. The obtained product was crystallized from ethanol. Yield (0.15 g, 44%); M.p: 291-293 °C; IR (v, cm^{-1}): 3296, 3257, 3086, 2874, 1723, 1665, 1654, 1496-1442. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.91, 8.70 (m, 2H), 7.90-6.67 (m, 8H, aromatic), 3.51 (s, 2H), 3.15 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 191.38, 164.24, 158.08, 136.71, 132.88, 130.42, 130.04, 129.56, 128.86, 128.77, 127.41, 126.06, 124.56, 38.54, 33.09. ESI MS (M+H)⁺: 303.2.

Synthesis of 3-phenyl-1-(2-(thiophen-2yl)acetyl)-1,2-dihydropyrazol-5-one (12)

Compound 11 (0.43 mmol, 0.13 g) was added in the potassium hydroxide solution (2 M, 10 ml). The solution was refluxed for 5 hours. The mixture was allowed to room temperature. The mixture was acidified by concentrate hydrochloric acid. The precipitated solid was filtered and washed with water. The obtained product was crystallized by ethanol. Yield (0.05 g, 39%); M.p: >300 °C; IR (v, cm⁻¹): 3254, 3080, 2865, 1678, 1497-1442. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.10-6.75 (m, 8H), 5.35 (s, 1H), 3.37 (s, 2H), 2.25 (s, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 171.35, 164.39, 158.52, 139.46, 136.90, 135.70, 133.20, 130.42, 129.64, 128.93, 127.81, 126.12, 123.55, 112.56, 34.45. ESI MS (M+H)⁺: 285.0.

Synthesis of 1-(3,5-diphenyl-1H-pyrazol-1-yl)-3-(thiophen-2yl)propan-2-one (13)

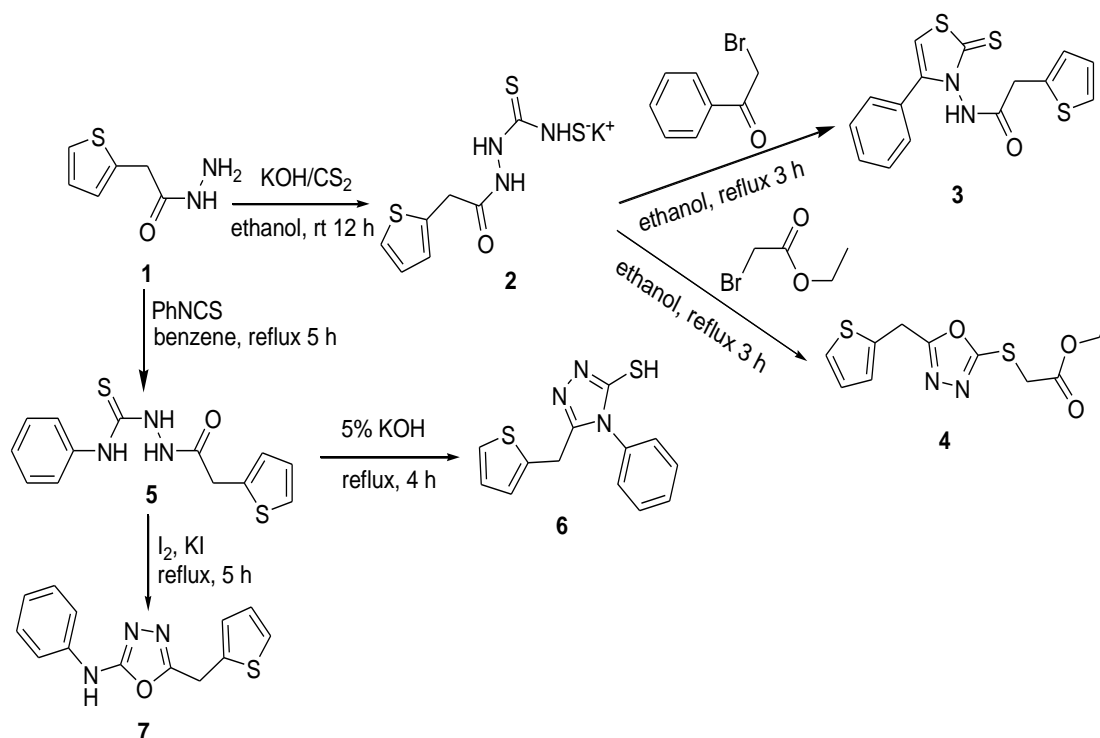
Compound 1 (1 mmol, 0.156 g) and 1,3-diphenylpropane-1,3-dione (1 mmol, 0.224 g) were added in a few drops *N,N*-dimethylformamide and glacial acid (5 ml). The reaction was mixed at room temperature for 12 h. The mixture was diluted by water. The precipitated solid was filtered and dried. It was crystallized from *N,N*-dimethylformamide: ethanol (1:10). Yield (0.29 g, 78%); M.p: 225-227 °C; IR (v, cm⁻¹): 3080, 2857, 1648, 1598, 1497-1442. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.96-6.50 (m, 14H), 5.57 (s, 2H), 4.26 (s, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 183.41, 145.74, 142.42, 134.03, 131.26, 130.90, 130.15, 129.84, 129.12, 129.02, 128.42, 128.13, 127.58, 127.16, 126.08, 126.63, 125.85, 124.77,

121.76, 117.95, 62.10, 46.35. ESI MS (M+H)⁺: 359.2.

RESULTS AND DISCUSSION

2-(thiophen-2yl)acetohydrazide (1) was purchased commercially. It was used as starting material. Firstly, the potassium thiocarbazine (2) was prepared according the literature (Meltzer et al., 1953). The potassium thiocarbazine (2) was obtained from reaction 2-(thiophen-2yl)acetohydrazide (1), carbon disulfide and potassium hydroxide in ethanol. *N*-(4-phenyl-2-thioxothiazol-3(2H)-yl)-2-(thiophen-2yl)acetamide (3) and ethyl 2-(5-(thiophen-2ylmethyl)-1,3,4-oxadiazol-2-ylthio)acetate (4) were synthesized from potassium thiocarbazine (2) and 2-bromoacetophenone or ethyl 2-bromoacetate in boiling ethanol in Scheme 1.

The IR spectrum of compound 3 showed 3142 cm⁻¹ corresponding -NH amide and 1680 cm⁻¹ carbonyl group absorption bands. The ¹H NMR spectrum revealed δ 9.0 ppm signal (-NH) proton of amide in the region. The ¹³C NMR spectrum revealed 189.4 ppm signal of the thiocarbonyl (C=S) and δ 36.2 ppm signal of methylene carbon in the region. The IR spectrum of 1,3,4-oxadiazol 4 showed 1721 cm⁻¹ ester carbonyl group absorption band. The ¹H-NMR spectrums revealed δ 3.9, 3.5 and 3.3 ppm signals protons of methylene in the region and δ 1.2 ppm signals protons of methyl in the region. The ¹³C NMR spectrum revealed δ 166.3 ppm signal of ester carbonyl and δ 151.1 ppm signal carbon of (C5) in the region.



Scheme 1. Synthesis of 3, 4, 5, 6 and 7

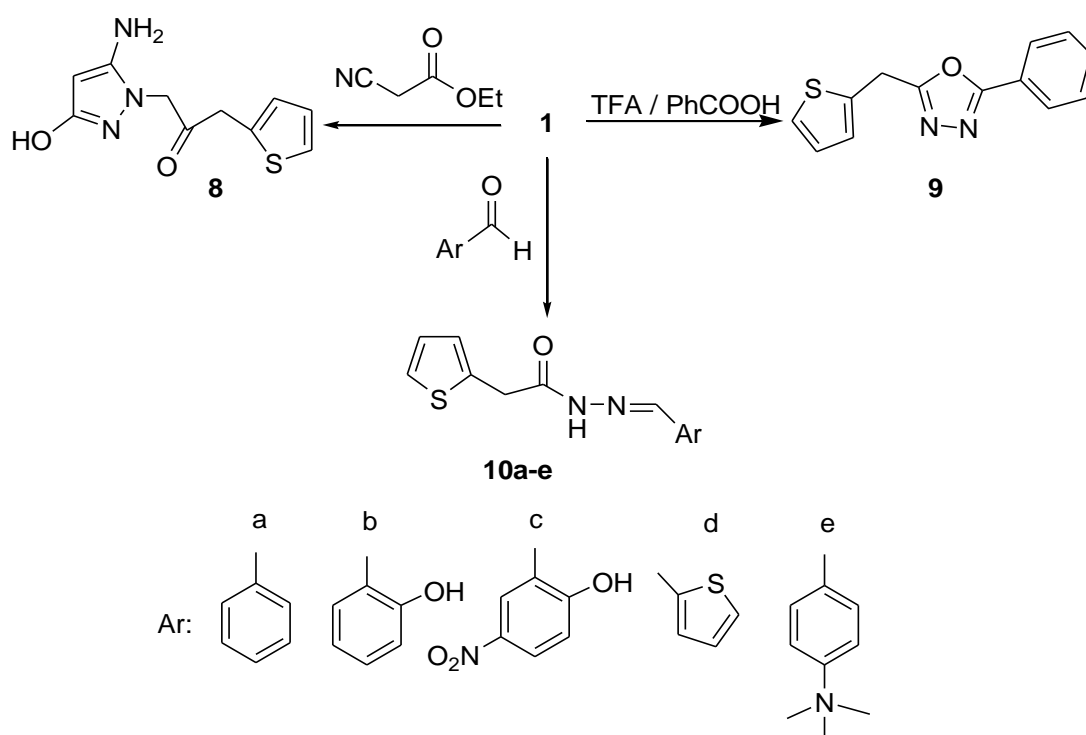
4-phenyl-1-(2-(thiophen-2-yl)acetyl)thiosemicarbazide (5) was prepared via reaction of 1 and phenyl isothiocyanate in boiling dry benzene. The IR spectrum of thiosemicarbazide 5 showed 3235 and 3210 cm^{-1} 1682, 1671 cm^{-1} corresponding -NH hydrazide and thioamide carbonyl groups absorption bands, respectively. The ^1H NMR spectrum revealed δ 9.3 ppm signal (-NH) proton of hydrazide, 3.3 ppm signals (-CH₂) protons of methylene and 1.9 ppm the signals (-NH) proton of amine in the region. The ^{13}C NMR spectrum revealed δ 178.3 and 167.5 ppm signals (thiocarbonyl and carbonyl of carbohydrazide) in the region and 30.2 ppm signal of methylene carbon in the region. 4-phenyl-5-(thiophen-2-ylmethyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (6) was conducted to intramolecular cyclization of compound 5 in boiling potassium hydroxide solution. The IR spectrum of 1,2,4-triazole derivative 6 showed 2668 cm^{-1} corresponding -SH absorption band. The ^1H NMR spectrum revealed δ 12.1 ppm signal -SH proton in the region and δ 7.1-6.6 ppm multiplied signals (-CH) protons of

aromatic ring. The ^{13}C NMR spectrum revealed δ 170.5 and 165.3 ppm signals carbons of (C3) and (C5) of 1,2,4-triazole ring in the region. 1,3,4-oxadiazol-2-amine derivative (7) was conducted to compound 5, potassium iodide and iodine in the presence of sodium hydroxide solution. The IR spectrum of 1,3,4-oxadiazol (7) showed 3235 cm^{-1} corresponding -NH group and 1610 cm^{-1} (C=N) group absorption bands. The ^1H -NMR spectrum revealed δ 3.8 ppm signal (-NH) proton of amine, between δ 7.1 and 6.3 ppm the (-CH) protons of aromatic ring. The ^{13}C NMR spectrum revealed δ 164.7 and 157.2 ppm signals carbons of (C5) and (C2) of 1,2,4-triazole ring in the region, respectively.

1-(5-amino-3-hydroxy-1H-pyrazol-1-yl)-2-(thiophen-2-yl)ethanone (8) was obtained resulting intramolecular cyclization ethyl cyanoacetate and compound 1 in boiling ethanol. The IR spectrum of compound 8 showed 3415 cm^{-1} corresponding (-OH) hydroxyl, 3158 cm^{-1} (-NH₂) amine and 1665 cm^{-1} (C=O) carbonyl groups, respectively. The ^1H -NMR spectrum revealed δ 5.3 and 3.3 ppm signal (-OH) proton

and (-NH₂) protons in the region, respectively. The ¹³C NMR spectrum revealed δ 147.1, 144.1 ppm signals carbons of (C3) and (C5) of aromatic ring in the region and 193.0 ppm signal carbonyl group in the region. 1,3,4-oxadiazole derivative (9) was synthesized from heating 1 and benzoic acid in the presence of trifluoro acetic acid. The ¹H NMR spectrum revealed δ 3.3 ppm signals (-CH₂) protons of methylene and δ 7.3-6.3 ppm the (-CH) protons of aromatic

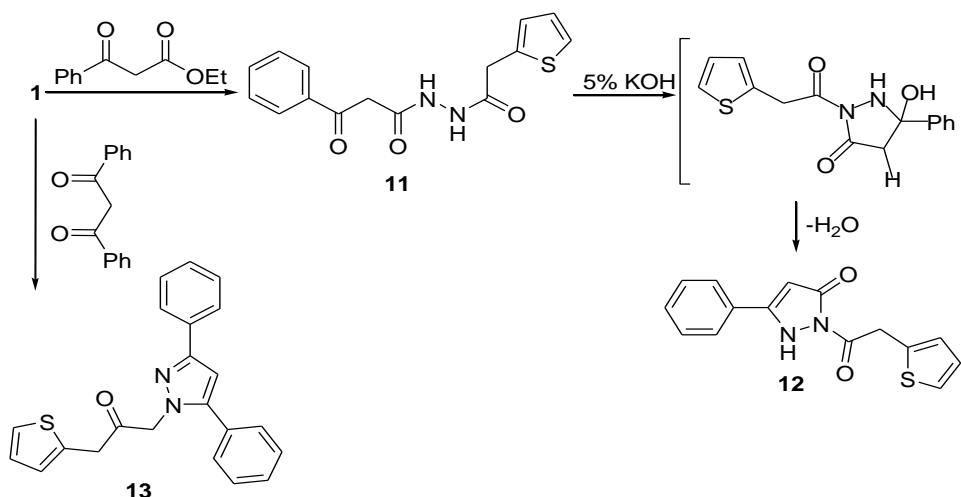
ring. The ¹³C NMR spectrum revealed δ 162.1, 158.6 ppm signals carbons of (C2) and (C5) in the region and δ 28.4 ppm signals of methylene carbons, respectively. A series hydrazones 10a-e were synthesized from condensation of compound 1 and aromatic aldehydes (benzaldehyde, 2-hydroxybenzaldehyde, 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde, thiophene-2-carbaldehyde, 4-dimethyl amino benzaldehyde) in ethanol in Scheme 2.



Scheme 2. Synthesis of 8, 9 and 10a-e

The IR spectrum of compounds 10a-e showed corresponding absorption bands between 3345 and 3210 cm⁻¹ (-NH) of hydrazones, besides between 1682 and 1675 cm⁻¹ imine peaks (C=N). IR spectrum showed 1668, 1664, 1662, 1656 and 1667 cm⁻¹ (C=O) carbonyl peaks of hydrazones, respectively. The ¹H NMR spectrum revealed between δ 4.3 and 2.9 ppm signals

(-CH₂) protons of methylene, δ 7.9-6.5 ppm the (-CH) protons of aromatic ring, around δ 8.2 ppm proton of imine signals (-N=CH) in the region. 3-oxo-3-phenyl-N-(2-(thiophen-2-yl)acetyl)propane hydrazone (11) was synthesized by refluxing reaction of compound 1 and ethyl benzoylacetate in Scheme 3.



Scheme 3. Synthesis of 11, 12 and 13

IR spectrum of compound 11 showed 3296, 3257 cm^{-1} absorption bands corresponding (-NH) groups and 1668, 1664 cm^{-1} (C=O) carbonyls groups, respectively. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum revealed δ 9.9 ppm signals (-NH) protons of molecule δ 11, 3.1 ppm the signals (-CH₂) protons of methylene and δ 8.7-6.6 ppm the (-CH) protons of aromatic ring. The ^{13}C NMR spectrum revealed δ 191.3, 164.2 ppm signals carbonyl of groups in the region and δ 33.09 ppm the signals of methylene carbons, respectively.

3-phenyl-1-(2-(thiophen-2-yl) acetyl)-1,2-dihydro pyrazol-5-one (12) was synthesized from cyclization followed its dehydration and intermediate product which occurred by refluxing compound 11 dissolved potassium hydroxide solution. The IR spectrum of compound 12 showed 3254 cm^{-1} corresponding (-NH) of pyrazole ring absorption bands and 1678 cm^{-1} (C=O) carbonyl of pyrazole ring, respectively. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum revealed δ 2.2 ppm signal (-NH) proton of pyrazole, 3.3 ppm signals (-CH₂) protons of methylene and δ 8.1-6.3 ppm the (-CH) protons of aromatic ring. The ^{13}C NMR spectrum revealed δ 171.3, 164.3 ppm signals carbons of (C3) and (C5) of aromatic ring and δ 34.4 ppm the signals of methylene carbons in the region. 2-(3,5-diphenyl-1H-pyrazol-1-yl)-1-(thiophen-2-

yl)ethanone (13) was synthesized from 1 and 1,3-diphenylpropane-1,3-dione with a catalytic amount of DMF in glacial acid. The IR spectrum of compound 13 showed 1648 cm^{-1} corresponding (C=O) absorption band. The ^1H NMR spectrum revealed δ 7.9-6.5 ppm signal (-CH) protons of aromatic ring. The ^{13}C NMR spectrum revealed δ 183.4 ppm signal carbonyl group in the region.

CONCLUSION

The application areas of thiophene-derived polymers are now considerably increased. The areas of their use vary considerably. As we mentioned above, the mostly using area is medicine, agriculture and food industry. Besides, it is known that these compounds have a potential to be used in dye, electronic and opto-electrochromic devices, biodiagnostics and conductivity-based sensor devices too (Roncali, 1992; Kuila and Nandy, 2006; Mortaheb et al., 2012). As it is seen these derives should have different features. All of the synthesized compounds were structurally characterized. Furthermore, new synthesized compounds were carried out against important pathogenic microorganisms. The samples (3-9, 10a-e, 11-13) were separately tested against *Bacillus subtilis* ATCC 6633 and *Staphylococcus aureus* 6538 as examples of Gram-positive bacteria,

Enterobacter aerogenes ATCC 13048 and *Escherichia coli* as examples of Gram-negative bacteria (Ren et al., 2002). The present results indicated that these compounds were not showed antibacterial activity. The further studies must be done for the electronic, opto-electrochromic or bio diagnostics features.

REFERENCES

- Andersson CD, Karlberg T, Ekblad T, Lindgren AE, Thorsell AG, Spjut S, Elofsson M, 2012. Discovery of ligands for ADP-ribosyltransferases via docking-based virtual screening. *Journal Medicinal Chemistry* 55:17 7706-7718.
- Christophe M, Sylvain G, Christian L, Maria RP, Frederic F, Cyril I, Michel B, 2011. Synthesis and biological activities of triazole derivatives as inhibitors of InhA and antituberculosis agents. *European Journal of Medicinal Chemistry* 46:11 5524-5531.
- Fakhr IMI, Radwan MAAS. El-Batran O, Abd El-Salam ME, El-Shenawy SM, 2009. Synthesis and pharmacological evaluation of 2-substituted benzo [b] thiophenes as anti-inflammatory and analgesic agents. *European Journal of Medicinal Chemistry* 44:4 1718-1725.
- Gouda MA, Berghot MA, El-Ghani GEA, Khalil AM, 2010. Synthesis and antimicrobial activities of some new thiazole and pyrazole derivatives based on 4,5,6,7-tetrahydrobenzothiophene moiety. *European Journal of Medicinal Chemistry* 45:4 1338-1345.
- Isloor M, Kalluraya B, Pai KS, 2010. Synthesis, characterization and biological activities of some new benzo [b] thiophene derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry* 45:2 825-830.
- Kuila BK, Nandi AK, 2006. Structural Hierarchy in Melt-Processed Poly (3-hexyl thiophene)- Montmorillonite Clay Nanocomposites: Novel Physical, Mechanical, Optical, and Conductivity Properties. *The Journal of Physical Chemistry B* 110:4 1621-1631.
- Maddila S, Pagadala R, Jonnalagadda S, 2013. 1,2,4-triazoles: a review of synthetic approaches and the biological activity. *Letters in Organic Chemistry* 10:10 693-714.
- Meltzer RJ, Lewis AD, McMillan FH, Genzer JD, Leonard F, King JA, 1953. Antitubercular substances. III. Nonpyridinoid heterocyclic hydrazides. *Journal of the American Pharmacists Association* 42: 594-600.
- Moghaddam FM, Boinee HZ, 2004. An efficient and facile one-step synthesis of highly substituted thiophenes. *Tetrahedron* 60:29 6085-6089.
- Mortaheb HR, Ghaemmaghami F, Mokhtarani B, 2012. A review on removal of sulfur components from gasoline by pervaporation. *Chemical Engineering Research and Design* 90:3 409-432.
- Naresh P, Pattanaik P, Priyadarshini RL, Reddy DR, 2013. Synthetic characterization antimicrobial screening of some novel 6-fluorobenzothiazole substituted [1,2,4] triazole analogues. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 1: 18-24.
- Parai MK, Panda G, Chaturvedi V, Manju YK, Sinha S. 2008. Thiophene containing triarylmethanes as antitubercular agents. *Bioorganic Medicinal Chemistry Letters* 18 (1): 289-292.
- Patel R, Kumari P, Chikhalia K, 2013. New quinolinyl-1, 3,4-oxadiazoles: Synthesis, in vitro antibacterial, antifungal and antituberculosis studies. *Medicinal Chemistry* 9:4 596-607.
- Pinto E, Queiroz MRP. Vale-Silva LA, Oliveira JF, Begouin A, Begouin JM, Kirsch G, 2008. Antifungal activity of synthetic di (hetero) arylamines based on the benzo [b] thiophene moiety. *Bioorganic Medicinal Chemistry* 16:17 8172-8177.
- Ramazani A, Rezaei A, 2010. Novel one-pot, four-component condensation reaction: An efficient approach for the synthesis of 2, 5-disubstituted 1, 3, 4-oxadiazole derivatives by a Ugi-4CR/aza-wittig sequence. *Organic Letter* 12:12 2852-2855.
- Roncali J, 1992. Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews* 92:4 711-738.
- Ren S, Wang R, Komatsu K, Bonaz-Krause P, Zyrianov Y, McKenna CE, Csipke C, Tokes ZA, Lien EJ, 2002. Synthesis, biological evaluation, and quantitative structure-activity relationship analysis of new Schiff bases of hydroxysemicarbazide as potential antitumor agents. *Journal of Medicinal Chemistry* 45:2 410-419.
- Sagardoy AA, Gil MJ, Villar R, Viñas M, Arrazola A, Encio I, Martinez-Merino V, 2010. Benzo [b] thiophene-6-carboxamide 1, 1-dioxides: Inhibitors of human cancer cell growth at nanomolar concentrations. *Bioorganic Medicinal Chemistry* 18:15 5701-5706.
- Zarudnitskii EV, Pervak II, Merkulov AS, Yurchenko AA, Tolmachev AA, 2008. Trimethylsilyl-1, 3, 4-oxadiazoles-new useful synthons for the synthesis of various 2, 5-disubstituted-1, 3, 4-oxadiazoles. *Tetrahedron* 64:45 10431-10442.
- William OF, Principles of Medicinal Chemistry, 3rd ed. Lippincott Williams Wilkins Publication, Philadelphia, USA, p. 651 1989.
- Zhang L, Zhang A, Chen X, Lei X, Nan X, Chen D, Zhang Z, 2002. Synthesis and Biological Activity of 3-(2-Furyl)-6-Aryl-1, 2, 4-Triazole [3,4-b]-1,3,4-Thiadiazoles. *Molecules* 7: 681-689.

Elektronik Olarak Ayarlanabilir Memristör Tabanlı Chua Devresinin Gerçeklenmesi

Abdullah YEŞİL¹

Yunus BABACAN^{2*}

ÖZET: Fiziksel olarak memristörün 2008 yılında gerçekleştirilmesinden sonra, memristörler devre tasarımlarında geniş uygulama alanı bulmuştur. Memristör hafızalı olması, lineer olmayan karakteristik göstermesi ve oldukça yoğun bir yapıya sahip olması gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu çalışmada elektronik olarak ayarlanabilen memristör devresi kullanılarak kaotik devre kurulmuştur. Beklendiği gibi devrenin kaotik davranışı başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Ayrıca, farklı OTA (İşlemsel geçişiletkenliği kuvvetlendiricisi) kuyruk akımlarına göre devrenin kaotik davranışının değişimi de çalışmanın sonlarına doğru analiz edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Memristör, kaotik devre, chua devresi, memristör tabanlı chua devresi.

Implementation of Electronically Controllable Memristor Based Chua Circuit

ABSTRACT: After physical realization of memristor in 2008, memristors are found wide application area in circuit designs. Memristor has superior properties such as to have memory behavior, to show nonlinear characteristics and to have ultra-dense structure. In this study, chaotic circuit is built using electronically controllable memristor circuit. As expected, chaotic behavior of circuit is successfully obtained. Additionally, the change of the chaotic behavior of the circuit according to the different OTA (Operational Transconductance Amplifier) currents is analyzed to the end of the study.

Keywords: Memristor, chaotic circuit, chua circuit, memristor based chua circuit.

¹ Abdullah YEŞİL (Orcid ID: 0000-0002-0607-8226), Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi, Gemi İnşaatı ve Gemi Makinaları Mühendisliği Bölümü, Balıkesir, Türkiye

² Yunus BABACAN (Orcid ID: 0000-0002-6745-0626), Erzincan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Erzincan, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yunus BABACAN, e-mail: ybabacan@erzincan.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 29.05.2018
Kabul tarihi / Accepted: 24.09.2018

GİRİŞ

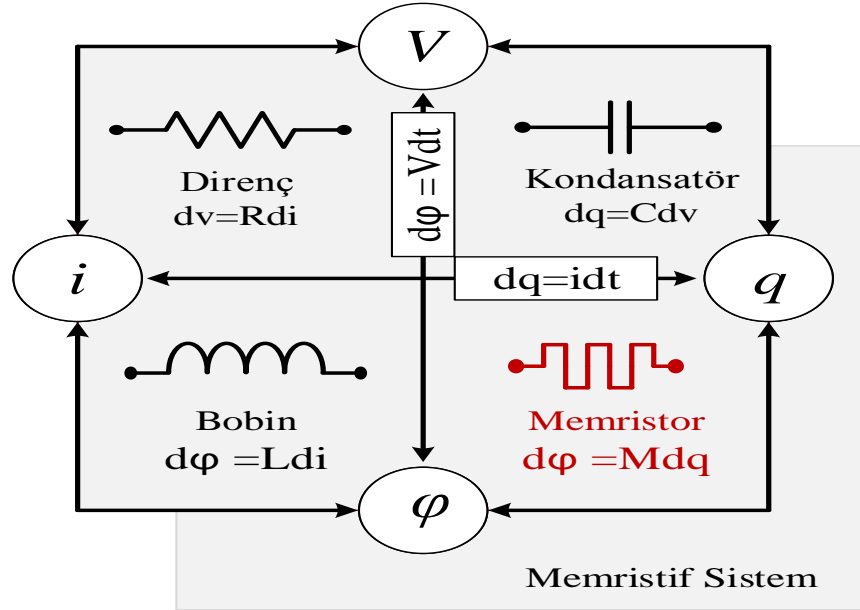
Leon Chua 1971 yılında üç temel pasif devre elemanı olan direnç, kapasitör ve endüktansın dışında dördüncü bir devre elemanının olması gerektiğinden bahsetmiş ve bu elemanı hafızalı direnç anlamında olan memristör olarak isimlendirmiştir (Chua, 1971). Ancak HP firmasının 2008 yılında fiziksel olarak memristörü gerçekleştirinceye kadar bu yeni eleman araştırmacılar tarafından pek ilgi görmemiştir (Williams ve ark., 2008). Fiziksel olarak gerçekleştirilen memristör, araştırmacıların hızlı bir şekilde ilgisini çekmeyi başarmış ancak memristörün ayırık devre elemanı olarak kullanılması gecikmiştir. Bu nedenle araştırmacılar memristör gibi davranan devreler üzerinde çalışarak birçok model ve devreler gerçekleştirmişlerdir (Birolek ve ark., 2009; Radwan ve ark., 2010; Rák ve ark., 2010; Yener ve ark., 2012; Kim ve ark., 2012; Elwakil ve ark., 2013; Abuelma'atti ve ark., 2014; Yu ve ark., 2014; Yesil ve ark., 2014; Sánchez-López ve ark., 2014; Abuelma'atti ve ark., 2015; Minaei ve ark., 2015; Babacan ve ark., 2016; Babacan ve ark., 2016; Sozen ve ark., 2016; Sánchez-López ve ark., 2017; 2017; Babacan ve ark., 2017). Tasarlanan memristör gibi davranan devrelerin kendi aralarında bazı üstün yanları bulunmaktadır. Örneğin bazı devrelerin yapısı oldukça basit olup bu elemanlar tek uçlu yani topraklı eleman gibi davranırken, bazıları ise karmaşık olup tam manasıyla iki ucu yüzen yapıya sahiptirler. Memristörler yapıldığı malzemeye bağlı olarak da farklı özellik göstermektedirler. Bu nedenle bazı memristörler yapıldığı malzemeye göre yüksek frekanslarda çalışırken diğerleri düşük frekans bölgelerinde

çalışmaktadırlar. Dolayısıyla birçok farklı memristör karakteristiği bulunmakta olup devre tasarımcıları farklı özelliklere sahip farklı memristör devreleri gerçekleştirmişlerdir.

Bu çalışmada daha önceden tasarlanmış ve elektronik olarak kontrol edilebilen OTA tabanlı memristör kullanılarak Chua devresi gerçekleştirilmiştir. Memristör tabanlı Chua devresinin kaotik çıkışı başarılı bir şekilde elde edilmiş ve elektronik olarak kontrol edilebilen memristörün özelliği sayesinde farklı kuyruk akımları için farklı kaotik çıkışlar beklendiği gibi elde edilmiştir.

Memristör

Kapasitör ilk olarak Ewald Georg Von Kleist tarafından 1745 yılında, direnç Georg Simon Ohm tarafından 1827 ve indüktör ise Michael Faraday tarafından 1831 yılında bulunmuştur. Burada kondansatör yük ile gerilim, direnç akım ile gerilim ve bobin ise akı ile akım arasındaki ilişkiyi tanımlayan devre elemanlarıdır. Ancak Şekil 1'den de görüldüğü üzere akı ile yük arasındaki bağlantıyı sağlayacak eleman henüz tanımlanmamıştır. 1971 yılına gelindiğinde Leon Chua bu eksikliği fark etmiş ve yeni bir elemanın olması gerektiğinden bahsetmiştir (Chua, 1971). Ancak bu elemanın önemi HP firmasının araştırma grubu tarafından fiziksel olarak gerçekleştirilinceye kadar araştırmacıların ilgisini pek çekmemiştir (Williams ve ark., 2008). Sonrasında ise memristör ile ilgili yoğun çalışmalar başlamıştır. Genel olarak memristör iki uçlu, pasif, histerisiz akım gerilim eğrisine sahip, enerji depolayamayan, oldukça küçük boyutlu ve lineer olmayan özelliğe sahip devre elemanıdır.



Şekil 1. Dört temel iki uçlu pasif devre elemanları (Williams, 2008).

Memristörün matematiksel denklemleri de ilk olarak yine memristörü fiziksel olarak gerçekleştiren HP ekibi tarafından ortaya konulmuştur. Akım ile gerilim arasındaki ilişki,

$$V(t) = R_{MEM}(x)i(t) \quad (1)$$

Burada memristör direncinin değişimi ifadesi aşağıdaki gibi olur.

$$R_{MEM}(x) = [R_{ON}x + R_{OFF}(1-x)] \quad (2)$$

Memristörler katkılı ve katkısız olarak iki temel bölgeden oluşmaktadırlar. Burada katkılı bölgenin genişliğinin tüm memristör genişliğine oranında x denirse bu oranın değişimi aşağıdaki şekilde olmaktadır.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\mu_v R_{ON}}{D^2} i(t) \quad (3)$$

Memristör denkleminin daha sağlıklı olması için HP ekibi tarafından pencereleme fonksiyonu aşağıdaki şekilde önerilmiştir.

$$f(x) = \frac{x(1-x)}{D} \quad (4)$$

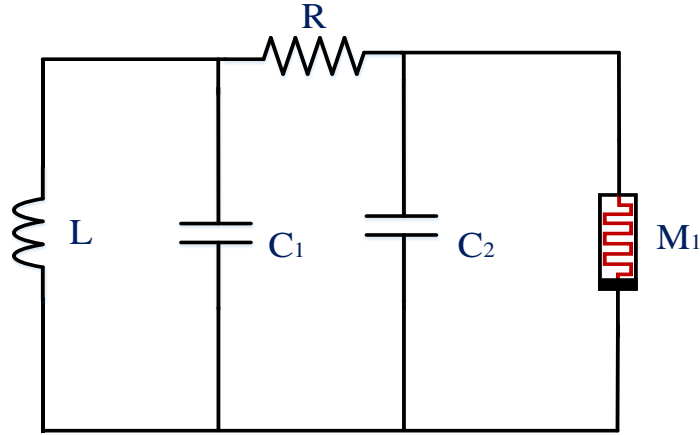
Denklem (4), denklem (3)'e eklenirse katkılı bölgenin tüm bölgeye oranının değişimi aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\mu_v R_{ON}}{D^2} i(t) f(x) \quad (5)$$

MATERYAL VE YÖNTEM

Leon Chua tarafından önerilen ve sadece iki adet kondansatör ve birer adet bobin, direnç ve memristör kullanılan devre Şekil.2.'de görülmektedir. Chua tarafından önerilen kaotik devrede önceleri memristör yerine chua diyotu kullanılmıştır. Bu tür kaotik devre tasarımlarında enerji depolayan elemanlar ile hafıza özelliğine sahip eleman kullanılması kaotik sinyal üretim mantığı düşünüldüğünde zorunlu olmaktadır. Burada enerji depolayan elemanlar bobin ve kondansatör olarak görülmektedir. Hafıza elemanı olarak ise memristör devre elemanı kullanılmıştır. Devre elemanları arasında salınım yapan ve ihmal edilecek kadar küçük olan sinyaller uygun değerler seçilerek yükseltme işlemine tabi tutulurlar ve böylece kaotik sinyal elde edilir (Muthuswamy ve Kokate, 2008).

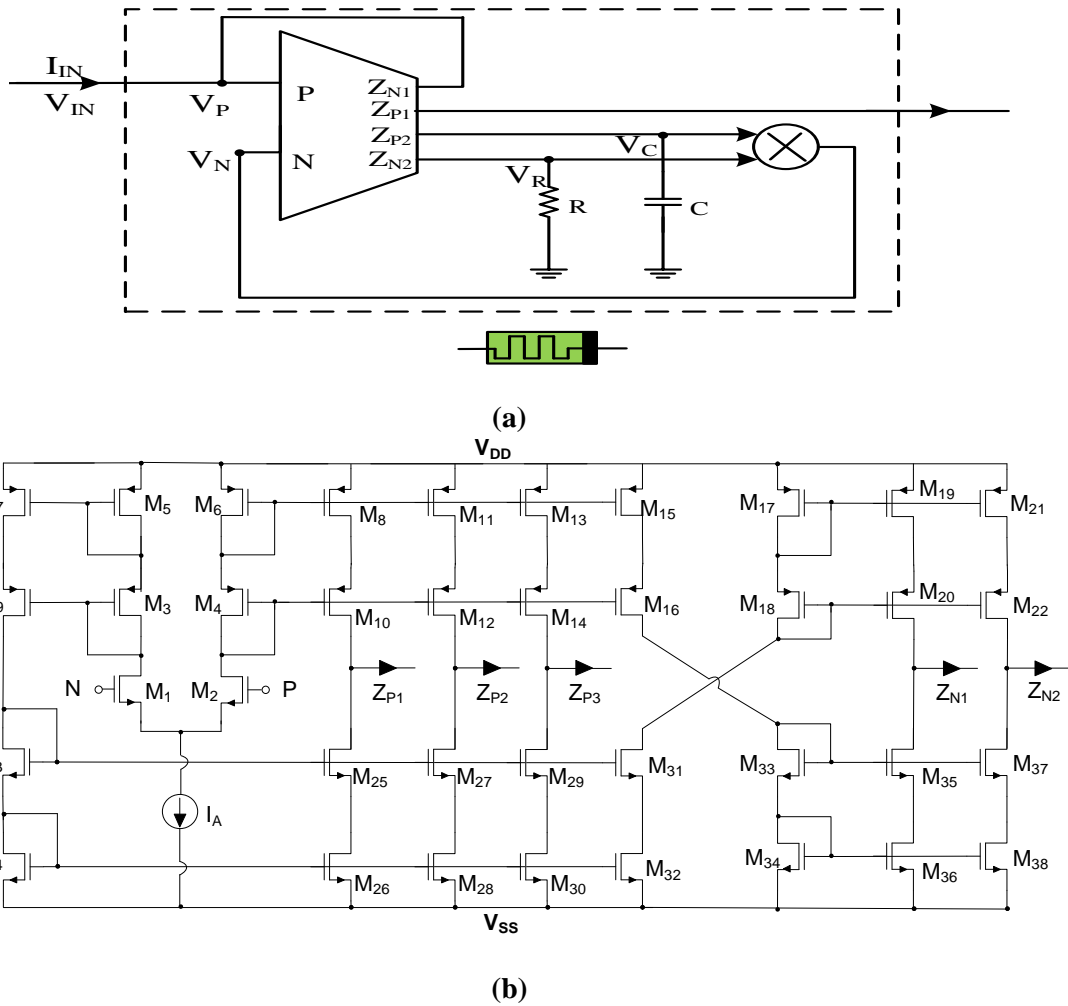
Bu devrede kaotik sinyalin elde edilebilmesi için en önemli parametre devre elemanlarının değerleridir. Daha önceden tasarlanan ve elektronik olarak kontrol edilebilen memristör devresi (Babacan ve ark., 2017) aşağıdaki devrede kullanılmıştır.



Şekil 2. Memristör tabanlı Chua devresi. Devredeki bulunan eleman değerleri şöyledir. $L=21.4$ mH, $C_1=68$ nF, $C_2=6.8$ nF, $R=2$ k Ω .

Chua devresinde kullanılan memristörün lineer olmama özelliğini sağlayan çarpma içyapısına bakıldığında çoklu çıkışa sahip OTA, birer adet direnç ve kondansatör ile memristörün

linear olmama özelliğini sağlayan çarpma devresi bulunmaktadır. Memristör devresi Şekil.3'te yer almaktadır.



Şekil 3. (a) OTA tabanlı azalan memristör emulasyon devresi. $R=1$ k Ω , $C=30$ μ F (b) OTA devre elemanının MOS transistör yapısı (Babacan ve ark., 2017).

OTA devre elemanının pozitif girişi memristör girişi olarak kullanılmıştır. Kondansatör ve direnç üzerindeki gerilimler ise çarpılarak OTA'nın negatif girişine bağlanmıştır. Bu sayede memristörün lineer olmama özelliği elde edilmiştir. Devrede bulunan direnç memristansın değişim aralığını kontrol eder. Diğer bir deyişle, memristörün direncinin hangi değerlerde değişmesi isteniyorsa direnç ona uygun seçilir. Kapasitör ise memristörün hafıza özelliğinin sağlanmasında kullanılır. Kapasitör üzerinde buluna yükler herhangi bir yol üzerinden boşalmazsa kapasitör üzerindeki gerilim sabit olur. Dolayısıyla direnç ve kapasitör üzerindeki gerilimlerin çarpımı sabit kalır ve hafıza özelliği gerçekleştirilmiş olur (Babacan ve ark., 2017).

BULGULAR VE TARTIŞMA

DM'nin Kimyasal Özellikleri

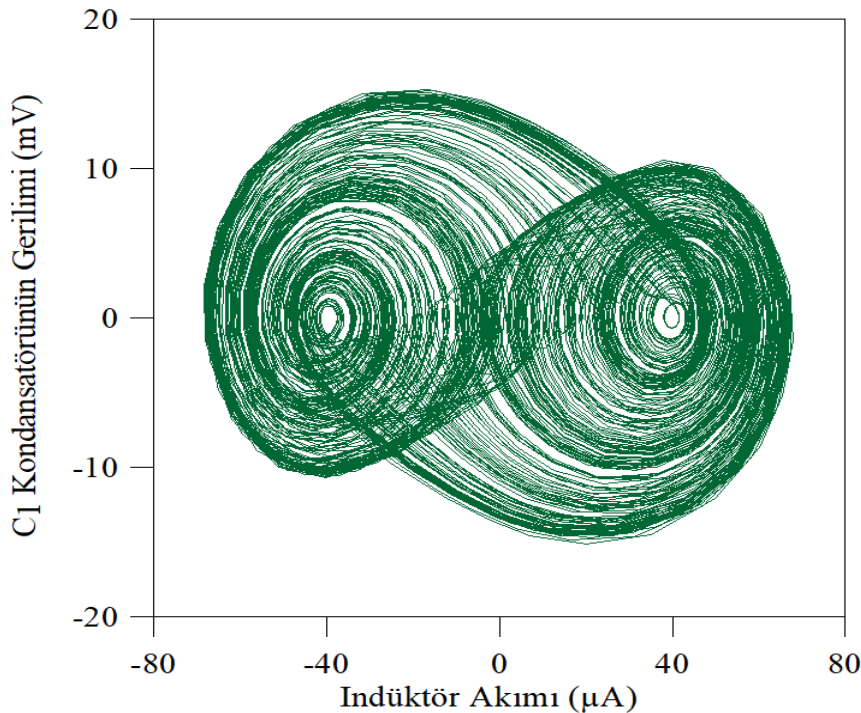
Devre LTSpice benzetim programı yardımıyla kurularak gerekli analizler

yapılmıştır. Burada öncelikle OTA devre elemanının kuyruk akım değeri $60\mu\text{A}$ olarak ayarlanmış ve Şekil 4.'te yer alan akım-gerilim grafiği elde edilmiştir.

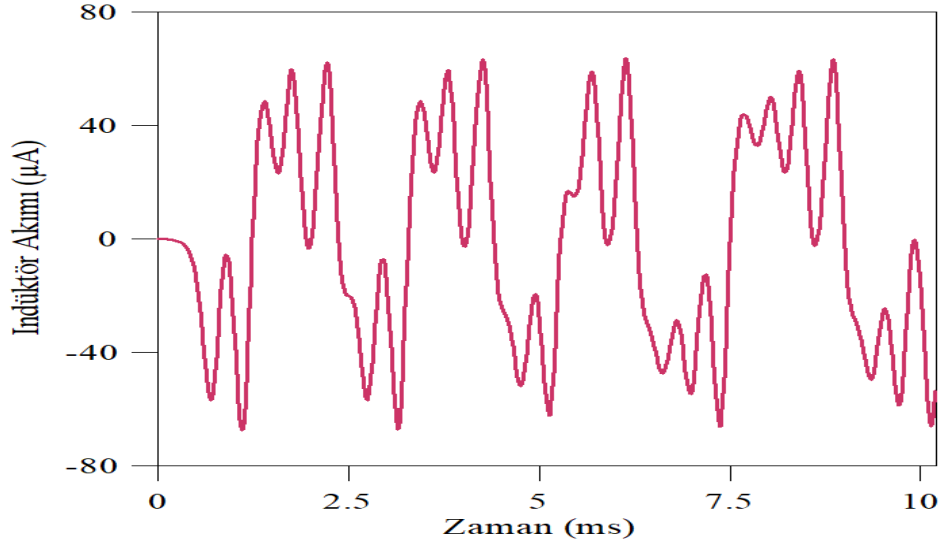
Görüldüğü üzere kaotik sinyal başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Burada eğer indüktör üzerindeki akımın zamana göre değişimi ifade edilecek olursa Şekil.5.'te görüldüğü gibi elde edilmiştir.

OTA devre elemanına ait kuyruk akımı değiştirildiğinde memristörün özelliği de değişecektir. Yani memristör elektronik olarak kontrol edilebilmektedir. Bu amaçla kuyruk akımının değiştirilerek kaotik sinyalin değişimi incelenmiştir.

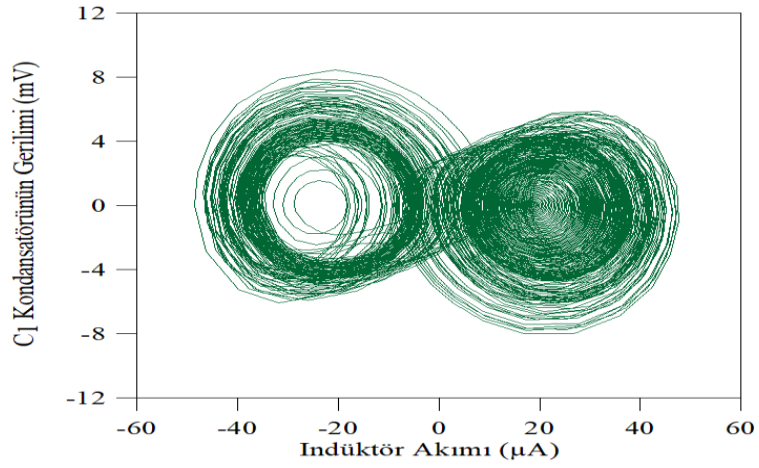
Yukarıdaki şekilden de görüldüğü gibi OTA'nın kuyruk akımı arttıkça kaotik sinyalin değeri de artmaktadır. Kaotik davranış devre elemanlarının değerlerine fazlasıyla duyarlı oldukları için akım değeri daha da artırıldığında kaotik sinyalin yok olduğu görülecektir.



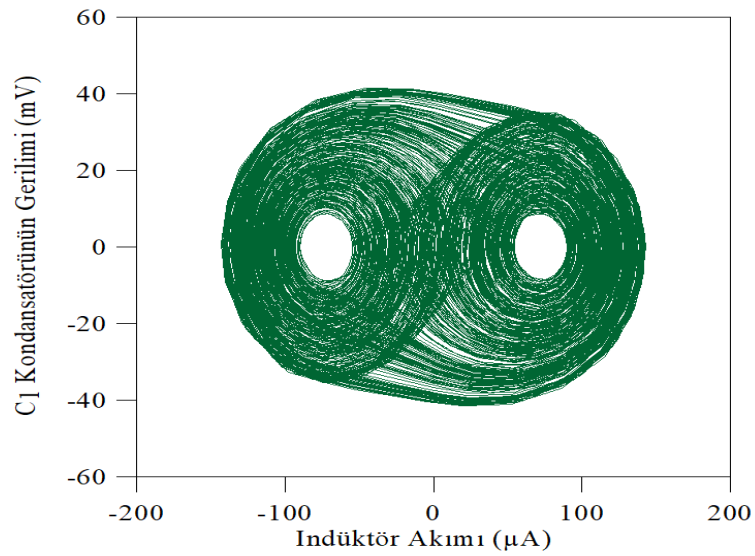
Şekil 4. Memristör tabanlı Chua devresinde indüktör akımı ile kapasite gerilimi arasındaki ilişki.



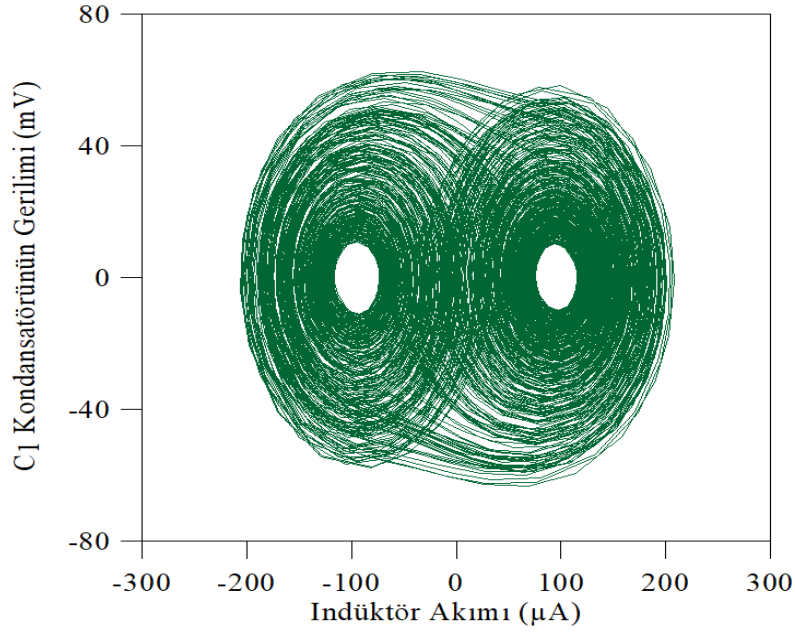
Şekil 5. Memristör tabanlı Chua devresinde indüktör akımı ile kapasite gerilimi arasındaki ilişki.



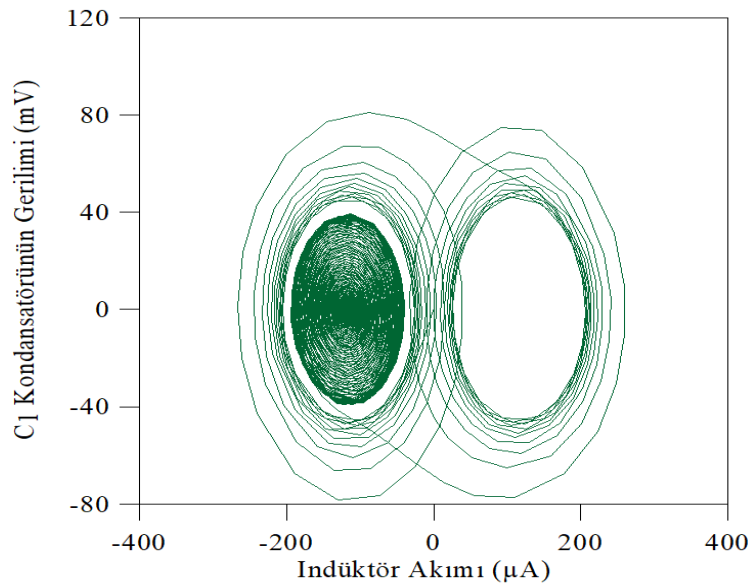
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6. Memristör tabanlı Chua devresinde farklı kuyruk akımlarına göre indüktör akımı ile kapasite gerilimi arasındaki ilişki (a) $I_A=55 \mu A$ (b) $I_A=80 \mu A$ (c) $I_A=100 \mu A$ (d) $I_A=120 \mu A$.

SONUÇ

Memristörler sahip oldukları özellikler sayesinde çok kısa bir süre içerisinde kendilerine çok farklı alanlarda geniş yer bulmuşlardır. Sahip oldukları lineer olmama ve hafıza özellikler memristörü diğer pasif devre elemanlarından farklı kılmaktadır. Bu çalışmada

daha önce tasarımı yapılan elektronik olarak kontrol edilebilen OTA tabanlı memristör kullanılarak Chua devresi gerçekleştirilmiş ve kaotik sinyaller başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Çalışmanın son kısmında ise OTA'nın kuyruk akımı değiştirilerek memristör elektronik olarak kontrol edilmiş ve farklı kuyruk akımlarına göre kaotik sinyalin değişimi elde

edilmiştir. Kaotik sinyallerin çok hassas parametrelere sahip olması ve en ufak değişimlerde aniden kaotik sinyalin yok olup sönümlemenin hemen meydana gelmesi düşünüldüğünde, kaotik sinyallerin başarılı bir şekilde elektronik olarak kontrol edilmesi önemlidir. Kuyruk akımı değiştirilerek kaotik sinyaller rahatlıkla elde edilebilmekte ve farklı sinyal türleri meydana geldiği görülmektedir. Burada görülmüştür ki artan kuyruk akımı ile birlikte kaotik sinyalin büyüklüğü de artmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abuelma'atti MT, Khalifa ZJ, 2014. A new memristor emulator and its application in digital modulation. *Analog Integrated Circuits and Signal Processing*, 80(3):577-584.
- Abuelma'atti MT, Khalifa ZJ, 2015. A continuous-level memristor emulator and its application in a multivibrator circuit. *AEU-International Journal of Electronics and Communications*, 69(4):771-775.
- Babacan Y ve Kacar F, 2016. Floating Memristor Emulator with Subthreshold Region. *Analog Integrated Circuits and Signal Processing*, 90(2): 471-475.
- Babacan Y, Kacar F, Gurkan K, 2016. A Spiking and Bursting Neuron Circuit Based On Memristor. *Neurocomputing*, 203:86-91.
- Babacan Y, Yesil A ve Kacar F, 2017. Memristor emulator with tunable characteristic and its experimental results. *AEU-International Journal of Electronics and Communications*, 81:99-104.
- Biolek Z, Biolek D, Biolkova V, 2009. SPICE model of memristor with nonlinear dopant drift. *Radioengineering*, 18(2):210-214.
- Chua L, 1971. Memristor-The missing circuit element, *IEEE Trans. Circuit Theory*. 18:507-519.
- Elwakil AS, Fouda ME, Radwan AG, 2013. A simple model of double-loop hysteresis behavior in memristive elements. *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, 60(8):487-491.
- Kim H, Sah MP, Yang C, Cho, S., Chua, L.O., 2012. Memristor emulator for memristor circuit applications. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, 59(10):2422-2431.
- Muthuswamy B, Kokate PP, 2009. Memristor-Based Chaotic Circuits. *IETE Technical Review*, 26(6):417-429.
- Minaei S, Goknar IC, Yıldız M, Yuce E, 2015. Memstor, memstance simulations via a versatile 4-port built with new adder and subtractor circuits. *International Journal of Electronics*, 102(6):911-931.
- Radwan AG, Zidan MA, Salama KN, 2010. On the mathematical modeling of memristors. *International Conference on Microelectronics (ICM)*, 284-287.
- Rák Á, Cserey G, 2010. Macromodeling of the memristor in SPICE. *IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems*, 29(4):632-636.
- Sánchez-López C, Mendoza-Lopez J, Carrasco-Aguilar MA, & Muñoz-Montero, C., 2014. A floating analog memristor emulator circuit. *Circuits and Systems II: Express Briefs, IEEE Transactions on* 61(5):309-313.
- Sánchez-López C, Carrasco-Aguilar MA, Muñoz-Montero C, 2017. A 16 Hz-160 kHz memristor emulator circuit. *AEU-International Journal of Electronics and Communications*, 69:1208-19.
- Sánchez-López C, Aguila-Cuapio LE, 2017. A 860kHz grounded memristor emulator circuit. *AEU-International Journal of Electronics and Communications*, 73:23-33.
- Sozen H, Cam U, 2016. Electronically tunable memristor emulator circuit. *Analog Integrated Circuits and Signal Processing*, 89(3):655-663.

- Strukov DB, Snider GS, Stewart DR, Williams RS, 2008. The missing memristor found. *Nature*. 453: 80–83.
- Yener S, Kuntman H, 2012. Fully CMOS Memristor Based Chaotic Circuit. *Radioengineering*, 23(4):1140-1149
- Yesil A, Babacan Y, Kacar F, 2014. A new DDCC based memristor emulator circuit and its applications. *Microelectronics Journal*,45(3):282-287.
- Yu D, Iu HHC, Fitch AL, Liang Y, 2014. A floating memristor emulator based relaxation oscillator. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, 61(10):2888-2896.

Jeffamine® Core PAMAM Dendrimers as Solubility Enhancer of Carvedilol

Ali Serol ERTÜRK^{1*} Mustafa Ulvi GÜRBÜZ² Metin TÜLÜ² Abdürrezzak Emin BOZDOĞAN²

ABSTRACT: The aim of this study was to investigate the effect of Jeffamine® core poly(amidoamine) PAMAM dendrimers (JCPDs) on the aqueous solubility of carvedilol (CAR), a Biopharmaceutical Classification System (BCS) Class II drug, and a nonselective beta-adrenergic blocking agent with alpha 1-blocking activity. The aqueous solubility of CAR was measured in the presence of JCPDs at room temperature in phosphate-buffered saline using traditional rotating bottle technique. Results obtained from the phase solubility studies revealed that the molar aqueous solubility of CAR increased significantly with a proportional increase in the concentration of fourth-generation JCPD, P4.NH₂. Likewise, the encapsulation efficiency of JCPD, P4.NH₂ improved as its concentration increased and the highest capacity was observed to be 60.75%. Furthermore, the drug binding constant of P4.NH₂ ($11177.31 \pm 0.15 \text{ M}^{-1}$) was found to be fifty times higher than that of β -cyclodextrin (227 M^{-1}), which is the most common studied solubility enhancer excipient for CAR drug. Overall, it can be concluded that PAMAMs, used for the first time in this study as the successful solubility enhancer of CAR, might be helpful and good candidates for the development of various formulations in the future studies.

Keywords: Carvedilol, complexation, drug binding constant, PAMAM dendrimer, Jeffamine

Karvedilolun Çözünürlüğünü Arttırıcı Olarak Jeffamine® Çekirdekli PAMAM Dendrimeler

ÖZET: Bu çalışmada amacımız Jeffamine® çekirdekli PAMAM dendrimerlerin, biyofarmasötik sınıflandırma sistemi sınıf II ilacı ve alfa 1 engelleyici aktivite ile seçici olmayan bir beta-adrenerjik bloke edici ajan olan karvedilol'un (CAR) sudaki çözünürlüğü üzerindeki etkisini araştırmaktır. CAR'ın sudaki çözünürlüğü, geleneksel döner şişe tekniği kullanılarak fosfat tamponlu tuz içinde oda sıcaklığında dendrimerler varlığında ölçüldü. Faz çözünürlük çalışmalarından elde edilen sonuçlar, CAR'ın sudaki çözünürlüğünü, dendrimer konsantrasyonuyla neredeyse orantılı olduğunu ve PAMAM dendrimerlerin mevcudiyetinde önemli ölçüde arttığını gösterdi. Bu çalışmalar gösterdi ki, PAMAM dendrimerlerin CAR'nin çözünürlüğünü arttırıcı olarak düşünülebileceğini ve çeşitli formülasyonların geliştirilmesine yardımcı olabileceğini gösterdi.

Anahtar kelimeler: Çözündürme, ilaç bağlama sabiti, karvedilol, kompleks, PAMAM dendrimer

¹ Ali Serol ERTÜRK (Orcid ID: 0000-0001-5352-7939), Adıyaman University, Faculty of Pharmacy, Department of Basic Pharmaceutical Sciences, Adıyaman, Turkey

² Mustafa Ulvi GÜRBÜZ (Orcid ID: 0000-0002-8684-5746), Metin TÜLÜ (Orcid ID: 0000-0001-9791-4922), Abdürrezzak Emin BOZDOĞAN (Orcid ID: 0000-0003-2102-2906), Yıldız Technical University Department of Chemistry, Istanbul, Turkey

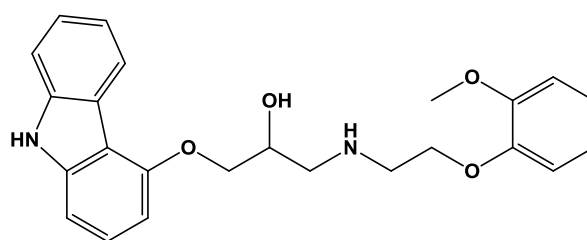
*Sorumlu Yazar/Corresponding author: Ali Serol ERTÜRK, e-mail: aserturk@gmail.com

INTRODUCTION

Carvedilol (CAR), (\pm)-1-(9H-Carbazol-4-yloxy)-3-[[2-(2-methoxyphenoxy)ethyl]amino]-2-propanol (Fig. 1), is a nonselective β -adrenergic blocking agent with α_1 -blocking activity and used in the treatment of cardiovascular diseases such as hypertension, angina pectoris and cardiac insufficiency (Dollery, 1999). The empirical formula of CAR is $C_{24}H_{26}N_2O_4$ and molecular weight of 406.5 g/mol. Poor aqueous solubility of CAR ($S_0 \approx 0.02$ mg/mL) is considered to be one of the most important reasons for its low bioavailability after oral administration, and also a handicap for the nasal spray and sublingual tablet formulations (Wen et al., 2004). Thus, CAR needs enhancement in

solubility to improve its bioavailability.

To date, Several techniques have been used to improve the solubility and dissolution rate of CAR such as the microsphere (Wei et al., 2005), addition of surfactants, solid dispersion (Sharma and Jain, 2010; Kovačič et al., 2011). Among these techniques, complexation with cyclodextrins (Virmani et al., 2007; Hirlekar and Kadam, 2009; Pamudji et al., 2014) have been widely investigated to improve solubility and dissolution properties of CAR. However, the aqueous solubility of CAR could not be improved significantly. For this reason, ideal and new emerging candidates to improve the solubility of CAR is still a challenge and alternative approaches are necessary.



Carvedilol (CAR)

Figure 1. Molecular structure of carvedilol (CAR)

Over the last decades, the use of poly(amidoamine) PAMAM dendrimers as novel drug-delivery systems and applications, including increasing the solubility and low bioavailability with poor solubility of drugs has gained much attention. The solubility of several commercial drugs such as naproxen (Yiyun and Tongwen, 2005a), ibuprofen (Milhem et al., 2000), cis platin, resveratrol, genistein, curcumin (Abderrezak et al., 2012), furosemide (Devarakonda et al., 2007), sulfamethoxazole (Gürbüz et al., 2016), candesartan cilexetil (Ertürk et al., 2016), ketoprofen, and vitamins like nicotinic acid (Yiyun and Tongwen, 2005b) and riboflavin (Filipowicz and Wołowiec, 2011)

have been increased successfully. This could be attributed to the high level of control over dendritic architecture (size, branching density, terminal groups) of dendrimers for enhanced drug solubilization.

Commercially available ethylene diamine or ammonia cored PAMAMs have been extensively studied for the solubility enhancement of poor soluble drugs and well established for a long time as above mentioned. In our recent study (Ertürk et al., 2014), we indicated the importance of polymeric cored PAMAMs as challenging dendrimers because of their wide range of applications and presented the microwave assisted synthesis of new generation JCPDs.

Jeffamine® is a polymer, which has large and unsymmetrical chains having propylene oxide repeating units. These large repeating units can retard the steric hindrance, but, enhance the reactivity and water solubility. Therefore, synthesized JCPDs using the Jeffamine polymer as a core for the synthesis of higher generation PAMAMs can be a new kind of emerging potential solubility enhancer for poor soluble drugs.

The aim of this study was to investigate whether water-soluble JCPDs could be used to increase the solubility of CAR. On the basis of this aim, the solubility of CAR at different concentrations of highest generation JCPD, P4.NH₂ was measured. Drug loading properties of P4.NH₂ was also examined by the pH behavior of hydrophobes and supported by performing experiments with the different ratio of substrate/dendrimer complexes. Moreover, stable and miscible ion pairs of CAR with dendrimers' internal basic tertiary amines were observed by UV-Vis spectroscopy in order to suggest that these dendrimer-drug systems could be facilitated as potential drug-delivery systems. Hence, the present work might be helpful for the development of various formulations.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Jeffamine® T-403 Mn 440 was purchased from Aldrich. Methyl acrylate, ethylenediamine, n-butanol, were purchased from Merck. All other chemicals are analytical grade and used without further purification. Carvedilol (CAR) was kindly supplied from DEVA Holding, Turkey. All solutions were prepared with 18.2 MΩ Millipore Milli-Q deionized. Dendrimer solutions were stored at 4 °C. Unless otherwise stated all chemicals were in analytical grade and used without further purification. Liquid-phase polymer-based retention (LPR) ultrafiltration membranes, Amicon 8000 Stirred Cell and

dialysis membranes having the molecular cut of size (MWCO) 500, 1000, 3000 Da were supplied from Millipore. Glass pH electrode was calibrated with Merck pH 4.0, 7.0, 11.0 buffer solutions.

Instruments

The CEM Focused Microwave™ Synthesis System, Model Discover (CEM Corporation, North Carolina, USA) with a continuous microwave power delivery system with operator selectable power output from 0-300 watts (\pm 30 watts) programmable in 1-watt increments, infrared temperature control system programmable from 25- 250 °C, and 5-125 mL vessel capacity was used as microwave reactor during the synthesis of PAMAMs. pH of the phosphate buffered saline (PBS) and dendrimer solutions were measured and adjusted with IoLine ultra precise glass electrode with iodine/iodide reference system.

The IR spectra (4000–400 cm⁻¹, resolution 4 cm⁻¹) were recorded with a Perkin Elmer Spectrum One (Serial No: C68739) in ATR. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 MHz Spectrometer. Thermo Scientific Flash EA 2000 Series (Organic Elemental Analyzer) CHN/S was used for the determination of main organics. GPC analyses were performed on a Viscotek TDA302, with a column set Tosoh TSK G3000PWxl, and with buffer (PBS) as eluent.

Synthesis of JCPDs

Synthesis of PAMAMs, with Jeffamine® T-403 core, were accomplished by following the procedure reported in our recent studies (Ertürk et al., 2014; Erturk et al., 2015). The synthesis involves two consecutive reactions, which are Micheal addition and amidation reaction, respectively. Micheal addition of excess methyl acrylate (2.5 M eq. per terminal amine) to Jeffamine core in methanol gives the ester terminated half-generation dendrimers,

Pn.5.OCH₃. The successive amidation reaction of ester terminated PAMAMs (PAMAM.OCH₃) with excess ethylene diamine (EDA) (10 M eq. of EDA per ester branched half-generation) in methanol under appropriate microwave irradiation produces amine-terminated full generation PAMAMs (PAMAM.NH₂) referred to Pn.NH₂. Repetition of Micheal addition and amidation reactions gives next higher generations. By repeating the Micheal addition and amidation reactions, we synthesized both ester terminated (P0.5.OCH₃-P3.5.OCH₃) and amine terminated (P1.NH₂-P4.NH₂) PAMAMs (Figure 1). Purifications of both PAMAM.OCH₃ and PAMAM.NH₂ were performed by using liquid phase polymer retention technique (LPR). While resulting pure PAMAM-OCH₃ dendrimers were water insoluble, PAMAM-NH₂ dendrimers were water-soluble. Thus, highest generation P4.NH₂ was used in the solubilization studies of CAR (Figure 1).

P4.NH₂

Product is yellowish gel. Elemental analysis C₂₆₄H₅₃₃N₉₉O₅₄: Found: C, 54.12; H, 9.21; N, 23.38. Calc.: C, 53.21; H, 9.02; N, 23.27%. ATR-IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3281(NH), 1639(HNC=O), 1548(HNC=O). ¹H-NMR δH (400 MHz; DMSO) 2.21 (96H, t, NCH₂CH₂CONH), 2.66 (96H, t, CONHCH₂CH₂NH₂), 3.06 (96H, t, CONHCH₂CH₂NH₂), 2.56 (96H, t, NCH₂CH₂CONH), 7.94 (48H, br s, NCH₂CH₂CONH). ¹³C-NMR δC (400 MHz; DMSO) 171.56 (NCH₂CH₂CONH), 48.54 (NCH₂CH₂CONH), 42.04 (CONHCH₂CH₂NH₂), 41.21 (CONHCH₂CH₂NH₂), 35.90 (NCH₂CH₂CONH).

Phase Solubility Studies

Phase solubility experiments were carried out as per the method described by Higuchi and Connors (Higuchi and Connors, 1965). 1.87 x 10⁻², 3.73 x 10⁻², 5.59 x 10⁻² and 7.46 x 10⁻² mM P4.NH₂ dendrimer solutions were prepared. The dendrimer solutions were diluted to 5.0 mL with pH ~7.0 PBS and final pH of the solutions were adjusted to pH 7.0 by the dropwise addition of 0.01-0.1 M NaOH and HCl solutions, and transferred to sealed dark-brown glass vessels. Excess amount of CAR (20.0 mg) was added to each vessel. Resulting suspensions were shaken with orbital shaker in an incubator at 24 ± 0.1 °C for 72 hours.

After equilibrium reached, the insoluble excess amount of CAR was removed from solutions by using 0.45 µm cellulose acetate filter. The concentration of CAR was determined spectroscopically by using UV-Vis spectrophotometer in the wavelength ranges of 200-350 nm. In lower concentrations of CAR, λ_{\max} absorbans band was observed at 241 nm instead of 249 nm. Hence, UV measurements were taken at 241 nm (n=4).

Drug Binding Constant of CAR

The apparent stability constant K_{CAR} was calculated from the phase solubility diagram according to the following Higuchi and Connors equation (1) (Higuchi and Connors, 1965):

$$K_{\text{CAR}} = \frac{\alpha}{S_0(1-\alpha)} \quad (1)$$

where, S_0 is the solubility of CAR in the absence of P4.NH₂ at room temperature and α is the slope of the phase solubility diagram. Encapsulation efficiency of P4.NH₂ (P4.NH₂EE %) was calculated according to equation. 2.

$$(\text{P4.NH}_2)\text{EE \%} = \left(\frac{\text{Loaded CAR} - S_0}{S_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Preparation of Jeffamine® Core PAMAM Dendrimers

The JCPDs were synthesized via divergent approach (Figure 1) and characterized with ^1H

NMR, ^{13}C NMR, FTIR-ATR, and GPC and the results were in good agreement with the literature (Ertürk et al., 2014; Erturk et al.,

2015). The prepared dendrimers were stored in methanolic solution and stored at $\pm 4^\circ\text{C}$. Some characteristics and the characterization data of JCPD, P4.NH₂ evaluated in this work for the solubility studies was listed in Table 1.

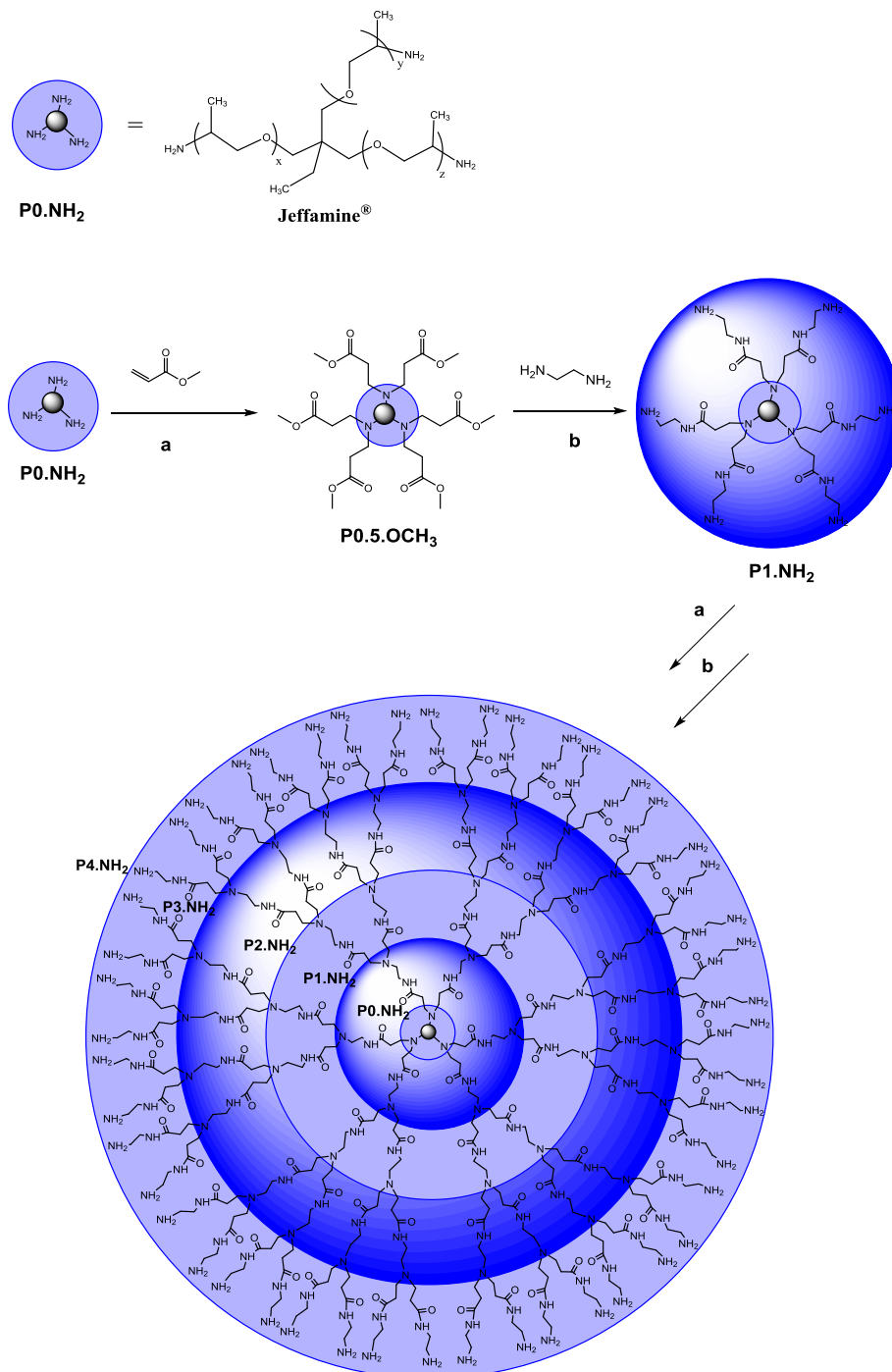


Figure 1. Synthesis and structure development of JCPD, P4.NH₂, (a) Micheal addition step and (b) Amidation step (Ertürk et al., 2014)

Table 1. Selected physico-chemical properties of JCPD, P4.NH₂^a

Generation	Mw	Mn(SEC)	MW(SEC)	PDI	Number of tertiary amines	Number of primary amines	Number of total amino groups
P4.NH ₂	10700	9200	9600	1.04	45	48	183

^a Mw: theoretical molecular weight (g/mol), Mn (SEC): nominal molecular weight measured by size exclusion chromatography; Mw (SEC): molecular weight measured by size exclusion chromatography; PDI: polydispersity index (Ertürk et al., 2014)

Effect of Dendrimer Concentration on The Aqueous Solubility of CAR

Fig. 2 shows the phase solubility diagram of P4.NH₂. Investigation of the change in the molar solubility of CAR as a function of increasing PAMAM (P4.NH₂) dendrimer concentration

reveals that there is a good linear correlation ($R^2 = 0.9937$) between the solubility of CAR and the dendrimer concentration. The solubility of CAR increases as the dendrimer concentration increases.

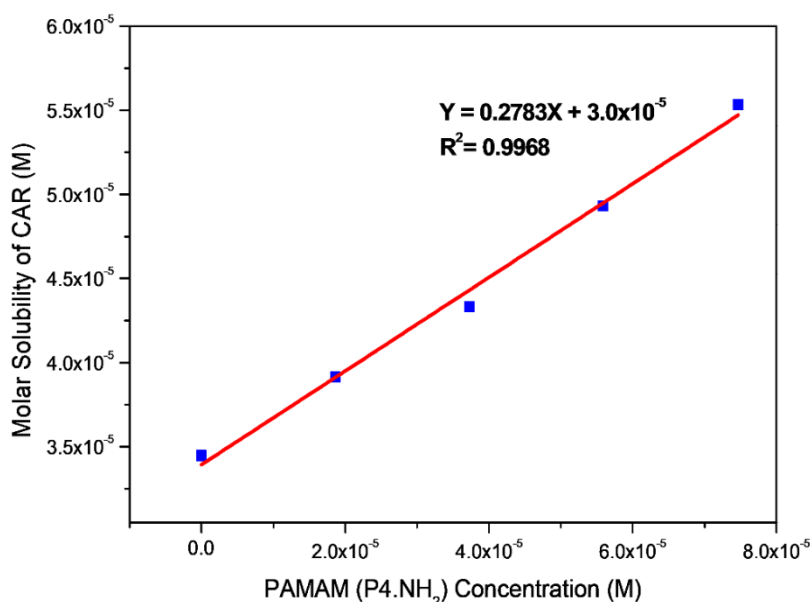


Figure 2. Phase solubility diagram of JCPD, P4.NH₂. Change in molar solubility of CAR as a function of increasing PAMAM (P4.NH₂) dendrimer concentration.

From the aspect of host-guest molecule interactions, inner cavities of PAMAMs can be hosted for the guest molecules like drug active ingredient CAR. When the dendrimer drug complexation occurs via covalent binding, it is expected to observe a new complexation band in the UV-Vis spectrum resulting from the electronic transitions between the dendrimer and drug. However, it can be clearly seen in Fig. 3 that no such kind of a complexation peak exists. In Fig. 3, UV spectrum revealed a hypsochromic

rise occurred with increasing dendrimer concentration. This could be driven from the hydrogen bond formation between the inner cavity of P4.NH₂ and CAR, and indicates the inclusion complex formation by encapsulation of CAR inside the JCPD, P4.NH₂ (Fig. 4). In this case, it could be concluded that the solubility of CAR increases as the dendrimer concentration increases depending on the dendrimer drug inclusion complex formation. This formation could be supported by the phase solubility

diagram in Fig. 2 and seen from the increase in the absorbance of CAR in Fig. 3.

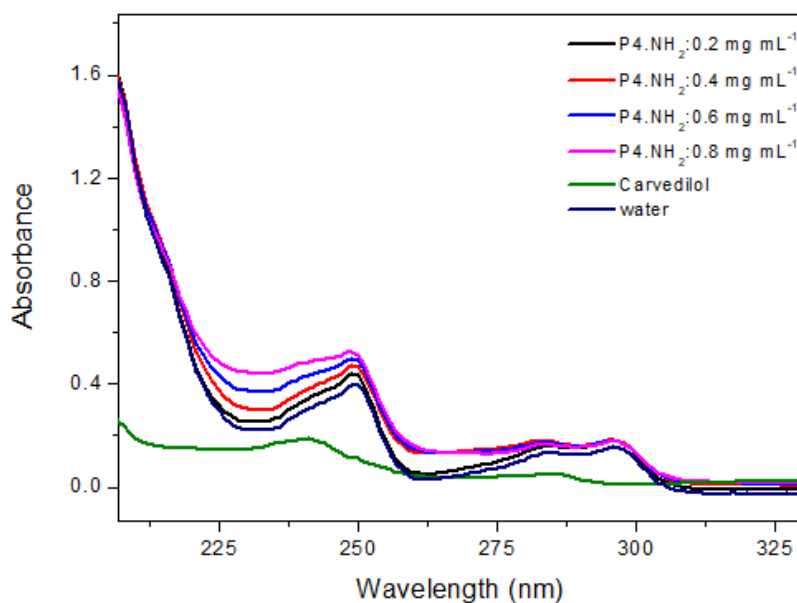


Figure 3. Increase in the absorbance of CAR with the added concentration of JCPD, P4.NH₂. λ_{\max} = 241 nm instead of 249 nm in low concentrations of CAR.

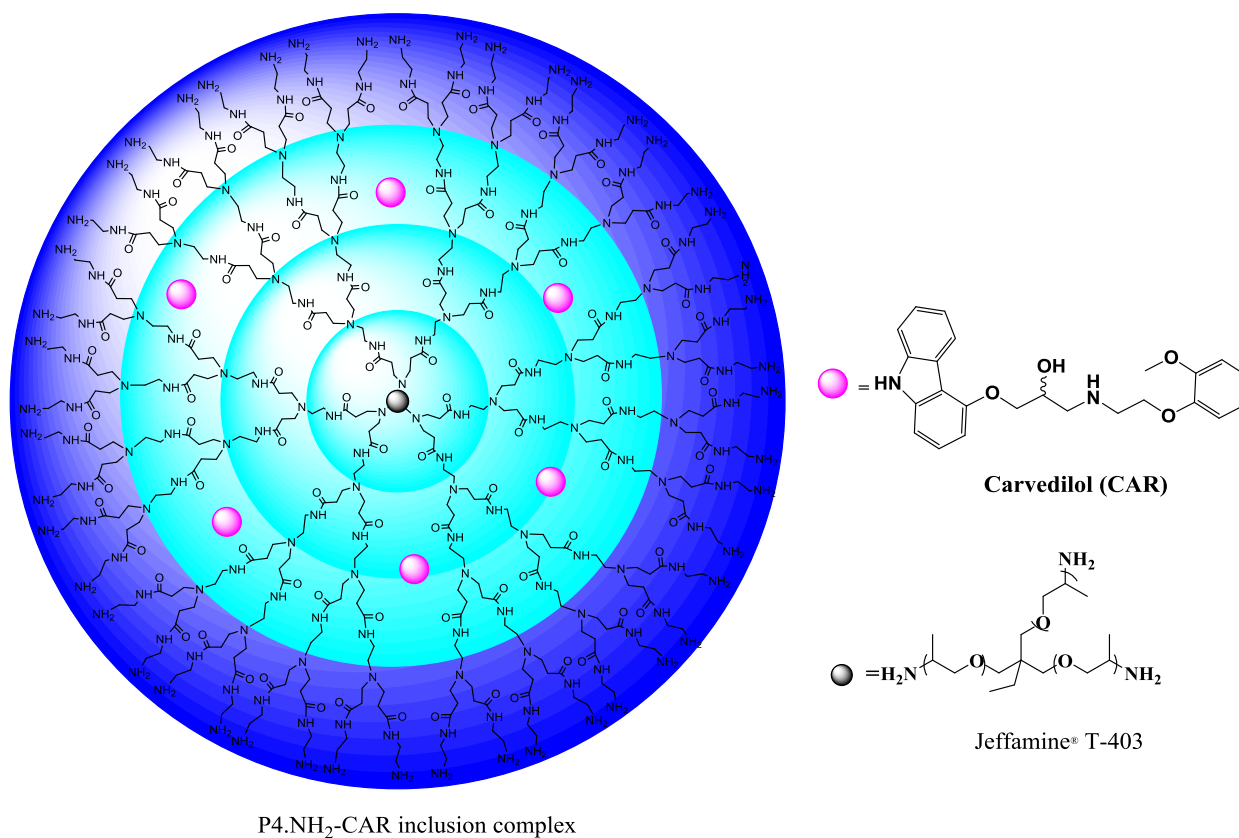


Figure 4. Representative illustration of the JCPD, P4.NH₂-CAR inclusion complex

Drug Binding Constants

In the region where the linearity is observed in the phase solubility diagram, a linear regression analysis was performed, and the following equation 3 was obtained for JCPD, P4.NH₂-CAR system.

$$y = 0.2783x + 0.00003 \quad (3)$$

In the eqn. 3, x represents the molar concentration of P4.NH₂ and y is the molar concentration of CAR. The correlation constant is 0.9937. Since the slope of the phase solubility diagram is less than 1, the stoichiometry of these complexes was assumed to be 1:1, A_L type (linear) (Higuchi and Connors, 1965). Thus, the apparent stability constant K_{CAR} can be calculated from the straight-line portion of the phase solubility diagram (Higuchi and Connors, 1965) according to the equation 1.

In eqn. 3, $S_0 = 3.45 \times 10^{-5}$ M is the experimentally obtained solubility of CAR in water and $\alpha = 0.2783$ (Filipowicz and Wołowicz, 2011). By using these values, the apparent stability constant (drug binding constant) K_{CAR} was calculated as 11177.31 ± 0.15 M⁻¹. This indicates that the CAR binding ability of P4.NH₂ is approximately fifty times higher in comparison with that of most widely studied β -cyclodextrin drug for CAR, 227 M⁻¹ (Hirlekar and Kadam, 2009). This means that the solubility of CAR was increased 50 folds in the presence of PAMAMs.

Encapsulation Efficiency of Dendrimer-Carvedilol Inclusion Complexes

Dendrimer encapsulation efficiencies for the increasing 1.87×10^{-2} , 3.73×10^{-2} , 5.59×10^{-2} and 7.46×10^{-2} mM dendrimer concentrations were calculated as 13.37%, 25.87%, 43.02%, and 60.75% from the eqn. 2. Obtained results revealed that percent encapsulation efficiency of P4.NH₂ increased as the amount of P4.NH₂ increased. Hence, it could be concluded from these results that JCPDs can be used as drug-

delivery systems or carriers for low bioavailable small hydrophobic acidic molecules.

CONCLUSION

CAR has a restricted bioavailability because of its lower solubility. Low bioavailability and limited solubility of CAR in water are the main problem to be overcome in future drug formulation of it. CAR binding and solubility enhancement abilities of JCPD, P4.NH₂, were investigated. It was observed from the phase solubility studies that the solubility of CAR increased proportionally with the increasing amount of added P4.NH₂ dendrimer concentrations. Likewise, CAR binding ability of P4.NH₂ was observed to be fifty times higher compared to be most widely studied complexation technique with studied β -cyclodextrin. Consequently, JCPD, P4.NH₂ significantly increased the water solubility of CAR. The solubility improvement was dependent on the concentration of used JCPD. Thus, limited water solubility of CAR could be overcome by the formation of inclusion complexes with JCPDs, which could be proposed as a new kind of drug carrier. Hence, the present work might be helpful for the development of various PAMAM-CAR drug formulations.

KAYNAKLAR

- Abderrezak A, Bourassa P, Mandeville JS, Sedaghat-Herati R, Tajmir-Riahi HA, 2012. Dendrimers bind antioxidant polyphenols and cisplatin drug. PloS one, 7 (3): e33102.
- Devarakonda B, Otto DP, Judefeind A, Hill RA, de Villiers MM, 2007. Effect of pH on the solubility and release of furosemide from polyamidoamine (PAMAM) dendrimer complexes. International Journal of Pharmaceutics, 345 (1-2): 142-153.
- Dollery C, 1999. Therapeutic drugs+CD. Elsevier Science Health Science Division.

- Ertürk AS, Gurbuz MU, Tulu M, Bozdoğan AE, 2015. Water-soluble TRIS-terminated PAMAM dendrimers: microwave-assisted synthesis, characterization and Cu(ii) intradendrimer complexes. *RSC Advances*, 5 (74): 60581-60595.
- Ertürk AS, Gürbüz MU, Tülü M, 2016. The effect of PAMAM dendrimer concentration, generation size and surface functional group on the aqueous solubility of candesartan cilexetil. *Pharmaceutical Development and Technology*, 22 (1): 111-121.
- Ertürk AS, Tülü M, Bozdoğan AE, Parali T, 2014. Microwave assisted synthesis of Jeffamine cored PAMAM dendrimers. *European Polymer Journal*, 52: 218-226.
- Filipowicz A, Wołowiec S, 2011. Solubility and in vitro transdermal diffusion of riboflavin assisted by PAMAM dendrimers. *International Journal of Pharmaceutics*, 408 (1-2): 152-156.
- Gürbüz MU, Ertürk AS, Tülü M, 2016. Synthesis of surface modified TREN cored PAMAM dendrimers and their effects on the solubility of sulfamethoxazole (SMZ) as an analogue antibiotic drug. *Pharmaceutical Development and Technology*, 22 (5): 678-689.
- Higuchi T, Connors KA, 1965. Phase-solubility techniques. *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, 4: 117-212.
- Hirlekar R, Kadam V, 2009. Preparation and characterization of inclusion complexes of carvedilol with methyl- β -cyclodextrin. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 63 (3-4): 219-224.
- Kovačić B, Vrečer F, Planinšek O, 2011. Solid dispersions of carvedilol with porous silica. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 59 (4): 427-433.
- Milhem OM, Myles C, McKeown NB, Attwood D, D'Emanuele A, 2000. Polyamidoamine Starburst® dendrimers as solubility enhancers. *International Journal of Pharmaceutics*, 197 (1-2): 239-241.
- Pamudji JS, Mauludin R, Lestari VA, 2014. Improvement of carvedilol dissolution rate through formation of inclusion complex with β -cyclodextrin. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 6(4): 2-7.
- Sharma A, Jain C, 2010. Preparation and characterization of solid dispersions of carvedilol with PVP K30. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 5 (1): 49.
- Virmani T, Parvez N, Yadav S, Pathak K, 2007. Solid Inclusion Complexes of Class II Imidazole Derivative With β -Cyclodextrin. *Continental Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1: 1-8.
- Wei L, Sun P, Nie S, Pan W, 2005. Preparation and Evaluation of SEDDS and SMEDDS Containing Carvedilol. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 31 (8): 785-794.
- Wen X, Tan F, Jing Z, Liu Z, 2004. Preparation and study the 1:2 inclusion complex of carvedilol with β -cyclodextrin. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 34 (3): 517-523.
- Yiyun C, Tongwen X, 2005a. Dendrimers as potential drug carriers. Part I. Solubilization of non-steroidal anti-inflammatory drugs in the presence of polyamidoamine dendrimers. *European journal of medicinal chemistry*, 40 (11): 1188-1192.
- Yiyun C, Tongwen X, 2005b. Solubility of nicotinic acid in polyamidoamine dendrimer solutions. *European journal of medicinal chemistry*, 40 (12): 1384-1389.

Synthesis and characterization of poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) block copolymers via ATRP and RAFT

Melahat GÖKTAŞ^{1*}

ABSTRACT: Well-defined block copolymers of styrene (S) and methyl methacrylate (MMA) poly(Styrene-*b*-methyl methacrylate) [poly(S-*b*-MMA)] with narrow molecular weight distribution were synthesized via atom transfer radical polymerization (ATRP) and recycle additive fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization methods using macro RAFT macroinitiator in two step. Poly-S based RAFT macroinitiator was reported from the reaction of potassium salt of ethyl xantheonate and homo Poly-S which is synthesized by atom transfer radical polymerization of styrene using 3-chloro-1-propanol initiator. Subsequently, the synthesis of poly(S-*b*-MMA) block copolymers were acquired via RAFT of poly-S based RAFT macroinitiator and MMA at 90 °C. Poly(S-*b*-MMA) block copolymers were comparatively acquired in high yield and high molecular weight. The characterization of homo poly-S, RAFT macroinitiator, and poly(S-*b*-MMA) block copolymers were carried out by nuclear magnetic resonance spectroscopy, fourier transform infrared spectroscopy, gel permeation chromatography, thermogravimetric analysis and elemental analysis.

Keywords: ATRP, RAFT macroinitiator, block copolymer, methyl methacrylate, styrene

¹ Melahat GÖKTAŞ (Orcid ID: 0000-0002-7645-8291), Yüzüncü Yıl University, Department of Science Education, Van, Turkey
*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Melahat GÖKTAŞ, e-mail: melahat_36@hotmail.com
Bu çalışma özgün olup, 15-18 Eylül 2017 tarihinde Zonguldak'ta düzenlenen 6.Fiziksel Kimya Kongresinde sözlü bildiri olarak sunulmuştur

INTRODUCTION

Polymerization techniques of polymer synthesis chemistry are widely used in the synthesis of block and graft copolymers by atom transfer radical polymerization (ATRP) (Çakmak et al., 2017), recycle additive fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) (Kartal et al., 2014), nitroxide mediated polymerization (NMP) and ring opening polymerization (ROP) techniques. ATRP, one of the controlled radical polymerization systems, is based on the chemical equilibrium between the transferers (CuI) and the deactivators (CuII) using redox-based transition metal catalyst complexes (Wang, Wang et al., 2018). ATRP was reported in 1995 by Sawamoto and Matyjaszewski. (Wang, Matyjaszewski et al., 1995). RAFT polymerization was reported by Rizzardo in 1998. Reversible chain transfer provides both disruption and control of the reaction. This proves the flexibility of the polymerization method of success in a wide variety of monomer and reaction conditions. (Chiefari, Chong et al., 1998). In the case of the synthesis, the RAFT and ATRP techniques represent the most recently developed controlled radical polymerization techniques for the synthesis of well known macromolecular polymers in a very wide range (Öztürk, Kaygin et al., 2016, Syang-Pen, Chuang et al., 2015, Conzatti, Cavalie). et al., 2017, Öztürk, Yavuz et al., 2016, Maitrayee, Smip et al., 2018). This technique offers a significant advantage in reducing the poly dispersion of the polymer chain. The balance between deactive and active species has been taken as the basis and therefore sometimes referred to as "living" polymerization (Zaremski, Ereemeev et al. 2017, Wilson, Magenau et al., 2018).

Radical occlusion mechanisms and the use of agents in the control form the basis of controlled radical polymerization techniques (Wi, Lee et al., 2008). Ionic-living polymerization

techniques are effective in polydispersity, but in recent years it has become important to develop free-radical polymerizations, due to the limited reaction conditions and applicability (Okada, Matyjaszewski et al., 2018). Controlled/"living" radical polymerization (CRP) techniques are unique in the synthesis of polymers with a narrow molecular weight distribution and a well-defined structure. This is because linearity, low polydispersity and active polymer chain ends of the monomer increase the polymer conversion and molecular weight. (Liu, Tang et al. 2015). The prediction of the structure in the synthesis of block copolymers is one of the important aspects of macromolecular chemistry. With certain combinations of block copolymers, the physical properties of the material can be strengthened and materials suitable for different purposes can be obtained (Zhang, Wang et al., 2012, Mugang, Decheng et al., 2010, Luan, Zhang et al. (Öztürk, Hazer et al., 2010, Öztürk, Göktaş and others, 2014, Mishra, Choi, et al., 2018). Block copolymers spread their use in theoretical research and technological applications due to their specific properties based on better physical advantages. The use and synthesis of block copolymers has been the subject of numerous outstanding article articles (Hazer et al, 1991, Öztürk, Göktaş et al, 2011, Öztürk, Meyvacı et al., 2017, Öztürk, Göktaş et al., 2010, Öztürk, Atalar et al, 2013, Göktaş, Öztürk et al., 2014, Spiridon, Aissou et al. 2018).

In this study, block copolymers of poly(S-*b*-MMA) were synthesized with a combination of two different controlled radical polymerization techniques in two steps. First, synthesis of the homo poly-Styrene with ATRP was performed using the 3-chloro-1-propanol initiator. Then, synthesis of the RAFT macroinitiator (RAFT agent) was performed by reaction of the homo poly-styrene with potassium ethyl xanthogenate. Secondly, block copolymers of poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) [poly(S-*b*-MMA)] were obtained by RAFT polymerization of methyl

methacrylate. The obtained data is explained in detail in the conclusion and discussion.

MATERIAL AND METHODS

Materials

N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) Fluka product. Methanol and *N,N*-dimethylformamide (DMF) are Sigma-Aldrich products. 3-chloro-1-propanol, methyl methacrylate (MMA), styrene (S), potassium ethyl xanthogenate, copper (I) chloride (CuCl) and THF, 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) Aldrich. Other chemicals used in the reaction were used without any purification.

Synthesis of homo poly-styrene via ATRP technique

10 mL of styrene (S), 0.5 g of 3-chloro-1-propanol, PMDETA, CuCl and DMF (as solvent) were placed in a 100 mL tube. The reaction mixture with nitrogen gas was made inert. The reaction tube was held in a thermostated oil bath at 110 ° C for 10 hours with magnetic stirrer. The tube was poured into excess methanol for precipitation of the homo poly-styrene. The homo poly-S vacuum-conditioned to room temperature was dried for 72 hours. The gravimetric follow-up of the product was done.

Synthesis of a new poly-S based RAFT macroinitiator

Homo poly-styrene synthesized by ATRP at a constant amount and 3 g of potassium salt ethyl xanthate were reacted in THF for 48 hours and 25 ° C. The reaction mixture was filtered to remove unreacted xanthate and the solvent was removed with a rotary evaporator. The resulting

poly-S based RAFT macroinitiator was precipitated in cold diethyl ether: petroleum ether (1:1) solution. It was dried at room temperature and under vacuum for four days.

RAFT polymerization for poly (S-*b*-MMA) block copolymers

Poly(S-*b*-MMA) block copolymers were synthesized using the previously prepared macro poly-S based RAFT agent and AIBN azo initiator as initiator. The second monomer block methylmethacrylate and DMF solvent were used. The reaction tube is treated with nitrogen gas. The amounts of chemicals used in the polymerization are shown in Table 1. The reaction tube was tightly sealed with a rubber septum. As reaction temperature, a thermostated oil bath was used at 90 ° C. After the polymerization, methanol was used to precipitate the reaction mixture, poly(S-*b*-MMA) block copolymers. The polymers were dried at room temperature and under vacuum for four days. The product was weighed.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of homo poly-styrene via atom transfer radical polymerization (ATRP)

In this study, firstly synthesized homo poly-S by ATRP which one of controlled radical polymerization techniques. In accordance with the ATRP mechanism, homo Poly-S was obtained via atom transfer radical polymerization of styrene using 3-chloro-1-propanol initiator and PMDETA-CuCl (as ATRP catalyst). The synthesized homo poly-S was characterization by ¹H-NMR, FT-IR. Homo poly-S synthesis mechanism is shown in Figure 1. The yield of the products was 66.22 wt %.

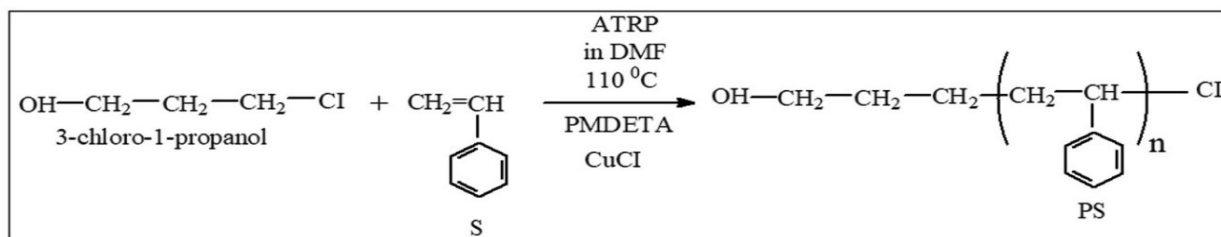


Figure 1. Synthesis route of homo poly-S via ATRP.

According to the FT-IR spectra of the homo poly-S which shown in Figure 2a. The FT-IR spectra of the poly-S shows characteristic signals at 33343 cm^{-1} for $-\text{OH}$ groups, 2950 and 2877 cm^{-1} for aliphatic $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}$ groups. The H-NMR spectrum of homo poly-S in Figure 4a shows the characteristic signals at $6.5\text{-}7.0\text{ ppm}$

for phenyl protons of PS segment, $5.2\text{-}5.7\text{ ppm}$ for $-\text{OH}$ protons of 3-chloro-1-propanol segment, 1.8 ppm for $-\text{CH}$ protons of PS segment, 1.5 ppm for $-\text{CH}_2$ protons of 3-chloro-1-propanol segment, 1.4 ppm for $-\text{CH}_2$ protons of 3-chloro-1-propanol segment and for $-\text{CH}_2$ protons PS segment.

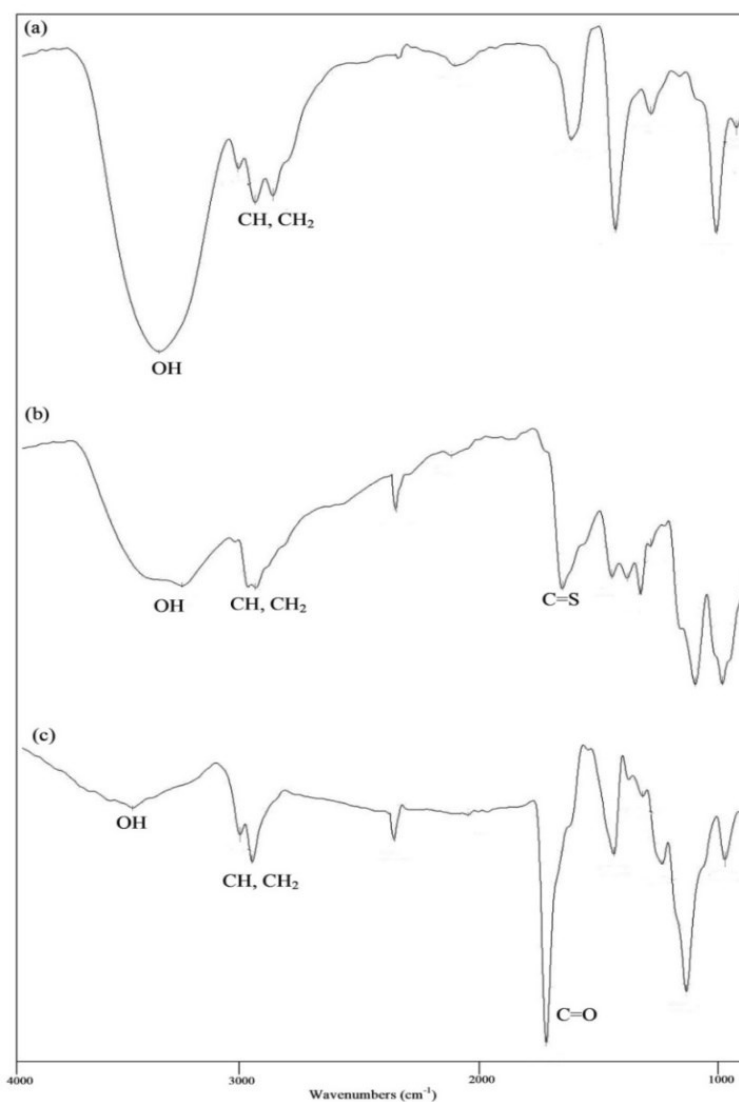


Figure 2. FTIR spectra of (a) homo poly-S, (b) poly-S based RAFT macroinitiator (c) P(S-*b*-MMA) block copolymers.

Synthesis of a new poly-S based RAFT macroinitiator

In the other part of the study, poly-S based RAFT macroinitiator was obtained by the reaction of homo poly-S, synthesized by ATRP, with the potassium salt of ethyl xanthogenate. The gravimetric conversion achieved from the poly-S based RAFT macroinitiator was nearly 34.00 wt %. RAFT macroinitiator was characterized by $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, elemental analysis. The synthesis mechanism for poly-S based RAFT macroinitiator is exhibited in Figure 3. FTIR spectra poly-S based RAFT macroinitiator in Figure 2b exhibited at 3243 cm^{-1} for $-\text{OH}$ groups, 2938 cm^{-1} for aliphatic $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$ groups, 1662 cm^{-1} for $-\text{C}=\text{S}$ groups. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of macro RAFT agent in Figure 4b shows 1.1 ppm for aliphatic $-\text{CH}_3$ protons of ethyl xanthogenate segment, 2.8 ppm for $-\text{CH}_2$ protons of 3-chloro-1-propanol segment, 2.9 ppm for $-\text{CH}_2$ protons of PS segment, 3.4 ppm for $-\text{OH}$ protons of 3-chloro-1-propanol segment, 4.1 ppm for $-\text{OCH}_2$ protons of ethyl xanthogenate segment, 4.3 ppm for $-\text{CH}$

protons of PS segment, 6.5-6.9 ppm for phenyl protons of PS segment.

The results of the elemental analysis demonstrate 70.82 wt % C, 6.08 wt % H, and 7.32 wt % S. The results of the elemental analysis conform to theoretical values.

RAFT technique for poly(S-*b*-MMA) block copolymers

Block copolymers PS-*b*-PMMA synthesis was carried out with ATRP and RAFT in two stages with controlled radical polymerization techniques. The RAFT polymerization initiated PS-*b*-PMMA block copolymer of MMA initiated by the poly-S based RAFT macroinitiator was obtained. The synthesis mechanism of the poly(S-*b*-MMA) block copolymer is shown in Figure 5. The effect of the reaction on the block copolymerization in the presence of the poly-S-based RAFT macroinitiator, the amount of monomer, the duration of polymerization and the amount of macroinitiator; RAFT technique was applied. The results of the copolymerization of MMA are given in Table 1. The conversion of the monomers over time has increased from 19.86% to 97.00% by weight.

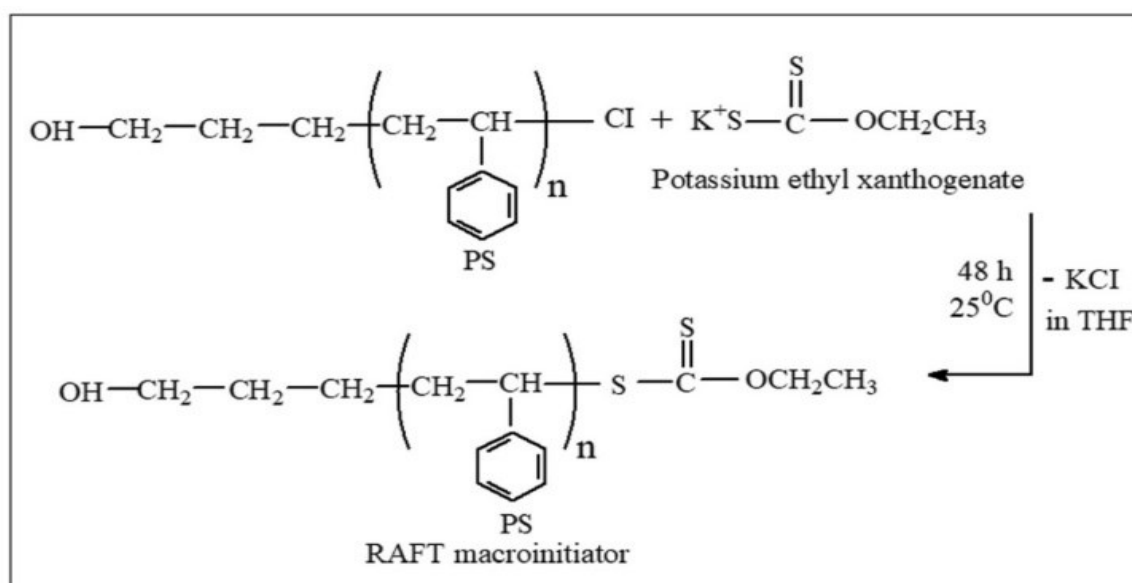


Figure 3. Synthesis route of poly-S based RAFT macroinitiator

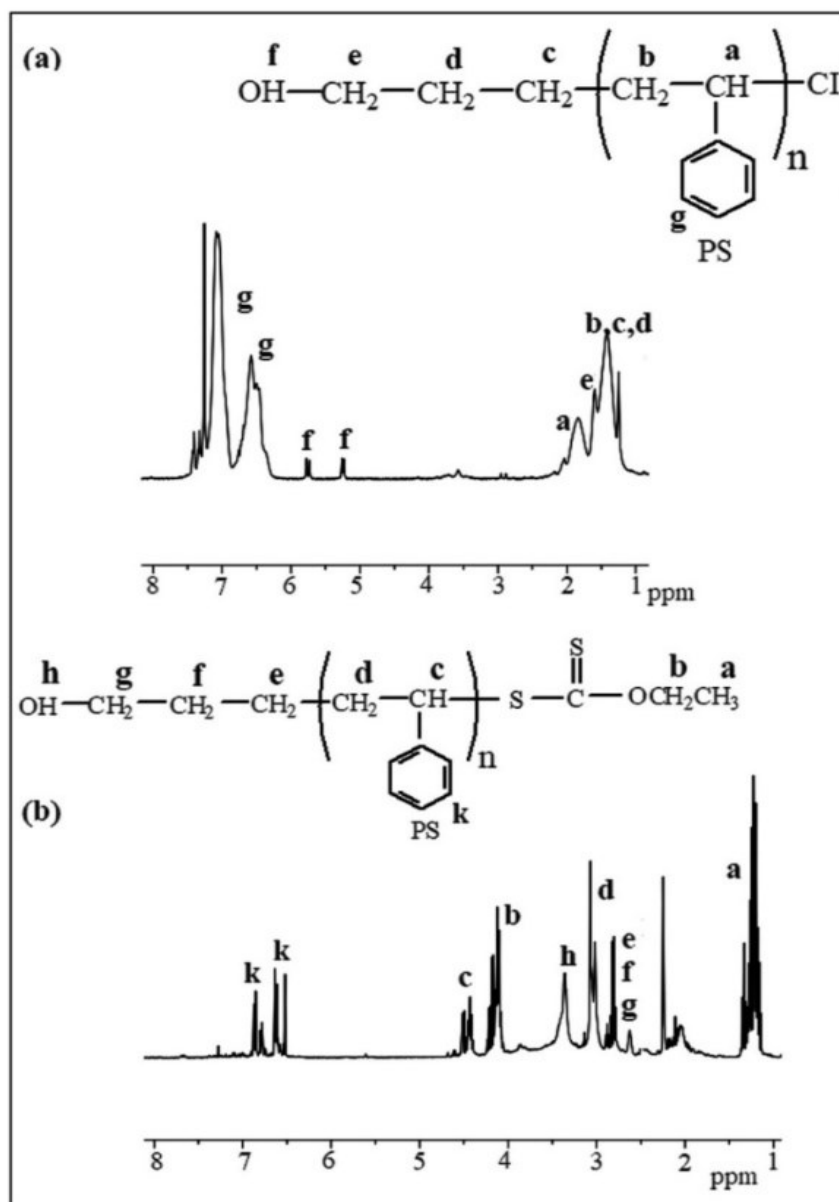


Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (a) homo poly-S, and (b) poly-S based RAFT macroinitiator

Table 1 The effects of polymerization time, amount of RAFT macroinitiator, and amount of the monomer on the block copolymerization. Polymer temperature=90 $^{\circ}\text{C}$, DMF= 3 ml

Code	RAFT-Agent (g)	MMA (g)	AIBN (g)	Yield (g)	Conversion (%)	Time (min.)	Mn GPC	Mw/Mn
NA-1	0.075	1.5	0.0016	0.6700	49.30	40	12 712	1.39
NA-2	0.075	1.5	0.0016	0.0270	19.86	100	26 535	1.33
DA-1	0.050	2.0	0.0016	1.4900	82.00	60	29 166	1.61
DA-2	0.050	2.5	0.0016	2.5300	91.00	60	32 062	1.78
DA-3	0.050	3.0	0.0016	2.6500	97.00	60	14 724	1.25
DU-2	0.075	2.0	0.0320	0.5500	29.11	80	14 838	1.70
DU-3	0.100	2.0	0.0320	0.6900	36.66	80	13 066	1.68

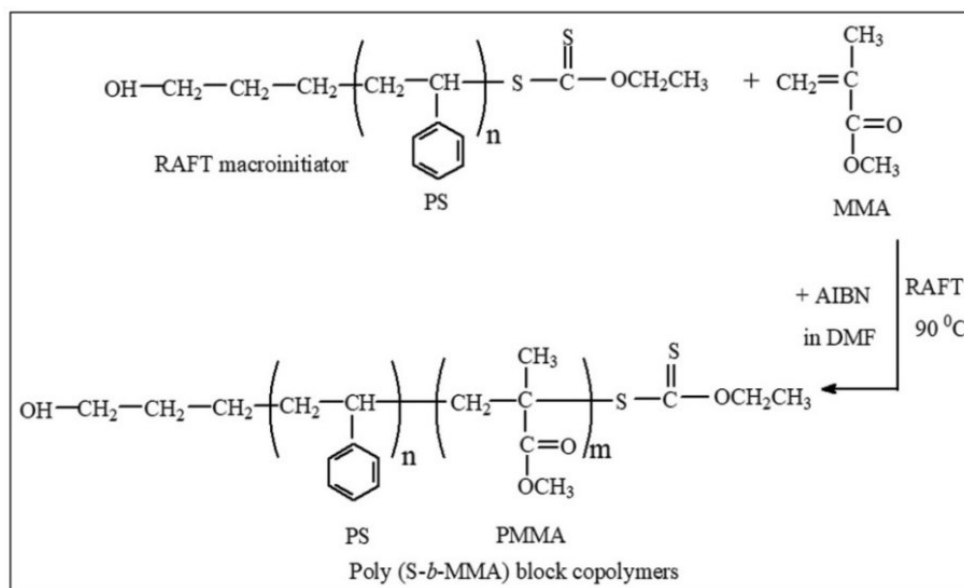


Figure 5. Reaction pathways in the synthesis of poly(S-*b*-MMA) block copolymers

The FTIR spectra of poly(S-*b*-MMA) block copolymer is given in Figure 2c. The signals at 3444 cm^{-1} for $-\text{OH}$ groups, 2996 and 2946 cm^{-1} for aliphatic $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}$ groups, 1724 cm^{-1} for $-\text{C}=\text{O}$ groups. Typical $^1\text{H-NMR}$ spectra of block copolymers in Figure 6 demonstrates 0.8 ppm for aliphatic $-\text{CH}_3$ protons of ethyl xanthogenate and $-\text{CH}_3$ protons of PMMA, 1.0 ppm for $-\text{CH}_2$ protons of PMMA segment, for $-\text{CH}_2$ protons of PS segment, for $-\text{CH}_2$ protons of 3-chloro-1-propanol segment, 1.2 ppm for $-\text{CH}$ protons of PS segment, 1.6 ppm for $-\text{CH}_2$ protons of 3-chloro-1-propanol segment, 1.8 ppm for $-\text{OCH}_2$ protons of ethyl xanthogenate, 2.9 ppm for $-\text{OH}$ protons of 3-chloro-1-propanol segment, 3.6 ppm for $-\text{OCH}_3$ protons of PMMA, 6.9 - 8.0 ppm for phenyl protons of PS segment.

$-\text{CH}_2$ protons of PS segment, for $-\text{CH}_2$ protons of 3-chloro-1-propanol segment, 1.2 ppm for $-\text{CH}$ protons of PS segment, 1.6 ppm for $-\text{CH}_2$ protons of 3-chloro-1-propanol segment, 1.8 ppm for $-\text{OCH}_2$ protons of ethyl xanthogenate, 2.9 ppm for $-\text{OH}$ protons of 3-chloro-1-propanol segment, 3.6 ppm for $-\text{OCH}_3$ protons of PMMA, 6.9 - 8.0 ppm for phenyl protons of PS segment.

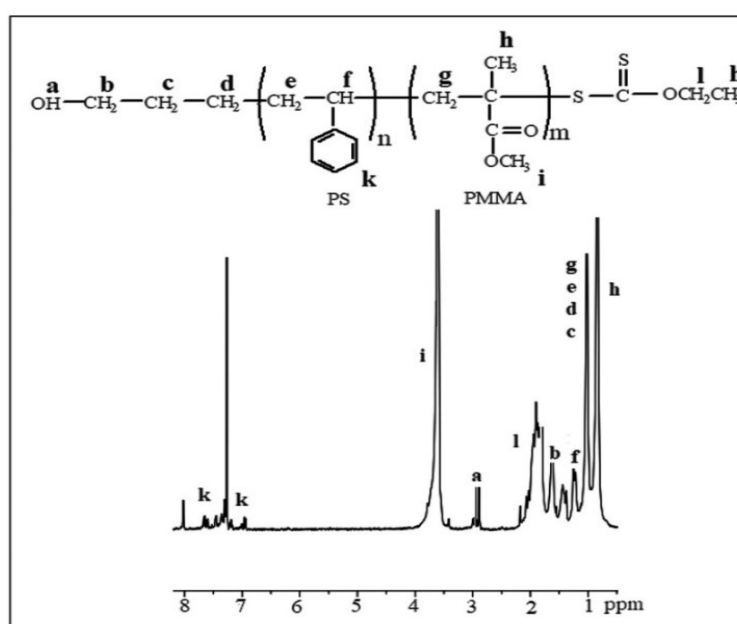


Figure 6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of poly(S-*b*-MMA) block copolymers

Methyl methacrylate polymerization was carried out by RAFT polymerization using the poly-S based RAFT macroinitiator (Table 1). The effect of the reaction time in the block copolymerization synthesis of the polymerization time is given in Table 1 (NA-1 and NA-2). Products with large molecular weights were obtained during long-term polymerization times. These results show good agreement with the work of Heidenreich and Puskas (Heidenreich, Puskas et al., 2008) for RAFT polymerization. Increasing the amount of monomer provides both the yield of the

copolymers and the molecular weight increase. (DA-1, DA-2 and DA-3 in Table 1). When examined, increasing the amount of RAFT macroinitiator leads to the formation of numerous active centers. As a result of this, we have produced excess radicals in the polymerization. Thus, as shown in Table 1 (DU-2 and DU-3), a decrease in the molecular weights of block copolymers was similarly observed in our previous texts (Öztürk, Kaygin et al., 2016, Öztürk, Yavuz et al., 2016, Öztürk, Göktaş et al. 2010).

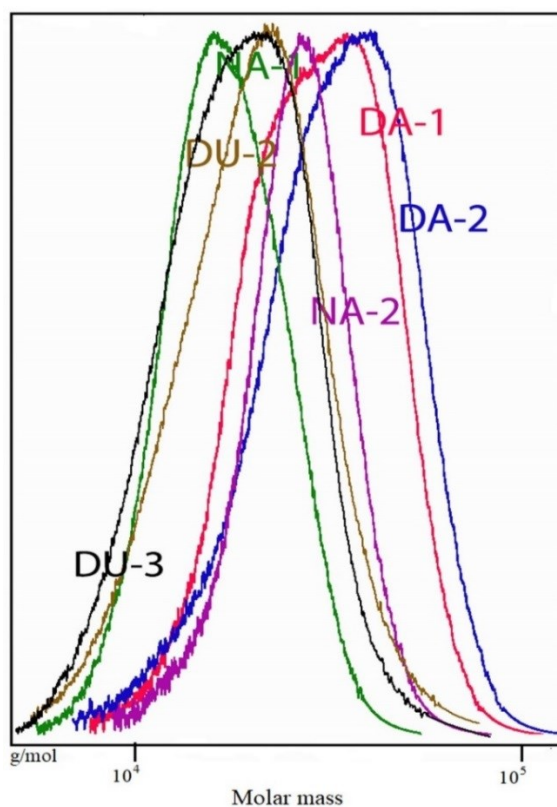


Figure 7. GPC chromatograms of NA, DA and DU series in Table 1.

The polydispersity M_w/M_n values of the poly(S-*b*-MMA) block copolymers are between 1.25 and 1.78, (Table 1). The M_w/M_n values of the block copolymers obtained as a result of the combination of the two controlled polymerization techniques have a good value.

However, it is relatively high due to the formation of numerous active centers.

GPC spectra were taken for all of the poly(S-*b*-MMA) block copolymers. Unimodal GPC curves of block copolymers are shown in Figure 7 (NA-1, NA-2, DA-1, DA-2 and DU-2, DU-3, in Table 1).

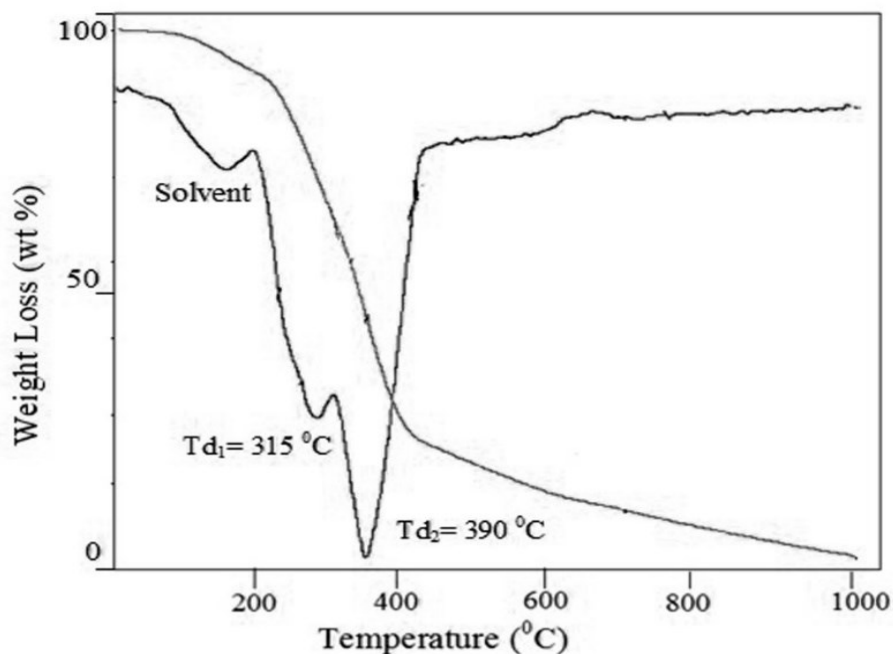


Figure 8. TGA curves of poly(S-*b*-MMA) block copolymers (DA-2 in Table 1).

TGA analysis was performed to determine the degradation temperatures (T_d) of the poly(S-*b*-MMA) block copolymers. Thermal characterization of copolymers was achieved by recording their weight loss curves with temperature. TGA showed degradation properties of the block copolymer indicating continuous weight loss starting from 10 °C to 1000 °C. In the case of poly(S-*b*-MMA) block copolymer (DA-2), PS, PMMA blocks had the separate decomposition temperatures as shown in Figure 8 [ca. 315 °C, and 390 °C, respectively].

CONCLUSION

In this work, poly(S-*b*-MMA) block copolymers were synthesized in two step by controlled radical polymerization. For this purpose, synthesized homo poly-S by atom transfer radical polymerization (ATRP) and then synthesized a novel poly-S based RAFT macroinitiator. Finally, poly-S based RAFT macroinitiator was used as initiator for RAFT polymerization one of the controlled radical

polymerization methods and poly(S-*b*-MMA) block copolymers were obtained. The block copolymers were relatively obtained in high yield and molar weight.

With this study, Poly(S-*b*-MMA) block copolymers have added to literature via RAFT and ATRP polymerization techniques. The suggested process for the preparation of block copolymers is simple and efficient than conventional free radical polymerization. The composition of the block copolymers can be adjusted by changing the amount of initiator, the amount of monomer, and the polymerization time. Block copolymers synthesized by ATRP, RAFT and NMP have applied in various medical and biomedical process.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Yüzüncü Yıl University Scientific Research Fund (grand number: FBA-2016-5036).

REFERENCES

- Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, Mayadunne RTA, Meijs GF, Moad CL, Moad E, Rizzardo E, Thang SH. 1998. "Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process" *Macromolecules*, 31(16): 5559-5562.
- Conzatti G, Cavalie S, Combes C, Torrisani J, Carrere N, Tourrette A, 2017. "PNIPAM grafted surfaces through ATRP and RAFT polymerization: Chemistry and bioadhesion." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 151: 143-155.
- Çakmak İ, Öztürk T, Yıldiko Ü, Yörük A, 2017." Synthesis Of Poly[E-Caprolacton-B-Epichlorohydrin-b-ε-caprolactone]-g-poly(styrene) Block-Graft Copolymers via Cationic Ring Opening and Atom Transfer Radical Polymerization", *Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech.* 7(3): 161-169
- Göktaş M, Öztürk T, Atalar MN, Tekeş AT, Hazer B, 2014. "One-Step Synthesis of Triblock Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Difunctional Macro-RAFT Agent Based on Polyethylene Glycol." *J Macromol Sci Part A*, 51(11):854-863.
- Hazer B, 1991. "Synthesis of styrene-tetrahydrofuran branched block copolymers." *Eur Polym J*, 27(9):975-978.
- Heidenreich AJ, Puskas JE, 2008. "Synthesis of Arborescent (Dendritic) Polystyrenes via Controlled Inimer-Type Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization." *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 46(23):7621-7627.
- Kartal B, Yildiko U, Ozturk S, Ata AC, Cakmak I, 2014. 'Study of Solution Polymerization of Styrene in the Presence of Poly(ethylene glycol)-RAFT Agents Possessing Benzoyl Xanthate Derivatives', *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 51: 990-98.
- Liu H, Tang D, Tang R, Zhao Y, 2015. "Synthesis of multifunctional ABC stars with a reduction-labile arm by consecutive ROP RAFT and ATRP processes." *Science China Chemistry*, 58(11):1724-1733.
- Luan B, Zhang BQ, Pan CY, 2006. "Synthesis and characterizations of well-defined branched polymers with AB(2) branches by combination of RAFT polymerization and ROP as well as ATRP." *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 44(1):549-560.
- Maitrayee Saikia, Somip Borphukan, Urmilla Baruah, Arvind Gautam, Prakash J. Saikia, Shashi D. Baruah, 2018. "Poly(ethylene-co-BMA) via dual concurrent ATRP-RAFT and its thermokinetic study." *J Therm Anal Calorim*, 131(2):1517-1526.
- Mishra AK, Choi C, Maiti S, Seo Y, Lee KS, Kim E, Kim JK, 2018. "Sequential synthesis of well-defined poly(vinyl acetate) blockpolystyreneand poly(vinyl alcohol)-block-polystyrene copolymers using difunctional chloroamide-xanthate iniferter" *Polymer*, 139: 68-75.
- Mugang P, Decheng W, Junlian H, 2010. "Preparation of a Novel Copolymer of Hyperbranched poly-glycerol with Multi-arms of poly(*N*-isopropylacrylamide)." *Chin J Chem*, 28(4):499-503.
- Okada S, Matyjaszewski K (2015) "Synthesis of Bio-Based poly(*N*-phenylitaconimide) by Atom Transfer Radical polymerization." *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 53(6):822-827.
- Öztürk T, Atalar MN, Göktaş M, Hazer B, 2013. "One-Step Synthesis of Block Graft Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Macroinitiator." *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 51(12):2651-2659.

- Öztürk T, Hazer B, 2010. "Synthesis and characterization of a Novel Macromonomer Initiator for Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT). Evaluation of the polymerization Kinetics and Gelation Behaviors. *J Macromol Sci Part A Pure and Appl Chem*, 47(3):265-272.
- Öztürk T, Göktaş M, Hazer B, 2011. "Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate-block-ethylene glycol-block-methyl methacrylate) Block Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization." *J Macromol Sci Part A*, 48(1):65-72.
- Öztürk T, Kaygın O, Göktaş M, Hazer B, 2016. "Synthesis and Characterization of Graft Copolymers Based on Polyepichlorohydrin via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization." *Journal of Macromolecular Science*, 53(6):362–367.
- Öztürk T, Meyvacı E, 2017. "Synthesis and Characterization Poly(ϵ -Caprolactone-*b*- Ethylene Glycol-*b*- ϵ -Caprolactone) Block Copolymers via "Click" Chemistry and Ring Opening Polymerization." *J Macromol Sci Part A*, 54(9):575–581.
- Öztürk T, Göktaş M, Savaş B, Işıklar M, Atalar MN, Hazer B, 2014. "Synthesis and characterization of poly(vinylchloride-*graft*-2-vinylpyridine) graft copolymers using a novel macroinitiator by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization." *e-Polymers*, 14(1):27–34.
- Öztürk T, Yavuz M, Göktaş M, Hazer B, 2016. "One-step synthesis of triarm block copolymers by simultaneous atom transfer radical and ring-opening polymerization." *Polymer Bulletin*, 73(6):1497–1513.
- Öztürk T, Göktaş M, Hazer B, 2010. "One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization." *Journal of Applied Polymer Science*, 117(3):1638–1645.
- Syang-Peng R, Chuang YY, Way TF, 2015. "Preparation of thermo-responsive star copolymers via ATRP and its use in drug release application." *Colloid and Polymer Science*, 293(2):493-503.
- Spiridon MC, Aissou K, Mumtaz M, Brochon C, Cloutet E, Fleury G, Hadziioannou G, 2018. "Surface relief gratings formed by microphase-separated disperse red 1 acrylate-containing diblock copolymers." *Polymer*, 137: 378-384.
- Wang Z, Wang Z, Pan X, Fu L, Lathwal S, Olszewski M, Yan J, Enciso AE, Wang Z, Xia H, Matyjaszewski K, 2018. "Ultrasonication-Induced Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization" *ACS Macro Letters*, 7(3):275–280.
- Wang JS, Matyjaszewski K, 1995. "Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process." *Macromolecules*, 28(23):7901-7910.
- Wilson OR, Magenau AJD, 2018. "Oxygen Tolerant and Room Temperature RAFT through Alkylborane Initiation" *ACS Macro Letters*, 7(3): 370–375.
- Wi Y, Lee K, Hyung B, Choe, S, 2008. "Soap-free emulsion polymerization of styrene using poly (methacrylic acid) macro-RAFT agent." *Polymer*, 49(26):5626–5635.
- Zaremski M, Ereemeev I, Garina E, Borisova O, Korolev B, 2017. "Controlled synthesis of random, block-random and gradient styrene methyl methacrylate and acrylonitrile Terpolymers via Nitroxide-mediated free radical polymerization." *Journal of polymer research*, 24(9): 151.
- Zhang WA, Wang SH, Li XH, Yuan JY, Wang SL, 2012. "Organic/inorganic hybrid star-shaped block copolymers of poly(L- lactide) and poly(*N*-isopropylacrylamide) with a polyhedral oligomeric silsesquioxane core: Synthesis and self-assembly." *European polymer Journal*, 48(4):720-729.

Kiraz Tomurcuklarında Kültür Başlatılmasına Bazı Sitokininlerin Etkisi

Zafer AKTÜRK^{1*}

Ahmet ONAY²

Hakan YILDIRIM³

ÖZET: Bu çalışmada, kirazın lateral tomurcukları kullanılarak kültür başlatılmasına, sitokininlerden benzilaminopurin (BAP), thidiazuron (TDZ) ve kinetinin bazı konsantrasyonlarının etkisi üzerinde çalışılmıştır. Tomurcuklar, 0900-Ziraat çeşidine ait 5 yaşındaki ağaçların bir yaşlı dallarından dormant dönemde alınmıştır. Araştırmada BAP ve kinetinin 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 ve 4.0 mg^l⁻¹ konsantrasyonları incelenmiş, TDZ’de bunlarla beraber 0.05 mg^l⁻¹ konsantrasyonuna yer verilmiştir. Kiraz tomurcuklarından kültür başlatmak için kinetinin 4 mg^l⁻¹ konsantrasyona kadar besi ortamına ilavesinin olumlu bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Kullanılan sitokininin tip ve konsantrasyonları içinde en başarılı sonuçlar 2 mg^l⁻¹ BAP ve 2 mg^l⁻¹ TDZ ilaveli besi ortamlarından alınmıştır. Ancak, TDZ bulunan besi ortamlarında gelişen rozet bitkilerin canlılığı, kültür süresinin sonuna doğru azalmıştır. BAP içeren besi ortamlarındaki kültürlerin daha sağlıklı ve canlı olduğu tespit edilmiştir. Besi ortamında 2 mg^l⁻¹ BAP içeren kültürlerde, %80.0 ± 9.2 oranında eksplantın alt kültüre alınabildiği, %43.8 ± 12.8 oranında rozet sürgün elde edildiği tespit edilmiş ve ortalama yaprak sayısı 1.71 ± 0.36 adet olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kültür başlatma, sitokinin, kiraz, tomurcuk

Effect of Some Cytokinins on the Culture Initiation of Cherry Buds

ABSTRACT: In this study, the effect of different concentrations benzylaminopurine (BAP), thidiazuron (TDZ) and kinetin on culture initiation from cherry lateral buds was investigated. Buds was taken from one-year branches during the dormant period of 5-year-old trees belonging to 0900-Ziraat variety. Concentrations of 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 and 4.0 mg^l⁻¹ of each of the three cytokinins were used and in addition to these concentrations, 0.05 mg^l⁻¹ was used for TDZ. It has been understood that the addition of kinetin to culture medium up to a concentration of 4 mg^l⁻¹ does not have a positive effect in order to initiate culture from cherry buds. The most successful results in the types and concentrations of cytokinins used were taken from 2 mg^l⁻¹ BAP and 2 mg^l⁻¹ TDZ supplemented media. However, the viability of rosette plants grown in TDZ containing media has decreased towards the end of the culture period. In the BAP supplemented medium, more vigorous and healthy rosette shoots were obtained. In cultures containing 2 mg^l⁻¹ BAP in the medium, the rate of subculture explants was 80.0 ± 9.2%, the rosette shoot rate was 43.8 ± 12.8% and the number of leaves was 1.71 ± 0.36.

Keywords: Culture initiation, cytokinin, cherry, bud

¹ Zafer AKTÜRK (Orcid ID: 0000-0001-7877-7950), Dicle Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Diyarbakır, Türkiye

² Ahmet ONAY (Orcid ID: 0000-0002-7914-188X), Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Diyarbakır, Türkiye

³ Hakan YILDIRIM (Orcid ID: 0000-0002-8130-5417), İnönü Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Battalgazi/Malatya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Zafer AKTÜRK e-mail: zfrakturk@gmail.com

GİRİŞ

Kiraz, dünyada ılıman iklimin hüküm sürdüğü birçok ülkede yetiştirilen bir meyve türüdür. Kiraz yetiştiriciliğinin yoğun olarak yapıldığı yerler arasında Anadolu, kuzey Afrika, tüm Avrupa, Ortadoğu'nun bazı bölgeleri, Hazar Denizi ve civarı, Güney ve Kuzey Amerika sayılabilir (Westwood, 1995). Türkiye'de Karadeniz Bölgesindeki dağlarda ve Toros dağlarında kirazın yabani formlarına sıklıkla rastlanmaktadır (Özbek, 1978; Özçağırın ve ark. 2003).

Dünya kiraz üretimi 2016 yılı verilerine göre 2 317 956 ton olup, üretimde ilk sırayı 599 650 ton ile Türkiye almaktadır. En çok üretim yapan diğer ülkeler sırasıyla ABD, İran ve Şili'dir (Anonim, 2018).

Kendine özgü aroması ve tadı ile kiraz severek tüketilen bir meyvedir. İç ve dış pazarlarda sürekli talep edilen ve iyi fiyatla satılan meyvelerin başında gelmektedir (Gülcan ve ark., 1995). Bu taleplerle orantılı olarak birçok ülkede yeni kiraz çeşitleri elde etmek üzere ıslah programları yürütülmektedir. Kiraz ıslah çalışmalarında temel amaç; daha verimli üretim sağlayarak maliyeti azaltmak, bitki koruma sorunlarını çözmek, muhafaza süresi uzun olan kalitesi yüksek çeşitleri üreticiye sunmaktır. Bu hedefler doğrultusunda, klasik ıslah çalışmalarının, biyomühendislik ve gen haritalama çalışmaları ile birlikte yürütülmesi önemlidir (Scorza, 2001).

Heterozigotik yapı ve poligenik özellikler nedeniyle, tür içi ve türler arası melezlemelerin kullanıldığı klasik ıslah çalışmalarında ilerleme sağlamak oldukça zaman alıcıdır. Genetik mühendisliği, yeni kiraz çeşitlerinin geliştirilmesi yolundaki sorunlara çözüm üretebilmektedir. Ancak ileri moleküler araştırmalar için öncelikle rejenerasyonun sağlandığı bitki doku kültürü yöntemlerinin oturmuş olması gerekmektedir (Tang ve ark.,

2002). Diğer bir ifadeyle; *in vitro* doku kültürü protokollerini oluşturan; sterilizasyon, besi ortamı içerikleri, uygun bitki büyüme düzenleyiciler ve kültür şartları gibi konuların açıklığa kavuşturulması gerekmektedir.

Doku kültürü çalışmaları, ıslah amaçlı araştırmalar yanında, artık üretime dönük ticari potansiyele sahip bir sektör konumuna gelmiştir. Başta sert çekirdekli meyveler olmak üzere birçok meyve türünde mikroçoğaltım yöntemleri ile klon anaç üretimi yaygın olarak yapılmaktadır. Anaç genotipler yanında, üretici ve tüketici tarafından talep edilen çeşitlerin de mikroçoğaltım protokollerinin ortaya konmasıyla, bir ileri seviyede mikroaşı gibi yöntemlerle hızlı ve sağlıklı bitkisel materyal üretimi söz konusu olacaktır.

In vitro şartlardaki mikroçoğaltım, çevrenin etkisinden tamamen izole olarak yürütülmekte ve geleneksel çoğaltma metotlarına alternatif oluşturmaktadır. Üretim miktarının boyutları arttıkça, mekân ve zaman yönünden mikroçoğaltım yöntemleri daha fazla avantaj sağlamaktadır (Aka-Kaçar ve ark., 2001).

Meyve türleri üzerinde yapılan *in vitro* araştırmalarda kültür başlatmak için yaprak ayası veya meristem ucu gibi farklı organlar kullanılabilirlikle birlikte, *Prunus* türlerinde bu amaç için araştırmacılar daha çok sürgün ucu veya tomurcukları kullanmaktadır (Sauer, 1985; Pevalek-Kozlina ve Jelaska, 1987; Zilkah ve ark., 1992; Buzkan ve ark., 1997; Muna ve ark., 1999; Pruski ve ark., 2000; Fidancı ve ark., 2001; Tang ve ark., 2002; Osterc ve ark., 2004; Pruski ve ark., 2005; Đurkovič, 2006; Espinosa ve ark., 2006; Yıldırım, 2006; Demiral ve Ülger, 2008; Fidancı ve ark., 2008; Xilogiannis ve ark., 2008; Bouzari ve ark., 2009).

Sitokinlerin, bitki doku kültüründe hücre bölünmesini ve hücre genişlemesini desteklediği bilinmektedir. *Prunus* türleri için uygun sitokinin tiplerinin ve bunların konsantrasyonlarının araştırıldığı çalışmalarda yaygın kullanılan

sitokininin Benzilaminopurin (BAP) olduğu, ardından Thidiazuron (TDZ) ve kinetin üzerinde durulduğu bilinmektedir (Theiler-Hedtrich ve Feucht, 1985; Hammatt ve Grant, 1998; Pérez-Tornero ve ark., 1999; Grant ve Hammatt, 2000; Tang ve ark., 2002; Takashina ve ark., 2003; Bhagwat ve Lane, 2004; Matt ve Jehle, 2005; Pruski ve ark., 2005; Song ve Sink, 2005; Đurkovič, 2006; Sedlák ve Paprštejn, 2008; Ružić ve Vujović, 2008; Canlı ve Tian, 2008). Zeatin, N-(2-kloro-4-pyridil)-N'-fenil üre (CPPU) ve N-izopentil adenin (2iP) ise üzerinde çalışma yapılan diğer sitokinlerdir (Ambrozic Turk ve ark., 1992; Murai ve ark., 1997; Ružić ve Vujović, 2008; Sedlák ve Paprštejn, 2008).

Bu araştırma, Türkiye'nin önemli bir kiraz çeşidi olan 0900-Ziraat çeşidinin mikroçoğaltım yöntemlerinin tespit edilmesi ile genetik çalışmalara ve ıslah programlarına konu olması amacıyla yürütülmüş bir çalışmanın aşamalarından birisidir. Lateral tomurcuklardan kültür başlatma üzerine sitokinlerden BAP, TDZ ve kinetin besiy ortamına farklı oranlarda ilave edilmesinin etkisi incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kültür başlatmada kullanılan tomurcuklar, Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi Araştırma ve Uygulama Bahçesi'ndeki 0900-Ziraat çeşidine ait 5 yaşındaki ağaçlardan alınmıştır.

Ağaçların dormant halde olduğu aralık ayı içerisinde alınan bir yaşlı dallar, laboratuvar koşullarında tek boğumlu olacak şekilde kesilmiş ve yüzey sterilizasyonu yapılmıştır. Çalışmada kullanılan tomurcukların iyi gelişmiş olmasına dikkat edilmiş, tepe tomurcuğu ile dip boğumlardaki tomurcuklar alınmamıştır.

Lateral tomurcukların yüzey sterilizasyonu için; sırasıyla, çeşme suyunda 30 dakika yıkama, saf suda 30 dakika bırakma, %70'lik alkolde 30 saniye bekletme, %15'lik NaOCl'de (100 ml'ye 2 damla Tween 20 eklenmiş) 25 dakika çalkalama, steril saf suda 5 defa 5'er dakika durulama, çalkalayıcıda 1 saat süreyle 150 rpm

hızla steril saf suda bekletme aşamalarını içeren yüzey sterilizasyonu protokolü uygulanmıştır.

Yüzey sterilizasyonu tamamlanan tomurcukların pulları ve odun dokusu steril kabin içerisinde temizlenerek besiy ortamına dikilmiş ve kültür odasında büyümeye bırakılmıştır.

Deneylerde besiy ortamı olarak MS (Murashige ve Skoog, 1962), jel yapıcı olarak 6.4 g l⁻¹ agar ve karbon kaynağı olarak 30 g l⁻¹ sukroz kullanılmıştır. Besiy ortamının pH'sı otoklavdan önce 5.8'e ayarlanmıştır.

Sitokinlerden BAP, TDZ ve kinetin 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 ve 4.0 mg l⁻¹ konsantrasyonları kullanılmıştır. Besiy ortamına TDZ'nin daha düşük oranlarda ilave edilebildiği bildirildiğinden (Huetteman ve Preece, 1993), bu uygulamalara ek olarak TDZ'nin 0.05 mg l⁻¹ konsantrasyonu çalışmaya dâhil edilmiştir. Her seride en az 20 eksplant kullanılmış ve 4 haftalık kültür periyodunun ardından deneyler sonuçlandırılarak; "alt kültüre alınabilir eksplant oranı", "rozet sürgün oranı" ve "ortalama yaprak sayısı" gözlemleri alınmıştır:

Alt Kültüre Alınabilir Eksplant Oranı (%): Besiy ortamındaki tomurcuklardan, canlılığını devam ettiren ve tomurcuk pulları arasında yaprak taslakları görünecek seviyede gelişmiş eksplantlar.

Rozet Sürgün Oranı (%): Kültüre alınan tomurcuklardan 1-2 adet tam yaprak geliştirenler.

Ortalama Yaprak Sayısı (adet): Rozet sürgünler üzerindeki tam şeklini alan yapraklar.

Çalışma üç tekerrürlü olarak tesadüf parselleri deneme desenine göre planlanmıştır. Veriler, SPSS 15.0 paket programı ile analiz edilmiştir. Sonuçların normalleştirilmesinde, sayısal değerlere (adet) log₁₀(x+1) transformasyonu uygulanmıştır (Sokal ve Rohlf, 1995). Alınan değerler, tek yönlü varyans analizine (ANOVA) göre, çoklu karşılaştırma testlerinden Duncan ile gruplandırılmıştır

BULGULAR VE TARTIŞMA

Benzilaminopürin'in Etkisi

Besi ortamlarına ilave edilen BAP konsantrasyonları arasında, alt kültüre alınabilir eksplant oranı yönünden istatistikî öneme sahip farklılık bulunmuştur ($P < 0.01$). Uygulamalar içinde en iyi sonuç, 2.0 mg l^{-1} BAP içeren besi ortamından (80 ± 9) alınmıştır. Rozet sürgün oluşumu bakımından en iyi değerler, sırasıyla

0.5 mg l^{-1} (60 ± 16) ve 4.0 mg l^{-1} (54 ± 14) uygulamalarından elde edilmiştir. Rozet sürgünler üzerindeki yaprak sayısı yönünden, 3.9 ± 1.2 adet yaprak ortalaması ile 4.0 mg l^{-1} BAP içeren besi ortamı öne çıkmıştır (Çizelge 1). Çalışmada yer alan bütün BAP konsantrasyonlarında, tomurcuklardan oluşan rozet sürgünlerin canlı bir yapıya sahip olduğu ve bu özelliklerini kültürün sonuna kadar muhafaza ettikleri görülmüştür.

Çizelge 1. Kiraz tomurcuklarından kültür başlatmaya BAP'in etkisi

Büyüme Düzenleyici Konsantrasyonu	Alt Kültüre Alınabilir Eksplant (%)	Rozet Sürgün (%)	Yaprak Sayısı (adet)
0.0 mg l^{-1} BAP (Kontrol)	$0.0 \pm 0.0c$	-	-
0.1 mg l^{-1} BAP	$20.0 \pm 9.2c$	25.0 ± 25.0	1.00 ± 0.00
0.5 mg l^{-1} BAP	$50.0 \pm 11.5b$	60.0 ± 16.3	3.33 ± 1.23
1.0 mg l^{-1} BAP	$60.0 \pm 11.2ab$	50.0 ± 15.1	1.50 ± 0.50
2.0 mg l^{-1} BAP	$80.0 \pm 9.2a$	43.8 ± 12.8	1.71 ± 0.36
4.0 mg l^{-1} BAP	$65.0 \pm 10.9ab$	53.9 ± 14.4	3.86 ± 1.22
	F= 9.935 sd= 5, 114 P= 0.0001	F= 0.401 sd= 4, 50 P>0.05	F= 1.514 sd= 4, 23 P>0.05

Thidiazuron'un Etkisi

TDZ içeren besi ortamlarında yapılan kültürlerde, 0.1 mg l^{-1} ve daha düşük konsantrasyonlarla hazırlanan besi ortamlarında hiçbir eksplantın gelişmediği görülmüştür. Alt kültüre alınabilir eksplant oranı yönünden konsantrasyonlar arasında istatistikî öneme sahip farklılık bulunmuştur ($P < 0.01$). İncelenen bütün özelliklerde en başarılı sonuçlar 2.0 mg l^{-1} TDZ içeren besi ortamından alınmış; kültüre alınan tomurcukların tamamı alt kültüre alınabilen rozet sürgünler oluşturmuş ve her rozet sürgünden ortalama 2.7 ± 0.3 adet yaprak gelişmiştir (Çizelge 2). Çalışmada yer alan TDZ'li besi ortamlarının hepsinde, kültürün üçüncü haftasına kadar hızlı bir gelişme gerçekleşmiş ancak sonraki dönemde gelişmenin yavaşladığı

gözlenmiştir. Dördüncü haftadan itibaren TDZ konsantrasyonu düşük olan besi ortamlarından başlayarak rozet sürgünler canlılığını kaybetmeye başlamıştır. Dört haftalık kültür süresini canlı olarak tamamlayan eksplantlarda da alt kültür aşamasında kayıplar görülmüştür.

Kinetinin Etkisi

Farklı konsantrasyonlarda kinetin içeren besi ortamlarında tomurcuklar sadece patlama aşamasına gelmiş daha fazla gelişme gösterememiştir. Kültürün ilk iki haftasından sonra bütün besi ortamlarında eksplantlar canlılığını kaybederek kararmaya başlamıştır. Kültür süresi tamamlandığında sadece 4 mg l^{-1} kinetin uygulamasında canlı eksplant kalmış ve alt kültüre alınabilir eksplant oranı 20 ± 9 olarak belirlenmiştir (Çizelge 3).

Çizelge 2. Kiraz tomurcuklarından kültür başlatmaya TDZ'nin etkisi

Büyüme Düzenleyici Konsantrasyonu	Alt Kültüre Alınabilir Eksplant (%)	Rozet Sürgün (%)	Yaprak Sayısı (adet)
0.0 mg ⁻¹ TDZ (Kontrol)	0.0 ± 0.0c	-	-
0.05 mg ⁻¹ TDZ	0.0 ± 0.0c	-	-
0.1 mg ⁻¹ TDZ	0.0 ± 0.0c	-	-
0.5 mg ⁻¹ TDZ	60.0 ± 11.2b	75.0 ± 13.1	2.44 ± 0.53
1.0 mg ⁻¹ TDZ	100.0 ± 0.0a	90.0 ± 6.9	2.00 ± 0.26
2.0 mg ⁻¹ TDZ	100.0 ± 0.0a	100.0 ± 0.0	2.74 ± 0.30
4.0 mg ⁻¹ TDZ	95.0 ± 5.0a	89.5 ± 7.2	2.29 ± 0.28
	F= 110.95 sd= 6, 132 P= 0.0001	F= 1.735 sd= 3, 66 P>0.05	F= 1.071 sd= 3, 59 P>0.05

Çizelge 3. Kiraz tomurcuklarından kültür başlatmaya kinetin etkisi

Büyüme Düzenleyici Konsantrasyonu	Alt Kültüre Alınabilir Eksplant (%)	Rozet Sürgün (%)	Yaprak Sayısı (adet)
0.0 mg ⁻¹ kinetin (Kontrol)	0.0 ± 0.0b	-	-
0.1 mg ⁻¹ kinetin	0.0 ± 0.0b	-	-
0.5 mg ⁻¹ kinetin	0.0 ± 0.0b	-	-
1.0 mg ⁻¹ kinetin	0.0 ± 0.0b	-	-
2.0 mg ⁻¹ kinetin	0.0 ± 0.0b	-	-
4.0 mg ⁻¹ kinetin	20.0 ± 9.2a	100.0 ± 0.0	1.50 ± 0.50
	F= 4.552 sd= 5, 110 P= 0.001		

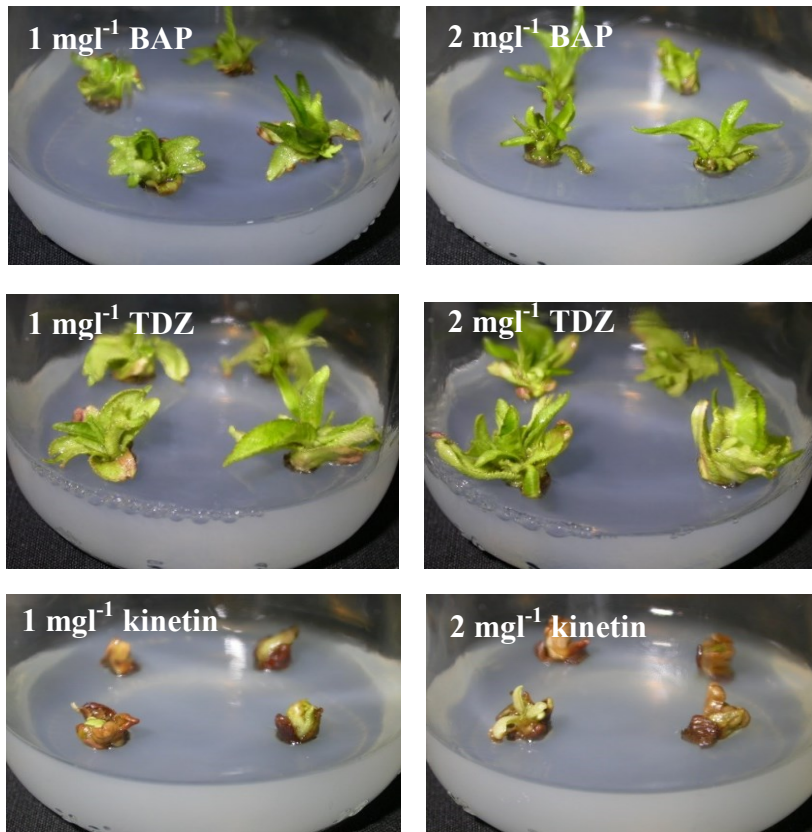
Sert çekirdekli meyve türlerinde sitokininlerle yapılan araştırmalarda, kültür başlatma aşamasında en başarılı sonuçların çoğunlukla BAP içeren besi ortamlarından elde edildiği belirtilmektedir. Bazı vişne anaçları ile yürütülen bir kültür başlatma çalışmasında (Theiler-Hedtrich ve Feucht, 1985), besi ortamına 0, 0.01, 0.1 ve 1 mg⁻¹ konsantrasyonda BAP, tek başına ve 0.1 mg⁻¹ GA₃ ile birlikte ilave edilerek incelenmiştir. Besi ortamında BAP bulunmayan uygulamalarda hiçbir gelişme elde edilememiş, 0.01 mg⁻¹ BAP içeren en düşük konsantrasyonlu üç besi ortamında ise, ilk dönemde iyi gelişme sağlanırken ikinci alt kültürde eksplantların tamamına yakını canlılığını kaybetmiştir. Bu araştırma sonunda üzerinde çalışılan vişne anacında sürgün uçlarından kültür başlatmak için

besi ortamına 0.1-1.0 mg⁻¹ arası konsantrasyonda BAP ilave edilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Meristem ucu yöntemi ile dört kayısı çeşidinde yürütülen bir kültür başlatma çalışmasında (Pérez-Tornero ve ark., 1999), besi ortamına BAP, GA₃ ve IBA'nın değişik konsantrasyonları kombine edilerek ilave edilmiş ve genelde BAP bulunmayan besi ortamlarındaki kültürlerin canlılığını sürdüremediği belirtilmiştir. Sürgün uçları kullanılarak bir kayısı çeşidinde yürütülen kültür başlatma çalışmasında (Murai ve ark., 1997), zeatin, BAP, 2iP ve CPPU sitokininleri 0.5 mg⁻¹ konsantrasyonda besi ortamına ilave edilerek incelenmiş ve bu sitokininler arasında en başarılı sonucun BAP içeren kültürlerden alındığı ifade edilmiştir.

SONUÇ

Bu çalışmada, kiraz lateral tomurcuklarından kültür başlatmak üzere, besi ortamına farklı konsantrasyonlarda BAP, TDZ ve kinetin ilave edilerek, alt kültür başarısı, rozet bitki oluşumu ve yaprak gelişimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Kinetinin 4 mg l^{-1} konsantrasyona kadar besi ortamına ilavesinin herhangi bir olumlu etki yapmadığı ve kiraz tomurcuklarından kültür başlatmak için uygun olmadığı anlaşılmıştır. Besi ortamına ilave edilen BAP ve TDZ konsantrasyonları içinde en iyi sonuçlar her iki sitokininde 2 mg l^{-1} uygulamalarından elde edilmiştir. TDZ'nin 2 mg l^{-1} ilaveli kültürleri

BAP'ın aynı konsantrasyonuna göre daha iyi sonuçlar vermiş, ancak kültür süresinin sonuna doğru TDZ ile geliştirilen rozet bitkilerin canlılığı azalmaya başlamıştır. Ayrıca normal süresinden 1 hafta sonra devam ettirilen kültürlerde, materyalin büyük oranda canlılığını kaybettiği belirlenmiştir. BAP içeren tüm kültürlerde, gelişen rozet sürgünlerin daha canlı bir yapıda olduğu tespit edilmiştir (Şekil 1). Araştırmanın sonraki aşamasında hem BAP hem de TDZ'nin 2 mg l^{-1} konsantrasyonu ile oksin grubu bitki büyüme düzenleyicilerin kombinasyonları üzerinde durulmuştur.



Şekil 1. BAP, TDZ ve kinetin ilave edilen besi ortamında, dört hafta sonunda rozet sürgünlerin görünümü (bar: 1.0 cm)

TEŞEKKÜR

Bu araştırma; TOVAG-3355 kodlu proje ile TÜBİTAK-Tarım, Ormanlık ve Veterinerlik Araştırma Grubu tarafından ve DÜAPK-02-ZF-65 kodlu proje ile Dicle Üniversitesi Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nce desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Aka-Kaçar Y, Yılmaz N, Yalçın-Mendi Y, Küden A, Çetiner S, 2001. In vitro Besi Ortamında Kullanılan Değişik Katılaştırıcıları Maddelerinin ve Farklı pH Düzeylerinin Bazı Kiraz (*Prunus avium* L.) Anaçlarının Çoğaltılması Üzerine Etkileri. I. Sert Çekirdekli Meyveler Sempozyumu, 25-28 Eylül 2001, 161-166 s, Yalova.

- Ambrozic Turk B, Smole J, Šiftar A, 1992. Micropropagation of a Plum Ecotype (*Prunus domestica* L.) as Rootstock for Apricot. *Acta Horticulturae*, 300: 111-114.
- Anonim, 2018. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Production Statistics, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Date of access: 02.09.2018)
- Bhagwat B, Lane WD, 2004. *In vitro* Shoot Regeneration from Leaves of Sweet Cherry (*Prunus avium* L.) “Lapins” and “Sweetheart”. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 78 (2): 173-181.
- Bouzari N, Mahdavian M, Abdollahi H, 2009. Micropropagation of a Dwarfing Cherry Rootstock. <http://www.belsad.by/conference2/files/1/1.pdf> (Date of access: 06.09.2009)
- Buzkan N, Çetiner S, Yalçın-Mendi Y, Di Terlizzi B, 1997. Clonal Propagation of Disease-Free Rootstocks for Sour and Sweet Cherry by Meristem Culture. *Acta Horticulturae*, 441: 329-331.
- Canlı FA, Tian L, 2008. *In vitro* Shoot Regeneration from Stored Mature Cotyledons of Sweet Cherry (*Prunus avium* L.) Cultivars. *Scientia Horticulturae*, 116: 34-40.
- Demiral S, Ülger S, 2008. Gisela-5 Kiraz Anacının Doku Kültürü ile Çoğaltılması Üzerine Bir Araştırma. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21(1): 117-121.
- Đurkovič J, 2006. Rapid Mikropropagation of Mature Wild Cherry. *Biologia Plantarum*, 50 (4): 733-736.
- Espinosa C, Pijut PM, Michler CH, 2006. Adventitious Shoot Regeneration and Rooting of *Prunus serotina* *in vitro* Cultures. *HortScience* 41(1): 193-201.
- Fidancı A, Burak M, Erenoğlu B, 2001. Bazı Klonal Kiraz ve Vişne Anaçlarının *in vitro*'da Hızlı Çoğaltım Tekniklerinin Belirlenmesi (I. Aşama). I. Sert Çekirdekli Meyveler Sempozyumu, 25-28 Eylül 2001, 181-186 s, Yalova.
- Fidancı A, Burak M, Erenoğlu B, Akçay ME, 2008. Determination of *in vitro* Propagation Techniques of Some Clonal Sweet and Sour Cherry Rootstocks. *Acta Horticulturae*, 795: 409-412.
- Grant NJ, Hammatt N, 2000. Adventitious Shoot Development from Wild Cherry (*Prunus avium* L.) Leaves. *New Forest*, 20: 287-295.
- Gülcan R, Güteryüz M, Polat İ, Ünal A, Pırlak L, Erişken A, Aslantaş R, Karaduva L, Demirsoy H, 1995. Yumuşak ve Sert Çekirdekli Meyveler Tüketim Projeksiyonları ve Üretim Hedefleri. Türkiye Ziraat Mühendisliği 4. Teknik Kongresi, 9-13 Ocak 1995, (2) 629-653 s, Ankara.
- Hammatt N, Grant NJ, 1998. Shoot Regeneration from Leaves of *Prunus serotina* Ehrh. (black cherry) and *P. avium* L. (wild cherry). *Plant Cell Reports*, 17: 526-530.
- Huetteman A, Preece EJ, 1993. Thidiazuron: a Potent Cytokinin for Woody Plant Tissue Culture. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 33: 105-119.
- Matt A, Jehle JA, 2005. *In vitro* Plant Regeneration from Leaves and Internode Section of Sweet Cherry Cultivars (*Prunus avium* L.). *Plant Cell Reports*, 24: 468-476
- Muna AS, Ahmad AK, Mahmoud K, Abdul-Rahman K, 1999. *In vitro* Propagation of a Semi-Dwarfing Cherry Rootstock. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 59: 203-208.
- Murai Y, Harada H, Yamashita H, 1997. *In vitro* Propagation of Apricot (*Prunus armeniaca* L.). *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science*, 66(3-4): 475-480.
- Murashige T, Skoog FA, 1962. A Revised Medium for Rapid Growth and Bioassays with Tobacco Tissue Cultures. *Physiologia Plantarum*, 15: 473-497.
- Osterc G, Luthar Z, Štampar F, 2004. The Importance of the Sterilization Procedure for Producing Vigorous Cherry Plants (*Prunus* sp.) *in vitro*. *Acta Agriculturae Slovenica*, 83(1): 45 – 51.
- Özbek S, 1978. Özel Meyvecilik. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 128, Ders Kitabı: 11, Adana, 486 s.

- Özçağırın R, Ünal A, Özeker E, İsfendiyaroğlu M, 2003. Ilıman İklim Meyve Türleri (Sert Çekirdekli Meyveler) Cilt-1. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 553, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 229 s.
- Pérez-Tornero O, Burgos L, Egea J, 1999. Introduction and Establishment of Apricot *in vitro* Through Regeneration of Shoot from Meristem Tips. *In Vitro Cellular and Developmental Biology – Plant*, 35: 249-253.
- Pevalek-Kozlina B, Jelaska S, 1987. Microclonal Propagation of *Prunus avium* L. *Acta Horticulturae*, 212: 599-602.
- Pruski K, Astatkie T, Nowak J, 2005. Tissue Culture Propagation of Mongolian Cherry (*Prunus fruticosa*) and Nanking Cherry (*Prunus tomentosa*). *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 82: 207-211.
- Pruski KW, Lewis T, Astatkie T, Nowak J, 2000. Micropropagation of Chokecherry and Pincherry Cultivars. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 63: 93-100.
- Ružić D, Vujović TI, 2008. The Effects of Cytokinin Types and Their Concentration on *in vitro* Multiplication of Sweet Cherry cv. Lapins (*Prunus avium* L.). *Horticultural Science (Prague)*, 35(1): 12–21.
- Sauer A, 1985. *In vitro* Propagation of *Prunus avium* L. and Storage of *in vitro* Derived Plantlets. *Acta Horticulturae*, 169: 351.
- Scorza R, 2001. Progress in Tree Fruit Improvement Through Molecular Genetics. *HortScience*, 36: 855-858.
- Sedlák J, Paprštein F, 2008. *In vitro* Shoot Proliferation of Sweet Cherry Cultivars Karešova and Rivan. *Horticultural Science (Prague)*, 35(3): 95–98
- Sokal RR, Rohlf FJ, 1995. *Biometry: The Principles and Practice of Statistics in Biological Research*. Freeman&Company, New York, 887 p.
- Song GQ, Sink KC, 2005. Optimizing Shoot Regeneration and Transient Expression Factors for *Agrobacterium tumefaciens* Transformation of Sour Cherry (*Prunus cerasus* L.) Cultivar Montmorency. *Scientia Horticulturae*, 106: 60-69.
- Takashina T, Nakano H, Kato R, 2003. Efficient Plant Regeneration Culture from Leaf Explants of *in vitro* Grown Sweet Cherry. *Acta Horticulturae*, 622:168-173.
- Tang H, Ren Z, Reustle G, Krczal G, 2002. Plant Regeneration from Leaves of Sweet and Sour Cherry Cultivars. *Scientia Horticulturae*, 93: 235-244.
- Theiler-Hedtrich CM, Feucht W, 1985. Micropropagation of *Prunus cerasus* Rootstocks: Influence of Culture Medium Constituents on Growth in Stage I and II. *Acta Horticulturae*, 169: 335-340.
- Westwood MN, 1995. *Temperate-Zone Pomology, Physiology and Culture*. Third Edition, Timber Pres, Oregon, 523 p.
- Xilogiannis C, Xilogiannis A, Mpalas E, 2008. Micropropagation of Two Cherry Rootstocks and Their Behaviour in the Nursery and in the Orchard. *Acta Horticulturae*, 795(1): 429-434.
- Yıldırım H, 2006. Hacıhaliloğlu Kayısı (*Prunus armeniaca* L.) Çeşidinin *in vitro* Çoğaltımı. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Diyarbakır, 127 s.
- Zilkah S, Faingersh E, Rotbaum A, 1992. *In vitro* Propagation of Three MxM (*Prunus avium* x *P. mahaleb*) Cherry Rootstocks. *Acta Horticulturae*, 314: 201-208.

Türkiye Çanakkale'den Hünnap Meyvesinin (*Zizyphus Jujuba*.) Sulu Ekstresinin Toplam Fenolik Miktarı ve Antioksidan Aktivitesi

Hasniye YAŞA^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada; Çanakkale'de yetişen *Zizyphus Jujuba* adlı meyvenin sulu ekstresinin antioksidan aktivitesi ve toplam fenolik, flavonoid ve antosiyanin madde miktarları tayin edildi. Antioksidan kapasite tayini için; DPPH radikalini süpürme aktivitesi, nitrik oksit giderici etkisi, Fe²⁺ kelatlama aktivitesi ve indirgeyici gücü belirlendi. Ekstredeki toplam fenolik ve flavonoid madde miktarları sırasıyla, 1 mg hünnap meyvesinin sulu ekstresinde 15.21 ± 1.05 µg pirokateşole eşdeğer ve 2.05 ± 0.45 µg kateşine eşdeğer olarak bulundu. Özellikle fenolik ve flavonoid madde açısından oldukça zengin olan bu meyvenin tarımının desteklenmesi ve halk arasında kullanımının artırılması önemlidir. Çanakkale'de yetişen *Zizyphus Jujuba*, standartlar ve yapılmış bazı çalışmalarla karşılaştırıldığında doğal bir antioksidan madde kaynağıdır.

Anahtar kelimeler: Hünnap, *Zizyphus Jujuba*, antioksidan aktivite, toplam fenolik ve flavonoidler

Total Phenolic and Antioxidant Activity of an Aqueous Extract from *Zizyphus Jujube* Fruit from Çanakkale, Turkey

ABSTRACT: In this study, we investigated the antioxidant capacity and total phenolic and flavonoid contents of aqueous of *Zizyphus jujuba* from Çanakkale. The antioxidant capacity of the aqueous extract from *Zizyphus jujuba* fruits was measured by various assays including DPPH radical scavenging, nitric oksit scavenging activity, iron chelating activity and reducing power. Total phenolic and flavonoid content of the extract were measured as pyrocatechol and catechin equivalent respectively, 15.21 ± 1.05 µg pyrocatechol and 2.05 ± 0.45 µg catechin. It is especially important to support the cultivation of this fruit, which is very rich in phenolic and flavonoid substances, and to increase its use among the people. Data suggested that *Zizyphus jujuba* grown in Çanakkale may be importance source as natural antioxidant when it was compared with standarts and old articles about the same methods.

Keywords: Jujube, *Zizyphus Jujuba*, antioxidant activity, total phenolics and flavonoids

¹ Hasniye YAŞA (Orcid ID: 0000-0003-3171-9096), İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalı, Avcılar, İstanbul

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hasniye YAŞA, e-mail: hasniye@istanbul.edu.tr

Bu çalışma 28-30 Haziran 2006 tarihine Erzurum' da düzenlenen XVI. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısında poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalar sayesinde bilinçli tüketiciler meyve sebze tüketiminde onların tat, aroma veya kokularının yanında içerdikleri vitamin ve mineral değerlerini de dikkate almaktadırlar. Meyve ve sebzeler, antioksidan veya serbest radikal veya süpürücü etkilerine katkıda bulunan C vitamini, tokoferol, fenolik ve β -karoten gibi zengin bir antioksidan kaynağıdır. Bunlar arasında fenolik; fenolik hidroksil gruplarının hidrojen verici özellikleri sayesinde güçlü antioksidanlar ve oksidatif strese bağlı serbest radikal zincir reaksiyonlarını durdurmak için elektron verici olarak görev yaparlar (John ve Shahidi, 2010). Bilimsel yayınlarda, özellikle kardiyovasküler, kanser, Alzheimer ve diyabet hastalıklarının tedavisi için fenolik madde miktarı açısından zengin gıda tüketimi önerilmektedir. Bu bağlamda insan sağlığını geliştirmek için fenolik açıdan zengin bitki kaynakları üzerine yoğun bir araştırma bulunmaktadır.

Zizyphus türleri (Rhamnaceae) yaygın olarak Asya ülkelerinde, özellikle Tayvan ve Çin'de alerji, kabızlık, idrar sorunları, depresyon, kronik bronşit, uykusuzluk ve karaciğer hastalıklarının tedavisi için ilaç olarak kullanılmaktadır (Li ve ark., 2005). Bu bağlamda, jujuba meyvesi kanser hücrelerinin antiproliferasyonu dâhil olmak üzere çeşitli biyolojik etkinliklerden sorumlu olan polisakkaritler, fenolikler, flavonoidler ve saponinler gibi hayati önem taşıyan fonksiyonel bileşenlerin zengin bir kaynağıdır. Kafeik asit, *p*-hidroksibenzoik asit, ferrulik asit ve *p*-kumarik asit, Zizyphus'ta (Muchuweti ve ark., 2005) bildirilen en önemli fenolik maddeler olup, serbest radikallerin aktivitelerini azaltır (Kamiloğlu ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2010). Rhamnaceae ailesinin bir üyesi ve 40 türe sahip olan Zizyphus jujuba esas olarak Güneydoğu Asya, Çin ve Akdeniz'in sıcak ve subtropik bölgelerinde ve Türkiye'de Marmara, Batı ve

Güney Anadolu'da yetişen bir meyvedir. (Singh ve Arya, 2011).

Serbest oksijen radikalleri; hücrelerde protein, karbonhidrat, DNA, RNA gibi tüm hayati fonksiyon taşıyan bileşiklere etki ederler. Bu etkileşim sonucu vücutta geri dönüşümsüz hasarlar oluşur. Bu hasarları önleyici endojen ve eksojen savunma sistemleri mevcuttur. Doğal kaynaklı antioksidanlar bu oluşan hasarları önlemede önemli rol oynarlar. Son yıllarda bitki çeşitliliği bakımından oldukça zengin olan ülkemizde doğal kaynaklı olan tedavi yöntemlerine yönelim oldukça yaygınlaşmıştır. Hünnapın antioksidan aktivitesinin, klorojenik asit, gallik asit, protoksekuik asit ve kafeik asit dahil olmak üzere, fenolik bileşiklerin yüksek seviyedeki içeriğine bağlı olduğu düşünülmektedir (Zhang ve ark., 2010). San ve Yıldırım 2010 yılında hünnapı iyi bir fenolik bileşik kaynağı olarak rapor eden bilim adamları arasındadır.

Literatürde, birkaç hünnap genotipinin sağlığa yararlı bileşenleri bildirilmiştir (Akbolat ve ark., 2008; Li ve ark., 2005; Li ve ark., 2007). Meyve ve ürünlerinin, kanser, inme ve koroner kalp hastalıklarına karşı koruyucu etkileri olduğunu gösteren bazı çalışmalar vardır (Kalt ve ark., 1999). Bu nedenle, genel besin değerlerini daha iyi tanımlamak için, spesifik antioksidan bileşikler ve toplam antioksidan potansiyeli de dahil olmak üzere, bu tür maddelerin içeriği için farklı meyve türlerinin karakterize edilmesi önemlidir (Ercisli ve Orhan, 2007). Bununla birlikte, hünnap genotiplerinin sağlığı geliştiren bileşenleri hakkında daha ayrıntılı bilgi verilmesi, bu meyvelerin farmasötik, nutrasötik ve tıbbi değerinin daha iyi anlaşılmasına ve meyvenin halk tarafından daha fazla tüketilmesine yol açabilir.

Afyon, Kayseri, Manisa, Mersin ve Sakarya (İmamoğlu, 2016), Antaya (Uçkaya, 2011) ve Balıkesir (Özkan, 2017) yöresinden Hünnap meyvelerinin antioksidan aktivite verileri literatürde bulunmaktadır.

Bu nedenle, bu çalışmada literatürde rastlamadığımız Çanakkale yöresinden *Zizyphus Jujuba* (hünnap) sulu ekstresinin antioksidan özellikleri incelendi. Bu amaçla sulu ekstrede, indirgeme gücü (Yıldırım ve ark, 2001), DPPH radikal giderme (Parejo ve ark., 2003), metal kelatlama (Juntachote ve Berghofer, 2005) ve nitrik oksit giderme (Yen ve ark., 2006; Marcocci ve ark., 2006) gibi farklı yöntemlerle antioksidan aktiviteleri araştırıldı. Ayrıca ekstrenin toplam fenolik bileşikleri (Slinkard ve Singleton, 1977), antosiyanin içerikleri (Zhang ve ark., 2010) ve toplam flavonoid (Sahanaka ve ark., 2005) miktarları da tayin edildi. Elde edilen sonuçlar, α -tokoferol, askorbik asit, BHA (Butillenmiş hidroksi anisol) ve BHT (Butillenmiş hidroksi toluen) gibi doğal ve sentetik antioksidan bileşikler ile karşılaştırıldı.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kimyasallar ve reaktifler

Sigma-Aldrich'ten catechin, gallic asit, 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil radikali (DPPH) ve 2,4,6-tris (2-piridil) - 1,3,5-triazin (TPTZ) standartları alındı. L-askorbik asit, Folin-Ciocalteu'nun fenol reaktifi Merck Co.'dan satın alınmıştır. Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar ve reaktifler analitik derecede kullanıldı. Meyve ekstraların toplam fenolik, toplam flavonoid miktar ve antioksidan kapasite tayini absorbans ölçümleri UV-1240, Shimadzu, Japonya markalı spektrofotometrede yapılmıştır.

Meyve Örnekleri

Zizyphus Jujuba meyveleri 2005 yılında Çanakkale ilinden toplandı. Tek tip şekline göre seçilmiş hünnap meyveleri çeşme suyu ile yıkandı ve daha sonra damıtılmış su ile durulandı. 500 g meyve, gölgede oda sıcaklığında 5 ila 7 gün kurutulularak ezildi, plastik torbalara konuldu ve analiz için kullanılabildi kadar 0 °C' de saklandı.

Ekstrenin Hazırlanması

%10 (w/v) İnfüzyonu hazırlamak için, kurutulup öğütülmüş meyveler (50 g), 15 dakika boyunca destile su (500 mL) ile ekstrakte edildi. Ekstre süzülde ve bir döner buharlaştırıcıda 40 °C'de vakum altında kuruyana kadar buharlaştırıldı. Sulu ekstre %69 verimle elde edildi, şişelere aktarıldı ve -20 °C'de saklandı.

Fitokimyasal Analiz

Toplam Fenolik Bileşik Tayini

Zizyphus Jujuba meyveleri ekstresindeki toplam fenolikler, bazı modifikasyonlarla Slinkard ve Singleton (1977) yöntemine göre Folin-Ciocalteu reaktifi ile belirlenmiştir. 0.1 ml *Zizyphus Jujuba* meyve özütü (1000 ila 4000 μ g/mL) bir test tüpüne aktarıldı ve hacim destile su ile 4.6 mL'ye seyreltilde. 0.1 mL Folin-Ciocalteu (daha önce destile su ile 3 kat seyreltilmiş) ve 0.3 mL % 2 Na₂CO₃ çözeltisi ilave edildikten sonra aralıklı çalkalama ile 2 saat beklemeye bırakıldı. Absorbans 760 nm'de ölçüldü. *Zizyphus Jujuba* ekstresindeki toplam fenolik bileşiklerin miktarı, kalibrasyon eğrisinden eşdeğer miktarda pirokateşol ve özüt başına μ g pirokateşol eşdeğerleri olarak hesaplandı.

Total Flavonoid Miktarı

Total flavonoid, alüminyum klorür metodu kullanılarak analiz edildi (Sahanaka ve arkadaşları, 2005). 1.25 mL destile su, 75 μ L %5 NaNO₂ ve 250 μ L 1000 μ g/mL hünnap ekstresi ilave edilerek 6 dakika bekletildi, ardından üzerine 150 μ L %10 AlCl₃.6H₂O eklendi. Karışım, oda sıcaklığında 5 dakika beklemeye bırakıldı. 0.5 mL 1 M NaOH ve 275 μ L destile su eklenerek iyice karıştırıldı. Çözeltinin 510 nm'de absorbansı hemen ölçüldü. Sonuçlar, kateşin eşdeğeri olarak ifade edildi.

Antosiyanin Miktarı

Kapaklı bir erlende 10 mL metanole 0.02 mL %1 lik HCl ilave edildi. Bu karışıma 250 mg

mL⁻¹ kurutulmuş Hünnap meyvesi konuldu. pH'ı 5-6 ya ayarlandı. Kapaklı erlen alüminyum folyo ile sarılarak buzdolabında 2 saat karıştırıldı.

Daha sonra santrifüj edildi. 530 nm ve 657 nm'de absorbansları ölçüldü.

$$\text{Total Antosiyanin } \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}}\right) = \left[A_{530} - \left(A_{657} \times \frac{0,33}{31,6} \right) \right] \times \text{mL/mg}$$

İndirgeyici Güç

Zizyphus Jujuba meyve özütünün indirgeyici gücü, Oyaizu (1986) yöntemine göre ölçülmüştür (Çelik Onar ve ark., 2012). 1 ml destile su içindeki farklı konsantrasyonlardaki ekstreler (100-400 µg) 2.5 ml fosfat tamponu (0.2 M, pH 6.6) ve 2.5 ml potasyum ferrisiyanür (%1, w/v) ile karıştırıldı ve karışım 50 °C'de 30 dk inkübe edildi. Daha sonra 2.5 ml trikloroasetik asit (%10, w /v) ilave edildi ve karışım 10 dakika boyunca 3000 rpm'de santrifüjlendi. Son olarak, 2.5 ml süzüntü, 2.5 ml destile su ve 0.5 ml FeCl₃ (%0,1, w/v) ile karıştırıldı ve absorbans 700 nm'de ölçüldü. Standart antioksidanlar olarak α-Tokoferol, bütillenmiş hidroksianisol (BHA) ve bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) kullanıldı.

Antioksidan Aktivite Tayini

DPPH Serbest Radikal Aktivitesi

Sulu ekstrenin radikal giderme aktivitesi, DPPH metodu ile ölçüldü. (Brand-Williams ve arkadaşları, 1995). Farklı konsantrasyonlardaki ekstrenin 0.75 mL metanollü çözeltisi, 1.5 mL DPPH çözeltisi (20 mg L⁻¹) ile karıştırıldı. 5, 10, 30 ve 60 dakikalık her bekletmeden sonra, absorbans 517 nm'de ölçüldü. Numunenin DPPH inhibisyon yüzdesi,

$$\% \text{ İnhibisyon} = \left[A_0 - \frac{A_{5'} - A_{60'}}{A_0} \right] \times 100$$

denklemine göre hesaplandı. A₀= Kontrol absorbansı, A_{5'}, A_{60'}= 5 ve 60 dakika sonra meyve ekstresinin absorbansları.

Fe⁺² Kelatlama Aktivitesi

Fe²⁺ üzerindeki sulu ekstrelerin kenetlenme aktivitesi, Decker ve Welch (1990) yöntemine göre ölçüldü. Sulu ekstrelerin 1 mL'lik farklı konsantrasyonları (0.25, 0.50 ve 1.0 mg mL⁻¹) 3.7 mL destile su ile karıştırıldı. Karışım, 10 dakika boyunca oda sıcaklığında FeCl₂ (2 mM, 0.1 mL) ve ferrozin (5 mM, 0.2 mL) ile reaksiyona bırakıldı ve daha sonra absorbans spektrofotometrede 562 nm'de ölçüldü. Sulu ekstrelerin Fe²⁺ üzerindeki kelatlama aktivitesi, 0.1 mM EDTA ve 0.025 mM sitrik asit ile karşılaştırıldı.

$$\% \text{ Kelatlama} = [1 - (A_1/A_0)] \times 100$$

A₀= Kontrol absorbansı, A₁= Meyve ekstresinin absorbansı

Nitrik Oksit Süpürücü Etki

Ekstrelerin nitrik oksit üzerindeki süpürücü etkisi, Marcocci, Maguire, Droy-Lefaix ve Packer (1994) yöntemine göre ölçüldü. Farklı konsantrasyonlardaki *Zizyphus Jujuba* meyve ekstreleri, test tüplerinde, 1 mL sodyum nitroprusit çözeltisine (25 mM) eklendi ve tüpler 3 saat 37 °C'de inkübe edildi. İnkübasyon çözeltisi (0.5 mL) ve 0.5 ml Griess reaktifi (% 5 H₃PO₄ içinde % 1 sülfanilamid ve % 0.1 naftiletilediamin dihidroklorür) ile seyreltildi. Nitritin, sülfanilamid ile diazotizasyonu ve akabinde naftiletilediamin dihidroklorür ile birleştirilmesi sırasında oluşan kromoforun absorbansı 570 nm'de okundu ve Griess reaktifi ile aynı şekilde muamele edilen standart sodyum nitrit çözeltilerinin absorbansları ile karşılaştırıldı.

İstatistiksel Analiz

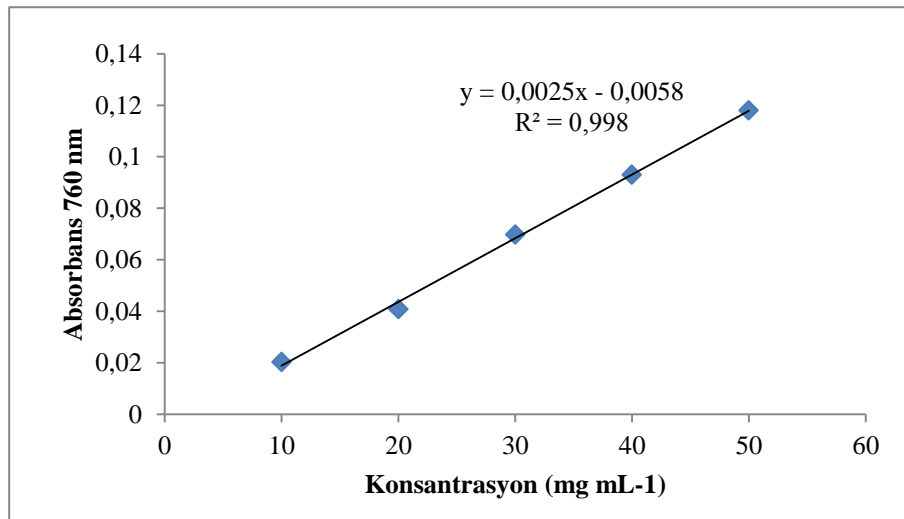
Sonuçlar üçlü analizlerin ortalama \pm standart sapması (SD) olarak ifade edildi. Test edilen parametreler arasındaki korelasyon katsayısı (r^2) regresyon analizi ile oluşturuldu.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Toplam fenolik, flavonoid ve antosiyanin içeriği

Fenoller, hidroksil grupları nedeniyle iyi süpürücüler oldukları için çok önemli bitki bileşenleridir. Fenolik bileşikler ve flavonoidlerin, birçok bitkinin antioksidan aktivitesinden sorumlu olduğu kanıtlanmıştır

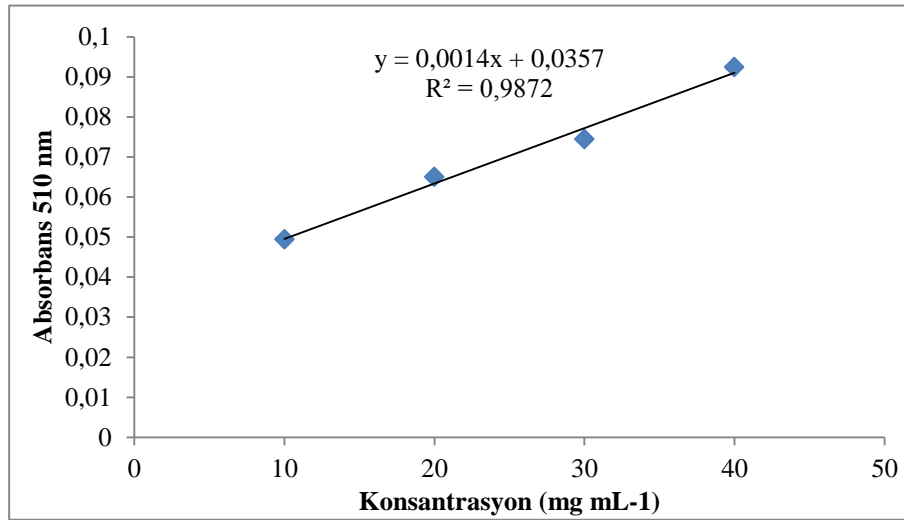
(Geetha ve ark., 2005). Bu antioksidanlar ayrıca antiinflamatuvar, antiaterosklerotik ve antikarsinogenik gibi çeşitli biyolojik aktivitelere de sahiptirler (Chung ve ark., 1997). Bu çalışmada toplam fenolik madde tayini, Folin-Ciocaltaeu metoduna göre yapıldı. Toplam flavonoid madde miktarı ise alüminyum kelatlamaya dayalı bir metotla gerçekleştirildi. Kalibrasyon eğrisi için standart olarak kullanılan pirokateşolün beş farklı konsantrasyonda sudaki çözeltileri hazırlandı. Pirokateşolün sulu çözeltilerinin standart eğrisinden $y = 0.0025x - 0.0058$ grafik denklemi bulundu (Şekil 1). Bu denkleme göre; 1 mg hünnap meyvesinin sulu ekstresinde $15.21 \pm 1.05 \mu\text{g}$ pirokateşole eşdeğer fenolik bileşik olduğu belirlendi.



Şekil 1. Pirokateşol standart eğrisi grafiği

Flavonoidler gibi polifenolik bileşikler de serbest radikalleri ve aktif oksijen türlerini temizleme yeteneklerine göre “yüksek seviyeli” doğal antioksidanlar olarak tanımlanmışlardır (Birt ve ark., 2001). Bunlar, süperoksit anyonunu, singlet oksijeni, lipid peroksi radikallerini temizleyerek ve oksidatif süreçlerle hidrojenasyon veya kompleksleme yoluyla oksidatif süreçlere dahil olan stabilize edici serbest radikalleri temizleyerek in vitro veya in vivo sistemlerde antioksidanlar olarak potansiyele sahip konjuge halka yapıları ve

hidroksil grupları içerirler (Klahorst, 2002). *Zizyphus Jujuba* ekstrelerinde bulunan toplam flavonoid bileşiklerin miktarı, kateşinin sulu çözeltilerinin kalibrasyon eğrisinden elde edilen $y = 0.0014x + 0.0357$ grafik denkleminde yararlanılarak kateşine eşdeğer olarak hesaplandı (Şekil 2). Flavonoidlerin miktarı, 1 mg sulu ekstrede $2.05 \pm 0.45 \mu\text{g}$ kateşine eşdeğer olarak hesaplandı. *Zizyphus Jujuba* meyvesinin toplam fenolik, toplam flavonoid ve antosiyanin miktarları Çizelge 1’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Kateşin standart eğrisi grafiği

Çizelge 1. Toplam fenolik, flavonoid ve antosiyanin miktarı

Örnek Konsantrasyonu (µg/mL)	Toplam Fenolik Bileşik Miktarı (µg pirokateşol/mg ekstre)*	Toplam Flavonoid Miktarı (µg kateşin/mg ekstre)*	Antosiyanin Miktarı**
1000	15.21±1.05	2.05±0.45	17.914±1.62
2000	21.03±1.05	3.47±0.52	14.94±0.70
3000	30.65±0.95	8.75±1.63	-
4000	40.19±1.13	11.32±1.20	-
6000	-	19.94±1.78	-
8000	-	26.67±1.50	-
10000	-	36.05±1.76	-

* Ortalama ± SD, ** Kuru meyve üzerinden hesaplanmıştır.

İndirgeyici Güç

Fe^{3+} indirgenmesi, sıklıkla fenolik antioksidan etkinin önemli bir mekanizması olan elektron verici aktivitenin bir göstergesi olarak kullanılır ve diğer antioksidan özellikler ile güçlü bir şekilde ilişkilendirilir (Dorman ve ark., 2003). İndirgeyici güç analizinde, numunelerde indirgeyici (antioksidanlar) bulunması, Fe^{3+} / ferrisiyanür kompleksinin, Fe^{2+} formuna indirgenmesine neden olabilir. Fe^{2+} kompleksinin miktarı, 700 nm'de Prusya mavisi oluşumu ölçülerek izlenebilir. Bir bileşiğin indirgeyici güç kapasitesi, potansiyel antioksidan aktivitesinin önemli bir göstergesidir. Şekil 3,

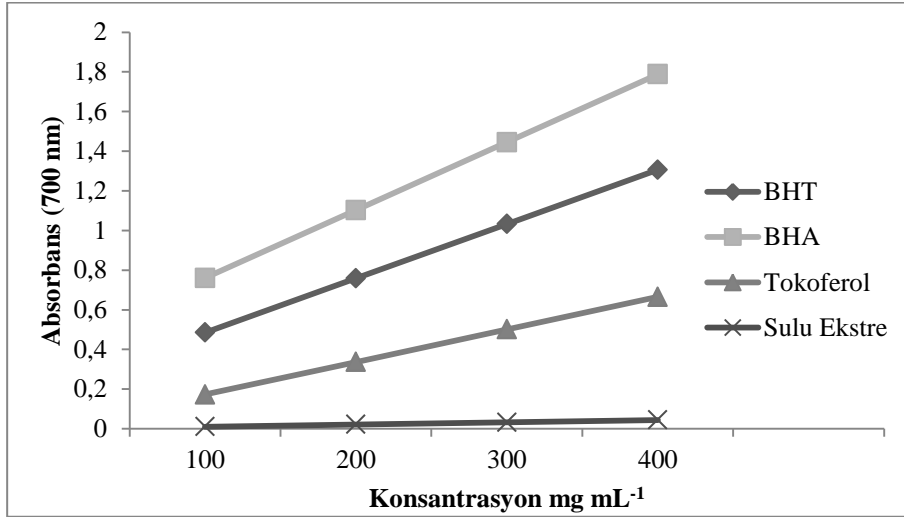
Zizyphus Jujuba ve standartlardan elde edilen ekstraların indirgeyici güçleri için konsantrasyon-absorbans arasında çizilen grafiklerini göstermektedir. Sulu ekstrenin indirgeme gücünün sonuçlarına baktığımızda standartların değerlerinin çok altında olduğu görülmektedir. Bu da bize *Zizyphus Jujuba*'nın indirgeyici güç kapasitesinin iyi olmadığını göstermektedir.

DPPH radikal süpürücü aktivite

DPPH, çeşitli antioksidan maddelerin serbest radikal süpürücü etkinliğini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Özçelik ve ark.,

2006). DPPH, oda sıcaklığında stabil bir serbest radikaldir ve stabil bir diamagnetik molekül haline gelmek için bir elektron veya hidrojen radikalini almaya eğilimlidir (Xu ve ark., 2005).

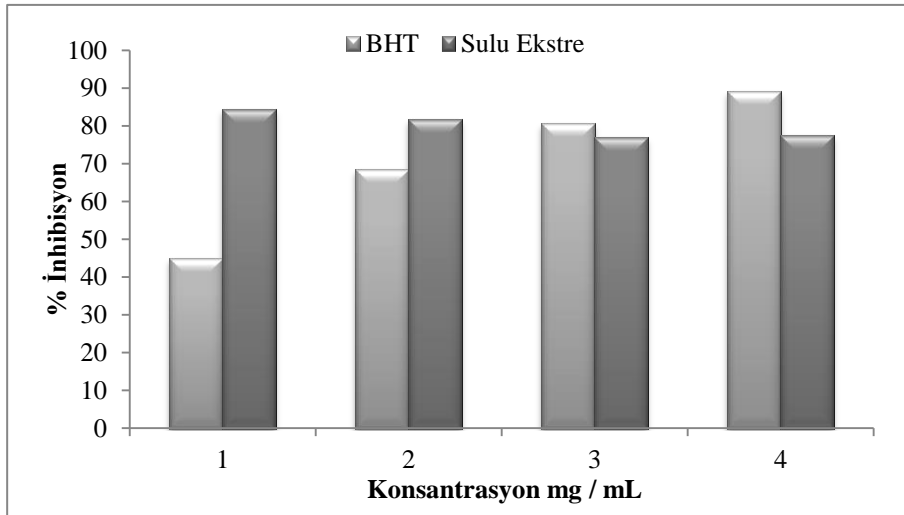
Şekil 4, *Zizyphus Jujuba* 'dan alınan sulu ekstrelerin DPPH radikal süpürücü aktivitesinin konsantrasyon-%inhibisyon grafiğini göstermektedir.



Şekil 3. İndirgeyici Güç

Zizyphus Jujuba'ın sulu ekstresi ile BHT'nin farklı konsantrasyonları için DPPH radikalini süpürme aktivitesi belirlendi. Bu amaçla elde edilen absorpsiyon değerlerinden her bir konsantrasyondaki inhibisyon değerleri hesaplanarak konsantrasyona karşı grafiğe geçildi. Şekil 4'te Çanakkale'de yetişen

Zizyphus Jujuba'ın sulu ekstrelerinin DPPH radikal giderme aktivitesinin, 1 mg mL⁻¹ konsantrasyonda BHT ye göre oldukça yüksek olduğu ancak sulu ekstrenin konsantrasyonundaki değişimin % inhibisyonu çok değiştirmediği gözlemlendi.

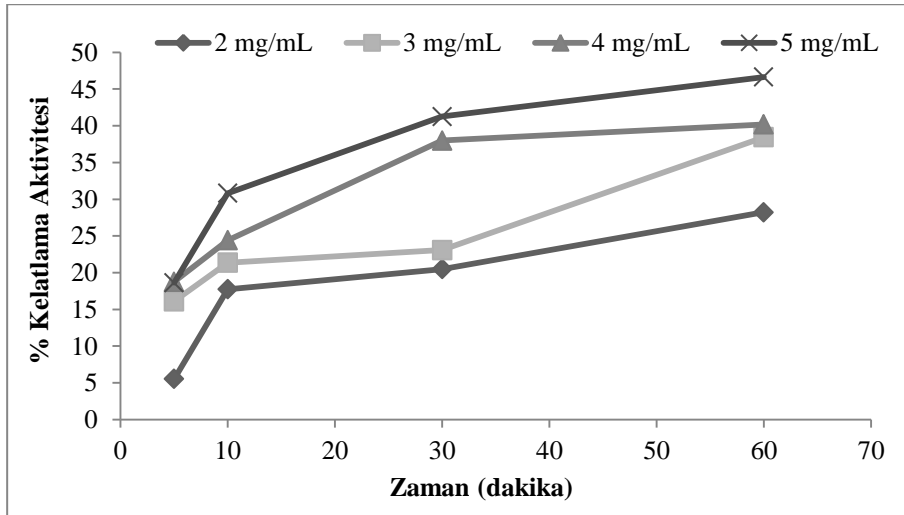


Şekil 4. DPPH Radikal Giderme Etkisi

Fe²⁺ Kelatlama Etkisi

Zizyphus Jujuba sulu ekstresinin Fe²⁺ kelatlama aktivitesi, 2-5 mg mL⁻¹ konsantrasyonlarında sırasıyla %28.2, %38.4, %40.2 ve %46.6 oranında kelatlama gösterdi (Şekil 5). Diğer taraftan, EDTA'nın 0.04 M konsantrasyonda metal kelatlama etkisi %42,9

bulundu. Bu numunelerin metal kelatlama aktivitesi zamana ve konsantrasyona göre artış göstermiştir, bu da sulu ekstrenin bir peroksidasyon koruyucu olduğunu kanıtlamaktadır.

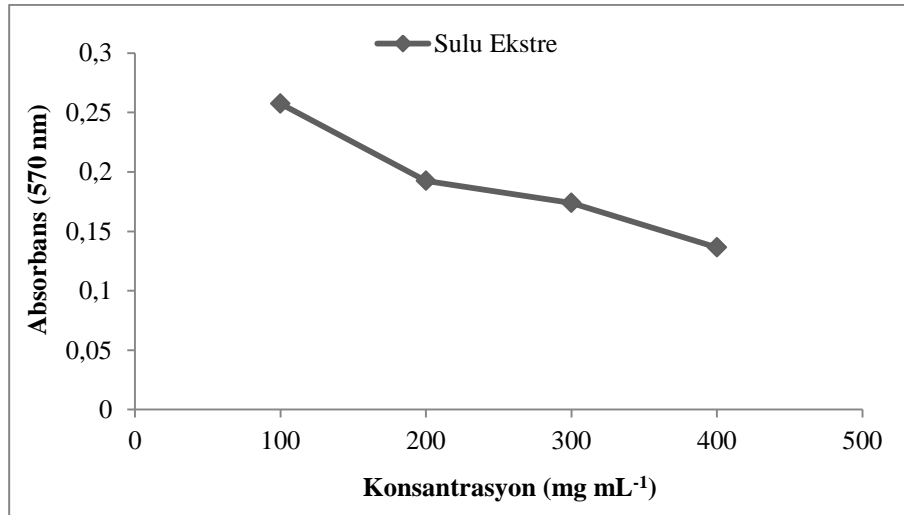


Şekil 5: Fe²⁺ Kelatlama Etkisi

Nitrik Oksit giderici aktivite

NO; sitotoksik, mikrobiyosidal ve mikrobiyostatik aktiviteleri olan bir savunma molekülüdür. Bununla birlikte, büyük miktarlarda NO, peroksinitrit ve diğer reaktif azot oksit türlerinin potansiyel olarak sitotoksik olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada, *Zizyphus Jujuba* sulu ekstresinin süpürücü etkisi NO üzerinde araştırıldı. Aerobik şartlar altında nitrik oksit, Griess reaktifi kullanılarak saptanabilen

nitrat ve nitrit oluşturmak üzere oksijen ile reaksiyona girer (Marcocci ve ark., 1994). *Zizyphus Jujuba*'ın sulu ekstresinde bulunan nitrik oksit miktarı, nitrik oksidin standart eğrisinden elde edilen $y = 0,0011x + 0,1988$ grafik denkleminde hesaplandı. 0,1 g hünnap meyvesi sulu ekstresinin $53,36 \pm 1,05$ mg nitrik okside eşdeğer olduğu belirlendi. Şekil 6' da, sulu ekstrenin konsantrasyon ile absorbans arasında çizilen grafiğinde, absorbansın konsantrasyon artışıyla azaldığı gözlemlendi.



Şekil 6. Nitrik oksit giderici etki

SONUÇ

Literatür araştırmasına göre, Çanakkale yöresinde yetişen *Zizyphus Jujuba* (Hünnap) meyvesi ile ilgili hiçbir veriye rastlanmadı. Bu çalışmada bu yöreden toplanan hünnap meyvelerinin antioksidan aktiviteleri ve toplam fenolik ve flavonoid miktarları ilk kez saptandı. Çizelge 1 de görüldüğü gibi *Zizyphus Jujuba* 'un sulu ekstresinin toplam fenolik bileşik miktarı ve flavonoid miktarı konsantrasyon artışına bağlı olarak artmış, antosiyanin miktarı da bunun aksine azalmıştır. Şekil 3. te ise sulu ekstrenin indirgeme gücü BHA > BHT > α -tokoferol > sulu ekstre sıralamasıyla diğer antioksidanlara göre düşük olduğu görülmektedir. DPPH radikal giderme etkisi konsantrasyon artışına bağlı olarak artmıştır (Şekil 4). Sulu ekstrenin metal kelatlama aktivitesi zaman ve konsantrasyona göre artış göstermiştir. En yüksek kelatlama etkisi 5 mg / mL konsantrasyonunda tespit edilmiştir (Şekil 5). Nitrik oksit giderici etki sulu ekstrenin konsantrasyon artışına bağlı olarak azalmıştır (Şekil 6). Sonuç olarak elde edilen verilere göre Çanakkale'den toplanan *Zizyphus Jujuba* 'ın (hünnap) antioksidan aktivitelerinin yanında, özellikle fenolik bileşikler açısından zengin olduğu ispatlanmıştır. Meyve bu açıdan değerlendirilmelidir.

KAYNAKLAR

- Akbolat D, Ertekin C, Menges HO, Ekinci K, Erdal I, 2008. Physical and nutritional properties of jujube (*Zizyphus jujube* Mill.) growing in Turkey. *Asian Journal of Chemistry*, 20: 757-766.
- Birt DF, Hendrich S, Wang W, 2001. Dietary agents in cancer prevention; flavonoids and isoflavonoids. *Pharmacology and Therapeutics*, 90: 157-177.
- Celik Onar H, Yusufoglu A.S, Turker G, Yanardağ R, 2012. Elastase, tyrosinase and lipoxygenase inhibition and antioxidant activity of an aqueous extract from *Epilobium angustifolium* L. Leaves. *Journal of Medicinal Plants Research*, 6(5): 716-726.
- Chung SK, Osawa T, Kawakishi S, 1997. Hydroxyl radical scavenging effects of species and scavengers from brown mustard (*Brassica nigra*). *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 61: 118-123.

- Dorman H.D, Peltoketo A, Hiltunen R, Tikkanen M.J, 2003. Characterization of the antioxidant properties of de-odourised aqueous extracts from selected Lamaiceae herbs. *Food Chemistry*, 83: 255-262.
- Ercisli S, Orhan E, 2007. Chemical composition of white (*Morus alba*), red (*Morus rubra*) and black (*Morus nigra*) mulberry fruits. *Food Chemistry*, 103: 1380-1384.
- Geetha T, Malhotra V, Chopra K, Kaur IP, (2005. Antimutagenic and antioxidant prooxidant activity of quercetin. *Indian Journal of Experimental Biology*, 43: 61-67.
- İmamoğlu H, 2016. Total Antioxidant Capacity, Phenolic Compounds And Sugar Content Of Turkey *Zizyphus jujubes*. *Acta Scientiarum Polonorum, Hortorum Cultus*, 15(5): 93-108.
- John, J.A, Shahidi, F, 2010. Phenolic compounds and antioxidant activity of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*). *Journal of Functional Foods*, 2: 196–209.
- Juntachote T, Berghofer E, 2005. Antioxidative properties and stability of ethanolic extracts of Holy basil and Galangal. *Food Chemistry*, 92:193-202.
- Kalt W, Forney CF, Martin A, Prior RL, 1999. Antioxidant activity, vitamin C, phenolics, and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47: 4638-4644.
- Kamiloglu, O, Ercisli, S, Sengül, M, Toplu, C, Serçe S, 2009. Total phenolics and antioxidant activity of jujube (*Zizyphus jujube* Mill.) genotypes selected from Turkey. *African Journal of Biotechnology*. 8: 303–307.
- Klahorst S, 2002. Exploring antioxidants. *Wd Food Ingredients*, (April/May): 54-59.
- Li JW, Ding SD, Ding XL, 2005. Comparison of antioxidant capacities of extracts from five cultivars of Chinese jujube. *Process Biochemistry*, 40: 3607-3613.
- Li JW, Fan LP, Ding SD, Ding S.L, 2007. Nutritional composition of five cultivars of Chinese jujube. *Food Chemistry*, 103: 454-460.
- Li J, Ding S, Ding X, 2005. Comparison of antioxidant capacities of extracts from five cultivars of Chinese jujube. *Process Biochemistry*, 48: 3607–3613.
- Marcocci L, Maguire J.J, Droylefaix M.T, Packer L, 2006. The Nitric Oxide-Scavenging Properties of Ginkgo Biloba Extract EGb 761. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 201: 748-755.
- Muchuweti, M, Genda, G, Ndhlala, A.R, Kasiyamhuru, A, 2005. Sugar, organic acid and phenolic compound of *Zizyphus mauritiana* Lamk. fruit. *European Food Research and Technology*, 221: 570–574.
- Oyaizu M, 1986. Studies on products of browning reactions: antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. *Japanese Journal of Nutrition*, 44: 307-315.
- Ozcelik B, Lee JH, Min DB, 2006. Effects of light, oxygen and pH on absorbance of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl. *Journal of Food Science*, 68: 487-490.
- Özkan Hİ, 2017. Hünnap (*Zizyphus jujuba* Mill.) Meyvesinin Bazı Biyokimyasal Bileşenleri ile Antibakteriyel, Hipoglisemik ve Total Antioksidan Aktivitesinin İncelenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

- Parejoa I, Viladomat F, Bastida J, Rosas-Romero A, Saavedra G, Murcia M.A, Jimenez A.M, Codina C, 2003. Investigation of Bolivian plant extracts for their radical scavenging activity and antioxidant activity. *Life Sciences*, 73: 1667-1681.
- Sahanaka S, Tachibana Y, Okada Y, 2005. Preparation and antioxidant properties of extracts of Japanese persimmon leaf tea (kakinoha-cha). *Food Chemistry*, 89: 569-575.
- San B, Yıldırım AN, 2010. Phenolic, alpha-tocopherol, beta-carotene and fatty acid composition of four promising jujube (*Zizyphus jujuba* Miller) selections. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23: 706-710.
- Singh S, Arya R, 2011. *Zizyphus*: An Extroversion Gift of Nature. *Journal of Sciences*, 1: 15-20.
- Slinkard K, Singleton VL, 1977. Total phenols analysis: automation and comparison with manual methods. *American Journal of Enology and Viticulture*, 28: 49-55.
- Uçkaya F, 2011. Aantalya'da yetişen *Zizyphus jujuba*'nın antioksidan aktivitesi ve biyokimyasal bileşiminin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Xu J, Chen S, Hu Q, 2005. Antioxidant activity of brown pigment and extracts from black sesame seed (*Sesamum indicum* L.). *Food Chemistry*, 91: 79-83.
- Yen G, Duh P, Su H, Yeh C, Wu C, 2006. Scavenging effects of lotus seed extracts on reactive nitrogen species. *Food Chemistry*, 94: 596-602.
- Yıldırım A, Oktay M, Bilaloğlu V, 2001. The Antioxidant Activity of the Leaves of *Cydonia vulgaris*. *Turkish Journal Of Medical Sciences*, 31: 23-27.
- Zhang H, Jiang L, Ye S, Ye Y, Ren F, 2010. Systematic evaluation of antioxidant capacities of the ethanolic extract of different tissues of jujube (*Zizyphus jujuba* Mill.) from China. *Food and Chemical Toxicology*, 48:1461-1465.
- Zhang H, Jiang L, Ye S, Ye Y, Ren F, 2010. Systematic evaluation of antioxidant capacities of the ethanolic extract of different tissues of jujube (*Zizyphus jujuba* Mill.) from China. *Food and Chemical Toxicology*, 48: 1461-1465.

UV ile Işınlanmış Seryum Katkılı $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ Fosforunun Termolüminesans Cevabı

Sibel UYSAL SATILMIŞ¹

Arzu EGE^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada UV radyasyonu ile ışınlanmış seryum nadir toprak iyonu katkılı stronsiyum itriyum borat ($Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce$) fosforunun termolüminesans özellikleri incelenmiştir. $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce$ fosforu katı-hal reaksiyon metodu ile sentezlenmiş ve X-ışını kırınımı (XRD) ve termolüminesans (TL) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Termolüminesans ölçümleri 254, 302 ve 365 nm dalga boyuna sahip UV radyasyonu ile ışınlanmış fosfor için gerçekleştirilmiştir. Doz cevabı ve sönümleme özellikleri, 254 nm dalga boyuna sahip UV radyasyonu ile ışınlanmış $Sr_3Y_2(BO_3)_4: Ce$ fosforu için araştırılmıştır. Şu anki bilgimize göre bu fosforun termolüminesans özellikleri üzerine herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Anahtar kelimeler: Stronsiyum itriyum borat, termolüminesans, UV

Thermoluminescence Response of UV Irradiated Cerium Doped $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ Phosphor

ABSTRACT: The thermoluminescence (TL) properties of cerium rare earth ion doped strontium yttrium borate ($Sr_3Y_2(BO_3)_4: Ce$) phosphor irradiated with UV radiation were investigated in the present study. $Sr_3Y_2(BO_3)_4: Ce$ phosphor was synthesized by the solid-state reaction method and characterized by using X-ray diffraction (XRD) and thermoluminescence techniques. Thermoluminescence measurements were carried out for the phosphor irradiated with UV radiation having 254, 302 and 365 nm wavelength. The dose response and fading properties were examined for the $Sr_3Y_2(BO_3)_4: Ce$ phosphor irradiated with UV radiation having 254 nm wavelength. As far as we know there is no earlier work on thermoluminescence properties of these phosphors in literature.

Keywords: Strontium yttrium borate, thermoluminescence, UV

¹ Sibel UYSAL SATILMIŞ (Orcid ID: 0000-0002-8312-5161), Arzu EGE (Orcid ID: 0000-0003-2766-1004), Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 45140, Manisa, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Arzu EGE, e-mail: arzu_aegean@hotmail.com

Geliş tarihi / Received: 25.06.2018
Kabul tarihi / Accepted: 27.09.2018

GİRİŞ

Nadir toprak elementi (NTE) tabanlı inorganik fosforların oksitler, silikatlar, alüminatlar (garnetler), fosfatlar ve boratlar gibi birçok farklı türü bulunmaktadır. Borat tabanlı fosforlar, ışık yayan diyotların yanı sıra lüminesans tüpleri ve plazma görüntü panelleri gibi birçok farklı cihazda uygulama alanlarına sahiptir. Geniş bant aralığına sahip olma, kolay sentezlenebilme, düşük sentez sıcaklıkları, yüksek kimyasal ve fotolitik kararlılıkları ve düşük maliyetleri nedeniyle lüminesans özellik gösteren nadir toprak iyonları için ev sahibi örgü olarak oldukça ilgi çekicidirler (Zhang ve Li, 2004; Kwon ve ark., 2009; Qi ve ark., 2010; Rao ve ark., 2010; Kuo ve Chen, 2010). Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda bu fosfor malzemeler üzerine yapılan çalışmaların sayısı oldukça artmıştır (Kim ve ark., 2000; Zhang ve Li, 2004; Shyichuk ve Lis, 2011; Li ve ark., 2013; Wu ve ark., 2017).

Modern optoelektronik cihazlar UV veya yakın UV-mavi radyasyonu görünür ışığa dönüştürmek için fosfor malzemelere ihtiyaç duyarlar (Kim ve ark., 2000; Ye ve ark., 2010). Bilindiği üzere, üç değerlikli nadir toprak iyonları ile katkılanmış lüminesans malzemeler, yüksek parlaklık, keskin emisyon pikleri, yüksek renk saflığı, düşük enerji tüketimi ve çevresel koruma gibi avantajları nedeniyle oldukça dikkat çekicidir (Wu ve ark., 2017). Nadir toprak iyonları, $4f \rightarrow 4f$ veya $5d \rightarrow 4f$ geçişlerine bağlı olarak geniş aralıktaki emisyon renkleri nedeniyle modern aydınlatma ve görüntüleme alanlarında yeri doldurulamaz duruma gelmiştir (Wu ve ark., 2017).

Son zamanlarda, nadir toprak (RE) aktivatörleri için ev sahibi malzeme olarak (Y, Gd)BO₃, Sr₃(BO₃)₂, Ba₂Ca(BO₃)₂, Sr₂Mg(BO₃)₂ ve LiSr₄(BO₃)₃ gibi çeşitli borat bileşikleri araştırılmıştır (Zhang ve Li, 2004; Chang ve Chen, 2007; Song ve ark., 2010; Zhang ve Seo, 2011; Wang ve ark., 2012, Wu ve ark., 2017). Bu fosforların lüminesansı genellikle nadir

toprak iyonlarından kaynaklanmaktadır ve bu fosforların ev sahipleri nadir toprak katkısını sınırlayan alkali ve toprak alkali metal iyonlarından oluşmuştur. Sr₃Y₂(BO₃)₄ malzemesi nadir toprak elementleri için yüksek çözünürlüklü, geniş bant aralıklı, kolay sentezlenebilen, yüksek kararlılığa sahip ve düşük maliyetli en iyi lazer ev sahibi malzemelerden biri olarak çalışılmıştır (Zhang ve ark., 2004; Wei ve ark., 2008; Wei ve ark., 2009; Zhang ve Wang, 2010). Bununla birlikte, çalışmada sentezlenen seryum katkılı stronsiyum itriyum borat (Sr₃Y₂(BO₃)₄:Ce) fosforuyla ilgili olarak sadece bileşiğin sentezi ve özellikleri ile ilgili birkaç çalışma vardır (Shyichuk ve Lis, 2011; Zhang ve ark., 2013; Zhang ve Wang, 2010).

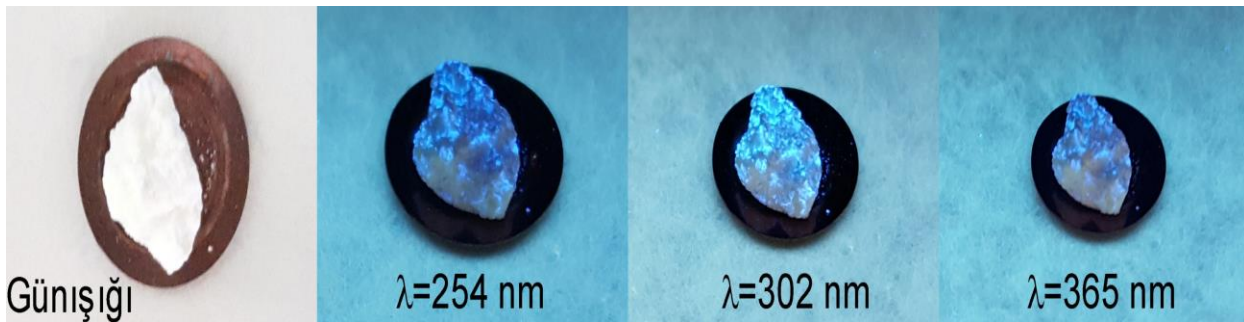
Bu çalışmanın amacı Sr₃Y₂(BO₃)₄ ev sahibi malzemeye seryum katkılanması ile elde edilen fosfor malzemenin, termolüminesans yöntemiyle UV radyasyon doz ölçümünde kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Çalışmada katıhal sentez yöntemiyle hazırlanan seryum katkılı stronsiyum itriyum borat (Sr₃Y₂(BO₃)₄:Ce) fosforlarının 254, 302 ve 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakılmalarının ardından TL ışımaya eğrileri kaydedilmiştir. Ayrıca bu fosfor malzemenin en iyi yanıt verdiği 254 nm dalga boylu UV radyasyonu için fosforun doz cevabı ve sönümlenme özelliklerinin belirlenmesine yönelik araştırmalar yapılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Seryum katkılı stronsiyum itriyum borat fosforu katı-hal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentez aşamasında başlangıç malzemeleri olarak uygun stokiometrik oranlardaki yüksek saflıkta SrCO₃ (Sigma-Aldrich>%99,9), H₃BO₃ (Sigma-Aldrich, ≥%99,5) ve Y₂O₃ (Sigma-Aldrich>%99,999) ve % 1 mol Ce₂O₃ nadir toprak oksiti kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıkta bir miktar boronun buharlaşmasını telafi etmek için H₃BO₃ örneğinin miktarı hesaplanan orandan

ağırlıkça %5 fazla olarak ilave edilmiştir. Ham maddelerin tartımı ve karıştırma işlemi azot atmosferi altında yapılmıştır. Hazırlanan ham karışım platin kroze kullanılarak $1350^{\circ}C$ ' de indirgenmiş bir atmosfer altında (%15 H_2 ve %85 N_2) iki saat sinterlenmiş ve ardından fırında yaklaşık olarak 24 saat boyunca soğumaya bırakılmıştır. Toz numunelerin faz saflığı ve faz yapısı $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ Cu K_{α} spektrumlu X-ışını

difraktometresi (Philips X'Pert Pro) ile karakterize edilmiştir. Sentez aşamasından sonra elde edilen fosfor örneğinin gün ışığı ve 254, 302 ve 365 nm UV radyasyonu altındaki görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. UV radyasyonu altındaki parıldamaları bu örneğin fosfor uygulamalarında umut verici olduğunu göstermiştir.



Şekil 1. Ce^{+3} ile katkılanmış $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ örneğinin gün ışığı, 254 nm, 302 nm ve 365 nm dalgaboylu UV radyasyonu altındaki görüntüleri

Sentezlenen örneğin TL ışımaya eğrilerinin ölçülebilmesi için 254, 302 ve 365 nm dalga boyuna sahip Philips TL 01 UVB ışık kaynağı ile ışınlamaları yapılmıştır. Işınlama işleminden sonra Harshaw TLD okuyucu kullanılarak azot atmosferi altında $2^{\circ}C.s^{-1}$ lineer ısıtma hızıyla $50^{\circ}C$ ile $400^{\circ}C$ 'lik sıcaklık aralığında fosforun ışımaya eğrileri kaydedilmiştir. Sentezlenen malzemenin en iyi yanıt verdiği 254 nm UV ışık kaynağı ile TL doz cevabı ölçümleri için malzeme 1, 5, 10 ve 20 dakikalık sürelerde ışınlanarak ışımaya eğrileri alınmıştır. Elde edilen ışımaya eğrilerinin altında kalan alandan yararlanarak doz cevap eğrisi belirlenmiştir. Sönümlenme ölçümleri için $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce^{+3}$ fosforu 5 dakika 254 nm UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra beklemeden ve aynı süre ışınlamanın ardından 10, 20, 40 ve 60 dakika karanlıkta bekledikten sonra alınan ışımaya eğrileri TLD okuyucu ile ayrı ayrı kaydedilmiştir.

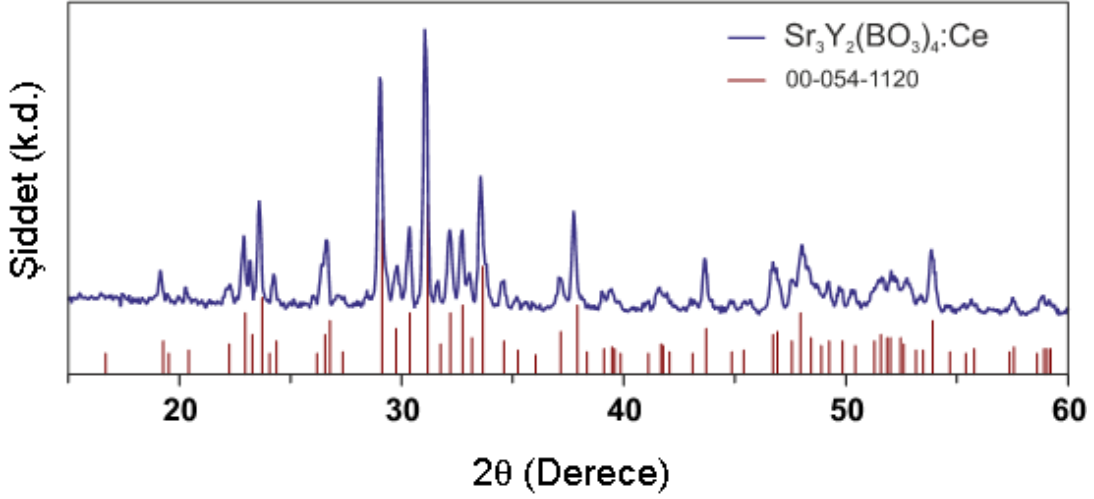
BULGULAR VE TARTIŞMA

Seryum katkılı stronsiyum itriyum borat ($Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce^{+3}$) fosforu geleneksel katihal sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Fosforun ölçülen X ışını kırınımı (XRD) desenleri incelendiğinde ev sahibi $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ malzemesinin ortorombik yapıya sahip olduğu referans kırınım deseni ile karşılaştırılarak belirlenmiştir (Şekil 2).

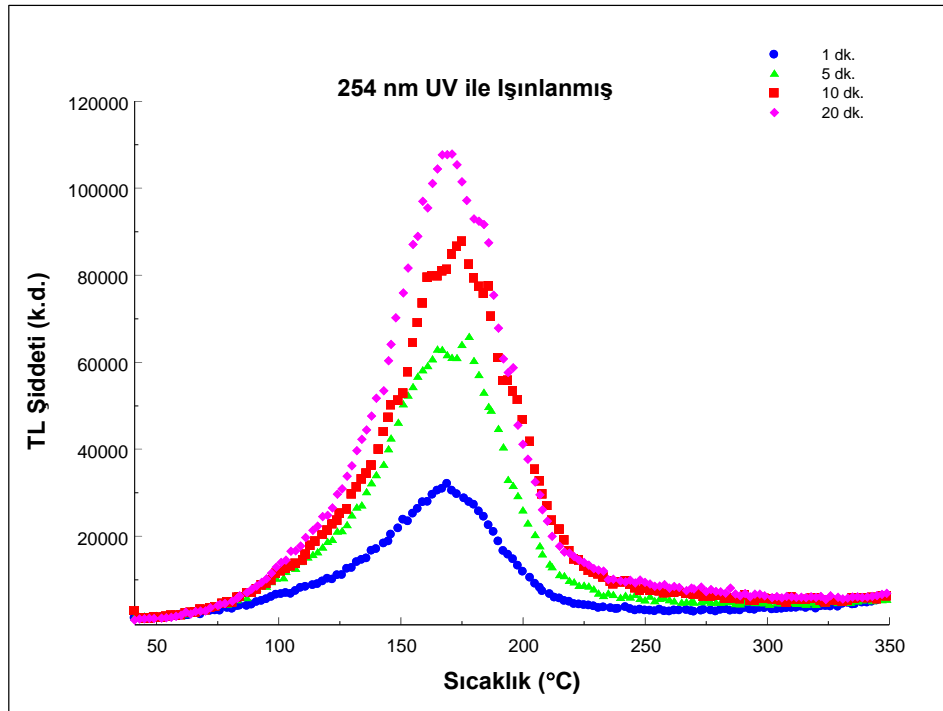
XRD desenlerinde başka faz yapılarına ait desenler görülmediğinden, biçimlenmenin tek fazlı olduğunu söylemek mümkündür. $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ ev sahibi malzeme temel alınarak, XRD verileri yardımıyla kristal yapı parametreleri hesaplanmıştır. Ortorombik yapıdaki $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ için hesaplanan örgü parametreleri $a \approx 8,6984 \text{ \AA}$, $b \approx 15,9700 \text{ \AA}$, $c \approx 7,3936 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = \beta = 90^{\circ}$ dir. Elde edilen XRD deseni, hücre hacminin değişmediğini göstermektedir. XRD spektrumlarından da anlaşılacağı üzere %1 mol NTE (Ce^{+3}) katkılanmış örneklerin, $Sr_3Y_2(BO_3)_4$

kristalinin temel ortorombik yapısında bir değişikliğe sebep olmadığı görülmektedir. Tanımlama, uluslararası kırınım verileri merkezi

(ICDD) veri tabanı esas alınarak yapılmıştır (00-054-1120) (Rui ve Xiang, 2011).



Şekil 2. $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce^{+3}$ fosforunun ve referans malzemenin XRD deseni



Şekil 3. Farklı sürelerde 254 nm UV ışınlamasına maruz bırakılan $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce^{+3}$ fosforunun termolüminesans ışınma eğrileri

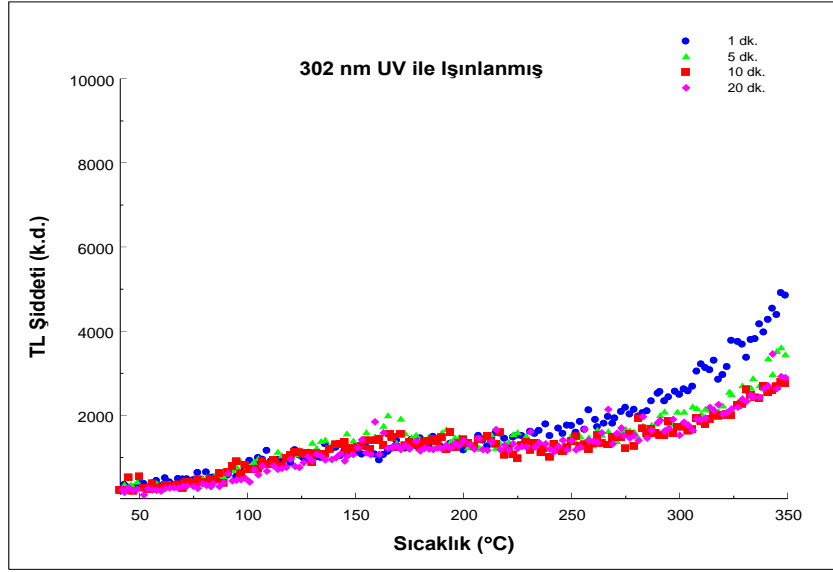
Sentezlenen fosfor malzemenin 254 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen termolüminesans ışınma eğrileri incelendiğinde yaklaşık 170°C de bir pike sahip olduğu gözlemlenmektedir (Şekil 3). Bununla birlikte 302 nm (Şekil 4) ve 365 nm (Şekil 5)

dalga boylu UV radyasyonu ile ışınlamaların ardında elde edilen ışınma eğrilerinin ise 75-250°C aralığında uzanan geniş bir bant şeklinde olduğu görülmektedir.

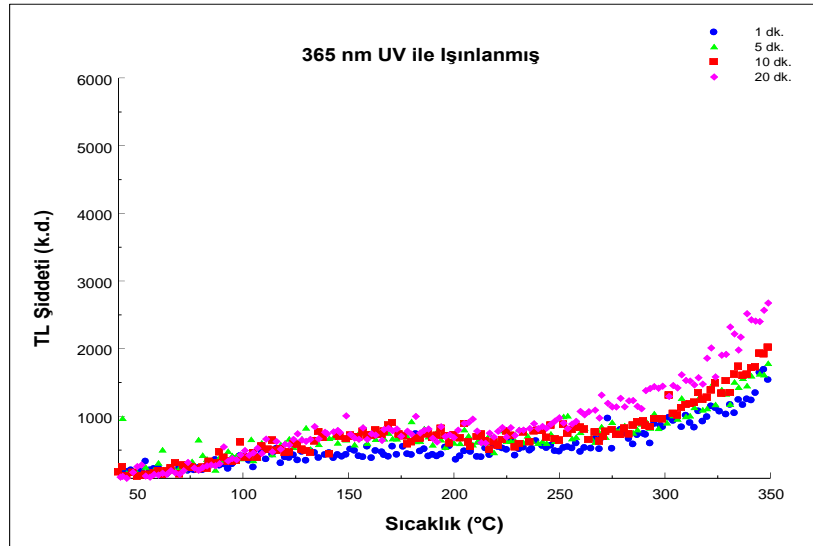
Bir dozimetrenin doz ölçümünde kullanılabilirliğinin incelenmesine yönelik

araştırmaların başında doz cevabının belirlenmesi gelir. Doz cevabının doğrusal ya da iyi bilinen bir fonksiyona sahip olması gerekmektedir. Doz cevabının incelenmesi amacıyla $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce$ fosforu 1, 5, 10 ve 20 dakikalık sürelerde 254, 302 ve 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından ışımaya eğrileri ölçülmüştür (Şekil 3-5). 302 ve 365 nm ışınlanmasının ardından elde

edilen doz cevaplarında ışımaya eğrisindeki artışın net olarak gözlenmemesi bu dalga boyları için bu fosforun TL doz ölçümleri için uygun olamayacağını düşündürmüştür. Bu nedenle bundan sonraki aşamalarda sadece 254 nm UV radyasyonu ile ışınlanmış $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce$ fosforunun termolüminesans cevaplarının incelemeleri ile ilgili çalışmalara devam edilmiştir.



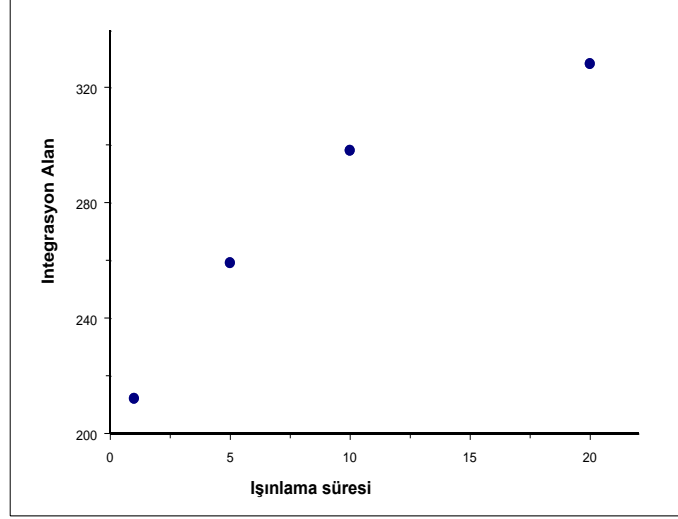
Şekil 4. Farklı sürelerde 302 nm UV ışınlanmasına maruz bırakılan $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce^{+3}$ fosforunun termolüminesans ışımaya eğrileri



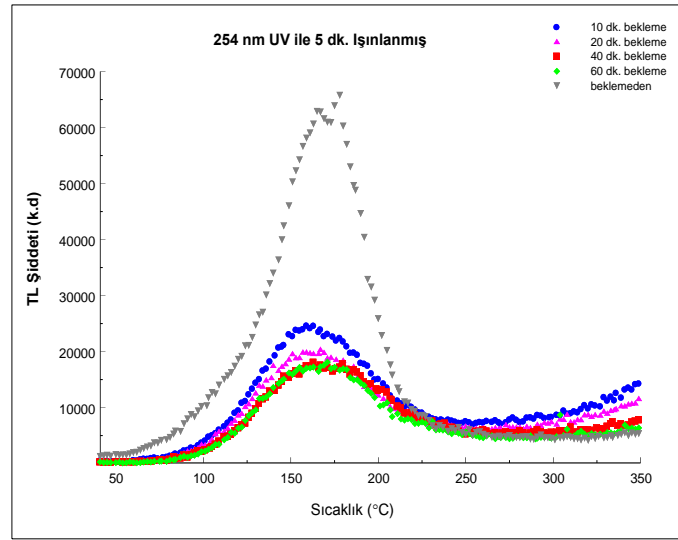
Şekil 5. Farklı sürelerde 365 nm UV ışınlanmasına maruz bırakılan $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce^{+3}$ fosforunun termolüminesans ışımaya eğrileri

50-250°C aralığında alınan integrasyonlardan yararlanarak çizilen doz cevap eğrisinde yaklaşık 10 dakikalık dozlamaya kadar doz cevabında bir lineerlik gözlemlenirken, 10 dakikadan sonra lineer altı bir davranış sergilediği görülmüştür (Şekil 6). Bunun nedeni bu süreden sonra malzemenin doyuma ulaşması olarak

açıklanabilir. Şekil 3’de malzemenin artan radyasyon dozu ile ışımaya eğrisinin değişimi incelendiğinde pik yerinde belirgin bir değişimin gözlenmesi nedeniyle birinci derece kinetik mertebeye uygun olmadığı belirlenmiştir (Kafadar ve ark., 2009).



Şekil 6. 254 nm UV ışınlamasına maruz bırakılan $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce^{+3}$ fosforunun termolüminesans doz cevap eğrisi



Şekil 7. $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce$ fosforunun 254 nm dalga boyulu UV ışınlamasının ardından beklemeden ve farklı bekleme sürelerinin ardından kaydedilen termolüminesans ışımaya eğrileri

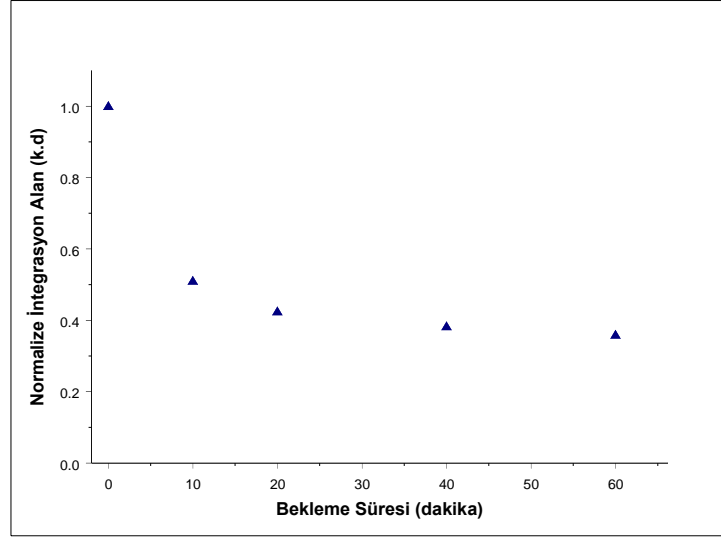
$Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce$ fosforunun ışınlanmanın ardından karanlık ortamda ve oda sıcaklığında, maruz kaldığı dozu ne kadar koruyabildiğinin belirlenmesiyle ilgili olarak sönümlenme ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla 254 nm UV

radyasyonuna 5 dk bırakıldıktan sonra beklemeden ve aynı doza maruz bırakıldıktan sonra 10, 20, 40 ve 60 dakikalık bekleme sürelerinin ardından fosforun ışımaya eğrileri kaydedilmiştir (Şekil 7). İlk 10 dakikada ışımaya sinyalinin,

radasyona maruz kalmasının hemen ardından beklemeden yapılan ışımaya ölçümünün integrasyon alanına göre %50 azaldığı, 40 dakikalık beklemeden ardından ise ilk sinyale göre %60 azalarak ışımaya sinyalinin sabitlendiği belirlenmiştir (Şekil 8).

Elde edilen sönümle sonucuna göre fosforun 254 nm UV doz ölçümünde kullanılabilmeye

elverişli olabileceği düşünülmektedir. Seryum katkılı stronsiyum itriyum borat malzemesiyle çalışmaların malzemenin farklı radyasyon kaynaklarına maruz bırakılmasının ardından ışımaya ölçümlerinin değerlendirmesiyle devam etmesi planlanmaktadır. Ayrıca malzemenin radyolüminesans ve fotolüminesans ölçümlerinin yapılması hedeflenmektedir.



Şekil 8. $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce$ fosforunun 254 nm dalga boyulu UV ışınlanmasının ardından beklemeden elde edilen ışımaya sinyale göre normalize edilmiş ışımaya cevapları

SONUÇ

Seryum katkılı stronsiyum itriyum borat fosforu geleneksel katı-hal sentez metoduyla sentezlenmiştir. Sentezlenen bu fosforun termolüminesans ışımaya ölçümleri UV ışınlanmasının ardından incelenmiştir. $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Ce^{3+}$ fosforunun 302 ve 365 nm dalgaboyu ile ışınlanmasının ardından ölçülen termolüminesans ölçümlerinde fosforun bu dalga boylarına duyarlılıklarının çok fazla olmadığı gözlemlenmiştir. Fosforun 254 nm dalga boyu ile ışınlanmasının ardından elde edilen termolüminesans ışımaya ölçümlerine duyarlı olduğu ve 10 dakikalık ışınlamaya kadar doz cevabının lineer olduğu belirlenmiştir. 254 nm dalga boyuna sahip UV radyasyon ile ışınlanmasının ardından sönümleme özellikleri açısından 40 dakikalık beklemeden ardından ışımaya sinyalinin sabitlendiği görülmüştür.

Seryum katkılı $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ fosforuyla ilgili olarak literatürde herhangi bir termolüminesans çalışmasına rastlanmaması bu çalışmanın yapılmasına motivasyon olmuştur.

KAYNAKLAR

- Chang CK, Chen TM, 2007. $Sr_3B_2O_6:Ce^{3+}, Eu^{2+}$: A potential single-phased white-emitting borate phosphor for ultraviolet light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 91 (8): 081902.
- Kafadar VE, Yazıcı AN, Yıldırım RG, 2009. Determination of trapping parameters of dosimetric thermoluminescent glow peak of lithium triborate (LiB_3O_5) activated by aluminum. *Journal of Luminescence*, 129 (7): 710–714.
- Kim CH, Kwon IE, Park CH, Hwang YJ, Bae HS, Yu BY, Pyun CH, Hong G Y, 2000. Phosphors for plasma display panels. *Journal of Alloys and Compounds*, 311 (1): 33-39.

- Kuo TW, Chen TM, 2010. Synthesis and luminescence properties of Eu^{3+} , Ce^{3+} and Tb^{3+} -activated $\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ under UV excitation. *Journal of Luminescence*, 130 (3): 483–487.
- Kwon KH, Im WB, Jang HS, Yoo HS, Jeon DY, 2009. Luminescence properties and energy transfer of site-sensitive $\text{Ca}_{6-x-y}\text{Mg}_x\text{-z}(\text{PO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} phosphors and their application to near-UV led-based white LEDs. *Inorganic Chemistry*, 48 (24): 11525–11532.
- Li K, Chen DQ, Zhang R, Yu YL, Xu J, Wang YS, 2013. Enhanced luminescence in $\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ phosphors via energy transfer. *Materials Research Bulletin*, 48 (5): 1957-1960.
- Qi XD, Liu CM, Kuo CC, 2010. Pr doped LaTiNbO_6 as a single phosphor for white LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, 492 (1-2): L61–L63.
- Rao BV, Jang K, Lee HS, Yi SS, Jeong JH, 2010. Synthesis and photoluminescence characterization of RE^{3+} ($=\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+})-activated $\text{Ca}_3\text{La}(\text{VO}_4)_3$ phosphors for white light-emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 496 (1-2): 251–255.
- Rui Z and Xiang W, 2011. Preparation and luminescent characteristics of $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Y, La, Gd}$) phosphors for white LED. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (4): 1197–1200.
- Shyichuk AA, Lis S, 2011. Photoluminescence properties of nanosized strontium-yttrium borate phosphor $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ obtained by the sol-gel Pechini method. *Journal of Rare Earths*, 29 (12): 1161-1165.
- Song EH, Zhao WR, Zhang W, Ming HC, Yi YC, Zhou MK, 2010. Fluorescence emission spectrum and energy transfer in Eu and Mn co-doped $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ phosphors. *Journal of Luminescence*, 130 (12): 2495-2499.
- Wang Q, Deng DG, Hua YJ, Huang LH, Wang HP, Zhao SL, Jia GH, Li CX, Xu SQ, 2012. Potential tunable white-emitting phosphor $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$, Eu^{2+} for ultraviolet light-emitting diodes. *Journal of Luminescence*, 132 (2): 434-438.
- Wei Q, Li XZ, Wang GJ, Song MJ, Wang ZJ, Wang GF, Long XF, 2008. Growth and spectroscopic properties of Ho^{3+} doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal. *Optical Materials*, 30 (10): 1495-1498.
- Wei Q, Li XZ, Wang ZJ, Long XF, 2009. Growth and spectroscopic properties of Pr^{3+} doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal. *Materials Research Innovations*, 13 (1): 2-6.
- Wu X, Liang Y, Liu S, Zhu Y, Xu R, Tong M & Li, 2017. Investigation of the luminescence properties and thermal stability of dysprosium, terbium, and europium ions singly- and co-doped strontium yttrium borate phosphors. *Spectroscopy Letters*, 50 (1): 48–54.
- Ye S, Xiao F, Pan YX, Ma YY, Zhang QY, 2010. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 71 (1): 1-34.
- Zhang XM, Seo HJ, 2011. Thermally stable luminescence and energy transfer in Ce^{3+} , Mn^{2+} doped $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ phosphor. *Optical Materials*, 33 (11): 1704-1709.
- Zhang Y, Li Y, 2004. Red photoluminescence and crystal structure of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 384 (1): 88–92.
- Zhang Y, Lin ZB, Hu ZS, Wang GF, 2004. Growth and spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal. *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (9): 3183-3186.
- Zhang Y, Wang GF, 2010. Growth and optical properties of Yb^{3+} doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal. *Materials Research Innovations*. 14 (4): 277-279.
- Zhang Y, Lin Z, Wang, G, 2013. Synthesis, growth, structure and characterization of the new laser host crystal $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$. *Laser Physics Letters*. 10 (7): 075806 (7pp).

Amid Sübstitüye Tiyenil Piro/Carbon Nanomateryal Kompozit Yapısının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

Hakan Can SÖYLEYİCİ^{1*}

ÖZET: Son yıllarda, iletken polimerler, esnek yapılı, oda sıcaklığında işlenebilir ve elektrokromik özellikleri sebebiyle iletken organik malzemeler olarak dikkat çekmektedir. Fakat, yüksek kontrastlı elektrokromik iletken polimerler literatürde sınırlıdır. Amid sübstitüye ditiyenil pirol (SNS) türevleri mevcut literatürdeki iletken polimerlere göre bu bakımdan oldukça avantajlıdır. Bu yapılar içerisinde sentezlemiş olduğumuz N-(2,5-di(tiyofen-2-yil)-1H-pirol-1-yil)benzamid (PBA) molekülü yüksek kontrast ve dayanıklılığı ile dikkat çekmektedir. Yapılan bu çalışmada, çalışma elektrotu olarak kullanılan İndiyum-Kalay Oksit kaplı cam elektrot (ITO) yüzeyi indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile modifiye edilerek kullanılmıştır. Yapılan modifikasyon ile rGO kaplanarak iletkenliği artırılan elektrot yüzeyinde oluşturulan pPBA filmine ait spektroeletrokimyasal özellikler incelenmiştir. Elde edilen bulgular, rGO kaplı yüzeyde oluşturulan iletken polimer filmine ait kararlılığın, optik kontrastın ve yük yoğunluğunun istenildiği gibi önemli oranda artırıldığını göstermektedir.

Anahtar kelimeler: İletken polimerler, nanokarbon materyal, kompozitler

Investigation of Electrochemical Behavior of Amide Substituted Thienyl Pyrrole Carbon Nanomaterial Composite Structure

ABSTRACT: In recent years, conductive polymers have attracted attention as conductive organic materials due to their flexible structure, processability at room temperature and electrochromic properties. However, the high-contrast electrochromic conductive polymers are limited in the literature. Amide substituted dithienylpyrrole (SNS) derivatives has advantage compared to conductive polymers in the literature. In these materials, the N- (2,5-di (thiophen-2-yl) -1H-pyrrol-1-yl) benzamide (PBA) molecule has remarkable for its high contrast and stability. In this study, the working electrode surface which is indium-tin oxide coated glass electrode (ITO) was modified with reduced graphene oxide (rGO). After the modification, the spectroelectrochemical properties of the formed pPBA film on the surface of the working electrode which increases the conductivity by rGO coating were investigated. The obtained results show that the stability, optical contrast and charge density of the formed conductive polymer film on the rGO-coated surface, are significantly increased as desired.

Keywords: Conducting polymers, nanocarbon materials, composites

¹ Hakan Can SÖYLEYİCİ (Orcid ID: 0000-0001-6258-2577), Adnan Menderes University Buharkent Vocational School, Department of Electricity and Energy, Buharkent, Aydın, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hakan Can SÖYLEYİCİ, e-mail: hcsoyleyici@adu.edu.tr

GİRİŞ

Politiyofen (PTh) ve polipirol (PPy) polimerleri son zamanlarda iletkenlik özelliklerinden dolayı üzerinde çok sayıda çalışma yapılan monomerlerdir. Ancak iletkenlik özellikleri çok iyi olmasına rağmen, pirol polimerleri doplanmış halde oksitlenme eğilimi fazla olduğundan kararlılığını koruyamayan yapılardır. Öte yandan, politiyofen, oksitlenmeye karşı kararlı olmasına rağmen, doplanmış ve doplanmamış haller arasında geçiş için yüksek potansiyel farkları uygulanması gerektiğinden dolayı dezavantajlı durumdadır (Ruiz ve ark., 1992), (Atılğan ve ark., 2010), (Soganci ve ark., 2015).

Bu sebeple, elektroaktif özelliklerin iyileştirilmesi, pirol ve tiyofen birimlerini bir arada bulunduran monomerlerin sentezlenmesi ile sağlanabilir. Bu amaçla sentezlenen monomerler, yani 2,5-di (2-tiyenil) pirol (SNS) monomerleri, üstün optik ve elektronik özellikler sergilemektedir. Bununla birlikte, PTh ve PPy'nin oksidasyon potansiyelleri 1,5 V ve 0,9 V iken (vs. Ag / AgCl), iki tiyofen birimi arasında bir pirol halkasının dahil edilmesi ile oluşturulan Poli (2,5-ditiyenilpirol) (SNS) türevlerinin monomerlerinden oluşan polimer filmlerin oksidasyon potansiyelleri yaklaşık 0,7 V' a kadar düşmektedir (Kesavan ve ark., 2014), (Pandule ve ark., 2014), (Wu ve Li, 2016). Düşük oksidasyon potansiyeli, kolay ve sorunsuz elektrokimyasal polimerizasyonlarından dolayı, PSNS türevleri uygulamalarda en umut vadeden iletken polimerlerden biridir.

Son yıllarda, PSNS 'in pirol birimleri üzerinden bağlanan sübstituent etkisini araştırmak için SNS türevleri, fenil türevleri (Lengkeek ve ark., 2010), (Ak ve ark., 2008), aril türevleri (Koyuncu ve ark., 2009), ferrosen (Ayranci ve ark., 2016), azid (Camurlu ve Karagoren, 2013), antrakınon (Yavuz ve ark., 2009), karbazol grupları (Guzel ve ark., 2015), (Sefer ve ark., 2010) içerecek şekilde

sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Bununla birlikte, bu çalışmada kullanılan amid sübstitüye SNS yapıları ilk kez tarafımızca sentezlenmiş (Soganci ve ark., 2016; Soganci ve ark., 2016b; Soganci ve ark., 2016c), diğer sübstitüentlere kıyasla bu yapıların daha üstün özellikler taşıdığı ortaya konmuştur.

Bunun dışında, iletken polimerlerin fiziksel özelliklerini arttırmak için son zamanlarda en sık karşımıza çıkan yöntem, polimerlerin kendisinden daha iyi mekanik özelliklere sahip başka bir malzeme ile kompozitini oluşturmaktır. Bu nedenle, son 5 yıldır nanomateryaller olarak grafen ve fonksiyonlandırılmış halleri sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Grafen materyallerinin çeşitli yöntemler kullanılarak, farklı özelliklerde elde edilmesi ve özellikle polimerik yapılara eklenmesi ile elde edilen kompozit yapılar farklı uygulama alanlarında oldukça dikkat çekmektedir. Fonksiyonel gruplar ile modifiye edilen grafen yüzeyinde var olan polar gruplar, polimerik yapılar ile uyumluluk açısından oldukça verimlidir ve fonksiyonel gruplar sebebiyle polimer ve grafen arasında bağ oluşması, çeşitli uygulamalarda kullanmak için uygun bir yüzeyin oluşturulmasını sağlar (Botas ve ark., 2013; Wang ve ark., 2013; J. Song ve ark., 2014; N. Song ve ark., 2014; Yuan ve ark., 2014). Yapısında değişen oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen bulunduran (Park ve Ruoff, 2009; Botas ve ark., 2013) grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksitin (rGO) farklı çözücülerde disperse edilebilmesi, yüzey modifikasyonunda şeffaf yüzey elde edilebiliyor olması ve üstün mekanik özellikleri sebebiyle kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Bu sebeple literatürde polietilen (PE) (Huang ve ark., 2010), poliüretan (PU) (N. Song ve ark., 2014), polimetilmetakrilat (PMMA) (Huang ve ark., 2010; N. Song ve ark., 2014), polivinilalkol (PVA) (Huang ve ark., 2010; N. Song ve ark., 2014), polipropilen (PP) (Yuan ve ark., 2014) gibi farklı polimerler kullanılarak

nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin güçlendirilmesiyle ilgili literatürde birçok çalışma yer almaktadır.

Tüm bunlar göz önüne alınarak bu çalışmada, polimer filminin üretileceği çalışma elektrodu olarak kullanılan ITO, kompozitte fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirici rol oynaması nedeniyle nanomateryal rGO ile modifiye edilmiştir. Yapılan modifikasyon sonrası rGO kaplanarak iletkenliği arttırılan elektrot yüzeyinde oluşturulan pPBA filmine ait spektroeletrokimyasal özellikler incelenmiştir. Elde edilen bulgular, rGO kaplı yüzeyde oluşturulan iletken polimer filmine ait kararlılığın, optik kontrastın ve yük yoğunluğunun istenildiği gibi önemli oranda arttırıldığını göstermektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Tüm kimyasallar ve çözücüler yüksek saflıkta ticari olarak temin edilmiştir. İndiyum kalay oksit (ITO) kaplamalı cam, şeffaf çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları, Varian 400 NMR spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Elektrokimyasal polimerizasyon ve karakterizasyon işlemleri Ivium Compactstat elektrokimyasal potansiyostat / galvanostat ile yapılmıştır. Monomerlerin elektropolimerizasyonu için üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Referans elektrot olarak, gümüş tel ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Spektroeletrokimyasal ölçümler, Agilent 8453 UV-görünür spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır ve tüm karakterizasyonlar, monomer içermeyen 0.05 M LiClO₄ /asetonitril (ACN) elektrolit çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir.

Monomer Sentezi

N-(2,5-di (tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il) benzamid (PBA) sentezi literatüre uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Monomer PBA'nın sentez

yöntemi Şema 1 gösterilmiştir. Monomer (PBA), katalitik olarak p-toluensülfonik asit (PTSA) varlığında 1,4-di (2-tiyenil) -1,4-bütandion ve benzohidrazitin reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Just ve ark., 2002; Gup ve Giziroglu, 2006), (Soganci ve ark., 2017).

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, in DMSO-d₆) 9.38δ (s; 1H , -NH-), 8.03δ (d; 2H), 7.90δ (d; 2H), 7.76δ (d; 2H), 7.59δ (t; 2H), 7.25δ (q; 4H), 6.60δ (s; 2H). ¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ 191.46 (s), 161.98 (s), 143.61 (s), 133.66 (d, J = 3.0 Hz), 132.15 (s), 128.81 (s), 128.09 (s), 127.66 (s), 127.22 (d, J = 3.1 Hz), 124.36 (s), 107.95 (s).

rGO'nun Dispersiyonu

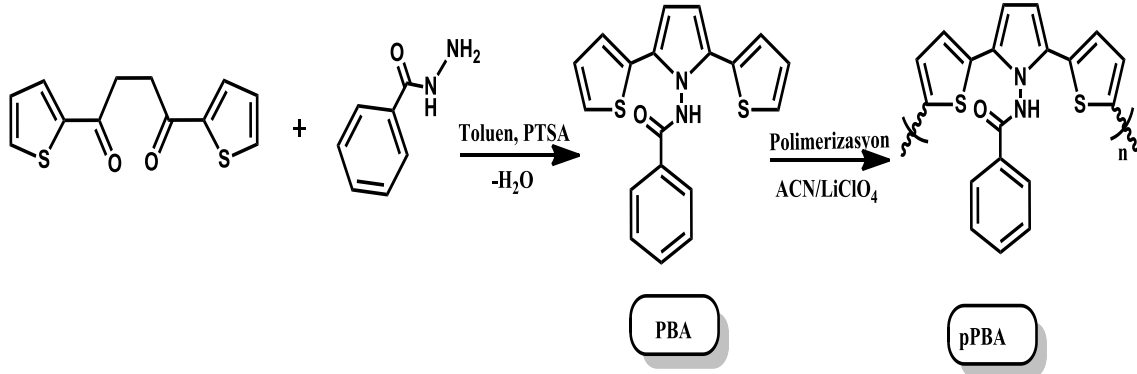
ITO yüzeyi, ilk olarak bir deterjan çözeltisi ile sonrasında destile su ve etanol ile bir ultrasonik karıştırma banyosunda, sırasıyla beş dakika süreyle temizlenmiştir ve hemen etüv içerisinde kurutulmuştur. Temizleme işlemi tamamlandıktan sonra, çalışma elektrot alanı 1.2 cm² (0.6 cm × 2 cm) kalacak şekilde, teflon bant yardımıyla kaplanmıştır. ITO yüzeyinin modifikasyonundan kullanılacak olan rGO ticari olarak (Aldrich) satın alınmış ve dispersiyonu için literatürdeki yöntem kullanılmıştır (Ayranci ve ark., 2017). 0.5 mg rGO, 3 µL DMF içerisine eklenmiş ve iyice karıştırılmıştır. Toplam çözelti 25 mL olacak şekilde DMF ile tamamlanmış ve 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Daha önceden hazır hale getirilen ITO yüzeyine, 50 µL disperse edilmiş rGO çözeltisinden, mikropipet yardımıyla damlatılarak ITO yüzeyi kaplanmış ve 80 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Böylelikle elektrokimyasal çalışmalar için çalışma elektrotları modifiye edilmiştir.

PBA'nın Elektropolimerizasyonu ve Redoks Davranışlarının Araştırılması

PBA monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrokimyasal

çalışmalar 1mM PBA ve destek elektrolit olarak 0.05 M lityum perklorat (LiClO_4) varlığında, çözücü olarak asetonitril (ACN) kullanılarak 250 mV s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Polimerin

sentezi -0.5 ile +1.5 V' da gerçekleştirilmiştir (Şema 1). Elektrolizden sonra film, reaksiyona girmemiş monomer ve kullanılan destek elektrolitlerin fazlasından kurtulmak için ACN ile yıkanmıştır.



Şema 1. N-(2,5-di (tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il) benzamide (PBA) ve pPBA'ya ait sentez şeması

BULGULAR VE TARTIŞMA

Elektrot Karakterizasyonu

Elektrot karakterizasyonu için, boş ITO'nun, nanomateryal olan rGO ile kaplanmış ITO'nun ve modifiye edilmiş ITO/rGO yüzeyine kaplanmış olan polimerin (pPBA)'nın monomer içermeyen çözelti içinde 250 mV s^{-1} lik bir tarama hızında -0.5 V ile 1.5 V arasında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir. Şekil 1, ITO, ITO/rGO ve ITO/rGO/pPBA'nın karşılaştırmalı CV grafiklerini göstermektedir. PBA'nın elektropolimerizasyonundan önce, rGO kaplı ITO yüzeyinin akım yoğunluğu kapasitesi araştırılmıştır. CV alanından da anlaşılacağı gibi, rGO kaplı ITO yüzeyinde akım artışı gözlemlendi. ITO, ITO/rGO ve ITO/rGO/pPBA'nın akım yoğunlukları değerleri sırasıyla, 0.08, 0.29 ve 2.96 mC cm^{-2} olarak hesaplandı. Bu durum yüzeyin başarılı bir şekilde rGO ile modifiye edildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca, literatür kıyaslaması yapıldığında (Soganci ve ark., 2017), rGO ile modifiye edilmemiş yüzeyin 1.09 mC cm^{-2} akım yoğunluğuna sahip olduğu, rGO varlığında akım yoğunluğunun yaklaşık 2 kat

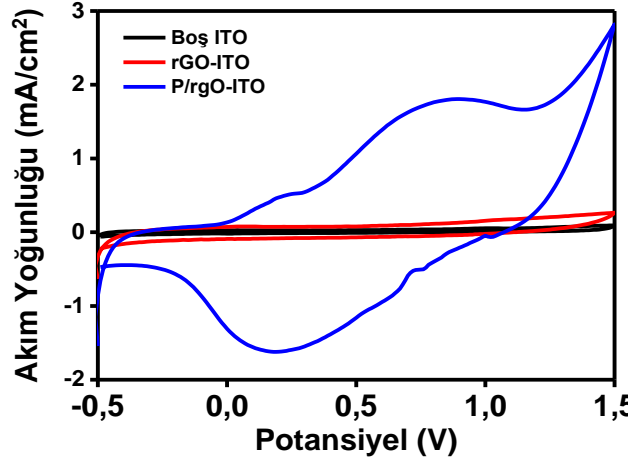
artışı, elde edilen modifiye yüzeyin iletkenlik açısından daha iyi olduğunu göstermektedir.

Elektrokimya

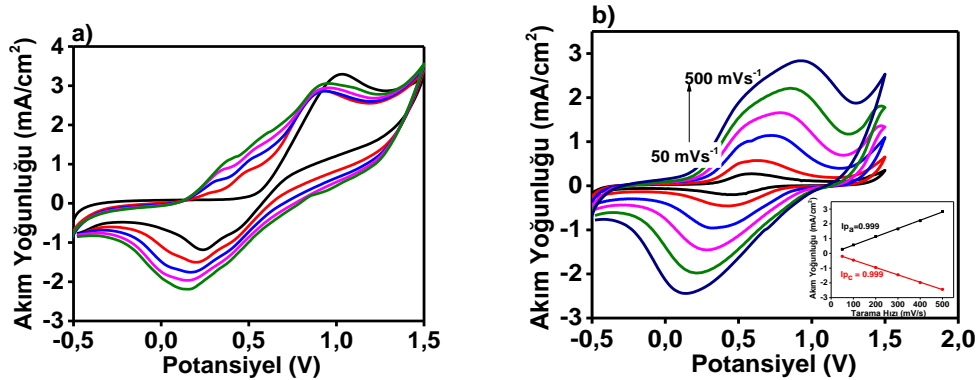
ITO/rGO/pPBA'nın elektrokimyasal davranışı CV ile incelenmiştir. Ölçümler, oda sıcaklığında -0.5 ve 1.5 V arasında ve ITO kaplı cam lamda 250 mV s^{-1} tarama hızında, ACN çözeltisi içinde 0.05 M LiClO_4 ve 1 mM PBA'dan oluşan bir CV hücresi içinde gerçekleştirilmiştir. Her bir döngüde, akım yoğunluğunun artışı, polimerin çalışma elektrotu yüzeyinde başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir. ITO/rGO/pPBA'nın CV'si incelendiğinde, 0.53 V'ta monomerin oksidasyonun gerçekleştiği, sırasıyla 0.50 ve 0.23 V'ta polimerin oksidasyon ve redüksiyon piklerinin olduğu gözlemlenmiştir. Literatür ile kıyaslama yapıldığında, PBA'nın onset potansiyelinde düşüş (Soganci ve ark., 2017) olduğu gözlemlenmiş ki bu durum rGO'nun yüzeyi daha iletken hale getirerek monomerin daha kolay polimerleşebilir hale geldiğini göstermektedir. Ayrıca, ITO/rGO/pPBA 'nın maksimum akım yoğunluğu (1.75 mA cm^{-2}),

pPBA'nın maksimum akım yoğunluğundan (Soganci ve ark., 2017) (1.01 mA cm^{-2}) daha yüksektir. Bu sonuçlara göre, rGO elektronların ve karşıt iyonların difüzyonunu geliştirmiş ve

böylece polimerleşmenin daha etkin ve kolay bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olmuştur.



Şekil 1. a) Boş ITO, b) rGO ile kaplanmış ITO (ITO/rGO) ve c) PBA ile kaplanmış elektrodun 0.05 M $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ destek elektrolit çözümü sistemindeki dönüşümlü voltametri grafikleri



Şekil 2. a) ITO/rGO/pPBA'ya ait 0.05 M $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ destek elektrolit çözümü sistemindeki 250 mV s^{-1} tarama hızındaki dönüşümlü voltametri grafiği, b) Değişen tarama hızlarında 0.05 M $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ içerisinde ITO/rGO/pPBA'nın dönüşümlü voltamogramı, iç grafik: ITO/rGO/pPBA'ya ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği

Bunun dışında, Randles-Sevcik Denklemi (Eşitlik 1) (Ngamchuea ve ark., 2014), redoks işleminin, döngüsel voltametriye difüzyona olan bağımlılığını belirlemek için kullanılmaktadır. Elektrokimyasal deneylerde, i_p difüzyonla sınırlı bir işlem ise $v^{1/2}$ ile orantılıdır, fakat iletken polimerler gibi difüzyondan bağımsız davranış gösteren materyaller için, i_p , v ile doğru orantılıdır.

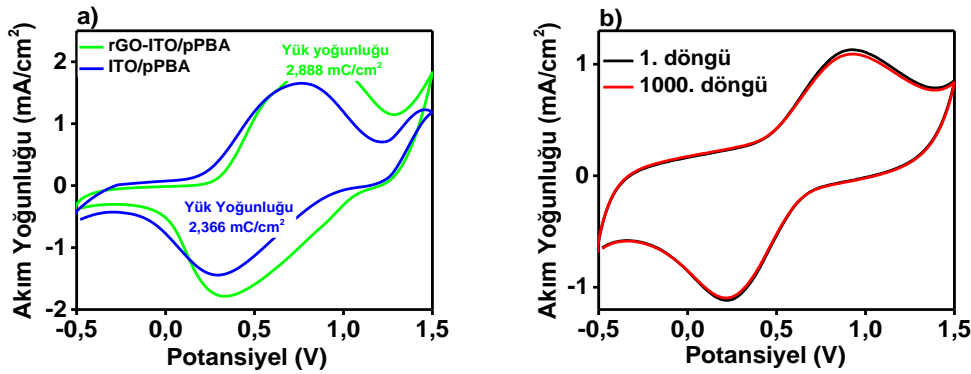
$$i_p = 268.6 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \text{ (at } 25^\circ\text{C)} \quad (1)$$

ITO/rGO/pPBA kompoziti için, akım yoğunluğu ve tarama hızı arasındaki doğrusal bir ilişki, Şekil 2 b'de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Modifiye elektrot, döngüsel voltametri (0.5 ila 1.5 V) kullanılarak pPBA ile kaplanmış ve daha sonra PBA kalıntısı ACN ile iyice temizlenmiştir. Son olarak ITO/rGO/pPBA çeşitli tarama hızında, monomer içermeyen 0.05 M $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ destek elektrolit çözümü sisteminde CV ile (Şekil 2b) karakterize edilmiştir. Şekil 2.b iç grafiğinde, tarama hızına

bağlı olarak pik akım değerlerinin artması, polimerleşmenin difüzyon kontrollü olmadığını ve ark., 2015) ve elektrot yüzeyinde kararlı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

Ek olarak, sentezlenen rGO/pPBA kompozitinin, yük yoğunluğunu araştırmak için, pPBA filmi boş ITO ve rGO ile modifiye edilmiş çalışma elektrodu yüzeyine kaplanmış ve sonrasında monomer içermeyen 0,05 M LiClO₄/ACN destek elektrolit-çözücü ortamında, dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 3 a). ITO/pPBA ve ITO/rGO/pPBA filmleri için, yük yoğunluğu değerleri (Q_d), dönüşümlü voltamogramların

integrali alınarak hesaplanmıştır. Q_d literatürde, polimer filminin yükseltgenip indirgenmesi sırasında sahip olduğu toplam yük miktarı olarak tanımlanmıştır. ITO/pPBA ve ITO/rGO/pPBA filmleri için, yük yoğunluğu değerleri sırasıyla 2.366 ve 2.888 mC cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, rGO varlığında, yük yoğunluğu değerinin artmış olduğu belirlenmiştir. rGO varlığında, polimerik yapıya aktarılan elektron miktarındaki artış, kompozit filmin sahip olduğu redoks aktif bölgelerin artmasına ve dolayısıyla yük yoğunluğu değerlerinin de artışına neden olmuştur.



Şekil 3. a) ITO/pPBA ve ITO/rGO/pPBA'ya ait 250 mV/s tarama hızıyla alınmış 0.05 M LiClO₄/ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar, b) ITO/rGO/pPBA'nın 500 mV s⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0.05 M LiClO₄/ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki kararlılık grafiği

Redoks kararlılığı, genellikle iletken polimerlerin kullanılabilirliğini açıklamak için önemli bir nokta olan elektrokimyasal kararlılık ile ilişkilidir. Polimerik yapıların bozunmasının ana sebebi, aktif redoks bölgelerinde meydana gelen bozunmalardır ki bu yük yoğunluğu kaybı olarak karşımıza çıkar. Dönüşümlü voltametri, iletken polimerlerin uzun vadeli kararlılığını belirlemek ve yorumlamak için kullanılan en uygun ve önemli tekniklerden biridir.

Bu sebeple, CV çalışması, 1000 döngü boyunca, 500 mV'luk bir tarama hızı ile 0.5 V ve 1.5 V arasında uygulanan potansiyellerde gerçekleştirilmiştir. **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**3 b'de gösterildiği gibi, elektrokromik kompozit malzeme ITO/rGO/pPBA için yaklaşık %1'lik bir azalma

ile mükemmel bir kararlılığa sahiptir. ITO/rGO/pPBA'nın kararlılığı, ITO/pPBA'dan(Soganci ve ark., 2017) daha yüksek olduğu, iletken polimer kompozitinin elektrokimyasal kararlılığının rGO varlığında artmış olduğu belirlenmiştir. rGO'nun, oksidasyon-redüksiyon işlemi sırasında modifiye edilmiş iletken polimer kopolizindeki hacim değişimini azalttığı, bu nedenle kompozit filmde elektron delokalizasyon derecesini arttığı düşünülmektedir. Bu nedenle, ITO/rGO/pPBA elektrokimyasal cihaz olarak kullanımda umut verici bir kompozit malzeme olabilir.

Spektroelektrokimya

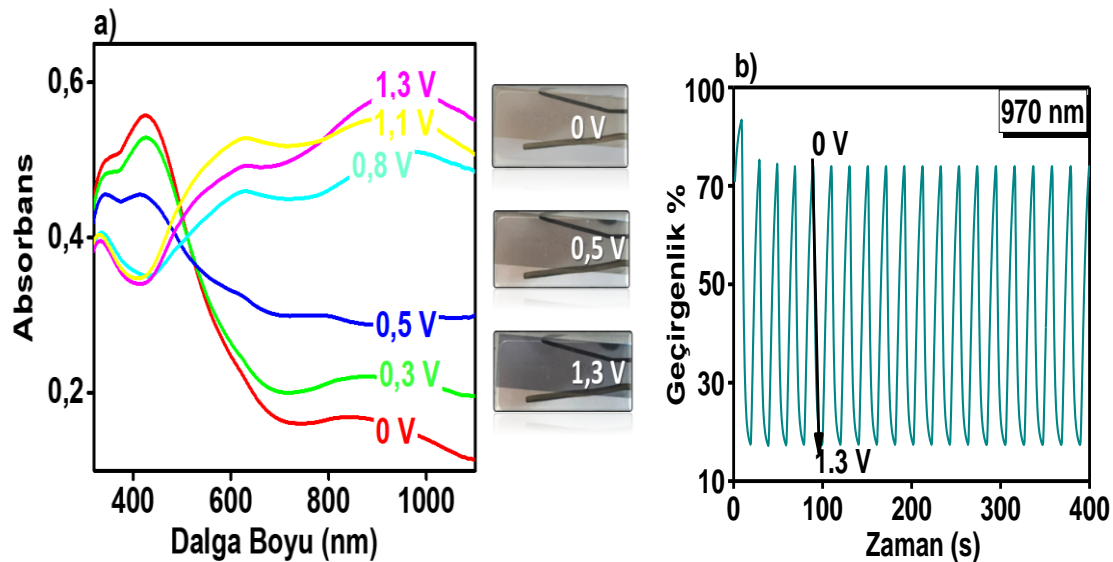
Spektroelektrokimyasal çalışmalar, rGO ile modifiye edilmiş ITO cam üzerinde, -0.5 ve +

1.5 V arasında potansiyel uygulanarak polimer filmin sentezlendikten sonra, bu kompozit malzemenin nötr ve oksitlenmiş hali arasındaki absorbans değişikliklerini incelemek için UV-vis spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UV spektrumları, monomer içermeyen 0.05 M LiClO₄/ACN çözeltisi içinde ITO/rGO/pPBA için 0 ile 1.3 V arasındaki potansiyel aralıkta incelenmiştir. Ayrıca, optik bant boşluğu değeri, $\pi-\pi^*$ geçişlerinin gözlemlendiği λ_{max} 'ın tepe noktasından x eksenine düz bir çizgi çizilerek spektroelettrokimyasal verilerden belirlenmiştir. Bu noktadaki dalgaboyu değeri kullanılarak optik bant boşluğu enerjisi;

$$E = hc/\lambda \quad (2)$$

Eşitlik 2'den hesaplanabilmektedir (Olivier ve ark., 2014; Göker ve ark., 2015; Uduma ve ark., 2015). Şekil 44'de görüldüğü üzere, nötr halde ITO/rGO/pPBA'ya ait $\pi-\pi^*$ geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu 437 nm olarak belirlenmiştir. Optik bant boşluk enerjisi yani HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki enerji, $\pi - \pi^*$ geçişi için 1,91 eV olarak hesaplanmıştır. Literatürle kıyaslandığında

ITO/pPBA'nın optik bant boşluk enerjisi (Soganci ve ark., 2017) 'nin daha yüksek olduğu yani ITO/rGO/pPBA kompozitine kıyasla daha yalıtkan olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak rGO, rGO ile pPBA arasındaki iyi bir elektron aktarıcı olduğu için, E_g 'in değerini azaltmıştır. Bunun yanında, elektrokromik malzemelerin en önemli parametrelerinden olan optik kontrast değeri ($\Delta T\%$) ve tepki süresi, spektroelettrokimya çalışmalarından elde edilen ve maksimum geçirgenliğin gözlemlendiği dalga boyunda, ITO/rGO/pPBA kompozit filmine, 5'er sn. 0 ile 1.3 V uygulanarak hesaplanmıştır. ITO/rGO/pPBA kompozit filmi için maksimum optik geçirgenlik ve tepki süresi sırasıyla (Şekil 4) 970 nm'de %49 ve 2.5 s olarak hesaplanmıştır. ITO/pPBA (Soganci ve ark., 2017) ve ITO/rGO/pPBA bipolaron bantların gözlemlendiği maksimum absorbans farklılığının gözlemlendiği bölgede sırasıyla, % 32 ve %49 optik kontrasta sahiptirler. Sonuç olarak, rGO varlığı aktif bölgeleri ve kompozit materyalin yükünü arttıracığından dolayı, bu durumun redoks reaksiyon kinetiğinin gelişmesine yol açtığı düşünülmektedir.



Şekil 4. 0.05 M LiClO₄/ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki a) ITO/rGO/pPBA kompozitinin farklı potansiyeller uygulanarak elde edilen UV grafiği, b) ITO/rGO/pPBA kompozitinin Zaman- Optik kontrast grafiği

SONUÇ

ITO/rGO/pPBA iletken polimer kompozit filmi, akıllı elektrotlar olarak basit bir strateji ile yüksek performanslı biyosensör immobilizasyon platformları, elektrokromik cihazlar gibi ek uygulamalar için hazırlanmıştır. ITO/rGO/pPBA iletken nanokompozit filmi, ITO/pPBA filmine kıyasla daha yüksek yük yoğunluğu, daha kararlı yapısı ve hızlı elektron transfer yeteneği ile daha iyi elektrokimyasal özellikler sergilemiştir. Ayrıca, ITO/rGO/pPBA filmi, ITO/pPBA kompozit film ile karşılaştırıldığında daha iyi optik kontrasta sahiptir. Sonuç olarak, akıllı malzemeler dünyasında kullanılmak üzere yüksek kararlılık ve iletkenlik gibi umut verici malzeme özellikleri ile ITO elektrot yüzeyinde kompozit filminin üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TUBITAK 115Z665 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Ak M, Tanyeli C, Akhmedov IM and Toppare L, 2008. Optoelectrochemical properties of the copolymer of 2,5-di(4-methylthiophen-2-yl)-1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrrole monomer with 3,4-ethylenedioxythiophene. *Thin Solid Films*, 516(12): 4334–41.

Atılğan N, Cihaner A, Önal AM, 2010. Electrochromic performance and ion sensitivity of a terthienyl based fluorescent polymer. *Reactive and Functional Polymers*, 70(4): 244–50.

Ayrancı R, Ak M, Karakus M, Cetisli H, 2016. The effect of the monomer feed ratio and applied potential on copolymerization: investigation of the copolymer formation of ferrocene-functionalized metallopolymer and EDOT. *Designed Monomers and Polymers*, 19(6): 545–52.

Ayrancı R, Baskaya G, Guzel M, Bozkurt S, Ak M, Savk A, Sen F, 2017. Enhanced optical and electrical properties of PEDOT via nanostructured carbon materials: A comparative investigation. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 11: 13–9.

Ayrancı R, Sogancı T, Guzel M, Demirkol D, Ak M, Timur S, 2015. Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives. *Royal Society of Chemistry*. 5(65): 52543–9.

Belen'kii LI, Gromova GP, Smirnov VI, 2008. Reactions of 2,5-di(2-thienyl)pyrroles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 44(9): 1092–100.

Botas C, Álvarez P, Blanco P, Granda M, Blanco C, Santamaría R, Romasanta LJ, Verdejo R, López-Manchado MA, Menéndez R, 2013. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon* 65: 156–64.

Camurlu P, Karagoren N, 2013. Clickable, versatile poly(2,5-dithienylpyrrole) derivatives. *Reactive and Functional Polymers*. 73(6): 847–53.

Göker S, Hizalan G, İleri M, Hacıoğlu SO, Toppare L, 2015. The effect of the different donor units on fluorescent conjugated polymers containing 2,1,3-benzooxadiazole as the acceptor unit. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 751: 80–9.

Gup R, Giziroğlu E, 2006. Metal complexes and solvent extraction properties of isonitrosoacetophenone 2-aminobenzoylhydrazone. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 65(3-4): 719–26.

Guzel M, Sogancı T, Akgun M, Ak M, 2015. Carbazole Functionalized Star Shaped Triazine Monomer and Its Electrochromic Applications and Its Electrochromic Applications. *Journal of Electrochemical Society*. 162(8): 527–34.

- Huang Y, Qin Y, Zhou Y, Niu H, Yu Z, Dong JY, 2010. Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler–Natta Polymerization. *Chemistry of Materials*. American Chemical Society 22(13): 4096–102.
- Just PE, Chane-ching KI, Lacaze PC, 2002. Synthesis of 2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole N-linked with conjugated bridges. 58: 3467–72.
- Kesavan S, Revin SB, John SA, 2014. Potentiodynamic formation of gold nanoparticles film on glassy carbon electrode using aminophenyl diazonium cations grafted gold nanoparticles: Determination of histamine {H₂} receptor antagonist. *Electrochimica Acta*. 119: 214–24.
- Koyuncu S, Zafer C, Sefer E, Koyuncu FB, Demic S, Kaya I, Ozdemir E, Icli S, 2009. A new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) containing carbazole subunit: Electrochemical, optical and electrochromic properties. *Synthetic Metals* 159: 2013–21.
- Lengkeek NA, Harrowfield JM, Koutsantonis GA, 2010. Synthesis and electropolymerization of N-(4'-carboxyphenyl)-2,5-di(2'-thienyl)pyrrole. *Synthetic Metals*. 160(1–2): 72–5.
- Ngamchuea K, Eloul S, Tschulik K, Compton RG, 2014. Planar diffusion to macro disc electrodes—what electrode size is required for the Cottrell and Randles-Sevcik equations to apply quantitatively?. *Journal of Solid State Electrochemistry*. Springer Berlin Heidelberg 18(12): 3251–7.
- Olivier Y, Niedzialek D, Lemaur V, Pisula W, Müllen K, Koldemir U, Reynolds JR, Lazzaroni R, Cornil J, Beljonne D, 2014. 25th anniversary article: High-mobility hole and electron transport conjugated polymers: How structure defines function. *Advanced Materials* 26(14): 2119–36.
- Pandule S, Oprea A, Barsan N, Weimar U, Persaud K, 2014. Synthesis of poly-[2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole] derivatives and the effects of the substituents on their properties. *Synthetic Metals*. Elsevier B.V. 196: 158–65.
- Park S, Ruoff RS, 2009. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology* 4(4): 217–24.
- Ruiz JP, Dharia JR, Reynolds JR, Buckley LJ, 1992. Repeat unit symmetry effects on the physical and electronic properties of processable, electrically conducting, substituted poly[1,4-bis(2-thienyl)phenylenes]. *Macromolecules*, 25(2): 849–60.
- Sefer E, Koyuncu FB, Oguzhan E, Koyuncu S, 2010. A new near-infrared switchable electrochromic polymer and its device application. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(20): 4419–27.
- Soganci T, Ak M, Giziroglu E, Söyleyici HC, 2016. Smart window application of a new hydrazide type SNS derivative. *RSC Advance*, 6(3): 1744–9.
- ^bSoganci T, Ak M, Ocal S, Karakus M, 2015. Ferrocenyldithiophosphonate Containing Conducting Polymers and Theirs Electrochromic Application. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 25 (5): 1011–1018
- ^cSoganci T, Soyleyici HC, Ak M, 2016. A soluble and fluorescent new type thienylpyrrole based conjugated polymer: Optical, electrical and electrochemical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 14401-14407
- Soganci T, Soyleyici HC, Ak M, Cetisli H, 2016. An Amide Substituted Dithienylpyrrole Based Copolymer: Its Electrochromic Properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(2): H59–66.
- Soganci T, Soyleyici S, Soyleyici HC, Ak M, 2017. High Contrast Electrochromic Polymer and Copolymer Materials Based on Amide-Substituted Poly(Dithienyl Pyrrole). *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2): H11–20.

- Song J, Wang X, Chang CT, Song J, Wang X, Chang CT, 2014. Preparation and Characterization of Graphene Oxide. *Journal of Nanomaterials*, 2014: 1–6.
- Song N, Yang J, Ding P, Tang S, Liu Y, Shi L, 2014. Effect of Covalent-Functionalized Graphene Oxide with Polymer and Reactive Compatibilization on Thermal Properties of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(51): 19951–60.
- Uduma YA, Hizliates CG, Ergün Y, Toppare L, 2015. Electrosynthesis and characterization of an electrochromic material containing biscarbazole-oxadiazole units and its application in an electrochromic device. *Thin Solid Films*, 595: 61–7.
- Wang Q, Du Y, Feng Q, Huang F, Lu K, Liu J, Wei Q, 2013. Nanostructures and surface nanomechanical properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibers by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2): 1152–7.
- Wu TY, Li JL, 2016. Electrochemical synthesis, optical, electrochemical and electrochromic characterizations of indene and 1,2,5-thiadiazole-based poly(2,5-dithienylpyrrole) derivatives. *RSC Advance*, 6(19): 15988–98.
- Yavuz A, Bezgin B, Önal AM, 2009. Synthesis and characterization of a new conducting polymer based on 4-(2,5-di-2-thiophen-2-yl-pyrrol-1-yl)-phthalonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 114(5): 2685–90.
- Yuan B, Bao C, Song L, Hong N, Liew KM, Hu Y, 2014. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties. *Chemical Engineering Journal*, 237: 411–20.

Preparation and Electro-optical Characterization of Poly (N-Vinyl Carbazole) Magnetite Composites

Esmâ AHLATCIOĞLU ÖZEROL^{1*}

ABSTRACT: In this study, the magnetic particles were prepared through the chemical method, using the mixing a water solution of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.0 M) and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5 M). Different weight percentage of magnetite (0%, 1% and 5%) and N-vinyl carbazole (NVC) were placed into 20 mL of NMP and chemical polymerization was performed by using AIBN as initiator at 70 °C for 24 h. These composites are characterized by methods such as SEM (Scanning Electron Microscopy, and UV-Vis (Ultraviolet-visible Spectroscopy). Thanks to these methods it can be inform about morphology and optical properties of the samples. Moreover, dielectric measurement of the samples have been done by impedance spectroscopy.

Keywords: Composite, conducting polymer, dielectric, magnetite, poly(N-vinyl carbazole).

Poli (N-Vinil Karbazol) Magnetit Kompozitlerinin Hazırlanışı ve Elektro-optik Karakterizasyonu

ÖZET: Bu çalışmada manyetik partiküller, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.0 M) ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5 M) sulu çözeltisinin karıştırılması ile kimyasal yöntemle sentezlendi. Farklı ağırlık yüzdesine sahip magnetit (% 0, % 1 ve % 5) ve N-vinil karbazol, 20 mL NMP içine yerleştirilerek başlatıcı olarak AIBN kullanılarak 70 °C 'de 24 saat boyunca kimyasal polimerizasyon ile yapılmıştır. Bu kompozitler, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve UV-Vis (UV-Görünür Bölge) spektroskopisi ile karakterize edilmiş olup, bu yöntemler sayesinde örneklerin morfolojik ve optik özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Ayrıca, kompozitlerin dielektrik karakterizasyonları, empedans spektroskopisi ile araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kompozit, iletken polimer, dielektrik, magnetit, poli(N-vinil karbazol)

¹ Esmâ AHLATCIOĞLU ÖZEROL (Orcid ID: 0000-0002-9202-4821), Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya ve Metalurji Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Esenler, İstanbul

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Esmâ AHLATCIOĞLU ÖZEROL, e-mail: eahlatci@yildiz.edu.tr

INTRODUCTION

Poly (N-vinyl carbazole) (PNVC) has a different ability to form distinct excimers and is important in industry as it is a high sensitive photoconductive polymer. (Brar and Kaur, 2006). PNVC has wide application areas such as electrochromic materials, LEDs, and photovoltaic devices. (Morin et al., 2005; Grazulevicius et al., 2003; Iraqi and Wataru, 2004; Walkim et al., 2008; Xu et al., 2011)

Polycarbazoles are very important among various conductive polymers. Because they have charming properties such as their good electroactive and photochemical properties (Cloutet et al., 1999). Beside this, their derivatives has potential applications areas such as light emitting diodes (Siove and Adees, 1999; Taoudi et al., 2001), electroluminescent (Huang et al., 2002; Abe et al., 2002) and electrochromic displays (Donnat-Bouillud et al, 1997).

Magnetite (Fe_3O_4) is the strongest magnetic material in aspect of natural mineral; beside this, it has not only magnetic properties but also electrical properties (Phang and Kuramoto, 2010; Gu et al., 2012; Kurlyandskaya et al., 2007; Jolivet and Tronc, 1998). Moreover, magnetite has several curious applications area like magnetic storage media, printing inks, and magnetic drug delivery, microelectronic devices (Wrighton, 1986; Laranjeiras et al, 2002; Laranjeiras et al, 2002).

Conducting polymer composites have huge application areas in the aspect of organic electronics such as electronic devices, rechargeable batteries, solar cells etc because of their matchless properties (Zhong et al., 2015; Yoon, 2013; Lei et al., 2013; Yoo et al., 2014; Ravindranadh, 2013).

In this study, different weight percentage of magnetite (0%, 1% and 5%) and N-vinyl carbazole were placed into 20 mL of NMP and chemical polymerization was performed by using AIBN as initiator at 70 °C for 24 h. These composites are characterized by SEM (scanning

electron microscopy) and UV (Ultra violet spectroscopy). Thanks to these methods it can be inform about morphology, and optical properties of the samples. Moreover, dielectric measurement of the samples have been done by impedance spectroscopy.

According to previous studies, this study presents a detailed investigation and information of dielectric properties especially at high frequencies and spectroscopic and morphological characterization of PNVC-Magnetite composites. Accordingly, it is thought that spectroscopic, morphological and dielectric characterization of PNVC-Magnetite composites synthesized for the first time in this study may be important for various technological applications.

MATERIAL AND METHODS

Materials and instruments

N-vinyl carbazole (Aldrich), azobisisobutyronitrile (AIBN) (Aldrich), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), and all the other chemicals used were of analytical grade and were used as received without any further purification. Measurements have been performed by SEM (Jeol 7001F), UV-VIS-NIR (Shimadzu 3600) spectrophotometer and of a dielectric analysis system (Fytronix FY-3000) in the frequency range of 100 Hz–20 GHz.

Preparation of PNVC and its composites

In this study, different weight percentage of magnetite (1% and, 5%) in 20 mL of water were placed into ultrasonic bath at 25 °C and sonicated for 5 h and N-vinyl carbazole were placed into 20 mL of NMP and was sonicated at 25 °C and then radical polymerization of NVC was performed by using AIBN as initiator in presence of magnetite at 70 °C and then at the end of the reaction, the mixture was transferred into ethanol to remove of the soluble monomer and initiator contaminants then the samples were dried under vacuum at 25 °C for 24 h.

RESULTS AND DISCUSSION

Spectroscopic characterization

Figure 1 shows that evolution of $(\alpha h\nu)^2$ plotted against photon energy ($h\nu$) of PNVC, PNVC+1% magnetite and PNVC+5% magnetite. It was calculated the energy band gap value for PNVC and its composites. As the weight percentage of magnetite increases, the band gap value decreases owing to the iron ions giving metallic character to the composites.

Morphological Characterization

Morphological condition of PNVC samples were observed by scanning electron microscopy. The SEM pictures of PNVC (Figure 2a) and PNVC composites (PNVC+1%

magnetite and PNVC+5% magnetite), have been shown in 2b and 2c, respectively. In Figure 2a, the morphology of PNVC is various shapes (Boddula and Srinivasan, 2014) and the magnetite in different percentages were attached with PNVC (Figure 2a and 2b). In addition, magnetite particles were observed to be well distributed in the PNVC matrix, and by adding magnetite, PNVC+5% magnetite, which is composed of smaller particles, appears to be formed [Hariyani et al., 2013] (Figure 2c).

Dielectric Properties

For studying the dielectric measurements, the PNVC and PNVC composites were prepared in the circular disc form of pellets under 10 ton.cm^{-2} pressure value.

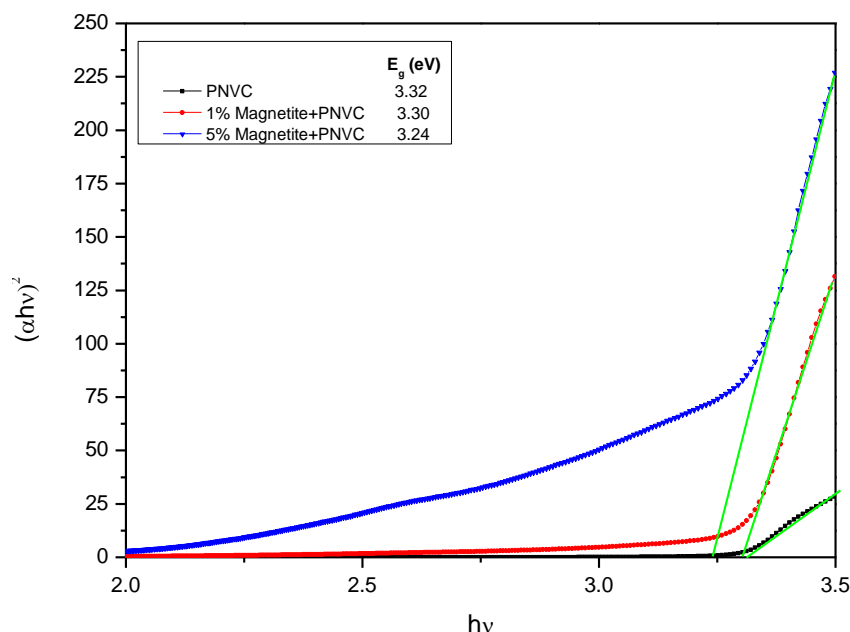


Figure 1. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of the PNVC and PNVC with different magnetite concentrations.

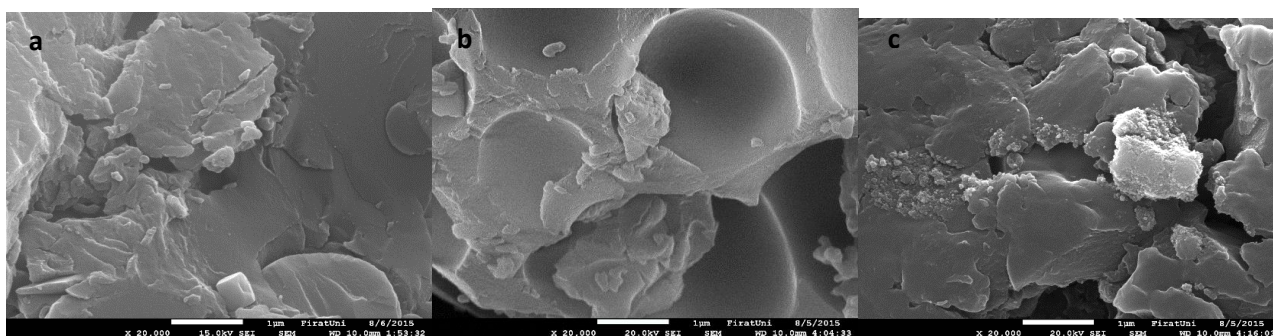


Figure 2. SEM Picture of PNVC and PNVC doped with 1%, 5% magnetite, respectively.

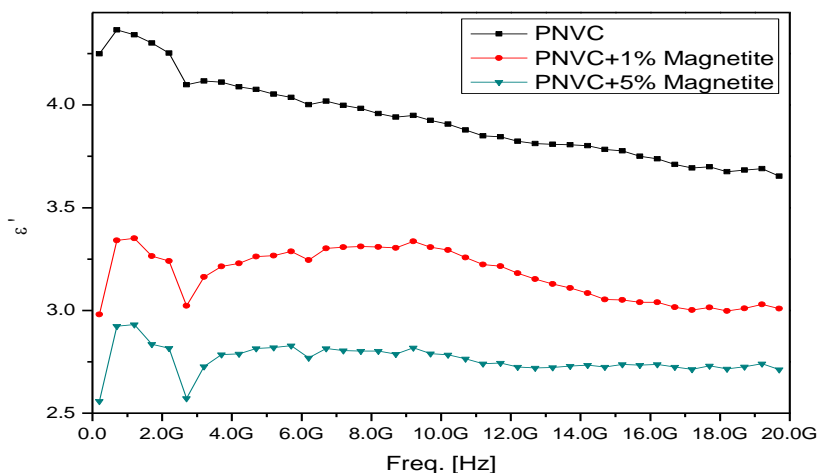


Figure 3. Plot of the real part (ϵ') of dielectric constant versus frequency for PNVC and PNVC with different magnetite concentrations.

Real (ϵ') part of dielectric constant decreases with increasing frequency (Figure 3). PNVC has highest value and ϵ' reduces with the increasing of frequency for all of samples and also ϵ'

decreases by adding of magnetite. Therefore, PNVC+5% magnetite has the smallest value of real part of dielectric value.

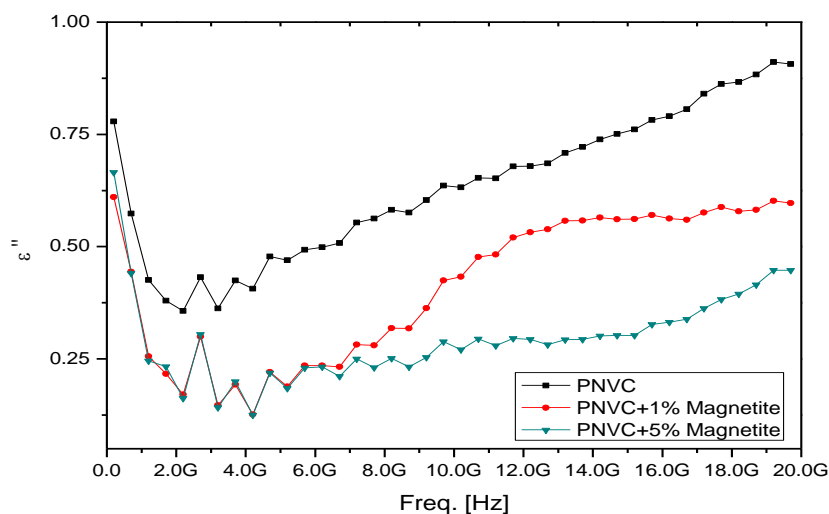


Figure 4. Plot of the imaginary part (ϵ'') of dielectric constant versus frequency for PNVC and PNVC with different magnetite concentrations.

Imaginary (ϵ'') part of dielectric constant decreases with increasing frequency (Figure 4). PNVC and PNVC+5% magnetite have highest and lowest value, respectively. In the high frequency, the atomic polarization behavior has

been obtained for PNVC and PNVC doped with 1% and 5% magnetite at 25 °C.

The dielectric constants of composites decrease with increasing of weight percentage of magnetite. Because the composites have gained metallic properties due to iron ions.

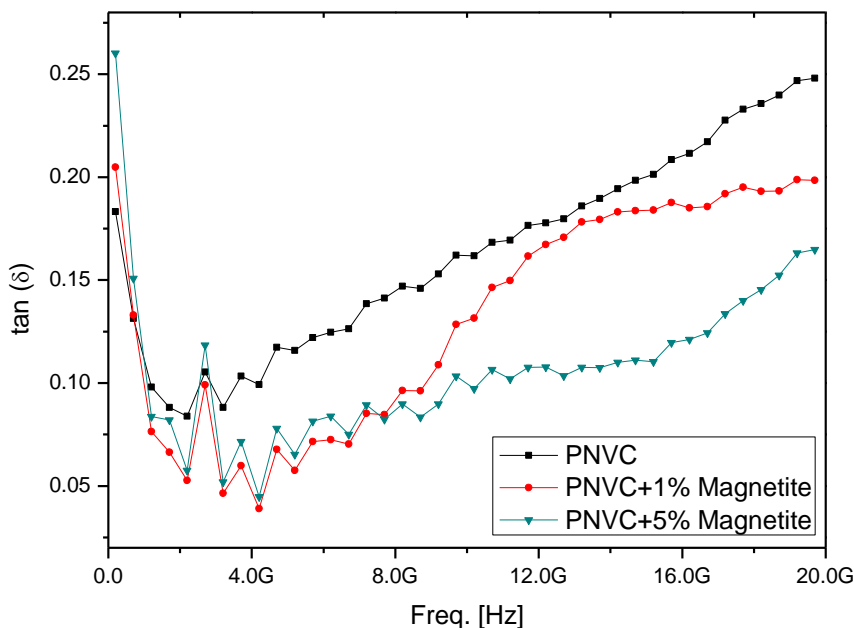


Figure 5. Plot of the loss factor versus frequency for PNVC and PNVC with different magnetite concentrations.

Up to 4 GHz, the loss factor reduces with increasing of frequency, but after 4 GHz it increases with increasing of frequency. PNVC has highest value of loss factor at high

frequency, but loss factor decreases with increasing the amount of magnetite. As seen in Figure 5, The energy loss value is range between 0.05 and 0.25.

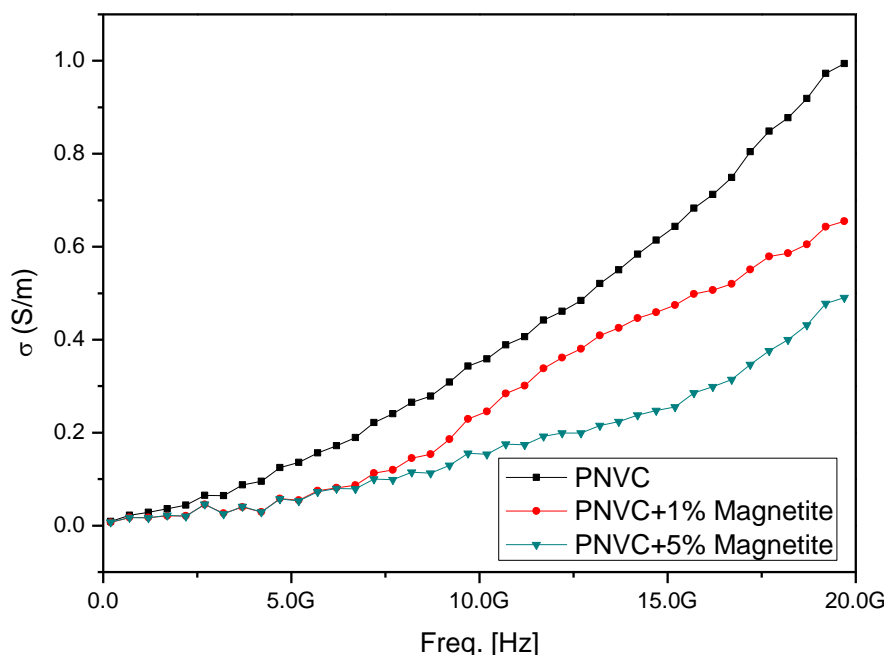


Figure 6. Frequency variation of the conductivity for PNVC and PNVC with different magnetite concentrations

The conductivity values increases with frequency for all samples (Figure 6). PNVC and PNVC+5% magnetite has highest and lowest value, respectively.

The ac conductivity dependence of frequency can be expressed by the following relation, as

the empirical Jonscher's universal law (Özdemir et al., 2015),

$$\sigma_{AC}(\omega) = A\omega^s \tag{4}$$

where, A is a constant, ω is the angular frequency and s is the frequency exponent

parameter which determines AC conduction mechanisms. The angular frequency exponent values s was calculated from the slopes of Fig. 8 (Ahlatcıoğlu Özerol et al., 2015). The variations of $\ln(\sigma_{AC})$ with angular frequency have been given in Fig. 7 for PNVC and PNVC doped with magnetite. Since the frequency exponent is used to determine the electrical conduction mechanism for PNVC and PNVC doped magnetite, the frequency exponent values s have been calculated from the slopes two range of Fig. 7 for the first region and second frequency regions (Table 1).

The frequency dependence of ac conductivity (σ_{AC}) of PNVC and PNVC with magnetite composites have been investigated by means of frequency exponent “ s ” parameter in the three frequency regions.

The s parameters can be interpreted by different power laws for frequency dependent conductivity; for the original work of Jonscher, frequency exponent “ s ” was restricted to be $0 < s < 1$ which is known as Jonscher Power Law (JPL).

According to the values of exponent “ s ” varying from 0.27 to 1.74 are shown in the Table 1. PNVC doped magnetite all samples composites show JPL model behaviors in the first region. The s parameters can be interpreted by different power laws for frequency dependent conductivity given by (Meller, 1983) super linear power law (SLPL) of the conductivity with a frequency exponent between one and two ($1 < s < 2$). These composites also indicate SLPL in the second and third regions.

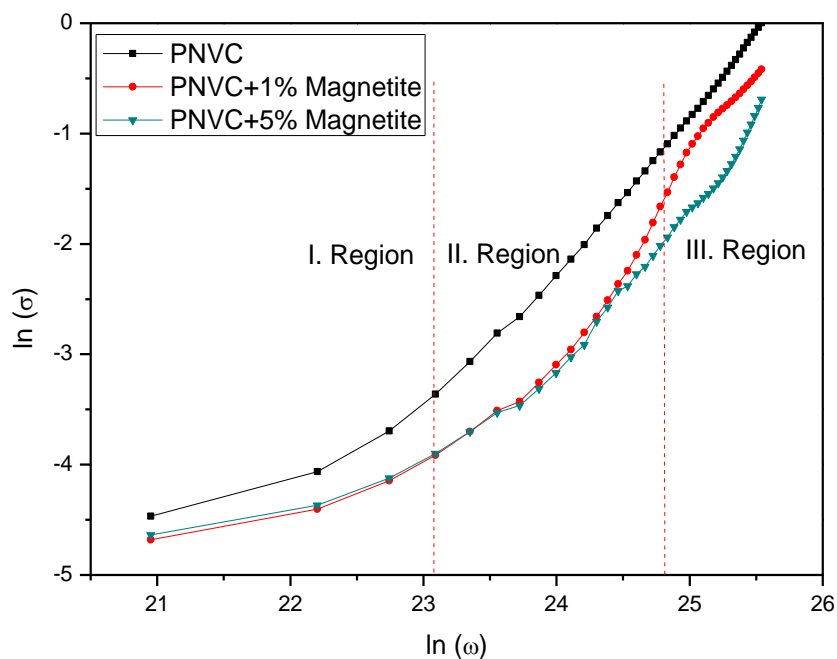


Figure 7. AC conductivity for PNVC and PNVC with different magnetite concentrations.

Table 1. s parameters of the samples.

Samples	I. Region	II. Region	III. Region
PVNC	0.41	1.29	1.58
PVNC+1%Magnetite	0.28	1.24	1.30
PVNC+5%Magnetite	0.27	1.12	1.74

CONCLUSION

In this work, the magnetic particles were synthesized through the chemical method, using the mixing a water solution of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.0 M) and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5 M). Different weight percentage of magnetite (0%, 1% and 5%) and N-vinyl carbazole were placed into 20 mL of NMP and chemical polymerization was performed by using AIBN as initiator at 70 °C for 24 h. These prepared composites characterized using, UV, SEM and dielectric spectroscopy at high frequency. The dielectric constants of composites decreases with increasing of weight percentage of magnetite. Because the composites has gained metallic properties due to iron ions. The atomic polarization behaviors in the high frequency regions have been obtained for PNVC and PNVC doped with 1% and 5% magnetite at 25 °C. According to the values of exponent “s” varying from 0.27 to 1.74. Because of this range, the s parameters can be interpreted by different power laws for frequency dependent conductivity. JPL model behaviors in the first region and SLPL model behaviors in the second and third region.

REFERENCES

- Abe SY, Bernede, JC, Delvalle, MA, Tregouet Y, Ragot F, Diaz FR, Lefrant, S 2002. Electroluminescent polycarbazole thin films obtained by electrochemical polymerization. *Synthetic metals*, 126 (1): 1-6.
- Ahlatcioğlu Özerol E, Şenkal BF, Okutan M, 2015. Preparation and characterization of graphite composites of polyaniline. *Microelectronic Engineering*, 146 : 76-80.
- Boddula R, Srinivasan P 2014. Benzoyl Peroxide Oxidation Route to the Synthesis of Solvent Soluble Polycarbazole. *International Scholarly Research Notices*, 2014 : 1-9.
- Brar AS, Kaur S, 2006. Atom transfer radical polymerization of N-vinyl carbazole: Optimization to characterization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44 (5): 1745–1757.
- Cloutet E, Yammine P, Ades D, Siove A. 1999. Electroactive multifunctional telechelic stairs-shaped poly (bicarbazyl-alkylene)s. *Synthetic metals*, 102 (1-3): 1302-1303.
- Donat-Bouillud A, Mazerolle L, Gagnon P, Goldenberg L, Petty MC, Leclerc, M 1997. Synthesis, characterization, and processing of new electroactive and photoactive polyesters derived from oligothiophenes. *Chemistry of materials*, 9 (12): 2815-2821.
- Grazulevicius JV, Stroghriegl P, Pielichowski J, Pielichowski K, 2003. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 28 (9): 1297–1353.
- Gu HB, Huang YD, Zhang X, Wang Q, Zhu Z, Shao L, Haldolaarachchige N, Young DP, Wei S, Guo Z, 2012. Magnetoresistive polyaniline-magnetite nanocomposites with negative dielectrical properties. *Polymer*, 53 (3) :801-809.
- Hariani PL, Faizal M, Ridwan R, Marsi M, Setiabudidaya D, 2013. Synthesis and Properties of Fe_3O_4 Nanoparticles by Co-precipitation Method to Removal Procion Dye. *International Journal of Environmental Science and Development*, 4 (3): 336-340.
- Huang J, Niu Y, Yang W, Mo Y, Yuan M, Cao Y. 2002. Novel electroluminescent polymers derived from carbazole and benzothiadiazole. *Macromolecules*, 35 (16): 6080-6082.
- Iraqi A, Wataru I, 2004. 3,6-linked 9-alkyl-9H-carbazole main-chain polymers: Preparation and properties. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 42 (23): 6041–6051.
- Jolivet JP, Tronc E, 1988. Interfacial electron transfer in colloidal spinel iron oxide. Conversion of Fe_3O_4 - $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ in aqueous medium. *J. Colloid Interface Sci.* 125: 688-701.

- Kurlyandskaya GV, Cunanan J, Bhagat SM, Apesteguy JC, Jacobo SE, 2007. Field-induced microwave absorption in Fe₃O₄ nanoparticles and Fe₃O₄/polyaniline composites synthesized by different methods. *J. Phys. Chem. Solids*, 68 (8): 1527-1532.
- Laranjeiras JMG, Khoury HJ, Azevedo WM, Silva EF, Vasconcelos EA, 2002. Conducting Polymer/Silicon Heterojunction Diode for Gamma Radiation Detection. *Radiat. Prot. Dosim.* 101 (1): 85-88.
- Laranjeiras JMG, Khoury HJ, Azevedo WM, Silva EF, Vasconcelos EA, 2002. Fabrication of high quality silicon-polyaniline heterojunctions. *Appl. Surf. Sci.*, 190 (1): 390-394.
- Lei W, Si W, Xu Y, Gu Z, Hao Q. 2014. Conducting polymer composites with graphene for use in chemical sensors and biosensors. *Microchimica acta*, 181 (7-8): 707-722.
- Meller A, 1983. *Gmelin Handbuch der Anorganische Chemie, Boron Compounds, 2nd Supplement* Springer-Verlag, Berlin.
- Morin JF, Leclerc M, Ades D, Siove A, 2005. Polycarbazoles: 25 Years of Progress. *Macromol. Rapid Commun.* 26 (10): 761-778.
- Özdemir ZG, Canli NY, Senkal BF, Gürsel, Y, Okutan M, 2015. Super-capacitive behavior of carbon nano tube doped 11-(4-cyanobiphenyl-4-oxy) undecan-1-ol. *Journal of Molecular Liquids*, 211: 442-447.
- Phang SW, Kuramoto N, 2010. Microwave absorption property of polyaniline nanocomposites containing TiO₂ and Fe₃O₄ nanoparticles after FeCl₃·6H₂O treatment. *Polym. Compos.* 31 (3): 516-523.
- Ravindranadh K, Rao MC 2013. Physical properties and applications of conducting polymers: an overview. *Int J Adv Pharm Biol Chem*, 2: 190-200.
- Siove A, Ades D, 2004. Synthesis by oxidative polymerization with FeCl₃ of a fully aromatic twisted poly (3, 6-carbazole) with a blue-violet luminescence. *Polymer*, 45(12): 4045-4049.
- Taoudi H, Bernede JC, Del Valle M A, Bonnet A, Morsli M, 2001. Influence of the electrochemical conditions on the properties of polymerized carbazole. *Journal of materials science*, 36 (3): 631-634.
- Wakim S, Aïch BR, Tao Y, Leclerc M, 2008. Charge transport, photovoltaic, and thermoelectric properties of poly (2, 7-carbazole) and poly (indolo [3, 2-b] carbazole) derivatives. *Polymer Reviews*, 48 (3): 432-462.
- Wrighton MS, 1986. Surface functionalization of electrodes with molecular reagents. *Science*. 231 (4733): 32-37.
- Xu L, Su C, Zhang C, Ma, C, 2011. Electrosynthesis and characterization of a novel electrochromic copolymer based on 1, 4-bis (3-hexylthiophen-2-yl) benzene and perylene dye. *Synthetic Metals*, 161 (17-18): 1856-1860.
- Yoo D, Kim J, Kim, JH, 2014. Direct synthesis of highly conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (4-styrenesulfonate)(PEDOT: PSS)/graphene composites and their applications in energy harvesting systems. *Nano Research*, 7 (5): 717-730.
- Yoon, H, 2013. Current trends in sensors based on conducting polymer nanomaterials. *Nanomaterials*, 3 (3): 524-549.
- Zhong J, Gao S, Xue G, Wang B, 2015. Study on enhancement mechanism of conductivity induced by graphene oxide for polypyrrole nanocomposites. *Macromolecules*, 48 (5): 1592-1597.

A Study of the Effect of DC Conditions on a 5.8 GHz Power Amplifier's S-Parameters

Bilge ŞENEL^{1*}

Mesud KAHRİMAN¹

ABSTRACT: This study investigates changes of S-parameters (S_{21} , S_{11} , S_{22} , S_{12}) of a SBB5089Z power amplifier module in relation to changing DC conditions. Behaviour of those linear performance parameters (S_{21} , S_{11} , S_{22} , S_{12}) was examined graphically. S-parameters of SBB5089Z were analysed covering the 5.8 GHz WiMAX frequency from 5.7 GHz to 5.9 GHz with 200 MHz bandwidth. DC conditions were controlled using a microcontroller, an R/2R Digital Analogue Converter (DAC) ladder circuit and a voltage follower with LM324. The R/2R ladder circuit and voltage follower with LM324 have been integrated with the microcontroller. Also ACS712 current sensor and ADS1115 16-bit Analog Digital Converter (ADC) are integrated to the microcontroller. PA's current was read with microcontroller.

Keywords: Power Amplifier, WiMAX, 5.8 GHz, DC conditions, microcontroller

Besleme Koşullarının 5.8 GHz Güç Yükselteci S-Parametreleri Etkisi Üzerine Bir Çalışma

ÖZET: Bu çalışma, değişen DC koşullara bağlı olarak SBB5089Z güç yükselteç modülü S-parametrelerindeki (S_{21} , S_{11} , S_{22} , S_{12}) değişimleri araştırmaktadır. Doğrusal performans parametrelerinin (S_{21} , S_{11} , S_{22} , S_{12}) davranışı grafiksel olarak incelenmiştir. SBB5089Z' nin S-parametreleri, 5.8 GHz WiMAX frekansını kapsayan, 5.7 GHz'den 5.9 GHz'e kadar 200MHz bant genişliği ile analiz edilmiştir. DC koşullar, bir mikrodenetleyici, bir R/2R sayısal analog dönüştürücü merdiven devresi ve LM324'lü bir gerilim izleyici kullanılarak kontrol edilmiştir. R/2R merdiven devresi ve LM324'lü gerilim izleyici devresi mikrodenetleyici ile entegre edilmiştir. Aynı zamanda, mikrodenetleyiciye ACS712 akım sensörü ve ADS1115 16-bit analog sayısal dönüştürücü de entegre edilmiştir. Güç yükselteci akımı mikrodenetleyici ile ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Güç Yükselteci, WiMAX, 5.8 GHz, DC koşullar, Mikrodenetleyici

¹ Bilge ŞENEL (Orcid ID: 0000-0003-3612-936X), Mesud KAHRİMAN (Orcid ID: 0000-0003-0731-0936), Süleyman Demirel University, Engineering Faculty, Electronics and Communication Engineering, 32260, Isparta, Turkey
*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Bilge ŞENEL, e-mail: bilgeturkel@sdu.edu.tr

INTRODUCTION

Amplification of the signal is one of the most basic and important functions of a microwave amplifier circuit (Pozar, 2012). Radio frequency (RF) Power Amplifiers (PAs) are important elements of wireless communication systems and are expected to provide appropriate output power at a good gain value with high efficiency and linearity. The output power of RF PAs should be sufficient for real communication (Saad, 2006; Kaya et al., 2008). While efficiency in PAs is important in terms of battery life, the importance of linear performance for PAs can be summarized in three points:

- Modern wireless communication systems use wide bandwidths, and therefore efficient use of the spectrum is required. This increases the need for wide-band linear amplifiers for transceiver systems.

- Since many wireless communication standards use a non-constant envelope modulation method (with high PAPR values), signals must be amplified by highly linear amplifiers.

- Sinusoidal input power applied to the amplifiers used in wireless transmitter systems is transformed into heat or high intermodulation (IM) outputs, outside of the amplifier's linear operating range (in the regions above the 1 dB gain compression point) (Pedro, 2003).

Due to the reasons mentioned above, high linearity amplifier design has become an important research topic in recent years. Linearity needs to be achieved within the rapidly developing and growing mobile device market with minimum circuit complexity, power consumption and cost (Brinkhoff, 2003).

In practice, PAs are driven with modulated RF signals varying in amplitude over time, and the amplitude of these signals is increasing or decreasing according to various conditions. Due to the high PAPR value of the modulated signal, the PAs to be used in those systems should be

operated in highly linear regions with high power back-off values. On the other hand, operating the amplifier in the back-off region causes a drop in its efficiency. This poses a great challenge to PA designers, as the design of PAs has to meet the linearity requirements but still have highly efficient performance (Gecan et al., 2017; Tripathi et al., 2017). Gain, reflection coefficient, and linearity parameters of the PA get worse at high levels of the RF input signal. Therefore, for linear performance of a PA, it is preferred to operate in the back-off region. However, in the back-off region the efficiency of PAs gets worse (Lee, 2010). There is a trade-off between linearity and efficiency according to changing RF input power levels (Senel et al., 2017).

The deterioration of PA's performance parameters caused by RF input power can be improved by changing DC conditions (Cripps, 2002; Wong et al., 2012). There are many studies in literature on this subject. Dynamic gate biasing (Gecan et al., 2016), dynamic biasing (Lee et al., 2017; Chen et al., 2016), adaptive biasing (Harzheim, 2016; Cohen et al., 2013; Akbarpour, 2017), and envelope tracking (Auer et al., 2017; Olavsbråten and Gecan, 2017) are some of the methods of changing DC conditions depending on the RF input power signal. In dynamic biasing, dynamic gate biasing and adaptive biasing DC conditions change according to the power of the RF input signal (Tafari, 2013), whereas in envelope tracking method DC conditions change according to the envelope of the RF input signal (Jing and Bakkaloğlu, 2017).

Detailed technical literature review has shown that DC conditions have a significant influence on PA's performance parameters. In the literature especially changing of nonlinear performance parameters of PA like output power, according to DC conditions have been investigated. In this study, we investigate how the linear gain (S_{21}), input and output reflection

coefficient (S_{11} & S_{22}) and back transmission coefficient (S_{12}) parameters of a SBB5089Z power amplifier module change with changing DC conditions from 5.7 GHz to 5.9 GHz, with 200 MHz bandwidths covering 5.8 GHz WiMAX frequency. In this study firstly, we chose proper a commercial power amplifier module. As mentioned earlier it is SBB5089Z operating at 5.8 GHz frequency and 5 V nominal V_{DC} . We began with measurement S-parameters of PA module whether PA module operates or not at 5.8 GHz frequency. After verifying that PA module operates at 5.8 GHz frequency with 200 MHz bandwidth, we changed DC conditions (V_D) of PA module from 0 V to 5 V and investigated how varied S-parameters of PA.

MATERIAL AND METHODS

In this study we have used a 50 MHz – 6 GHz broadband InGaP HBT MMIC SBB5089Z power amplifier module. Measured S-parameters (S_{21} , S_{11} , S_{22} , S_{12}) of the SBB5089Z module, from 5.7 GHz to 5.9 GHz, are shown in Figure 1. In measurements, the following equipment was used: a 6 GHz Rohde&Schwarz FSH6 spectrum analyzer, a DC power supply, and a broadband micro strip directional coupler – for dividing and monitoring the power levels. DC conditions were adjusted at $V_D = 5$ V and $I_D = 69$ mA.

S-parameters and DC power consumption are summarized in Table 1.

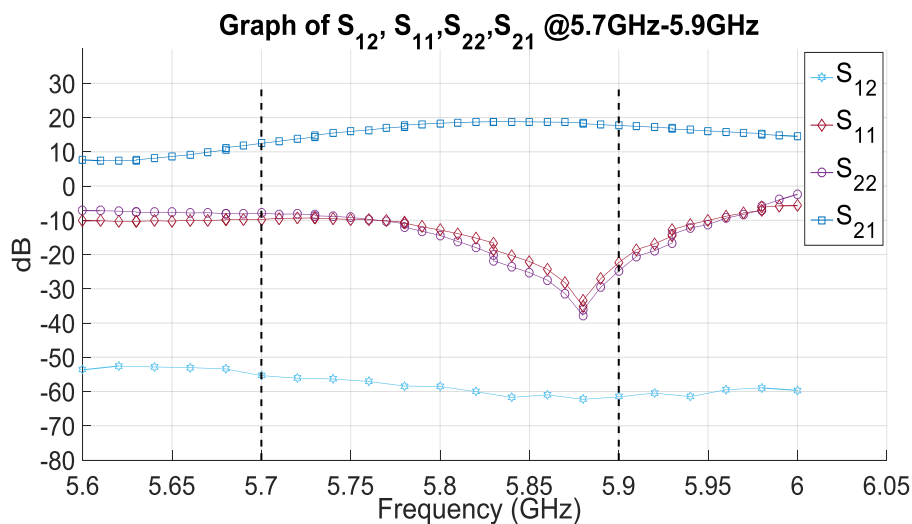


Figure 1. Measured s-parameters of SBB5089Z

Table 1. Performance parameters of SBB5089Z@5.8GHz

Performance Parameters	Value
S_{21} (dB)	18.35
S_{11} (dB)	-14.43
S_{22} (dB)	-12.87
S_{12} (dB)	-58.54
P_{diss} (Watt) ($V_D * I_D$)	0.3725

According to measurement results presented in Table 1, SBB5089Z has $S_{21} > 10$ dB, S_{11} & $S_{22} < -10$ dB, and $S_{12} < -20$ dB, so they are

sufficient for this work and meet the requirements.

Methodology of Changing the DC Voltages

In the system designed in the study, the DC voltage values (V_D) applied to the PA are automatically changed with the microcontroller in 5 second periods. Thus, PA is automatically biased with V_D voltage. The ACS712 current sensor and ADS 1115 16-bit Analog Digital Converter (ADC) are integrated to the microcontroller. PA's current is also automatically read by the microcontroller with current sensor and ADC. S-parameters of PA were measured by the Rohde & Schwarz FSH6 spectrum analyzer. Since the spectrum analyzer connected to the output of the PA is not suitable to be triggered by the microcontroller, the values that the spectrum analyzer reads are recorded in the .CSV file by the spectrum analyzer every 5

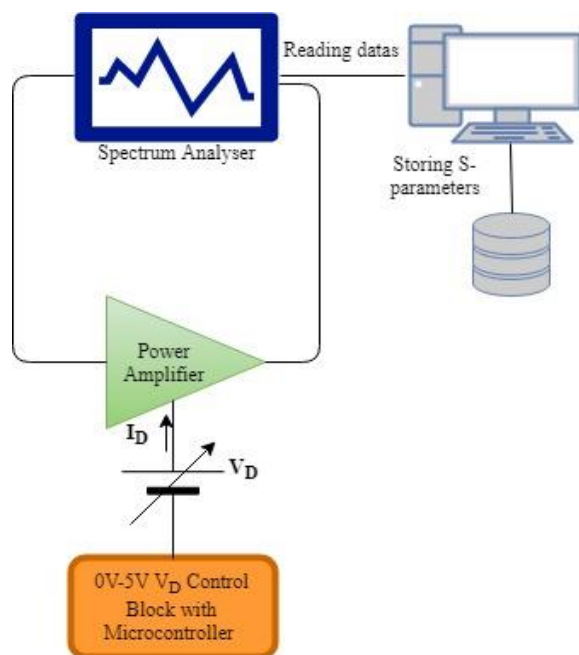


Figure 2. Block diagram of S-parameter measurement set up

seconds synchronously with the microcontroller. After examining the S-parameters of the SBB5089Z PA module, the DC requirements of the SBB5089Z were changed from 0 V to 5 V in approximately 75 mV steps (with 6-bit resolution, so $2^6 = 64$ steps) using the microcontroller. Because the maximum supply voltage (V_D) of SBB5089Z is 5.5V, in order not to burn out the PA module, DC voltage was changed only up to 5V. It has been studied graphically in detail how varying the DC conditions changes the linear performance parameters (S_{21} , S_{11} , S_{22} , S_{12}) of the SBB5089Z. Block diagram of S-parameter measurement set up is shown in Figure 2, as well as microcontroller program flow chart is shown in Figure 3.

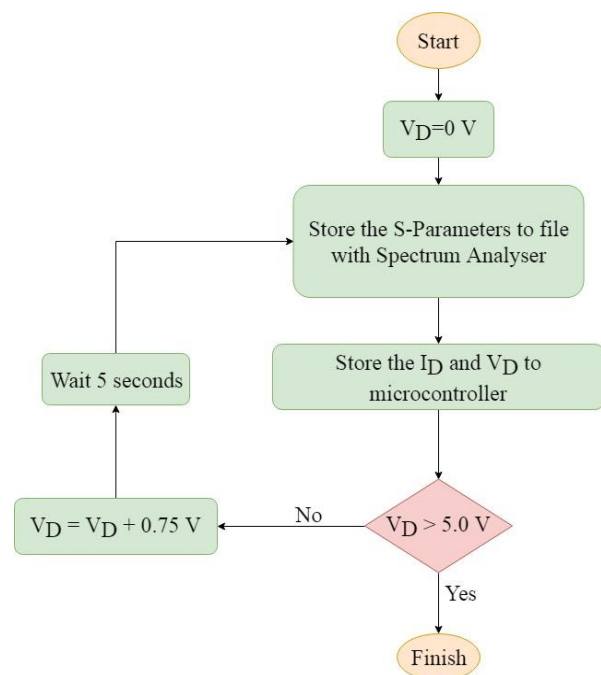


Figure 3. Microcontroller program flow chart

DC Biasing Control Unit with Microcontroller

In this study, a microcontroller was used to change DC conditions of the SBB5089Z. Microcontroller's digital output pins were

integrated to an R/2R DAC ladder circuit to obtain more stable V_D . The LM324 voltage follower circuit was used after the R/2R circuit and the SBB5089Z was driven by that LM324 voltage follower circuit. As well as a current sensor named ACS712 and a 16 bit ADS1115

analog digital convertor are used to read current drawn by PA. The block diagram and implementation of the DC biasing control unit

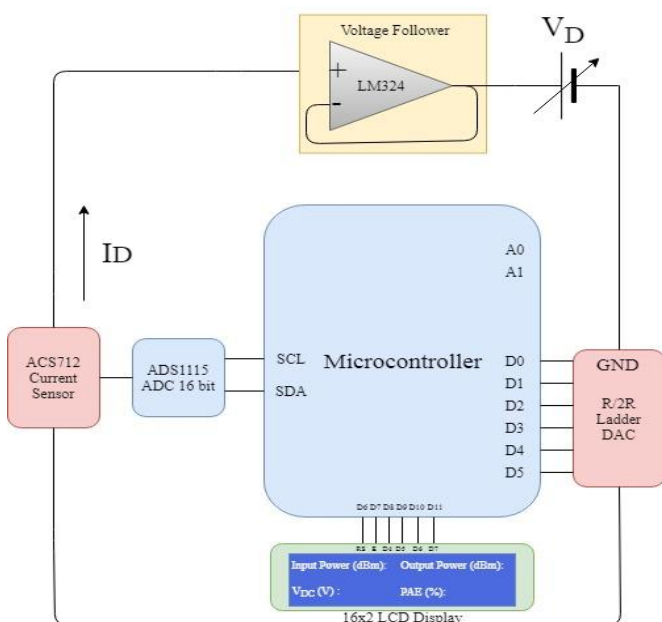


Figure 4. Schematics of the DC Biasing Control Unit

are shown in Figure 4 and 5, respectively.

Measurement set up is shown in Figure 6.

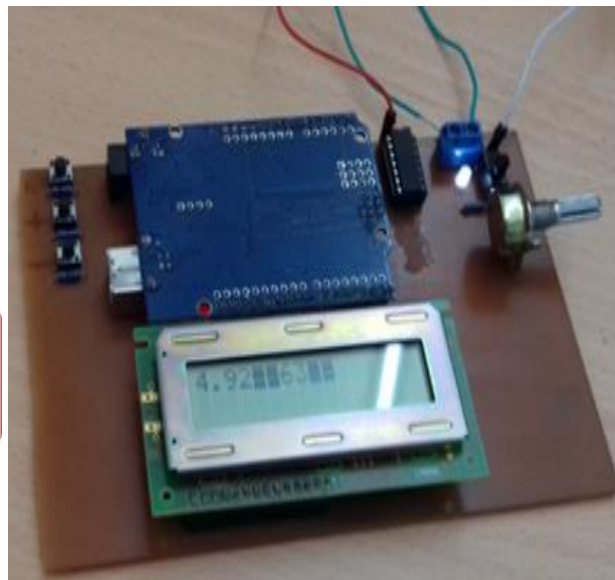


Figure 5. Implementation of the DC biasing control unit

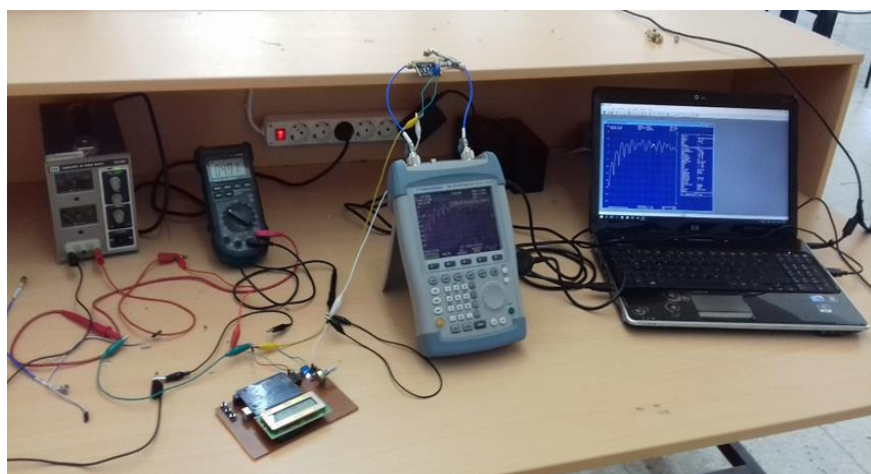


Figure 6. Measurement set up

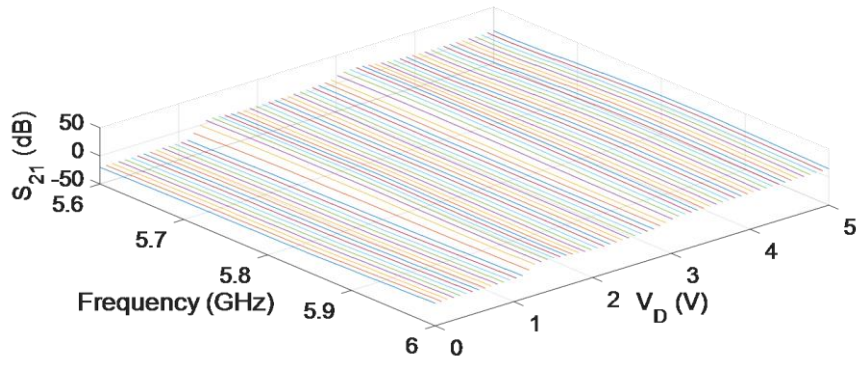
RESULTS AND DISCUSSION

Changing S-Parameters with Modified DC Conditions

Figures 7 displays three-dimensional graphs of the S_{21} , S_{11} , S_{22} , and S_{12} parameters, respectively, in relation to V_D , which is increasing in 75 mV steps from 0 V to 5 V, for a 200 MHz bandwidth from 5.7 GHz to 5.9 GHz, covering the 5.8 GHz WiMAX band.

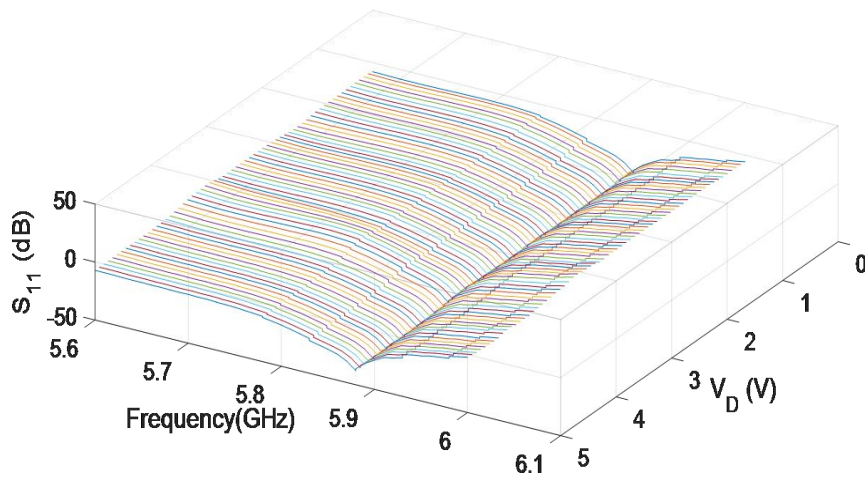
The increase/decrease of performance parameters of the SBB5089Z at 5.8 GHz, while DC conditions of the PA module were changed from $V_D = 3.095V$ to 5V, is summarized in Table 2. The minimum value of approximately 3V was chosen for V_D , because S_{11} and S_{22} get much worse when V_D drops below 3V.

3D Graph of S_{21} @5.7GHz-5.9GHz



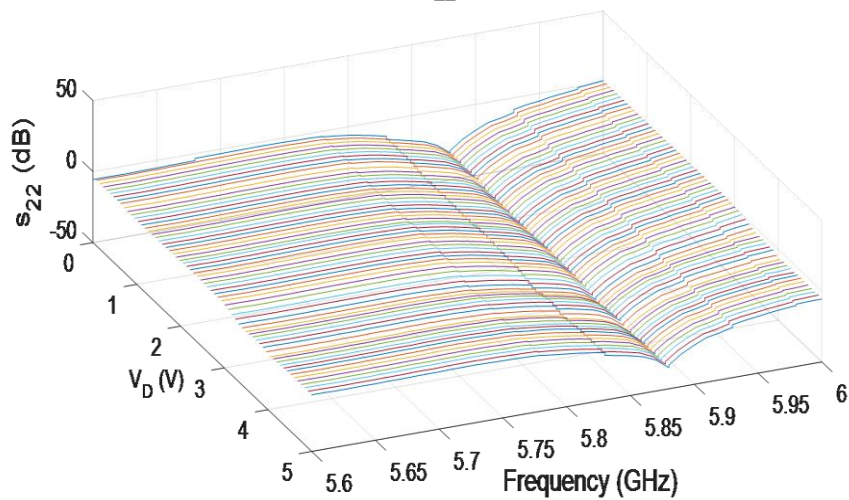
(a)

3D Graphs of S_{11} @5.7GHz-5.9GHz

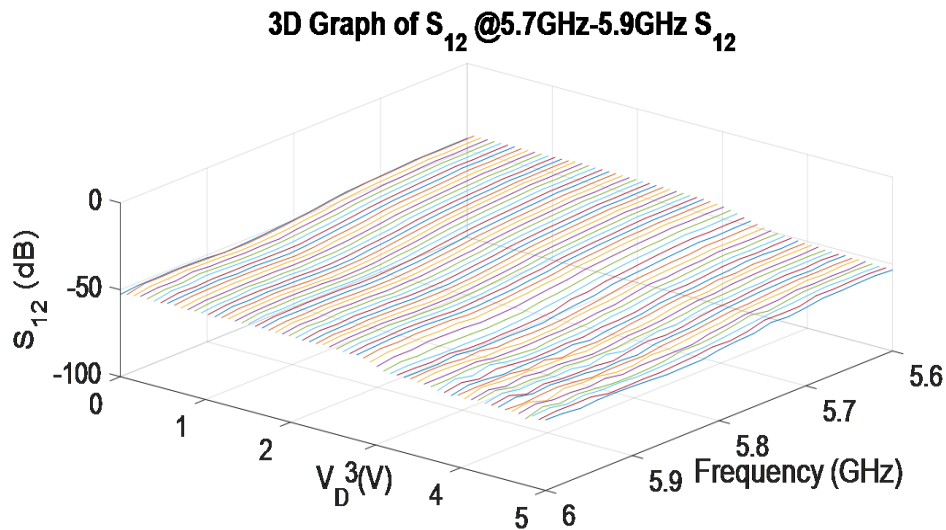


(b)

3D Graph of S_{22} 5.7GHz-5.9GHz



(c)



(d)

Figure 7. 3D Graphs of S_{21} , S_{11} , S_{22} , S_{12} versus 5.7GHz-5.9GHz frequency interval and 0V-5V V_D voltage interval (a) 3D Graph of S_{21} versus frequency and V_D (b) 3D Graph of S_{11} versus frequency and V_D (c) 3D Graph of S_{22} versus frequency and V_D (d) 3D Graph of S_{12} versus frequency and V_D

Table 2. PA performance parameters comparison for V_D at 3.095V and 5V@5.8GHz

	V_D @3.095V	V_D @5V	increase / decrease
S_{21} (dB)	16.49	18.35	1.86
S_{11} (dB)	-7.943	-12.36	-4.417
S_{22} (dB)	-6.344	-12.87	-6.526
S_{12} (dB)	-36.02	-58.4	-22.38
$P_{\text{dissipated}}$	0.07025	0.346	0.27575

CONCLUSION

In the study, first, the S-parameters were measured at nominal V_D with 200 MHz bandwidths from 5.7 GHz to 5.9 GHz to show that the SBB5089Z is suitable for further analysis. Then, the variation of the linear performance parameters of the module was investigated with respect to changing DC biasing conditions. It has shown that increasing DC voltage levels increases gain (S_{21}), but decreases input and output reflection coefficients (S_{11} and S_{22}), and the reverse transmission coefficient (S_{12}). S_{21} increased by about 2 dB, S_{11} and S_{22} decreased by about 5 dB and S_{12} dropped by 22 dB, when V_D of the SBB5089Z were increased from 3.095 V to 5 V. Increasing V_D from 3V to

5V increased power dissipation by about 0.275W. In relation to the altered DC conditions, all S-parameters of the SBB5089Z improved. It is clear that linear performance of the PA got better with increased DC voltage levels. Only power dissipation degraded because of increased current and voltage levels.

According to the results obtained in this study and according to the results of the change of the different performance parameters of the PA according to changing DC conditions, an adaptive DC biasing circuit will be designed. Therefore, the data obtained in this study are essential for adaptive PA design. As well as S-parameters for PA is important, DC power

consumption is also very important in terms of thermal effects which occur in PA. In the study, it is obtained that there is a trade-off between S-parameters and DC power consumption according to the increased DC conditions. It is also concluded that PA S-parameters can be used in supply voltage values less than 5V in case of satisfying the desired conditions, thus reducing PA DC power consumption.

REFERENCES

- Akbarpour M, Ghannouchi FM, Helaoui M, 2017. Current-Biasing of Power-Amplifier Transistors and Its Application for Ultra-Wideband High Efficiency at Power Back-Off. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 65 (4): 1257-1271.
- Auer F, Schiller S, Kamper M, 2016. Linearity and efficiency improvement using envelope tracking power amplifier. *German Microwave Conference (GeMiC)*, 14-16 March 2016, pp: 88-91.
- Brinkhoff J, Parker AE, Leung M, 2003. Baseband impedance and linearization of FET circuits *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 51 (12): 2523-2530
- Chen C-Q, Hao, M.-L., Li, Z.-Q., Du, Z. and Yang H., 2016. A 1.8-2.8 GHz highly linear broadband power amplifier for LTE-A application. *Progress In Electromagnetics Research C*, 66:47-54.
- Cohen N, Whitney J, Ryan D, Reece M. An adaptive power amplifier and control subsystem for use in space-based software defined radio applications. *Asilomar Conference on Signals, Systems and Computers*, 3-6 Nov. 2013, pp: 489-491.
- Kaya A, Coskun Ö, Ardıç S. B., 2008. 2.4 GHz (WLAN) İçin A-Sınıfı Güç Yükseltici Tasarımı. *Endüstri & Otomasyon Elektrik, Elektronik, Makina, Bilgisayar ve Kontrol Sistemleri Dergisi*, 139: 22-25.
- Cripps S, C, 2002. *Advanced Techniques in RF Power Amplifier Design*. Artech House, pp:1-31, Boston, London.
- Gecan D, Gjertsen KM, Olavsbråten M, 2017. Novel Metric Describing Total Nonlinearity of Power Amplifier With a Corresponding Figure of Merit for Linearity Evaluation and Optimization. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters* 27 (1): 85-87.
- Gecan D, Olavsbråten M, Gjertsen KM, 2016. Measured linearity improvement of 10W GaN HEMT PA with dynamic gate biasing technique for flat transfer phase. *IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS)*, 22-27 May 2016 2016, pp 1-4.
- Harzheim T, Heuermann H, Marso M, 2016. An adaptive biasing method for SRD comb generators. *German Microwave Conference (GeMiC)*, 14-16 March 2016, pp 289-292.
- Jing Y, Bakkaloglu B, 2017. A High Slew-Rate Adaptive Biasing Hybrid Envelope Tracking Supply Modulator for LTE Applications. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 65 (9): 3245-3256.
- Lee H, Kwon J, Lim W, Lee W, Kang H, Hwang K. C, Lee K. Y, Park C. S, Yang Y, 2017. Optimized Current of the Peaking Amplifier for Two-Stage Doherty Power Amplifier. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 65 (1): 209-217.
- Lee M. W, Kam S. H, Lee Y. S, Jeong, Y. H, 2010. A Highly Efficient Three-Stage Doherty Power Amplifier with Flat Gain for WCDMA Applications. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*. 24 (17-18): 2537-2545.
- Olavsbråten M, Gecan D, 2017. Bandwidth Reduction for Supply Modulated RF PAs Using Power Envelope Tracking. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*. 27 (4): 374-376.
- Pedro J, C, and Carvalho N, B, 2003. *Intermodulation Distortion in Microwave and Wireless Circuits*, Artech House, pp: 312-315, Boston, London.
- Pozar, D, 2012. *Microwave Engineering*. Third Edition, Wiley, pp:600, United States of America.
- Saad P, 2006. Design a Highly Linear Power Amplifier Based on HBT. Master's Thesis, Electronics/Telecommunication, 80, Gävle., University of Gävle Department of Technology.
- Şenel, B., M. Kahrıman, Şenel F. A, 2017. Besleme ve RF Giriş Gücü Şartlarının WiMax Güç Yükseltici Performans Parametrelerine Olan Etkisinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* 5 (3).
- Tafari FF, Sira D, Jensen OK, Larsen T, 2013. Efficiency enhancement of an envelope tracking power amplifier combining supply shaping and dynamic biasing. *European Microwave Conference*, 6-10 Oct. 2013, pp:1491-1494.
- Tripathi G. C, Rawat M, Kamath S, Kartikeyan M. V, 2017. Linearization of traveling-wave tube amplifiers using digitally supported signal injection technique. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 31 (17): 1802-1815.
- Wong S. K, Ooi, C. P, Pang W. L, Chan, K. Y, 2012. A High Gain and High Efficiency Cmos Driver Amplifier for 3.5 Ghz WiMAX Applications. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 26 (4): 512-524.

Konsol İstinat Duvar Tasarımı Üzerine Parametrik Bir Çalışma

Engin BİNİCİ¹

Şevki ÖZTÜRK^{1*}

ÖZET: İstinat duvarları, genellikle yanal toprak basına karşı koymak amacıyla kullanılırlar. Tabii zeminler ve sıkıştırılmış dolgu zeminler; uygun şev açlarına sahip değilse dengede duramayıp göçebilirler. Göçme; uygun şev açıları veya istinat duvarı ile engellenebilir. Bu çalışmada, güvenli bir tasarım için gereken taban genişliğinin, istinat duvarının geometrik özellikleri (duvar yüksekliği, duvar kalınlığı, temel yüksekliği) ve dolgu malzemesinin özellikleri (birim hacim ağırlığı ve içsel sürtünme açısı) ile değişimi araştırılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde, kayma ve dönmeye karşı güvenli bir tasarım için gereken taban genişliğinin, artan duvar yüksekliği ve artan dolgu birim hacim ağırlığı ile arttığı görülmüştür. Ayrıca, duvar kalınlığının ve temel yüksekliğinin etkisinin oldukça az olduğu ve artan birim hacim ağırlıkla bu etkinin ortadan kalktığı sonucuna varılmıştır. Artan dolgu içsel sürtünme açısı, beklendiği gibi güvenli bir tasarım için gereken taban genişliğini azaltmaktadır.

Anahtar Kelimeler: İstinat duvarı, kayma, göçme, taban genişliği, dolgu ağırlığı

A Parametric Study on Design of Cantilever Retaining Walls

ABSTRACT: Retaining walls are mainly used in order to resist lateral earth pressure. If soil or fill material stands with an unstable slope angle, there may be instabilities and shear failures. This situation can be prevented with retaining walls. The change in the width of base required for a safe design with some geometric properties of wall (height of wall, width of wall and height of base) and soil (unit weight and friction angle) is investigated in this study. It is observed that the width of base required to have adequate factor of safety against sliding and overturning increases considerably as height of wall and unit weight of backfill increases. It is also seen that the effect of wall thickness is very small and with increasing unit weight of backfill there is no effect of wall thickness. Increasing friction angle of fill material decreases the required width of base as expected.

Keywords: Retaining wall, sliding, shear failure, width of base, unit weight of backfill

¹ Engin BİNİCİ (Orcid ID: 0000-0002-0208-2551), Şevki ÖZTÜRK (Orcid ID: 0000-0002-0208-2551), Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Şevki ÖZTÜRK, e-mail: sevki.ozturk@erzurum.edu.tr

Bu çalışma Engin BİNİCİ'nin Bitirme Tezinin bir bölümüdür.

Geliş tarihi / Received: 29.07.2018
Kabul tarihi / Accepted: 02.10.2018

GİRİŞ

İstinat duvarları, yüksekliğin değişim gösterdiği yerlerde zemin yanal basınçlarına karşı koymak amacıyla kullanılan yapılardır (Brooks, 2013). Temel istinat duvar tipleri Şekil 1’de özetlenmiştir. Geoteknik mühendisliğinde, ağırlık ve konsol istinat duvarları sıklıkla kullanılmaktadır. Konsol istinat duvarları tasarımında, dönme ve devrilmeye karşı yeterli güvenlik sağlanmalı ve istinat duvarının tabanında oluşacak gerilmeler taban zemini taşıma kapasitesini aşmamalıdır (Day, 1997). Bu tip istinat duvarlarında, yatay toprak basınçları ve bu basınçtan kaynaklanan kayma ve dönme, istinat duvarının ve duvarın üstünde bulunan dolgunun ağırlığı ile engellenir.

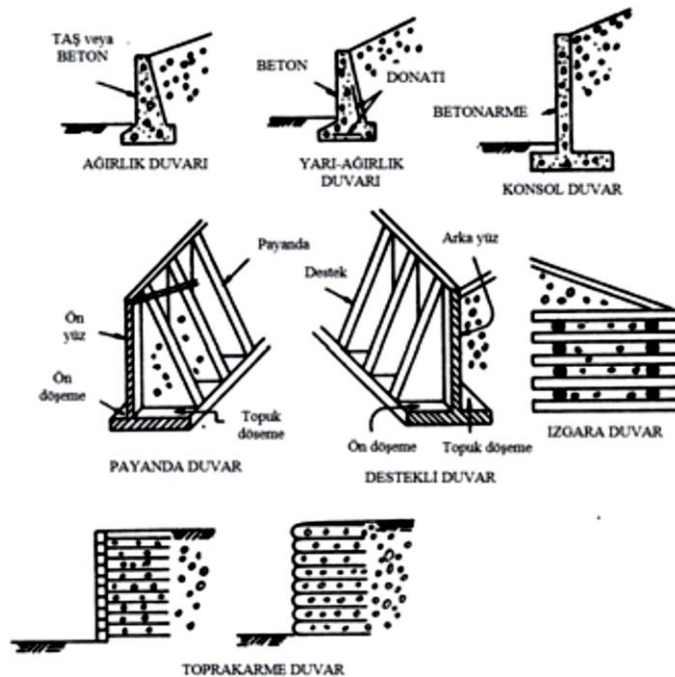
İstinat duvarları çok uzun zamandan beri çalışılan bir konudur. Literatürde, çoğunlukla statik ve dinamik yüklerin istinat yapılarına etkisi çalışılmıştır (Durgunoğlu ve ark., 2003; Madabhushi ve Zeng, 2006; Çakır ve Livaoğlu, 2013; Tripathi ve Jawaid, 2014; Güneş ve ark., 2015). Duvarların sonlu elemanlar yöntemi ile davranışları (Fourie ve Potts, 1989; Goh, 1993, Ling ve ark., 2010) ve konsol duvarların

performansları (Carder ve Symons, 1989; Tatsuoka ve ark., 1996; Bentler ve Labuz, 2006) konularında çalışmalar devam etmektedir.

Literatürde, istinat duvarlarında geometrik özelliklerin ve zemin özelliklerinin etkileri konusunda çeşitli çalışmalar mevcuttur. Tezcan (1965) duvar yüksekliği, taban zemini taşıma kapasitesi ve dolgu zemin içsel sürtünme açısının taban genişliğine etkisini çalışmıştır. Kaymaya ve devrilmeye karşı güvenliği sağlayarak, zemin taşıma kapasitesini kontrol ederek ekonomik ve güvenli bir tasarım için çeşitli tablolar önermiştir.

Babu ve Basha (2008) dolgu ve taban zemin özelliklerinin, duvarın geometrik özelliklerinin, beton ve donatı özelliklerinin etkilerini çalışmışlar ve değişik durumlar için içsel sürtünme açısına bağlı tasarım abakları hazırlamışlardır.

Pei ve Xia (2012) ise konsol istinat duvarlarında sezgisel optimizasyon yöntemleri ile maliyet optimizasyonu ve otomatik tasarım yapmayı amaçlamışlardır.



Şekil 1. Temel istinat duvarları tipleri (Birand ve ark., 2002)

Çalışmada 5 adet geometrik, 4 adet tasarım değişkeni dikkate alınmış ve örnek bir problem ile sezgisel optimizasyon yöntemlerinin tasarım için kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır. Çakır ve Kara (2015) temel zemin rijitliğinin ve dolgu zeminin birim hacim ağırlığının, konsol istinat duvarlarının sismik davranışlarına etkilerini incelemiştir. Çalışma neticesinde, temel zemin rijitliğinin konsol istinat duvarının sismik davranışını ciddi şekilde etkilediği, birim hacim ağırlık değeri değişiminin duvar dinamik davranışı üzerinde ihmal edilebilir düzeyde bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Dolgu malzemesinin birim hacim ağırlığının azalması ile istinat duvarına gelen yanal etkiler azalmakta ve daha ekonomik kesitler elde edilebilmektedir. Bu yüzden, son zamanlarda hafif dolgu malzemeleri konularında araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Aksoy ve Haşal (2000) uçucu kül-çimento-köpük, Aksoy ve Horoz (2007) tarama çamuru-çimento-köpük, Teymür ve Ahmedov (2012) çimento-EPS köpük-kum, Keskin ve Laman (2012) atık lastik-kum karışımlarının; Ertuğrul ve ark. (2012) ise EPS köpük malzemesinin özelliklerini inceleyip bu karışım veya malzemelerin hafif dolgu malzemesi olarak kullanılabilmesini belirtmişlerdir.

Bu çalışmada konsol istinat duvarının geometrik özelliklerinin (duvar yüksekliği, duvar kalınlığı, temel yüksekliği) ve dolgu malzemesinin özelliklerinin (birim hacim ağırlığı ve içsel sürtünme açısı) tasarıma etkileri incelenmiştir. Hafif dolgu malzemelerinin sıklıkla kullanılmaya başlanmasından dolayı özellikle dolgu birim hacim ağırlığının etkilerinin anlaşılması amaçlanmıştır.

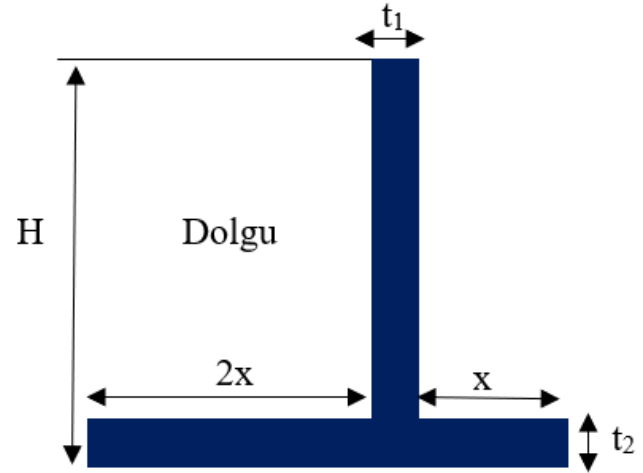
MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada çeşitli parametrelerin konsol istinat duvarının tasarımına etkisi incelenmiştir. Çalışılan konsol istinat duvarı geometrisi Şekil

2'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi taban genişliğinin dolgu altındaki kısmının uzunluğu, genel uygulamalar dikkate alınarak diğer kısmın uzunluğunun iki katı olarak seçilmiştir. Bu çalışmada dolgu altındaki genişliğin etkisinden ziyade diğer değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Dolgunun birim hacim ağırlığı (γ), istinat duvarı yüksekliği (H), zeminin içsel sürtünme açısı (ϕ), duvar ve taban kalınlıkları (t_1 ve t_2) Çizelge 1'de gösterildiği gibi değiştirilmiş, kaymaya ve dönmeye karşı güvenli bir tasarım için gereken istinat duvarı taban genişliği hesaplanmıştır.

Yapılan analizler ile değiştirilen bu parametrelerin, gerekli istinat duvarı taban genişliğine etkisi incelenmiştir.

Yapılan analizlerde kaymaya karşı güvenlik 1.5; dönmeye karşı güvenlik 2.0 olarak alınmış ve taban zemininde taşıma kapasitesi sınırlaması yapılmamıştır.



Şekil 2. Konsol istinat duvarı geometrisi

Analizlerde öncelikle diğer değişkenler (t_1, t_2, ϕ) sabit tutularak çeşitli dolgu birim hacim ağırlık ve duvar yükseklikleri için kaymaya ve dönmeye karşı belirtilen güvenlik için gereken taban genişlikleri (L) elde edilmiştir. Bu sayede çeşitli duvar yükseklikleri için dolgu birim hacim ağırlığının duvar tasarımına etkisi elde edilmiştir.

Çizelge 1. Analizlerde kullanılan değişken parametreler

Birim Hacim Ağırlığı, γ (kNm ⁻³)	Duvar Yüksekliği, H(m)	Zemin İçsel Sürtünme Açısı, Φ (°)	Duvar Kalınlığı, t_1 (m)	Temel Yüksekliği, t_2 (m)
2	5	30	0.5	0.5
5	10	35	1	1
10	15	40	-	-
20	-	-	-	-

Benzer şekilde, çeşitli duvar yükseklikleri için diğer parametrelerin (t_1 , t_2 , ϕ) değiştirilmesi ile gereken taban genişliği (L) hesaplanmış ve bu parametrelerin tasarıma etkisi elde edilmiştir.

Duvar tasarımı için sıklıkla kullanılan mevcut yöntem, duvarın arkasında meydana gelecek hareketlerin tam aktif koşulları oluşturacağı varsayımıyla Rankine veya Coulomb'un klasik teorik formülasyonlarına dayanmaktadır (Goh, 1993). Tasarımda; konsol istinat duvarının üstündeki zeminin ağırlığı, duvarın ağırlığı, aktif toprak basıncı dikkate alınmış ve aktif toprak basınçları Rankine teorisi kullanılarak elde edilmiştir. Duvarın arkasında oluşabilecek pasif toprak basıncı dikkate alınmamıştır. Hesaplamalar ve karşılaştırmalar, eğimli olmayan duvar arkası zemin yüzeyi durumu için yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

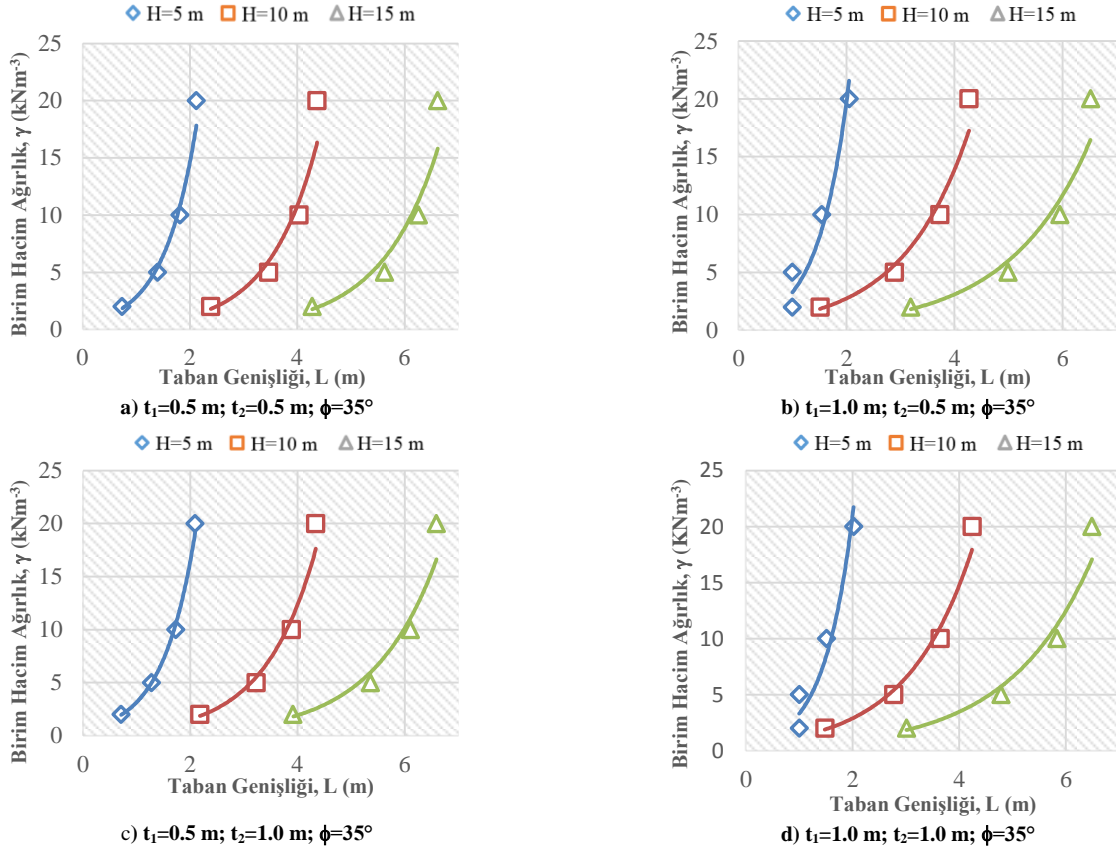
İlk olarak, sabit içsel sürtünme açısı ($\phi=35^\circ$) için, duvar kalınlıkları (t_1 ve t_2) değiştirilmiş ve değişik duvar yükseklikleri için birim hacim ağırlık ile taban genişliği ilişkisi saptanmıştır (Şekil 3). Belirli bir duvar yüksekliği (H) için birim hacim ağırlık azaldıkça, taban genişliği beklendiği gibi parabolik bir biçimde azalmaktadır. Farklı yükseklikler için (H=5 m,

H=10 m ve H=15 m) birim hacim ağırlık ve taban genişliği ilişkisi benzer olmakla birlikte; daha yüksek duvarlar için etkinin daha belirgin olduğu görülmüştür. t_1 ve t_2 değerlerinin değiştirilmesi (0.5 ve 1) sonuçlarda ihmal edilebilecek derecede değişiklik meydana getirmiştir.

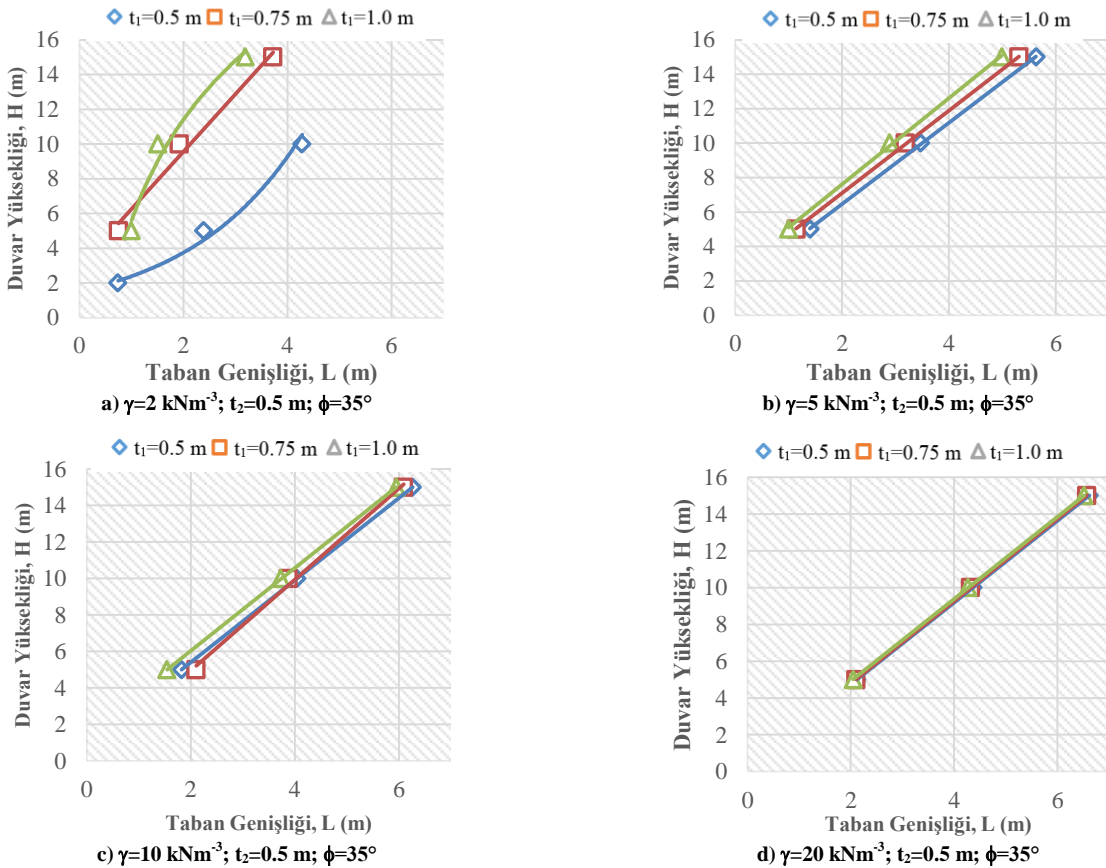
Sabit içsel sürtünme açısı ve temel yüksekliğinde ($\phi=35^\circ$, $t_2=0.5$) dolgu birim hacim ağırlığı değiştirilerek, değişik duvar kalınlıklarında duvar yüksekliği taban genişliği ilişkisi incelenmiştir (Şekil 4).

Şekil 4'te görüldüğü gibi duvar kalınlığının artması ile gerekli minimum taban genişliği azalmaktadır. Ayrıca dolgu birim hacim ağırlığı arttıkça duvar kalınlığının etkisinin gittikçe azaldığı görülmektedir. Bunun sebebinin birim hacim ağırlık arttıkça kaymayı ve dönmeyi engelleyen kuvvetlerin de artması olduğu düşünülmektedir. Dolgu birim hacim ağırlığının 20 kNm⁻³ olması durumunda, duvar kalınlığının gerekli taban genişliğine etkisinin tamamen kaybolduğu görülmüştür (Şekil 4d).

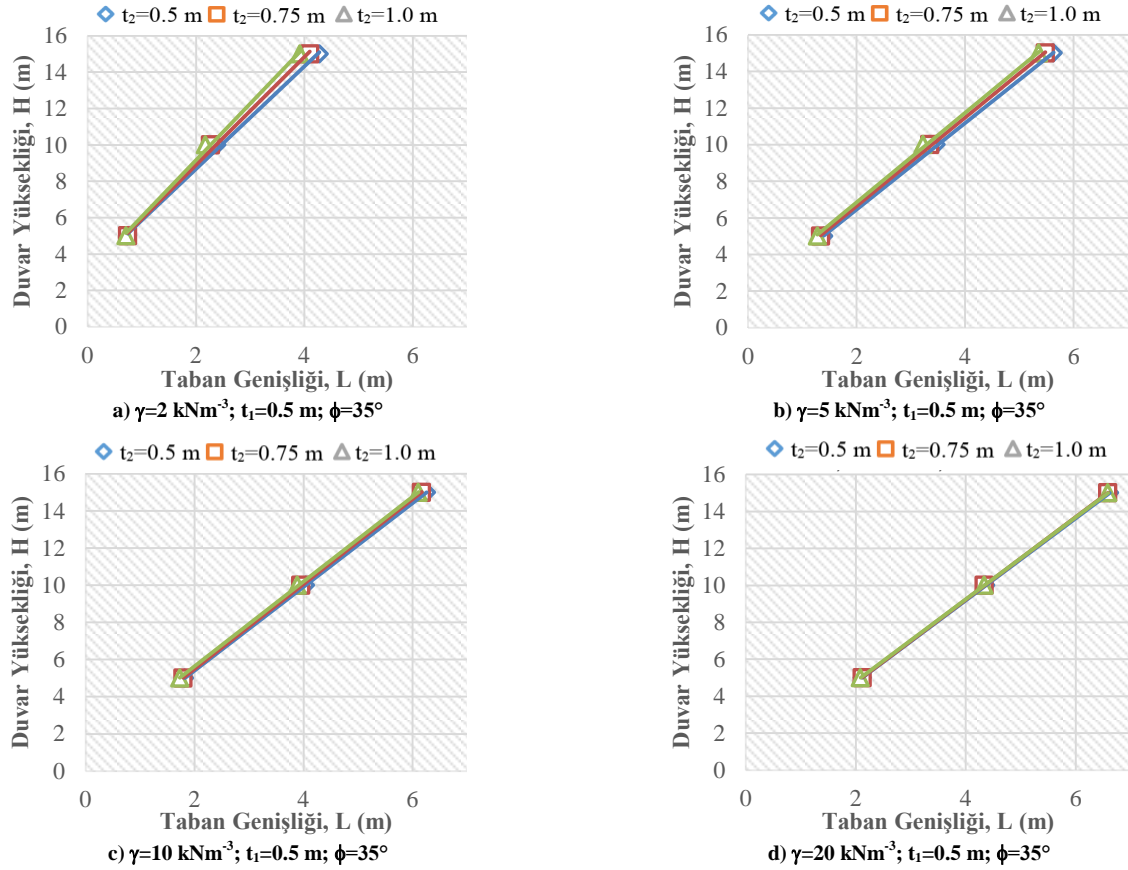
Sabit içsel sürtünme açısı ve gövde kalınlığında ($\phi=35^\circ$, $t_1=0.5$) dolgu birim hacim ağırlığı değiştirilerek değişik temel yüksekliklerinde duvar yüksekliği taban genişliği ilişkisi incelenmiştir (Şekil 5).



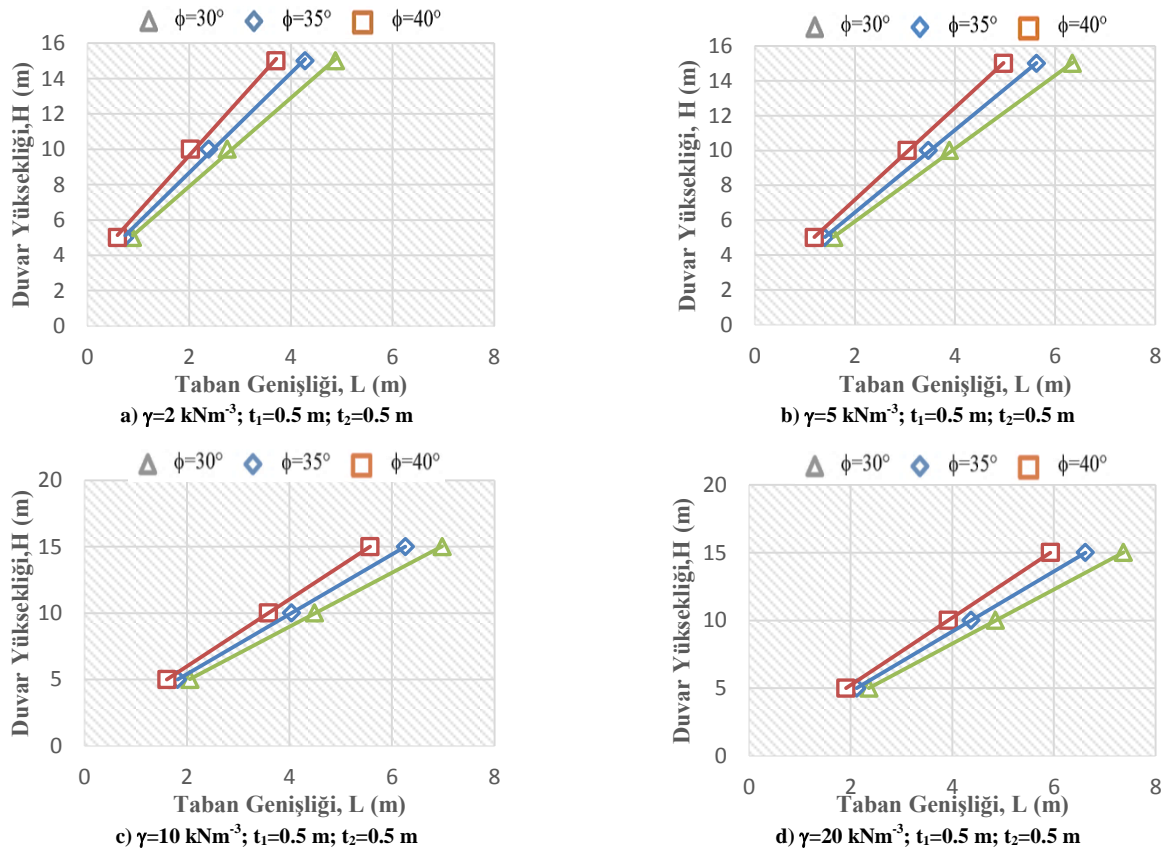
Şekil 3. Değişik duvar yükseklikleri için birim hacim ağırlık-taban genişliği ilişkisi



Şekil 4. Değişik duvar kalınlığı için duvar yüksekliği-taban genişliği ilişkisi



Şekil 5. Değişik temel yüksekliği için duvar yüksekliği-taban genişliği ilişkisi



Şekil 6. Değişik içsel sürtünme açıları için duvar yüksekliği-taban genişliği ilişkisi

Şekil 5’te görüldüğü gibi temel yüksekliğinin artması ile taban genişliğinde çok ufak bir değişiklik meydana gelmektedir ve bu ufak değişiklik artan birim hacim ağırlıkları ile tamamen ortadan kalkmaktadır.

Sonuç olarak, temel yüksekliğinin taban genişliği üzerindeki etkisi (düşük birim hacim ağırlık değerleri de dahil olmak üzere) göz ardı edilebilecek derecede azdır.

Şekil 6’da içsel sürtünme açısının etkisi gösterilmektedir. Sabit gövde ve temel yüksekliklerinde ($t_1=0.5$ ve $t_2=0.5$) dolgu birim hacim ağırlığı değiştirilerek değişik zemin içsel sürtünme açılarındaki duvar yüksekliği taban genişliği ilişkisi incelenmiştir.

İçsel sürtünme açısı arttıkça gerekli olan taban genişliği azalmaktadır. Bunun temel nedeni; zemin içsel sürtünme açısı arttıkça aktif toprak basıncı katsayısı ve dolayısıyla aktif itkinin azalmasıdır. Ayrıca, zemin içsel sürtünme açısının artması, daha mukavemetli bir dolgu anlamına gelmekte ve bu durumda beklendiği gibi taban genişliği azalmakta ve tasarımda ekonomi sağlanmaktadır.

SONUÇ

Bu çalışmada belirli parametrelerin, özellikle dolgunun birim hacim ağırlığının, istinat duvar tasarımı üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, eğimli olmayan duvar arkası zemin yüzeyine sahip bir istinat duvarında, zemin birim hacim ağırlığı, zemin içsel sürtünme açısı, duvar kalınlığı, duvar yüksekliği ve temel yüksekliği değerleri değiştirilerek taban genişliği değerleri hesaplanmış ve sonuçlar grafiksel olarak incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen bazı önemli bulgular maddeler halinde sıralanmıştır:

- Birim hacim azaldıkça duvara gelen itki kuvveti ve buna bağlı olarak gerekli minimum taban genişliği azalmaktadır.

- Duvar yüksekliği arttıkça duvarın gelen yanal itki ve buna bağlı olarak gerekli minimum taban genişliği artmaktadır.

- Duvar kalınlığı arttıkça duvar kütlesi artmakta, yanal itkilere karşı koyan kuvvet artmakta ve buna bağlı olarak gerekli minimum taban genişliği azalmaktadır.

- Temel yüksekliği arttıkça gerekli minimum taban genişliğinde kayda değer bir değişim olmamaktadır. Temel yüksekliğinin taban genişliği üzerinde etkisi göz ardı edilebilecek derecede azdır.

Zemin içsel sürtünme açısı arttıkça aktif toprak basıncı katsayısı azalmaktadır ve bunun sonucunda yanal itkiler azalmaktadır. Yanal itki azaldığı için gerekli minimum taban genişliği azalmaktadır.

KAYNAKLAR

- Aksoy İH, Haşal ME, 2000. Uçucu Kül – Çimento – Köpük Karışımının Hafif Dolgu Malzemesi Olarak Geoteknik Özellikleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Aksoy İH, Horoz Ç, 2007. Haliç Tarama Çamuru-Çimento-Köpük Karışımının Hafif Dolgu Malzemesi Olarak Geoteknik Özellikleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Babu, GLS, Basha MB, 2008. Optimum Design of Cantilever Retaining Walls Using Target Reliability Approach, International Journal of Geomechanics. 8(4), 240-252.
- Bentler JG, Labuz JF, 2006. Performance of a Cantilever Retaining Wall, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 132(8), 1062-1070.
- Birand A, Ergun U, Erol O, 2002. CE 366 Foundation Engineering I Lecture Notes, Middle East Technical University. Ankara-Turkey.
- Brooks H, 2013. Basics of Retaining Wall Design, HBA Publications, USA.

- Carder DR, Symons IF, 1989. Long-term Performance of an Embedded Cantilever Retaining Wall in Stiff Clay, *Geotechnique*, 39(1), 55-75.
- Çakır T, Livaoğlu R, 2013. Dolgu-Konsol İstinat Duvarı-Temel/Zemin Etkileşim Sisteminin Dinamik Davranışının İncelenmesi, 18. Ulusal Mekanik Kongresi, 26-30 Ağustos 2013, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa.
- Day WR, 1997. Design and Construction of Cantilevered Retaining Walls. *Practice Periodical on Structural Design and Construction*, 2 (1), 16-21.
- Durgunoğlu T, Tarı T, Çatana MC, 2003. Esnek İstinat Yapılarının Depremde Davranışı. Beşinci Ulusal Deprem Mühendisliği Konferansı, 26-30 Mayıs 2003, İstanbul.
- Ertuğrul ÖL, Trandafir AC, Özkan MY, 2012. Yanal Zemin Basınçlarının EPS Köpük Kullanımı Vasıtasıyla Azaltılması, *İMO Teknik Dergi*, 2012, 5885-5901.
- Fourie AB, Potts DM, 1989. Comparison of Finite Element and Limiting Equilibrium Analyses for an Embedded Cantilever Retaining Wall, *Geotechnique*, 39(2), 175-188.
- Goh ATC., 1993. Behavior of Cantilever Retaining Walls, *Journal of Geotechnical Engineering*, 119 (11), 1751-1770.
- Güneş BE, Yağız M, Vural İ, 2015. Farklı Yükler Etkisindeki İstinat Duvarlarının Statik Hesapları ve Boyutlandırılması: Sapanca Örneği, ISITES 2015, Valencia, İspanya.
- Keskin MS, Laman M, 2012. Atık Lastik-Kum Karışımlarının Kayma Mukavemetinin Laboratuvar Deneyleriyle İncelenmesi, *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27(2), 27-36.
- Ling HI, Yang S, Leshchinsky D, Liu H, Burke C, 2010. Finite-Element Simulations of Full-Scale Modular-Block Reinforced Soil Retaining Walls under Earthquake Loading, *Journal of Engineering Mechanics*, 136(5), 653-661.
- Madabhushi SPG, Zeng X, 2006. Seismic Response of Flexible Cantilever Retaining Walls With Dry Backfill, *Geomechanics and Geoengineering: An International Journal*, 1(4), 275-289.
- Pei Y, Xia Y, 2012. Design of Reinforced Cantilever Retaining Walls Using Heuristic Optimization Algorithms, *Procedia Earth and Planetary Science*, 5, 32-36.
- Tatsuoka F, Tateyama M, Koseki J, 1996. Performance of Soil Retaining Walls for Railway Embankments, *Special Issue of Soil and Foundations*, 311-324.
- Teymür B, Ahmedov R, 2012. Çimento – Eps Köpüğü – Kum Karışımının Hafif Dolgu Malzemesi Olarak Geoteknik Özelliklerinin Belirlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Tezcan SS, 1965. Cantilever Retaining Walls, *Civil Engineering*, 60(709), 1187-1192.
- Tripathi A, Jawaid SMA, 2014. Parametric Study of A Retaining Wall Under Static & Seismic Loading, *Gjesr Research Paper*, 1(10), 40-50.
- Yang KH, Liu CN, 2007. Finite Element Analysis of Earth Pressures for Narrow Retaining Walls, *Journal of Geo Engineering*, 2(2), 43-52.

Donör-Akseptör Siklopropanların *N*-Metil İndol ile Gd(OTf)₃ Katalizli Nükleofilik Halka Açılması

Haydar KILIÇ^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, *N*-metil indolün çeşitli donör-akseptör (DA) siklopropanlarla olan homo-Michael katılması Gd(OTf)₃ katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda, yüksek basınç ve yüksek katalizör oranına gerek duyulmamıştır. Substrat olarak kullanılan DA siklopropanların tümü, yapılarına bağlı olmaksızın geliştirilen optimize metot şartlarında yüksek reaktivite göstermişlerdir. Bu sebepten dolayı, benzeri çalışmalar için literatürde ihtiyaç duyulan ılıman şartlara bir yenisi daha eklenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapı karakterizasyonu, ¹H, ¹³C NMR ve Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi (HRMS) vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Donör-akseptör siklopropan, indol, homo-Michael

Gd(OTf)₃ Catalyzed Nucleophilic Ring Opening of Donor-Acceptor Cyclopropanes with *N*-Methyl Indole

ABSTRACT: In this study, homo-Michael addition of *N*-methyl indole into various donor-acceptor (DA) cyclopropanes was performed using Gd(OTf)₃ as a catalyst. In the reaction, high pressure and high catalyst ratio were not required. All of the DA cyclopropanes used as substrates showed high reactivity without regard to their structure under optimizing method conditions. For this reason, a new one is added to the mild conditions required in the literature for similar studies. The structure characterization of the synthesized compounds was carried out by ¹H, ¹³C NMR and High Resolution Mass Spectroscopy (HRMS).

Keywords: Donor-acceptor cyclopropane, indole, homo-Michael

¹ Haydar KILIÇ (Orcid ID: 0000-0002-7009-9953), Atatürk Üniversitesi, Oltu Meslek Yüksekokulu, Erzurum, Türkiye
*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Haydar KILIÇ, e-mail: hyd@atauni.edu.tr

GİRİŞ

Çok yönlü yapıtaşları olarak kabul edilen donör-akseptör (DA) siklo propanlar, modern organik kimyacıların oldukça fazla bir şekilde ilgisini çekmektedir. Son on yıldır, bu üç üyeli karbosiklik yapıların önemli bileşiklerin sentezi için ne kadar faydalı olduğu görülmüştür (Budynina ve ark., 2017). Halkaya bağlı olan donör veya akseptörlerin mevcudiyetine bağlı olarak aradaki C-C bağı zayıflar ve ayrıca uygun bir Lewis asit katalizörünün kullanılması bu bağı daha da kararsız hale getirir. DA siklopropanlar çoğunlukla iki tür sentetik transformasyona uğrar. Bunlardan birincisi siklokatılma reaksiyonlarıdır, ikincisi ise halka açılma reaksiyonlarıdır (Werz ve ark., 2014). Lewis asitlerinin varlığında DA siklopropanlar homo-Michael-akseptörü olarak davranır. Bu sayede, DA siklopropanlar nükleofillerle değerli organik bileşiklerin sentezinde önemli bir araç haline gelmektedir. Anyonik nükleofillerle halka açma reaksiyonları literatürde iyi bir şekilde belgelenmiş olmasına rağmen, DA siklopropanların halka açma reaksiyonlarında heteroaren gibi nötr nükleofillerin kullanılması ile ilgili çalışmalar nadirdir (Kerr ve ark., 2016). *N*-Metil indol'ün çeşitli DA siklopropanlar ile olan tepkimesi nötr heteroarenlerin tepkimelerine olan örneklerden bir tanesidir. Literatürde daha önce benzeri tepkimeler Mg, Ca, Sc ve Yb gibi metallerin tuzları katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir (Johnson ve ark., 2013; Nolin ve ark., 2014; Ghorai ve ark., 2016; Feng ve ark., 2018). Ancak bu tür tepkimelerin gerçekleştirilmesinde bazı çalışmalarda özel basınç şartlarına ya da katalizör dışında bir katkı maddesinin kullanılmasına gerek duyulmuştur (Harrington ve Kerr, 1997). Bu yüzden ılımlı şartların sağlandığı çalışmalara hala ihtiyaç duyulmaktadır.

MATERYAL VE YÖNTEM

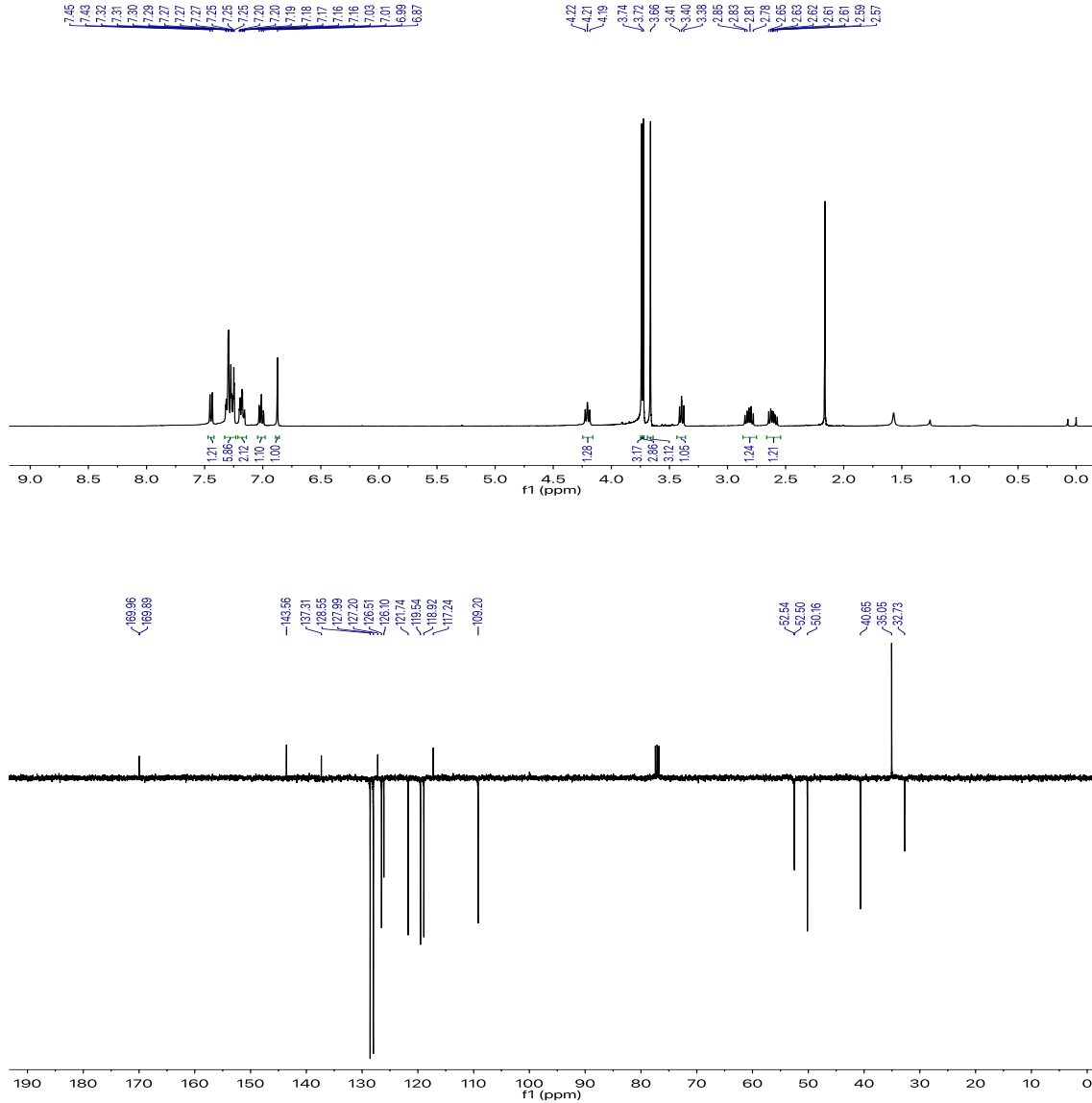
Materyaller ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar aksi belirtilmedikçe çeşitli firmalardan satın alınmış ve saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. DA siklopropan türevleri literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir. ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları 400 (100) MHz Bruker Avance II spektrometresi ile alınmış ve internal standart olarak SiMe₄ ile δ biriminde rapor edilmiştir. Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HRMS) ölçümleri Agilent 6530 Accurate-Mass QTOF (Quadrupole time-of-flight) LC/MS cihazında APCI iyon kaynağında ve pozitif modda kaydedilmiştir.

Bileşiklerin Sentezi

***N*-metil indol (1aa) ile DA siklopropanlar 2a-2h'nin Gd(OTf)₃ katalizli reaksiyonu için genel prosedür (GP):** *N*-Metil indol (1.0 mmol), DA siklopropan (1.0 mmol) ve Gd(OTf)₃ (0.2 mmol) içerisinde CH₃CN (5.0 mL) bulunan bir cam reaksiyon balonuna eklenmiştir. Reaksiyon karışımı 2 saat süre ile 80 °C'de karıştırılmıştır. Başlangıç materyallerinin tamamen tükendiğinin TLC vasıtasıyla belirlenmesinin ardından reaksiyon, çözücüsü vakumda uzaklaştırılarak sonlandırılmıştır. Ham ürün silika jel kolon kromatografisi ile EtOAc:Hekzan (15:85) üzerinden saflaştırılmıştır.

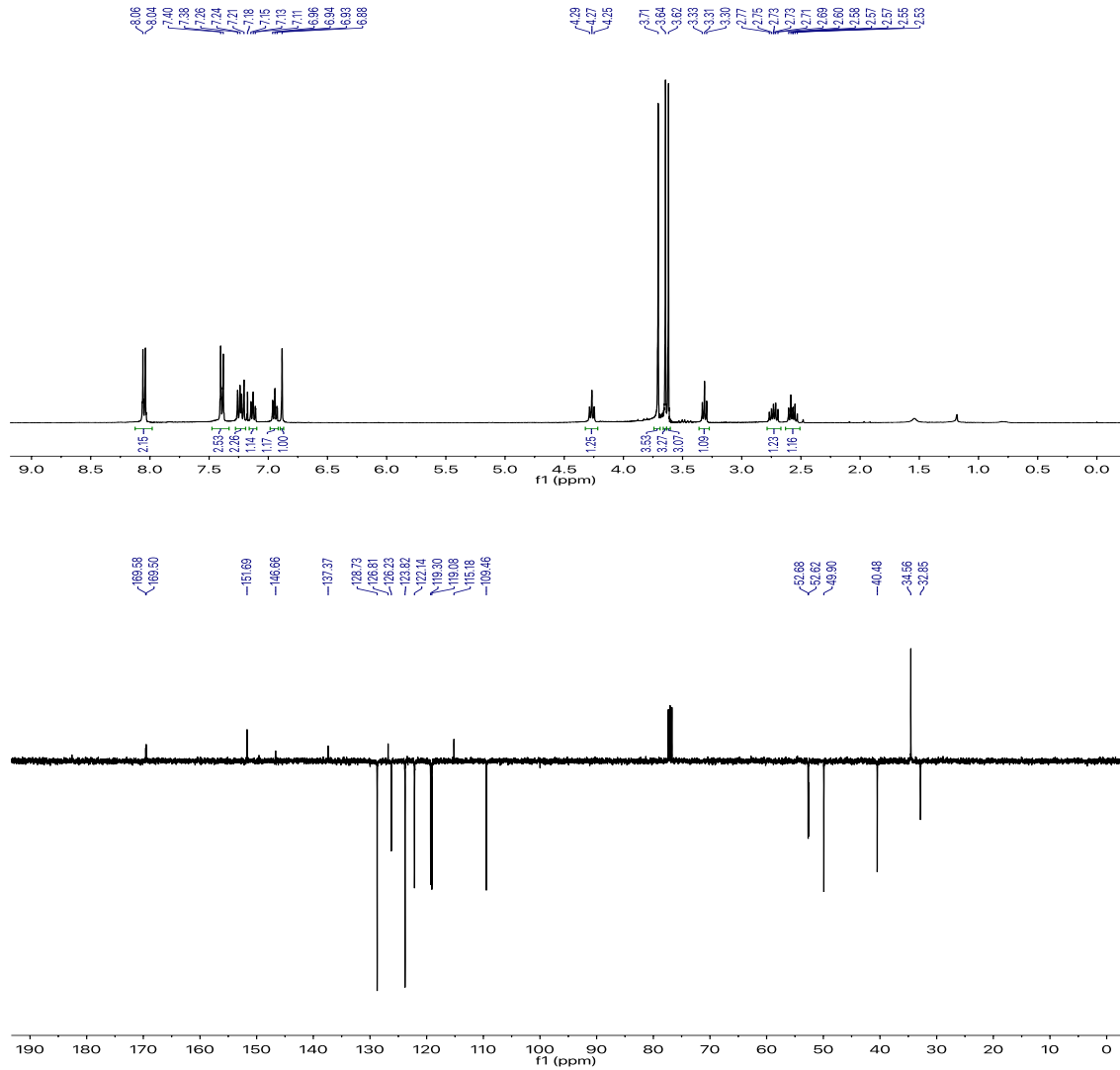
Dimetil 2-(2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)-2-feniletıl)malonate (3aa): Yoğun renksiz sıvı (327 mg, %90 verim) olarak elde edilmiştir. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.44 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.33 – 7.23 (m, 5H), 7.21 – 7.15 (m, 2H), 7.01 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.87 (s, 1H), 4.24 – 4.16 (m, 1H), 3.74 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 3.43 – 3.37 (m, 1H), 2.86 – 2.77 (m, 1H), 2.66 – 2.55 (m, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 170.0, 169.9, 143.6, 137.3, 128.6, 128.0, 127.2, 126.5, 126.1, 121.7, 119.5, 118.9, 117.2, 109.2, 52.5, 52.5, 50.2, 40.7, 35.1, 32.7. HRMS (APCI-TOF) *m/z*: [M + H]⁺ C₂₂H₂₄NO₄ için hesaplanan 366.1700; bulunan 366.1728.



Şekil 1. Dimetil 2-(2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)-2-feniletil)malonate (**3aa**)'nın ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumu

Dimetil 2-(2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)-2-(4-nitrofenil)etil)malonat (3ab): Yoğun renksiz sıvı (386 mg, %94 verim) olarak elde edilmiştir. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ 8.05 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.27 – 7.19 (m, 2H), 7.13 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.94 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.88 (s, 1H), 4.27 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 3.31 (t, *J*

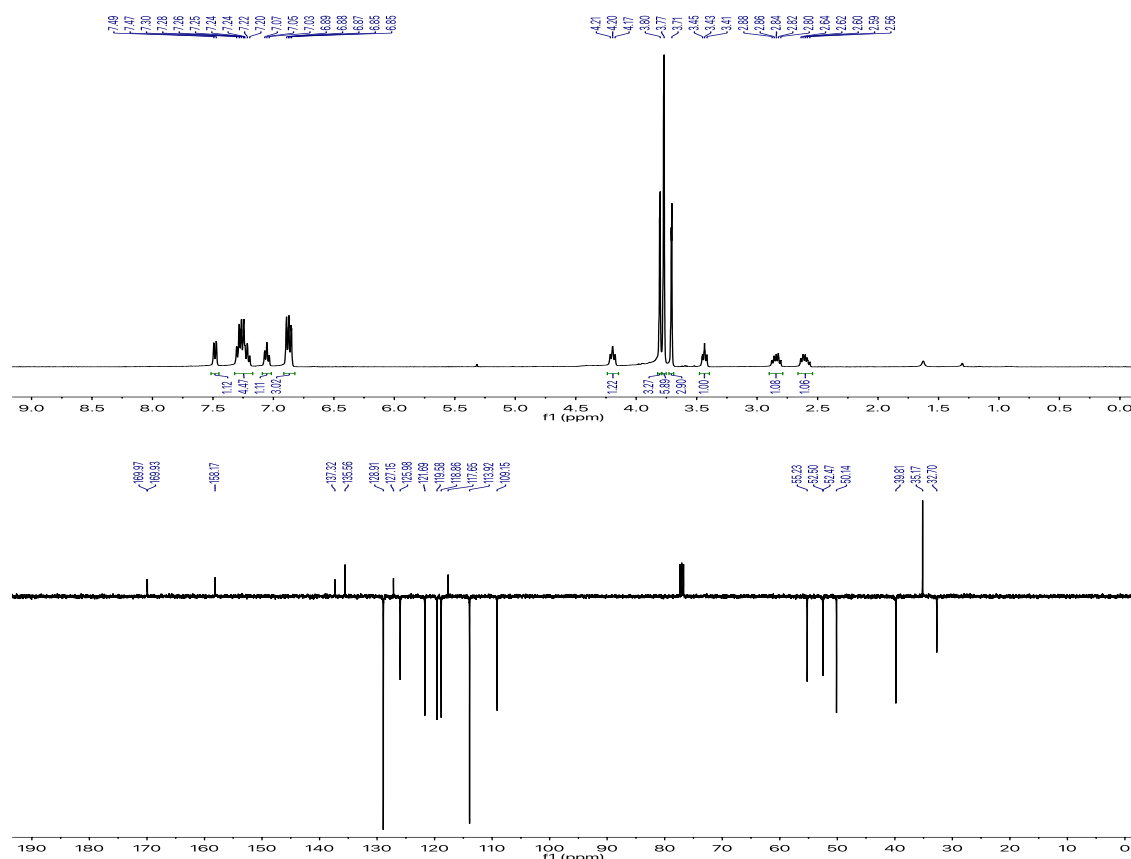
= 7.3 Hz, 1H), 2.80 – 2.67 (m, 1H), 2.64 – 2.50 (m, 1H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ 169.6, 169.5, 151.7, 146.7, 137.4, 128.7, 126.8, 126.2, 123.8, 122.1, 119.3, 119.1, 115.2, 109.5, 52.7, 52.6, 49.9, 40.5, 34.6, 32.9. **HRMS (APCI-TOF) m/z:** [M + H]⁺ C₂₂H₂₃N₂O₆ için hesaplanan 411.1551; bulunan 411.1581.



Şekil 2. Dimetil 2-(2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)-2-(4-nitrofenil)etil)malonat (**3ab**)'nin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumu

Dimetil 2-(2-(4-metoksifenil)-2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)etil)malonat (3ac): Yoğun renksiz sıvı (365 mg, %92 verim) olarak elde edilmiştir. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.33 – 7.17 (m, 4H), 7.05 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.92 – 6.82 (m, 3H), 4.19 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.77 (s, 6H), 3.71 (s, 3H), 3.43

(t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 2.89 – 2.79 (m, 1H), 2.66 – 2.55 (m, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 170.0, 169.9, 158.2, 137.3, 135.6, 128.9, 127.2, 126.0, 121.7, 119.6, 118.9, 117.7, 113.9, 109.2, 55.2, 52.5, 52.5, 50.1, 39.8, 35.2, 32.7. HRMS (APCI-TOF) *m/z*: [M + H]⁺ C₂₃H₂₆NO₅ için hesaplanan 396.1805; bulunan 396.1806.



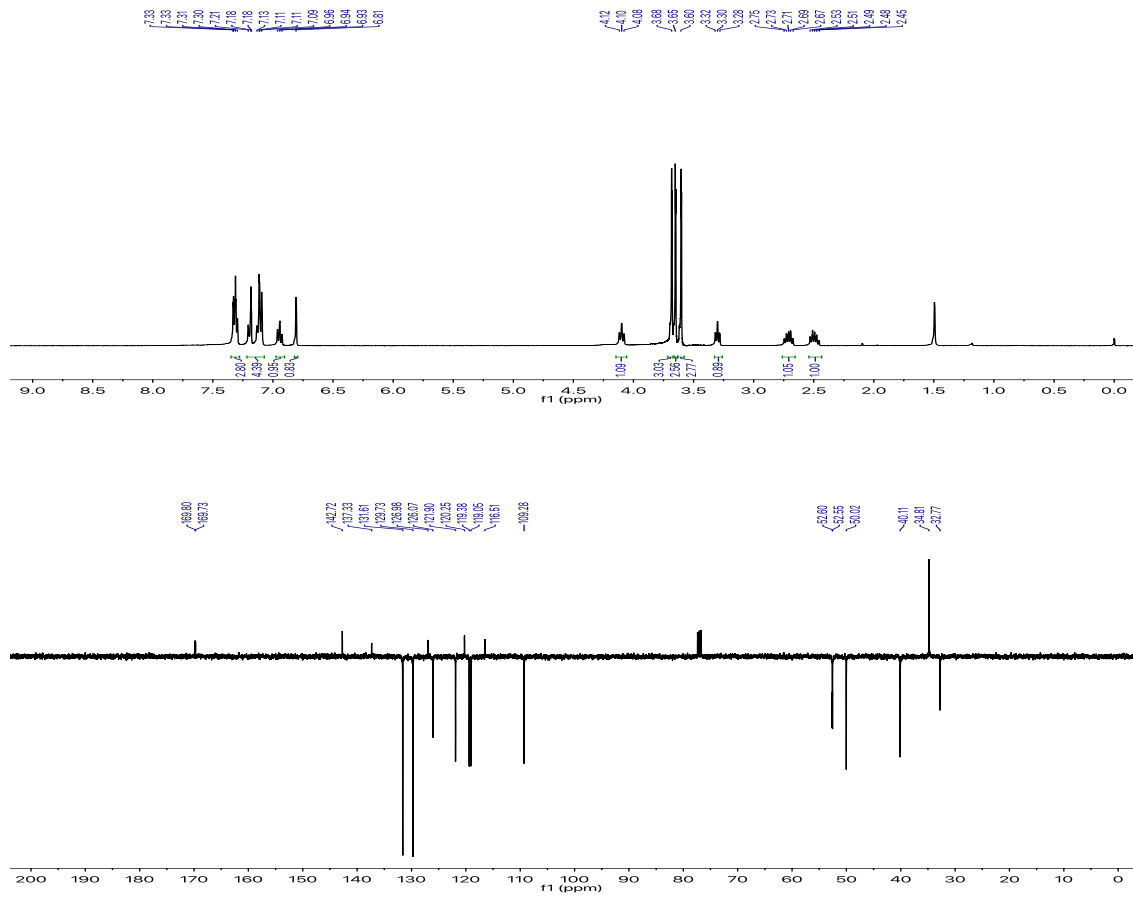
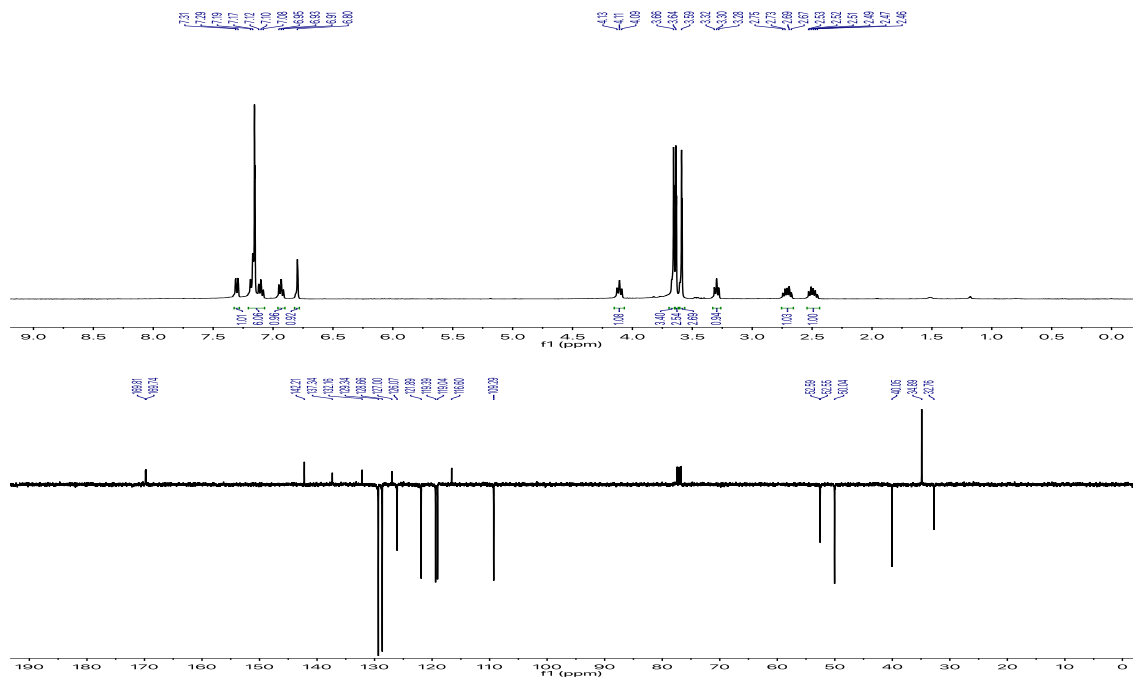
Şekil 3. Dimetil 2-(2-(4-metoksifenil)-2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)etil)malonat (**3ac**)'nin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumu

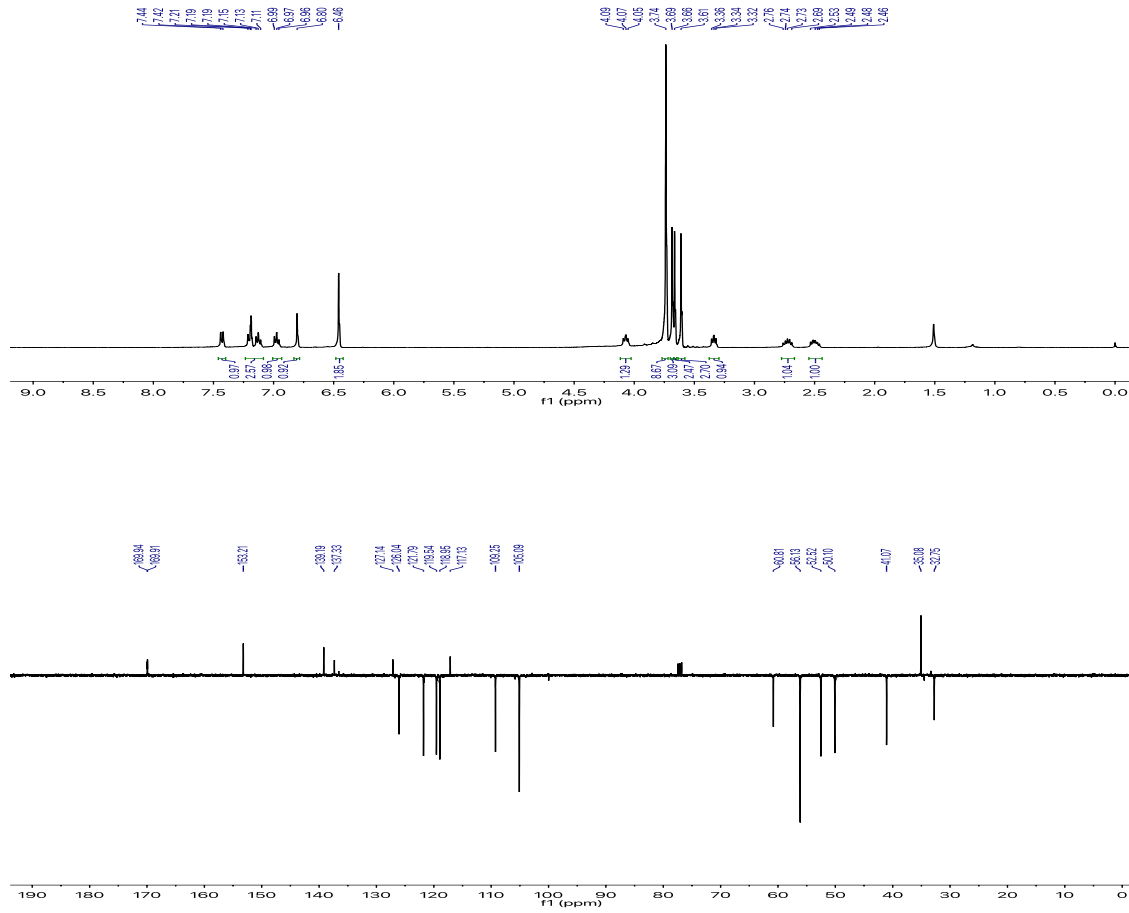
Dimetil 2-(2-(4-bromfenil)-2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)etil)malonat (3ad**):** Yoğun renksiz sıvı (363 mg, %82 verim) olarak elde edilmiştir. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.35 – 7.28 (m, 3H), 7.22 – 7.08 (m, 4H), 6.94 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.81 (s, 1H), 4.10 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 3.68 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 3.30 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 2.77 – 2.65 (m, 1H), 2.54 – 2.44 (m, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 169.8, 169.7, 142.7, 137.3, 131.6, 129.7, 127.0, 126.1, 121.9, 120.3, 119.4, 119.1, 116.51, 109.3, 52.6, 52.6, 50.0, 40.1, 34.8, 32.8. HRMS (APCI-TOF) *m/z*: [M + H]⁺ C₂₂H₂₃BrNO₄ için hesaplanan 444.0810; bulunan 444.0834.

Dimetil 2-(2-(4-klorfenil)-2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)etil)malonat (3ae**):** Yoğun renksiz sıvı (378 mg, %95 verim) olarak elde edilmiştir. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.30 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.21 – 7.07 (m, 2H), 6.93 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 4.11 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 3.66 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 3.30 (t, *J* = 7.6

Hz, 1H), 2.76 – 2.65 (m, 1H), 2.55 – 2.44 (m, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 169.8, 169.7, 142.2, 137.3, 132.2, 129.3, 128.7, 127.0, 126.1, 121.9, 119.4, 119.0, 116.6, 109.3, 52.6, 50.0, 40.1, 34.9, 32.8. HRMS (APCI-TOF) *m/z*: [M + H]⁺ C₂₂H₂₃ClNO₄ için hesaplanan 400.1316; bulunan 400.1338.

Dimetil 2-(2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)-2-(3,4,5-trimetoksifenil)etil)malonat (3af**):** Yoğun renksiz sıvı (432 mg, %95 verim) olarak elde edilmiştir. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.43 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.23 – 7.08 (m, 3H), 6.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 6.46 (s, 2H), 4.11 – 4.04 (m, 1H), 3.74 (s, 9H), 3.69 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 3.38 – 3.30 (m, 1H), 2.78 – 2.67 (m, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 169.9, 169.9, 153.2, 139.2, 137.3, 127.1, 126.0, 121.8, 119.5, 119.0, 117.1, 109.3, 105.1, 60.8, 56.1 (2C), 52.5, 50.1, 41.1, 35.1, 32.8. HRMS (APCI-TOF) *m/z*: [M + H]⁺ C₂₅H₃₀NO₇ için hesaplanan 456.2022; bulunan 456.2014.

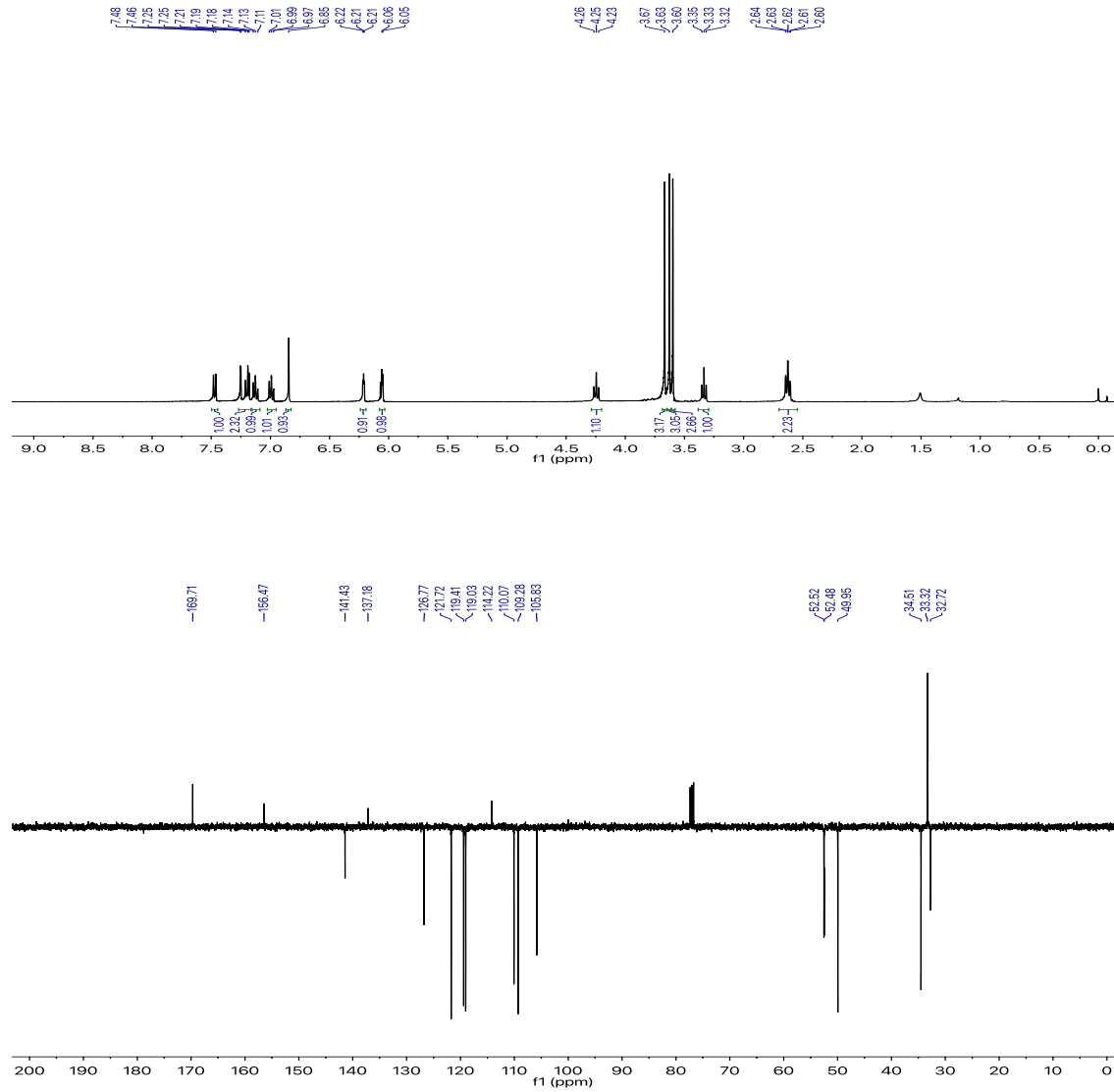
Şekil 4. Dimetil 2-(2-(4-bromfenil)-2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)etil)malonat (**3ad**)'nin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumuŞekil 5. Dimetil 2-(2-(4-klorfenil)-2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)etil)malonat (**3ae**)'nin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumu



Şekil 6. Dimetil 2-(2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)-2-(3,4,5-trimetoksifenil)etil)malonat (**3af**)'nin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumu

Dimetil 2-(2-(furan-2-il)-2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)etil)malonat (3ag): Yoğun renksiz sıvı (345 mg, %97 verim) olarak elde edilmiştir. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.47 (d, *J* = 8.0 Hz, 0H), 7.27 – 7.16 (m, 1H), 7.13 (t, *J* = 7.6 Hz, 0H), 6.99 (t, *J* = 7.5 Hz, 0H), 6.85 (s, 0H), 6.25 – 6.18 (m, 0H), 6.05 (d, *J* = 2.8 Hz, 0H), 4.25 (t, *J* = 7.9 Hz, 0H), 3.67 (s, 1H), 3.63 (s, 1H), 3.60 (s, 1H),

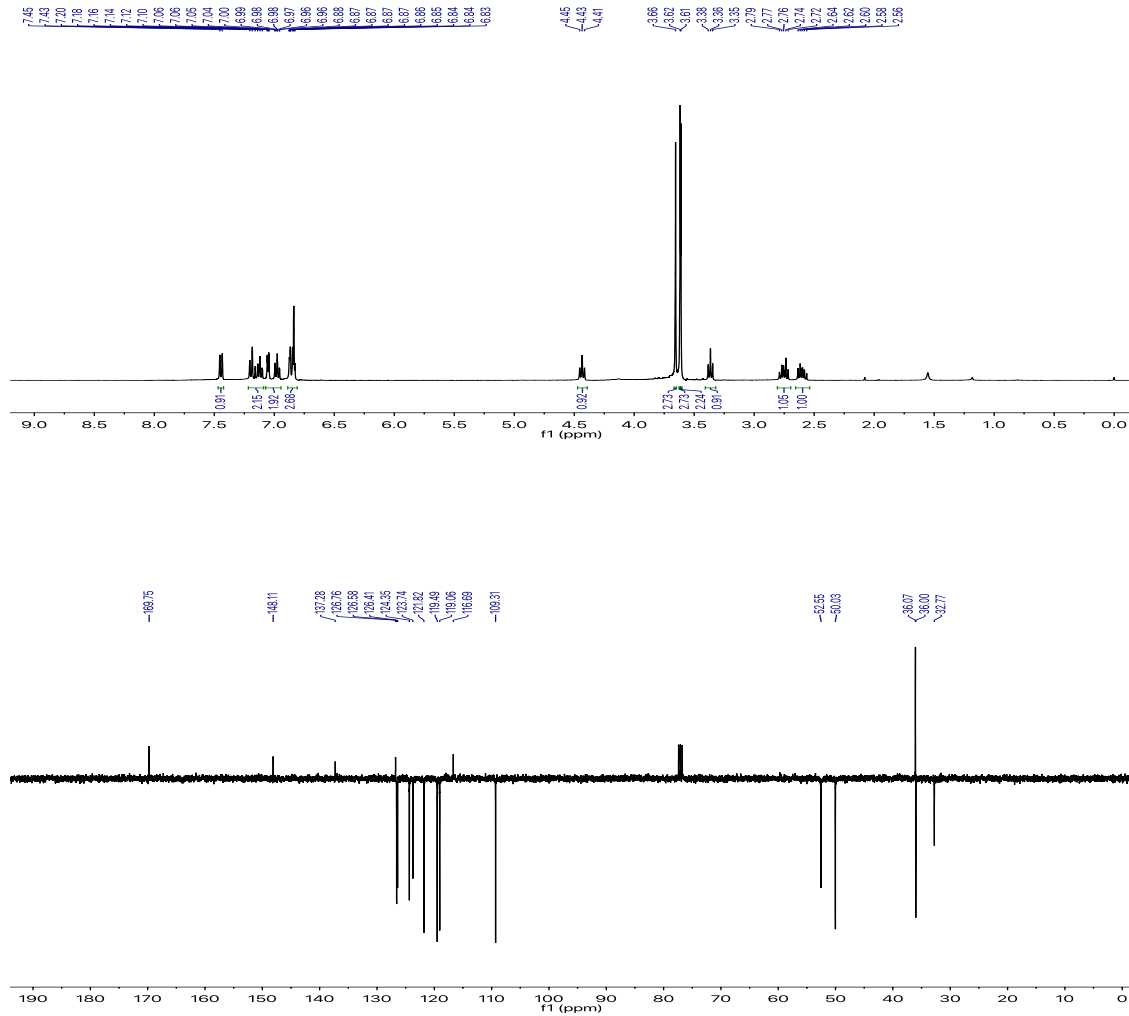
3.33 (t, *J* = 7.4 Hz, 0H), 2.67 – 2.58 (m, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 169.7, 156.4, 141.4, 137.2, 126.8, 121.7, 119.4, 119.0, 114.2, 110.1, 109.3, 105.8, 52.5, 52.5, 50.0, 34.5, 33.3, 32.7. HRMS (APCI-TOF) *m/z*: [M + H]⁺ C₂₀H₂₂NO₅ için hesaplanan 356.1498; bulunan 356.1524.



Şekil 7. Dimetil 2-(2-(furan-2-il)-2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)etil)malonat (**3ag**)'nin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumu

Dimetil 2-(2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)-2-(tiyofen-2-yl)etil)malonat (3ah**):** Yoğun renksiz sıvı (356 mg, %96 verim) olarak elde edilmiştir. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ 7.44 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.22 – 7.09 (m, 2H), 7.07 – 6.95 (m, 2H), 6.91 – 6.81 (m, 3H), 4.43 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 3.66 (s, 3H), 3.62 (s, 4H), 3.61 (s, 3H), 3.36 (t, *J*

= 7.4 Hz, 1H), 2.81 – 2.69 (m, 1H), 2.66 – 2.54 (m, 1H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ 169.8, 148.1, 137.3, 126.8, 126.6, 126.4, 124.4, 123.7, 121.8, 119.5, 119.1, 116.7, 109.3, 52.6, 50.0, 36.1, 36.0, 32.8. **HRMS (APCI-TOF) m/z:** [M + H]⁺ C₂₂H₂₂NO₄S için hesaplanan 372.1270; bulunan 372.1291.



Şekil 8. Dimetil 2-(2-(1-metil-1*H*-indol-3-il)-2-(tiyofen-2-yl)etil)malonat (**3ah**)'nin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumu

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, *N*-metil indolün çeşitli DA siklopropanlar ile olan homo-Michael katılma reaksiyonu, Gd(OTf)₃'ün katalizör olarak ilk defa kullanılmasıyla ve ılımlı şartlar altında incelenmiştir. Ayrıca çalışmada LiOTf, Cu(TFA)₂, Cu(OAc)₂, AuCl₃ Lewis asitleri de katalizör olarak test edilmiştir.

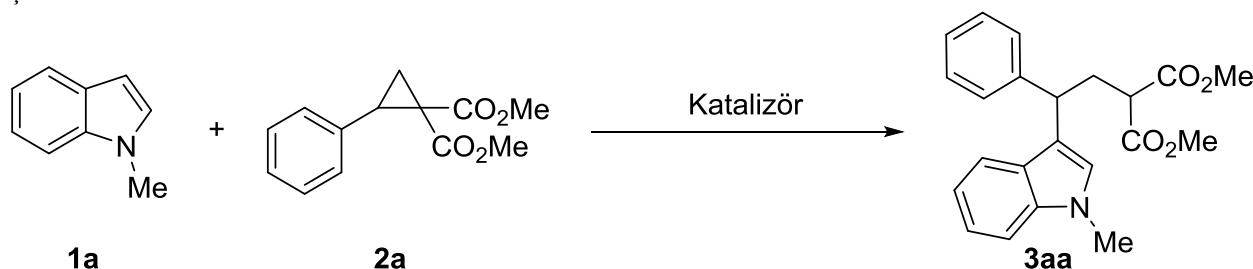
Katalizör seçimi ve optimizasyon çalışmaları için *N*-metil indol (**1aa**) ile dimetil 2-fenilsiklopropan-1,1-dikarboksilat (**2aa**)'nın reaksiyonu model olarak seçilmiştir ve sonuçlar Çizelge 1'de gösterilmektedir. İlk model reaksiyon, asetonitril içerisinde, Cu(OTf)₂ katalizörlüğünde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1, Giriş 1). Reaksiyon sonucunda herhangi bir ürün oluşumu

gözlenmemiştir. Sonrasında aynı çözücü ve sıcaklık şartlarında reaksiyon, sırasıyla AuCl₃, Cu(OAc)₂ ve Bi(OTf)₃ ile yapılmıştır (Çizelge 1, Giriş 2-4). Bu reaksiyonlar sonucunda da beklenen katılma ürününün oluşumu gözlenmemiştir. Asetonitril içerisinde, katalizör olarak Gd(OTf)₃'ün kullanıldığı reaksiyonda %65 verimle beklenen nükleofilik halka açılma ürününü elde edilmiştir (Çizelge 1, Giriş 5). Bu umut verici sonucun alınmasından sonra reaksiyon 80 °C'de yine asetonitril içerisinde ve tekrar Gd(OTf)₃ katalizörlüğünde tekrar edilmiştir ve %95 gibi yüksek bir verimle hedeflenen ürün **3aa**'nın sentezi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1, Giriş 6). Sonrasında DMSO içerisinde ve oda sıcaklığında

Gd(OTf)₃ ile tekrar edilen reaksiyon sonucunda ilginç bir şekilde ürün oluşumu gözlenmemiştir (Çizelge 1, Giriş 7). Daha sonra yapılan denemelerde LiOTf, Cu(TFA)₂ ve Bi(NO₃)₃·5H₂O katalizör olarak kullanılmıştır (Çizelge 1, Giriş 8-10). Bununla birlikte, bu

reaksiyonlar sonucunda hedeflenen ürün **3aa** oluşmamıştır. Bu sonuçların ışığında, çözücü olarak asetonitrilin, katalizör olarak Gd(OTf)₃'ün kullanıldığı ve 80 °C'de 2 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonun en iyi yöntem olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1, Giriş 6).

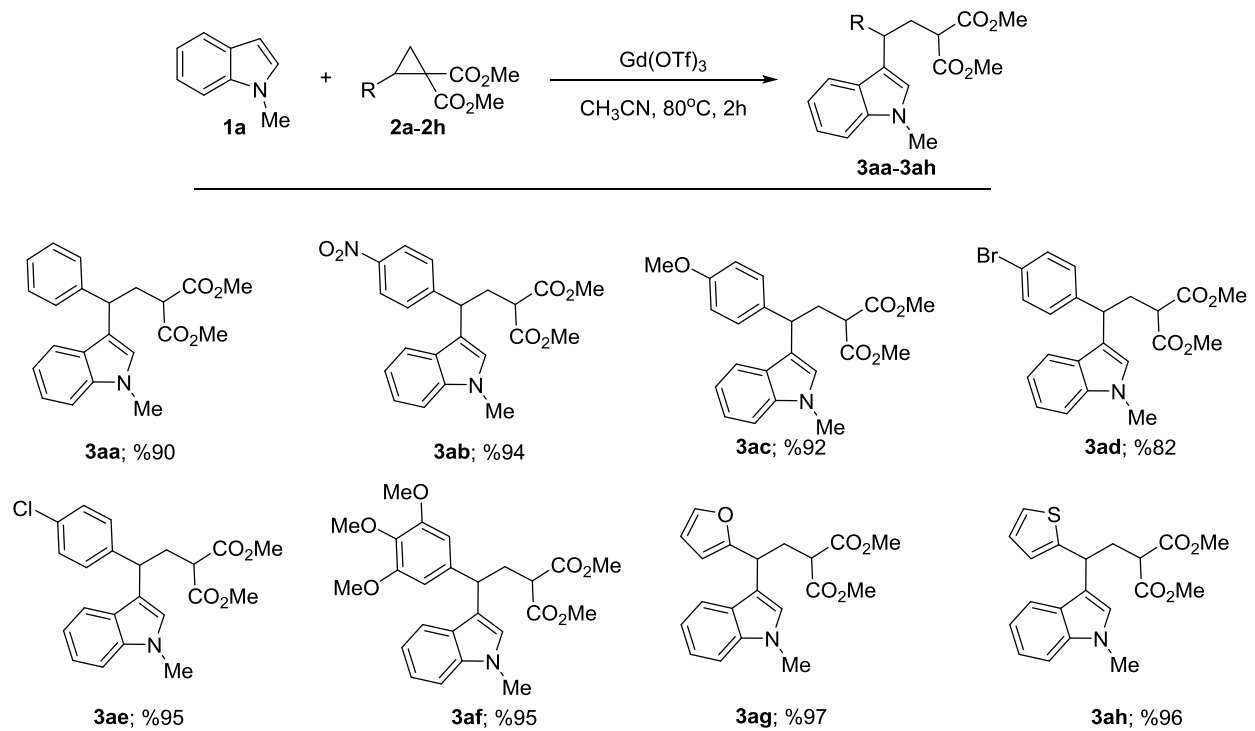
Çizelge 1. *N*-metil indol (**1aa**) ile dimetil 2-fenilsiklopropan-1,1-dikarboksilat (**2aa**)'nın reaksiyonu için optimizasyon çalışması



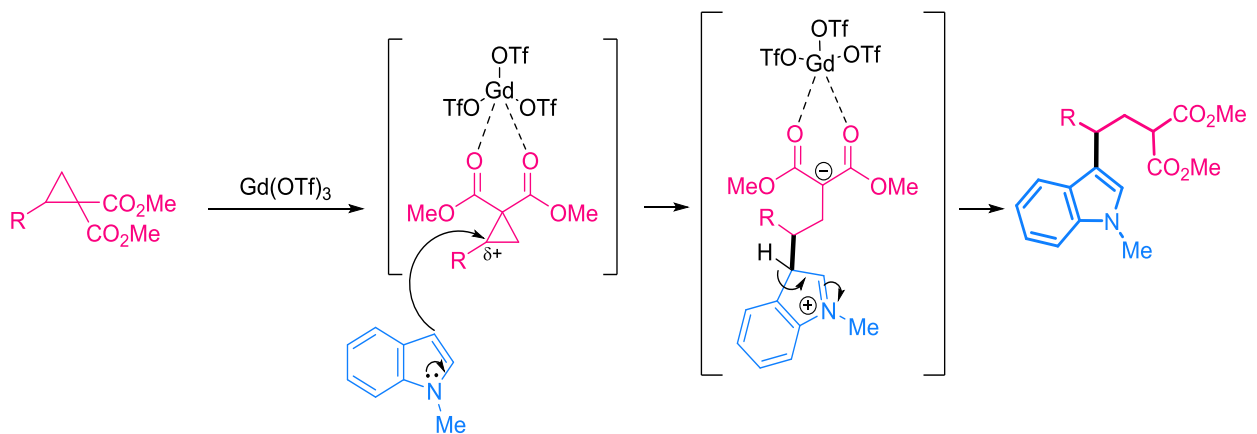
Giriş	Katalizör	Çözücü	Sıcaklık	Zaman	Verim
1	Cu(OTf) ₂	CH ₃ CN	oda sıcaklığı	12sa.	0
2	AuCl ₃	CH ₃ CN	oda sıcaklığı	12sa.	0
3	Cu(OAc) ₂	CH ₃ CN	oda sıcaklığı	12sa.	0
4	Bi(OTf) ₃	CH ₃ CN	oda sıcaklığı	12sa.	0
5	Gd(OTf) ₃	CH ₃ CN	oda sıcaklığı	12sa.	%65
6	Gd(OTf)₃	CH₃CN	80 °C	2sa.	%90
7	Gd(OTf) ₃	DMSO	oda sıcaklığı	12sa.	%0
8	LiOTf	CH ₃ CN	oda sıcaklığı	12sa.	%0
9	Cu(TFA) ₂	CH ₃ CN	oda sıcaklığı	12sa.	%0
10	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	CH ₃ CN	oda sıcaklığı	12sa.	%0

Elde edilen optimize şartlarda *N*-metil indol (**1a**)'nın çeşitli DA siklopropanlar ile olan tepkimesi incelenmiştir (Çizelge 2). Herhangi bir süstituent bulunmayan DA siklopropan ile yapılan reaksiyon sonucunda **3aa** %90 verimle elde edilmiştir. Elektron çekici bir grubun bulunduğu **3ab** de %94 verimle sentezlenmiştir. Ayrıca elektron sağlayıcı MeO, Cl, Br ve trimetoksi gruplarının bulunduğu DA siklopropanlar ile yapılan reaksiyonlar sonucunda da sırasıyla **3ac-af** %92, %82, %95 ve %95 gibi yüksek verimlerle elde edilmiştir. Son olarak furan ve tiyofen hetero yapılarının bulunduğu DA siklopropanlardan ürünler **3ag** ve **3ah**, %97 ve %96 verimle oluşmuştur.

DA siklopropan ve *N*-metil indol arasındaki Gd(OTf)₃ katalizli reaksiyon için önerilen reaksiyon mekanizması literatürdeki benzer çalışmalardan uyarlanarak Şekil 9'da verilmiştir (Moran ve ark., 2018; Ghorai ve ark., 2016). Gd(OTf)₃, substratın iki ester parçası ile etkileşir ve DA-siklopropanın benzilik pozisyonundaki elektrofiliği artır. Ardından, *N*-metil indol S_N2 tarzı bir atakla Gd(OTf)₃ ile koordine olan DA siklopropanın benzilik pozisyonuna nükleofilik bir atakta bulunur. Son olarak, aromatisasyon sonucunda ilgili ürün oluşumu gerçekleşmektedir (Şekil 9).

Çizelge 2. *N*-metil indol (**1a**) ile DA siklopropanlar **2a-2h**'nin Gd(OTf)₃ katalizli reaksiyonu ve elde edilen ürünler^a

^aReaksiyon Koşulları: **1a** (1.0 mmol), **2a-2h** (1.0 mmol), Gd(OTf)₃ (0.2 mmol), CH₃CN (5.0 mL), 80°C ve 2 saat.

Şekil 9. DA siklopropan ve *N*-Metil indol arasındaki Gd(OTf)₃ katalizli reaksiyonun mekanizması

SONUÇ

Sonuç olarak, *N*-metil indol (**1a**)'nın DA siklopropanlarla olan nükleofilik halka açılması reaksiyonu için basit ve elverişli bir metod geliştirilmiştir. Test edilen DA siklopropan türevlerinden herhangi bir süstitüent bulunmayan, elektron çekici, elektron sağlayıcı grupların ve hetero halkaya sahip olanlarının

elde edilen optimize şartlar altında oldukça reaktif oldukları belirlenmiştir ve C3-süstitüe *N*-metil indol türevlerinin sentezi yüksek verimlerle (%82-97) gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen metod ile biyolojik ve benzeri birçok uygulamada faydalı olan indol türevlerinin sentezinde ihtiyaç duyulan ılıman şartlar literatüre kazandırılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya katkılarından dolayı, Atatürk Üniversitesine ve Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Chang F, Lin L, Xia Y, Zhang H, Dong S, Liu X, Feng X 2018. Chiral N, N'-dioxide/ScIII complex-catalyzed asymmetric ring-opening reaction of cyclopropyl ketones with indoles. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 360 (14): 2608-2612.
- Dulin CC, Murphy KL, Nolin KA 2014. Calcium-catalyzed Friedel-Crafts addition of 1-methylindole to activated cyclopropanes. *Tetrahedron Letters*, 55 (38): 5280-5282.
- Budynina EM, Ivanov KL, Sorokin ID, Melnikov MY 2017. Ring opening of donor-acceptor cyclopropanes with N-nucleophiles. *Synthesis*, 49 (14): 3035-3068.
- Harrington P, Kerr MA 1997. The high pressure reaction of cyclopropanes with indoles catalyzed by ytterbium triflate. *Tetrahedron Letters*, 38 (34): 5949-5952.
- Richmond E, Vukovic VD, Moran J 2018. Nucleophilic ring opening of Donor-Acceptor cyclopropanes catalyzed by a Brønsted Acid in hexafluoroisopropanol. *Organic Letters*, 20 (3): 574-577.
- Schneider TF, Kaschel J, Werz DB 2014. A new golden age for donor-acceptor cyclopropanes. *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (22): 5504-5523.
- Talukdar R, Saha A, Tiwari DP, Ghorai MK 2016. Ring opening of DA-cyclopropanes with electron rich arene/heteroarene: synthesis of 2-(2,2-diarylethyl) malonates. *Tetrahedron*, 72 (5): 613-624.
- Tejeda JEC, Landschoot BK, Kerr MA 2016. Radical cyclizations for the synthesis of pyrroloindoles: Progress toward the Flinderoles. *Organic Letters*, 18 (9): 2142-2145.
- Wales SM, Walker MM, Johnson JS 2013. Asymmetric Synthesis of Indole Homo-Michael Adducts via Dynamic Kinetic Friedel-Crafts Alkylation with Cyclopropanes. *Organic Letters*, 15 (10): 2558-2561.

Çan Linyitinin Katalitik Gazlaştırılması ile Hidrojen Eldesi

Açelya SEÇER^{1*}

Arif HASANOĞLU¹

ÖZET: Bu çalışmada, yüksek kükürt (%5.61) ve kül (%23.09) içerikli Çan linyiti, Na₂CO₃, NiCl₂, Fe₂O₃, K₂CO₃ ve Ca(NO₃)₂ katalizörleri eşliğinde gazlaştırılarak bu katalizörlerin gazlaşma üzerindeki etkileri toplam gaz hacmi ve hidrojen gazı verimleri açısından değerlendirilerek, en etkin katalizör belirlenmiştir. Gazlaştırma deneyleri atmosferik basınçta, 0.5 mL dk⁻¹ akış hızında gerçekleştirilmiştir. 700 °C sıcaklıkta en etkin katalizör Na₂CO₃ olarak belirlenmiştir. 1.0 g kömürün (kuru-külsüz baz) 700°C’de, %3 Na katalizörü eşliğinde gazlaştırılmasında %74.7 H₂ oranı ile 2839 mL gaz elde edilmiştir. Optimum katalizör miktarı kullanarak, 600-900 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda gazlaştırma deneyleri gerçekleştirilerek sıcaklığın gazlaşma üzerine etkileri incelenmiştir. Toplam gaz hacmi ve üretilen hidrojen gazı açısından en yüksek verim, 3033 mL toplam gaz hacmi ve %75.7 H₂ oranıyla, 900 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: hidrojen, katalitik gazlaştırma, kömür

Hydrogen Production from Catalytic Gasification of Çan Lignite

ABSTRACT: In this study, Çan lignite, a Turkish lignite with a high Sulphur (5.61 %) and ash (23.09%) content, were gasified with Na₂CO₃, NiCl₂, Fe₂O₃, K₂CO₃ and Ca(NO₃)₂ catalysts and effects of these catalysts on gasification, in terms of total gas amount, and composition of produced gas was evaluated, and the most effective catalyst was determined. Gasification experiments were performed at atmospheric pressure with 0.5 mL min⁻¹ water feed flow rate. The most effective catalyst was determined as Na₂CO₃ at 700 °C. The total gas volume produced by gasification of 1.0 g of coal (dry-ash free) with %3 Na catalyst at 700 °C was 2839 mL with % 74.7 H₂. Finally, different gasification temperatures between 600-900 °C were tested with the optimum amount of catalyst and effects of temperature on gasification were evaluated. The highest gasification yield in terms of total gas volume and the produced amount of H₂ was obtained at 900 °C with 3033 mL total gas volume and 75.7 % H₂.

Keywords: hydrogen, catalytic gasification, coal

¹ Açelya SEÇER (Orcid ID: 0000-0002-5967-8700), Arif HASANOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-1713-6946), Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 01130, Adana, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author Açelya SEÇER, e-mail: acsecer@cu.edu.tr

GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacının büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların mevcut miktarları, üretim maliyetleri, kullanım miktarları ve bu verilerin gelecek zamanlara ekstrapolasyonları fosil yakıtların gelecekte de başlıca enerji kaynağı olarak kullanılmaya devam edeceğini göstermektedir. Özellikle kömürün 22. Yüzyılın ilk yarısında en baskın enerji kaynağı olacağı düşünülmektedir. Ancak, fosil yakıtların doğrudan yakılarak kullanımının çevreye olan zararları, bu yakıtların kullanılmasında bazı sınırlandırılmalar getirmeyi ve bu yakıtların kullanımında bazı iyileştirmeler yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Gazlaştırma, fosil yakıtları, biyokütle kaynaklarını ve atıkları, yanabilen gazlara veya ileri uygulamalarda kullanılacak sentez gazlarına çevirmek için kullanılan, hem enerji hem de kimyasal üretimi açısından daha çevre dostu olan alternatif bir yöntemdir. Kömür gazlaştırma, kömürden su, hava ve/veya su/oksijen karışımları ile başlıca CH_4 , CO , H_2 , CO_2 gaz karışımlarının üretilebileceği bir yöntemdir (Minchener, 2005). Bu şekilde üretilen gaz karışımı içerisindeki CO_2 oranı yanma prosesine göre daha az olmakta ve kömürde yer alan mevcut kükürt, SO_2 yerine daha kolay giderilebilen H_2S 'e dönüştürülmektedir. Hidrojen gazı, gelecek dönemlerde temiz enerji politikaları için kullanılması öngörülen en önemli enerji taşıyıcısıdır. Doğada serbest halde bulunamayan hidrojen, büyük ölçekli kullanımlar için, su, kömür, doğal gaz, bitkiler vb. kaynaklardan üretilmektedir. Kömürden gazlaştırma yolu ile hidrojen üretimi, mevcut kömür rezervlerinin sürdürülebilir enerji proseslerine entegrasyonu için önemli bir alternatiftir. Bu proseste en çok kullanılan gazlaştırıcı ajan saf su buharıdır (Stiegel ve Ramezan, 2006). Su buharı gazlaştırma prosesi ile kömürden hidrojen üretimi farklı katalizörler eşliğinde gerçekleştirildiğinde, ürün bileşimindeki H_2 oranının artışı ve kekleşen kömürün

aglomerasyonu gibi sorunların ortadan kaldırılması ve nispeten düşük proses sıcaklıkları gibi avantajlar söz konusu olmaktadır (Ohtsuka ve Asami, 1997). Alkali ve toprak alkali metallerin kömür gazlaştırmadaki etkinliğinin incelendiği çalışmalar 1867 yılından beri yapılmaktadır (Hirsch ve ark., 1982). Erken dönem çalışmalarda, lityum, sodyum ve potasyum karbonatlarının su buharı ile grafit karbonunun gazlaştırılmasındaki katalitik aktivitesi termogravimetrik yöntemlerle belirlenmiştir (McGee ve Chatterji, 1978). Bu dönemden itibaren alkali metaller, toprak alkali metaller, geçiş metalleri ve bunların kompozitleri çeşitli araştırmacılar tarafından katalizör olarak kullanılmışlardır. Wang ve ark. K_2CO_3 katalizörünü hyper-kömür gazlaştırmada kullanarak yüksek H_2 verimi için etkili olduğunu göstermiştir. Kwon ve ark. linyit çarını %3 (a/a) Li_2CO_3 , Na_2CO_3 ve K_2CO_3 katalizörleri eşliğinde gazlaştırarak bu katalizörlerin gazlaştırmadaki etkinliğini $Na_2CO_3 > K_2CO_3 > Li_2CO_3$ olarak sıralamışlardır. Popa ve ark. Victoria Kahverengi kömürünü $FeCO_3$ eşliğinde gazlaştırarak $FeCO_3$ katalizörünün hem piroliz hem de gazlaşma reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerini düşüren ve gazlaşma verimini arttırabilecek bir katalizör olduğunu önermiştir. Nikel içeren katalizörlerin kömür matriksi içerisine dağılılabile özelliğinden ötürü düşük kaliteli kömürlerin gazlaştırılmasında etkin olabileceğinin gösterildiği çalışmalar mevcuttur (Nishiyama, 1986; Takarada ve ark., 1986). Dünya linyit rezervlerinin yaklaşık %1.6'sı Türkiye'de bulunmaktadır. Fakat bu linyitlerin çoğu düşük kalorifik değere sahiptir. Bu linyitlerin hidrojen üretimi amacıyla gazlaştırılması, kullanımının verimli bir şekilde değerlendirilmesi açısından alternatif bir yaklaşım olabilir. Bu çalışmada, %5.61 S içeriğine sahip düşük kaliteli, yüksek kül içerikli (%23.09) Çan linyiti, çeşitli katalizörler eşliğinde gazlaştırılarak elde edilen gaz, toplam hacim ve H_2 içeriği bakımından

incelenmiştir. Çalışmada atmosferik basınçta buhar faz reformlama (AVPR) adı verilen modifiye bir gazlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Geleneksel su buharı gazlaştırma yöntemlerinde su buharı bir buhar jeneratörü ile üretilip gazlaştırma sistemine gönderilir ve proses sıcaklıkları 1000 °C'nin üzerindedir. Bu çalışmada, su buharı jeneratör ile üretilmemiş, gazlaştırıcı ajan olarak su, sisteme doğrudan gönderilerek reaktör girişinde buharlaşması sağlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

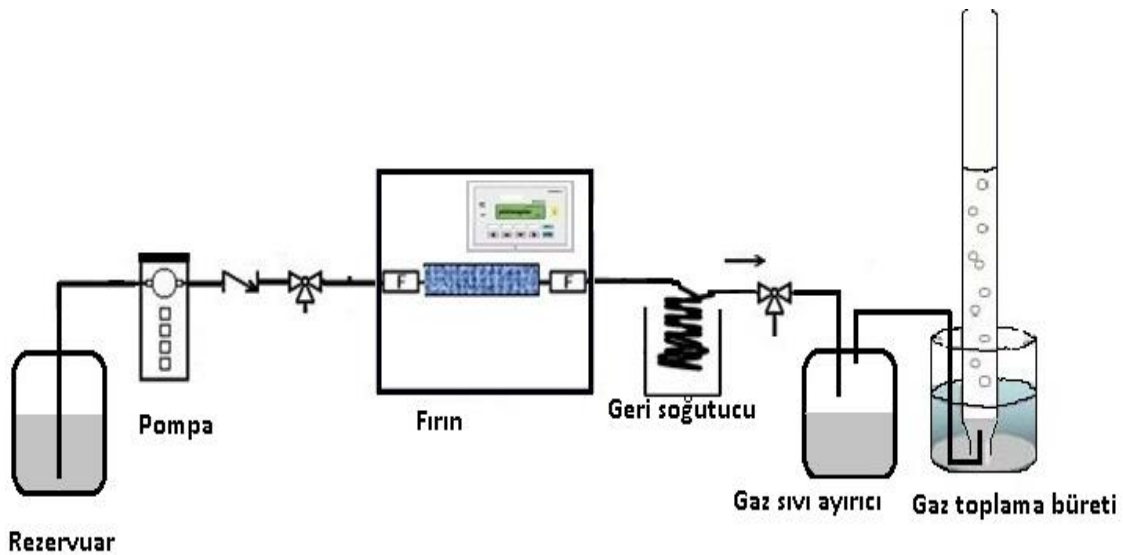
Materyal

Bu çalışmada Çan linyiti kullanılmıştır. Çan linyitine ait analiz sonuçları Çizelge 1.'de verilmiştir. Çalışmada katalizör olarak susuz sodyum karbonat (Na_2CO_3 , Merck, ≥ 99.9), susuz potasyum karbonat (K_2CO_3 , Merck, $>99\%$), demir (III) oksit (Fe_2O_3 , Alfa Aesar, 20-40nm APS powder), Nikel (II) klörür (NiCl_2 , AlfaAesar, 98%), kalsiyum nitrat tetrahidrat, ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck $>99\%$) kullanılmıştır. Gazlaştırma deneylerinde kullanılan katalizör

miktarı, metal içeriği bakımından kuru külsüz bazdaki kömürün %3'ü olacak şekilde belirlenmiştir.

Kömürün Gazlaştırılması

Çan kömürünün gazlaştırılması sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Metal bazında kuru külsüz bazda (kkb) kömürün %3'ü kadar katalizör içeren 1.0 g Çan kömürü (kkb) paslanmaz çelik reaktör içerisine (iç çap 0.56", dış çap 1.4") yerleştirilmiştir. Paslanmaz çelik reaktör bir yüksek sıcaklık fırını içerisinde dakikada 30 °C'lik artışlarla istenen sıcaklığa (600-900 °C) kadar ısıtılmıştır. Kolondan çıkan su gaz karışımı bir ön soğutucudan geçirilerek gaz-sıvı ayırıcı rezervuara giriş yapmıştır. Sıvı kısım bu rezervuarda toplandıktan sonra gaz karışımı kadmiyum asetat çözeltisi içinden geçirilerek oluşan H_2S CdS şeklinde çöktürülerek gravimetrik olarak belirlenmiştir. H_2S haricindeki diğer gazlar bir gaz büretinde toplanmış ve hacmi ölçüldükten sonra oluşan gazın kompozisyonu GC'de analiz edilerek saptanmıştır. Gazlaşma sistemine ait şema Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. Gazlaştırma sistemi

Çizelge1. Çan kömürüne ait kısa analiz ve elementel analiz sonuçları

Analizler	Analiz Sonuçları	Yöntem
C (ağ %, kb) ^a	56.32	ASTM D 5373-16
H (ağ %, kb)	3.84	ASTM D 5373-16
N (ağ %, kb)	1.01	ASTM D 5373-16
S (ağ %, kb)	5.61	ASTM D 4239-14e2
O (ağ %, kb)	10.13	ASTM D 3176-16
Nem (ağ %)	6.14	ASTM D 7582-15
Kül (ağ %, kb)	23.09	ASTM D 7582-15
Uçucu Madde (ağ %, kb)	37.62	ASTM D 7582-15
Sabit Karbon (ağ %, kb)	39.29	ASTM D 3172-13
Toplam Kükürt (ağ %, kb)	5.61	ASTM D 4239-14e2
Üst Isıl Değer (cal g ⁻¹ , kb)	5141	ASTM D 5865-13
Alt Isıl Değer (cal g ⁻¹ , kb)	4942	ASTM D 5865-13 ISO 1928-09

^akb: kuru bazda

Gaz Analizleri

Gazlaştırma deneyleri sonunda oluşan gaz karışımlarının hacimleri bir büret içerisinde toplanarak belirlenmiş ve analizleri gerçekleştirilmiştir. Gaz karışımının kalitatif ve kantitatif analizleri, iki kanallı termal elektrik iletkenlik dedektörlü Varian-450 gaz kromatografisi cihazı ile yapılmıştır. Hidrojen gazı, Argon taşıyıcı gazının kullanıldığı kanalda, Varian Restek Molsieve 5A (1m×1/8") kolon ile analiz edilmiştir. H₂ gazı hariç diğer gazların analizi, He taşıyıcı gazının kullanıldığı diğer kanalda, Varian Restek Shincarbon (100/120 mesh, 2m × 1/16"×1mm) kolonda gerçekleştirilmiştir. Kolon fırın sıcaklık programı, 40°C'de 3 dk bekleme, 8 °C dk⁻¹ ile 230 °C'ye yükselme ve bu sıcaklıkta 5 dk bekleme şeklinde toplam 31.75 dk sürecek şekilde ayarlanmıştır. Dedektör sıcaklığı 230 °C, filament sıcaklığı ise 300 °C olarak çalışılmıştır. Standart gaz karışımı olarak Elite Gaz Teknolojileri İnş. Tur. San. Tic. Ltd. Şti.den (İstanbul, Türkiye) sağlanan içerisinde % mol olarak sırasıyla 1.8±0.04 asetilen, 4.0±0.1 etilen, 3.9±0.1 etan, 4.9±0.1 metan, 16.0±0.3 karbonmonoksit, 22.0±0.4 karbondioksit ve

balans sağlayacak miktarda hidrojen (47.4±0.5) bulunan gaz karışımı kullanılmıştır.

Sıvı Analizleri

Gazlaşma deneyleri sonrasında oluşan sıvı ürünler bir rezervuar kabında toplanarak hacimleri belirlendi. Daha sonra bu sıvı, diklorometan çözücüsü ile ekstrakte edilerek, Thermo TR-5MS kapiler kolon (60m × 0.25 mm ID × 0.25 µm) kullanılarak, Thermo Finnigan GC-MS gaz kromatografisi-kütle spektrometresi cihazında analizleri gerçekleştirildi. GC-MS sıcaklık programı: 40 °C'de 5 dakika bekledikten sonra 280 °C'ye 5 °C dk⁻¹lık artışlarla yükselerek bu sıcaklıkta 10 dk bekleme şeklindedir. Ürünlerin içerikleri NIST (National Institute of Standards and Technology) kütle spektral kütüphanesi ile belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

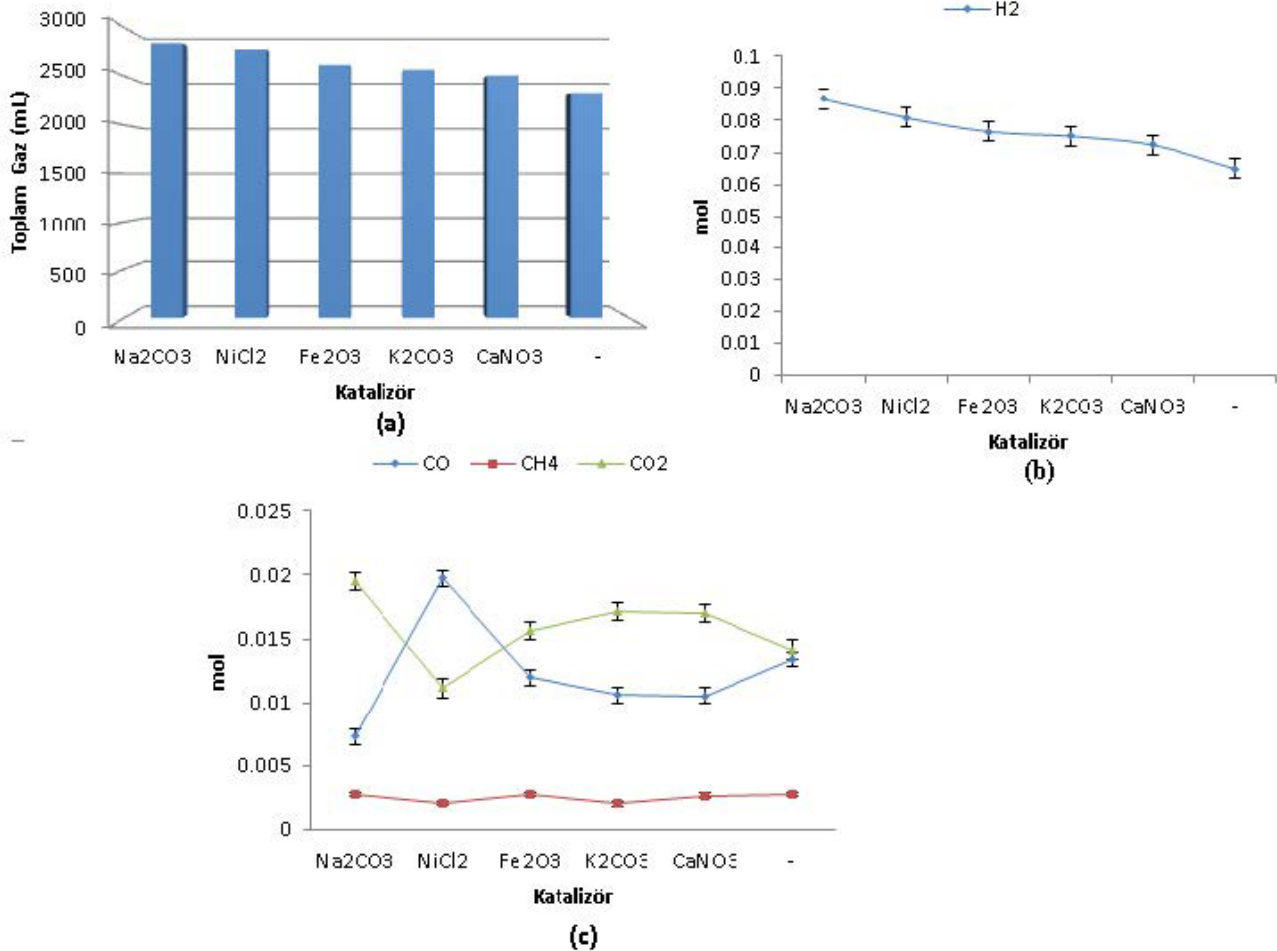
Katalizörlerin Gazlaştırmaya Etkisi

Katalitik kömür gazlaştırma prosesi yüksek karbon dönüşümleri ve kok kömürü aglomerasyonunun engellenmesi açısından bazı avantajlara sahiptir. Çalışmanın bu kısmında,

Na_2CO_3 , NiCl_2 , Fe_2O_3 , K_2CO_3 ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ katalizörleri $700\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta Çan kömürünün gazlaştırılmasında kullanılarak oluşan gazın toplam hacmi ve gaz kompozisyonu belirlenmiştir. Gazlaştırma deneylerinin tamamında elde edilen gazın kompozisyonu incelendiğinde başlıca oluşan gaz H_2 olmakla birlikte CO_2 , CO , CH_4 ve H_2S gazlarından oluştuğu gözlemlenmiştir. Gazlaştırma deneylerine ait sonuçlar Şekil 2’de verilmiştir.

En yüksek toplam gaz (2839 mL) ve en yüksek hidrojen (%74.7) Na_2CO_3 ’ın kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir. Na gibi alkali

metallerin gazlaşma prosesinde büyük aromatik halka oluşumlarının ve yüksek molekül ağırlıklı uçucu hidrokarbonların oluşumunu engelleyerek bu ürünlerin düşük molekül ağırlıklı gazlaşma ürünlerine dönüşümünü sağlamaktadır. Bu durum gazlaşma verimine pozitif etki sağlamaktadır (Lu ve ark., 2015; Li ve ark., 2012; Xu ve ark., 2009). Çan kömürünün katalizör kullanılmaksızın gazlaştırılması sonucu toplam 2324 mL gaz oluşurken, Na_2CO_3 varlığında yapılan gazlaştırma deneylerinde oluşan toplam gaz miktarı 2839 mL olmuştur (Şekil 2).



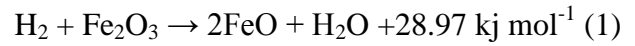
Şekil 2.(a) $700\text{ }^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıkta farklı katalizörler eşliğinde Çan kömürünün gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacimleri, (b) gaz bileşimindeki H_2 gazı mol sayıları, (c) diğer gazların mol sayıları

Na_2CO_3 katalizörü eşliğinde yapılan gazlaştırma sonrası çözeltilerde yapılan GC/MS analizlerinde, katalizör kullanılmayan gazlaştırma sonrası çözeltilerde görülen yüksek molekül ağırlıklı alifatik hidrokarbonlara

rastlanmamıştır (Çizelge 2). Katalizörün kullanılmadığı deneylerden elde edilen gaz karışımındaki H_2 oranı %68.1 iken Na_2CO_3 ’ın kullanıldığı deneyde bu değer %74.7 olarak gözlemlenmiştir. Hem gaz bileşimindeki oranın

artması hem de toplam gaz hacminin artması ile birlikte, gazlaştırma sonucu elde edilen H₂ gazının miktarı Na₂CO₃ katalizörü varlığında (0.086mol), katalizör kullanılmaksızın yapılan gazlaştırmada elde edilenden (0.06mol) daha fazladır. Na₂CO₃ eşliğinde yapılan gazlaştırma deneylerinde gaz bileşimindeki % CO₂ oranı %16.8 değeri ile diğer katalizörler eşliğinde yapılan gazlaştırma işlemlerinde elde edilenler arasında en yüksektir. Na₂CO₃ katalizörünün gazlaştırmaya yaptığı pozitif etkisi önceki bazı çalışmalarla da kanıtlanmış durumdadır. Kwon ve ark. linyit çarını %3 (a/a) Li₂CO₃, Na₂CO₃ ve K₂CO₃ katalizörleri eşliğinde gazlaştırılarak bu katalizörlerin etkinliğini Na₂CO₃ > K₂CO₃ > Li₂CO₃ şeklinde sıralamışlardır. Popa ve ark. Na₂CO₃ katalizörünün gazlaşma reaksiyonlarında aktivasyon enerjisini belirgin bir şekilde düşürdüğünü göstermiştir. En düşük CO₂, NiCl₂ katalizörünün kullanıldığı deneylerde gözlemlenmiştir. Buhar reformlama ve kuru reformlama reaksiyonları üzerinde etkisi bilinen VIII grup metallere nikel, endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu katalizörlerle 700 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda gazlaştırma sonucu elde edilen gaz içeriğinin CO ve H₂ yönünden zengin olmasını sağlamaktadır. NiCl₂ ile yapılan deney sonuçlarında, hem toplam gaz miktarı açısından hem de karışımdaki H₂ gazının miktarı ve bileşimdeki oranı açısından katalizör kullanılmadan yapılan gazlaştırmaya göre belirgin bir artış gözlenmiştir. Kömürün yüksek sıcaklıkta parçalanması sonucu oluşan hidrokarbonlar su buharı eşliğinde buhar reformlama reaksiyonlarına, eş zamanlı oluşan CO₂ gazı varlığında ise kuru reformlama reaksiyonlarına girerek CO gazı oluşturmaktadır. Nikel içeren katalizörlerin bu iki reaksiyon üzerindeki katalitik etkisi bazı çalışmalarla belirlenmiştir (Nishiyama, 1986; Takarada ve ark., 1986). NiCl₂ katalizörünün bu bağlamda Çan kömürünün gazlaştırılmasındaki etkisi beklendiği üzere, elde edilen gaz karışımının içeriğindeki CO oranını belirgin bir şekilde

arttırması olmuştur (%17.4). Aynı zamanda toplam gaz içeriğindeki CO₂ (%9.8) miktarının en düşük olduğu gazlaştırma NiCl₂ katalizörü eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Toplam gaz verimi açısından gazlaşmada en yüksek üçüncü etkinliğe sahip olan katalizör Fe₂O₃'tür. Bu katalizör eşliğinde yapılan gazlaştırma deneylerinde, toplam gaz hacmi açısından katalizör kullanılmaksızın yapılan gazlaştırmaya oranla toplam gaz hacminde yaklaşık 289 mL artış gözlenirken, karışım içindeki hidrojenin yüzdesi %68.1'den %70.6'ya yükselmiştir. Kömürün pirolizi esnasında açığa çıkan hidrokarbonların buhar reformlama reaksiyon hızları uygun bir oksijen verici ajan varlığında artabilmektedir. FeO-Fe₂O₃ dönüşümü için yapılan termodinamik analizler, bu dönüşümün sentez gazının H₂ gazına dönüşümünde etkin olan su gaz değişim reaksiyonunu destekleyecek ideal entalpiye sahip olduğunu göstermiştir (Mondal ve ark., 2005). Ancak, H₂ gazı da bu koşullarda Fe₂O₃ tarafından eş zamanlı olarak oksitlenmektedir;



Bu durumda, hidrokarbon dönüşümleri ile artan gaz miktarı içerisindeki H₂ gazının bir kısmı Fe₂O₃ tarafından oksitlenerek karışımdaki oranının azalmış olması muhtemeldir. Fe₂O₃ katalizörü ayrıca CO-CO₂ dönüşümlerini de destekleyecek reaksiyonlarda yer alarak gaz karışımı içerisindeki CO oranının da CO₂ oranını arttıracak şekilde azalmasına neden olmuştur.

K₂CO₃ katalizörünün gaz karışımı içindeki %CO ve %CH₄ oranlarını düşürücü etkisinin olduğu bilinmektedir (Wang ve ark., 2009). Bu çalışmada, K₂CO₃ katalizörü varlığında %71.6 H₂ oranı ile 2564 mL toplam gaz üretilmiştir. Gaz bileşimindeki diğer gazların oranları; CO, %10.1; CH₄, %1.9 ve CO₂, %16.4 şeklindedir. Beklenildiği üzere, gazlaştırma sonucu ürün bileşimi içeriğindeki en düşük %CH₄ oranı %1.9 ile K₂CO₃ katalizörü varlığında elde edilmiştir. Kullanılan katalizörler arasında en az etkinliğe

sahip katalizör $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ olarak belirlenmiştir. Bu katalizör varlığında yapılan gazlaştırmada toplam gaz hacmi 2505 mL olmak üzere gaz bileşimi; %70.6 H_2 , %16.6 CO_2 , %10.3 CO ve %2.9 CH_4 şeklindedir.

Deneylerde oluşan H_2S gazı CdS şeklinde çöktürülerek belirlenmiştir. Çöktürülen CdS miktarı 0.472g ile 0.501g aralığında gözlemlenmiştir.

Farklı katalizörler varlığında yapılan gazlaştırmalar sonrasında rezervuar kabında toplanan sıvıların GC/MS analizleri sonuçlar

Çizelge 1’de verilmiştir. Farklı katalizörlerin kullanıldığı deneylerden ele edilen sıvı ürünler yüksek konsantrasyonlarda fenol ve bunların türevlerini içermektedir. Genel olarak gazlaştırma sonrası toplanan sıvı içeriğinde fenol türevleri ve alifatik hidrokarbonlara rastlanmıştır. Bu bileşenlerin sıvı ürün içeriğindeki görece miktarları katalizöre bağlı olarak değişmektedir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Farklı katalizörler varlığında yapılan gazlaştırmalar sonrasında rezervuar kabında toplanan sıvıların GC/MS analizleri sonuçlarının karşılaştırılması

RT	Ürün	Katalizörsüz	Na_2CO_3	NiCl_2	Fe_2O_3	K_2CO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
25.0	fenol	-	+	+	+	+	+
29.8	o-krezol	-	+	+	+	+	+
31.1	p-krezol			+	+	+	+
36.7	4-etil fenol	-	+	+	+	+	+
38.3	naftalin	-	+	+	-	+	+
76.1	dotriakontan	+	-	-	-	-	-
79.8	dokosan ($\text{C}_{22}\text{H}_{46}$)	+	-	-	-	-	-
83.4	9-hekzil heptadekan	+	-	-	-	-	-
84.3	Fenantren	+	-	-	-	-	-
86.8	9-n-hekzil heptadekan	+	-	-	-	-	-
93.2	3-Etil-5-(2’etilbütül) oktadekan	+	-	-	-	-	-

+:ürüne rastlandı; -: ürüne rastlanmadı

Katalizör Miktarının Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde önceki çalışmalarda gazlaştırma verimi en yüksek olan Na_2CO_3 katalizörü miktarının gazlaştırma üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla metal içeriği bakımından kuru külsüz bazda kömürün ağırlıkça %1, %3 ve %5’i kadar katalizör kullanılarak elde edilen gazların toplam hacimleri ve bileşimleri belirlenmiştir. Farklı katalizör oranlarında elde edilen gazların hacimleri ve elde edilen gazların mol sayılarına ait sonuçlar Şekil 3’de verilmiştir.

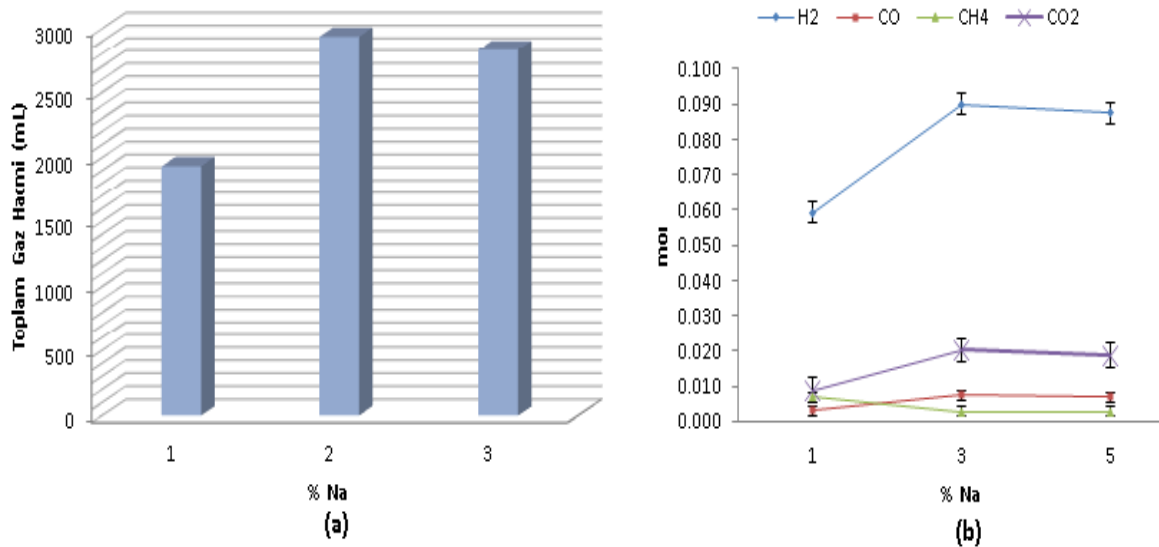
Katalizör olarak % Na oranının %1 den %3’e çıkarıldığında gaz hacminde yaklaşık 1000.0 mL

artış olmuştur. Bu artış, gaz bileşimindeki % H_2 değerinin aynı kalmasına rağmen, gazlaşma sonucu elde edilen H_2 gazı miktarının daha fazla olmasını sağlar. Na yüzdesinin %5’e çıkarılmasıyla gaz hacmi ve % H_2 değerinde anlamlı bir artış gözlemlenmemiştir. Karışım içindeki CO miktarı da % Na oranının %1 den %3’e arttırılmasıyla artış gösterirken, oranın %5’e çıkarılması anlamlı bir değişikliğe neden olmamıştır. Üretilen toplam gaz miktarı ve gaz içeriğindeki H_2 yüzdesi bakımından katalizör miktarının en uygun değeri %3 olarak tespit edilmiştir.

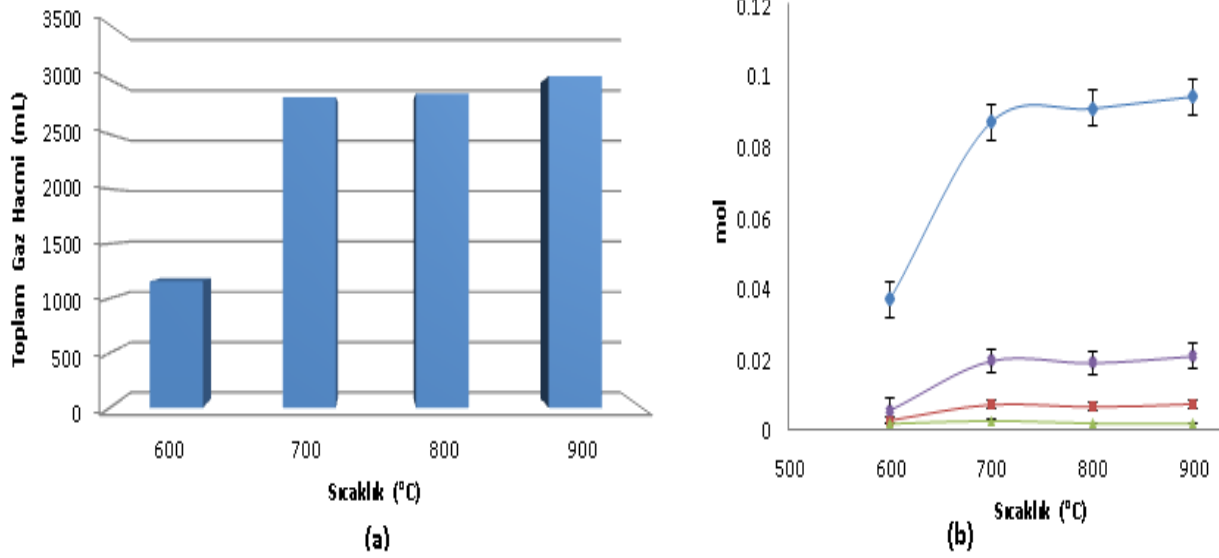
Sıcaklığın Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde Na_2CO_3 katalizörü ile 600, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda gazlaştırma deneyleri gerçekleştirilerek sıcaklığın toplam gaz miktarına ve gaz kompozisyonuna etkileri araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan gazlaştırmalarda elde edilen gazların toplam hacimleri ve elde edilen gazların mol sayılarına ait sonuçlar Şekil 4 de verilmiştir. Sıcaklık, reaksiyonların termodinamik davranışları ve ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar arasındaki denge nedeniyle gaz halindeki karışımın oranlarını ve gazlaşma verimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bazı çalışmalar, artan sıcaklıklara bağlı olarak daha yüksek karbon dönüşümlerinin ve daha yüksek gazlaştırma verimi eğiliminde olduğunu göstermiştir. Proses sıcaklığının 600 °C'den 900 °C'ye artırılmasıyla birlikte toplam gaz hacminde yaklaşık iki buçuk kat kadar artış gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte gaz karışımının bileşenleri yüzde dağılımları önemli oranda değişmemekle birlikte (H_2 , CO , CH_4 , CO_2 ve H_2S) karışımın ana bileşeni her sıcaklıkta H_2 'dir. Sıcaklık artışının karbon dönüşümlerini arttırarak gazlaşma verimini arttırması beklenen durumdur. Nitekim farklı

sıcaklıklarda yapılan gazlaştırma deneylerinde en yüksek gazlaşma verimi 900 °C sıcaklıkta yapılan deneylerden elde edilmiştir. 900 °C sıcaklıkta elde edilen toplam gaz hacmi 3033 mL iken, gazın içeriğindeki H_2 oranı %75.7'dir. Yapılan bazı çalışmalarda, gazlaştırma sonucu elde edilen gaz karışımında H_2 gazı oranının artmasında önemli etkisi olan su-gaz değişim reaksiyonunun 800-850 °C sıcaklık aralığında oldukça etkili olduğu bilinmektedir (Velez ve ark., 2009). Sıcaklığın 700 °C'den 800 °C'ye çıkarılmasıyla birlikte oluşan CO miktarının su-gaz değişim reaksiyonunun etkin olması nedeniyle azaldığı gözlemlenebilir. Bu reaksiyon aynı zamanda CO_2 oluşumunda da etkilidir ve 820-850 °C sıcaklık aralığında maksimum CO_2 oluşturmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise CO 'in gaz karışımı içerisinde miktarının arttığı gözlemlenmektedir. Bu sonuç CO oluşumunda yer alan endotermik buhar reformlama reaksiyonlarının etkisinden kaynaklanmaktadır. Metan dönüşümünü destekleyen iki reaksiyon olan kuru karbondioksit reformlama (CO_2 ile) ve metan buhar reformlama reaksiyonlarının etkisi ile sıcaklık artışıyla beraber karışımın CH_4 içeriğinin de azaldığı gözlemlenmektedir.



Şekil 3. (a) Farklı %Na oranlarında yapılan gazlaştırmalarda elde edilen ürün gazı içeriğindeki gazların hacimleri (b) farklı %Na oranlarında yapılan gazlaştırmalarda elde edilen ürün gazı içeriğindeki gazların mol sayıları dağılımları



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen gazların (a) toplam hacimleri, (b) bileşimdeki gazların mol sayıları

SONUÇ

Farklı katalizörler eşliğinde yapılan gazlaştırma deneylerinde, hem toplam gaz hem de oluşan gazların hidrojen içeriği bakımından en etkin katalizörler sırasıyla Na_2CO_3 , NiCl_2 ve Fe_2O_3 olarak belirlenmiştir. En yüksek toplam gaz ve en yüksek hidrojen eldesi için kullanılması gereken katalizör miktarının kuru külsüz kömür ağırlığının %3'ü olacak şekilde metal içermesi gerektiği belirlendi. Farklı sıcaklıklarda Na_2CO_3 katalizörü ile yapılan gazlaştırmalarda, sıcaklığın gazlaşma verimini önemli oranda arttırdığı gözlenmiştir. En yüksek toplam gaz (3033 mL) ve en yüksek H_2 (%75.7) verimi 900 °C yapılan deneylerden elde edilmiştir. 1.0 g (kbb) Çan kömürünün 0.5 mL dk^{-1} akış hızında, 900 °C sıcaklıkta %3 Na_2CO_3 katalizörü ile gazlaştırılması sonucu oluşan H_2 , CO_2 , CO ve CH_4 gazlarının mol miktarları sırasıyla 0.094 mol H_2 , 0.020 mol CO_2 , 0.007 mol CO ve 0.002 mol CH_4 şeklindedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ç.Ü. BAP birimi tarafından desteklenmiştir (FDK-2015-3741 nolu proje).

KAYNAKLAR

- Hirsch RL, Gallagher JE, Lessard JRR, Wesselhoft RD, 1982. Catalytic coal gasification: an emerging technology. *Science*, 215: 121-127
- Kopyscinski J, Lam J, Mims CA, Hill JM, 2014. K_2CO_3 Catalyzed Steam Gasification of Ash-Free Coal. Studying the Effect of Temperature on Carbon Conversion and Gas Production Rate Using a Drop-Down Reactor. *Fuel*, 128: 210-219
- Kwon TW, Kim JR, Kim SD, Park WH, 1989. Catalytic steam gasification of lignite char. *Fuel*, 68: 416-421.
- McKee D, Chatterji D, 1989. The Catalyzed Reaction of Graphite with Water Vapor. *Carbon*, 16: 53-57
- Minchener JA, 2005. Coal Gasification for Advanced Power Generation. *Fuel*, 17: 2222-2235.
- Mondal K, Piotrowski K, Dasgupta D, Hippo E, Wiltowski T, 2005. Hydrogen from Coal in a Single Step. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 44: 5508-5517
- Nishiyama Y, 1986. Catalytic behaviour of iron and nickel in coal gasification *Fuel*, 65: 1404-1409

- Ohtsuka Y, Asami K, 1997. Highly Active Catalysts from Inexpensive Raw Materials for Coal Gasification. *Catalysis Today*, 39: 111-125
- Popa T, Fan M, Argyle MD, Dyar MD, Gaoa Y, Tang J, Speicher EA, Kammene DM, 2013. H₂ and CO_x Generation from Coal Gasification Catalyzed by a Cost-effective Iron catalyst. *Applied Catalysis A: General* 464-465: 207-217
- Popa T, Fan M, Slimane RB, Bell DA, Towler BF, 2013. Catalytic Gasification of a Powder River Basin Coal. *Fuel*, 103: 161-170
- Stiegel GJ, Ramezan M, 2006. Hydrogen From Coal Gasification: An Economical Pathway to a Sustainable Energy Future. *International Journal of Coal Geology*, 65: 173 – 190.
- Takarada T, Tamai Y, Tomita A, 1986. Effectiveness of K₂CO₃ and Ni as catalysts in steam gasification *Fuel* 65, (5): 679-683.
- Tomita A, Ohtsuka Y, Tamai Y, 1983. Low Temperature Gasification of Brown Coals Catalysed by nickel. *Fuel*, 62 (2): 150-154.
- Wang J, Sakanishi K, Saito I, 2005. High Yield Hydrogen Production By Steam Gasification Of Hypercoal (Ash Free Coal Extract) with Potassium Carbonate: Comparison with Raw Coal. *Energy Fuels*, 19 (5): 2114-2120.

Katılımcı Planlama İçin Yöntem Yaklaşımı: Sakarya Mahallesi Parkı Örneği, Denizli-Türkiye

Ayşe ÖZDEMİR^{1*}

ÖZET: Günümüz toplumları yaşam alanlarının değerinin bilinci ile planlanmasında doğrudan etkin olmak istemektedirler. Bu nedenle, yerel otoriteler de gelişim sürecinin planlama ve değerlendirme safhalarına yerel toplulukları dahil ederek konunun karmaşıklığı konusunda farkındalığı arttırmalıdır. Bu noktada halkın görüşü doğrultusunda hizmet verme hedefine sahip katılım modelini belirlenen alanda uygulanması deneyimi bu çalışmada ele alınmıştır. Bu kapsamda karar verme mekanizmalarında yer almayan halktan insanların bir şeyler yapmak için "harekete geçmeleri" kavramından yola çıkarak Denizli Sarayköy Sakarya mahallesi kamusal alanının canlandırılması konusunda katılım modeli olan GİP (gerçek için planlama) yönteminin uyarlanması ile halkın harekete geçirilmesi ve yerel yönetime katkıda bulunması hedeflenmiştir. "Sarayköy-Su Deposu Parkı" örneği üzerinden mevcut planlama süreçlerine halkın katılımın sağlanması, kısa, orta ve uzun vadede daha etkin katılımın sağlanması için kullanılacak araçlar ve kriterlerin uygulamalı olarak aktarılması üzerinde odaklanmıştır. "Gerçek için planlama yöntemi" Sarayköy ilçesi örneğinde yerel halkın karar alma-verme süreçlerine dâhil edilmesi ve ortak gelecek için paylaşılan vizyonu sahiplenme imkânı sunması bakımından önemli görülmelidir. Bu araştırmanın, yerel yönetimler ile yerel halk arasında işbirliği ve diyalog kurulmasına dayanan planlama yaklaşımı bakımından örnek alan olarak uygulama düzeyinde katkı koyacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Katılımcı model, katılımcı planlama, işbirliği, diyalog, yerel yönetim

A Method Approach For Participatory Planning: A Case Study For Sakarya District Park, Denizli-Turkey

ABSTRACT: Today's societies want to be directly active in planning of the living spaces with consciousness of their value. For this reason, local authorities should also raise awareness of the complexity of the issue by including the local communities in the planning and the evaluation phases of the development process. At this point, the experience of applying the participation model, which has the goal of giving service in line with the opinion of the community, in the designated area is discussed in this study. In this context, it has been aimed to mobilize the people and contribute to the local governance by the adaptation of the PFR (planning for real) participation model in the matter of vitalization of the public space of Denizli Sarayköy Sakarya neighborhood based on the concept of "taking the action" for the people from community, who are not taking part in decision-making mechanisms, to do something. Through the example of "Sarayköy-Reservoir Park", ensuring public participation in existing planning processes, practical transfer of tools and criteria that can be used to achieve more effective participation in short, medium and long term were focused. "The method of planning for real" should be considered significant in terms of including local people in decision-making processes in the case of Sakarya Neighborhood in Sarayköy district and offering a shared vision for the common future. It is thought that this research will contribute at the application level as a sample area in terms of planning approach based on collaboration and dialogue between local governments and local people.

Keywords: Participatory model, participatory planning, collaboration, dialog, local government

¹ Ayşe ÖZDEMİR (Orcid ID: 0000-0002-0182-6766), Pamukkale University, Faculty of Architecture and Design, Department of Landscape Architecture, Denizli, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ayşe ÖZDEMİR, e-mail: ayseozdemir@pau.edu.tr

GİRİŞ

Kamu idaresinin vatandaşa en yakından hizmet veren birimleri yerel yönetimlerdir. Görev alanları vatandaşların gündelik hayatta ihtiyaçlarına cevap vermek ve karşılaştıkları en temel sorunları çözüme ulaştırmaktır. Günümüzde yerel yönetimler gerek demokrasi kültürünün yerleşmesi, gerekse halkın denetim işlevini yerine getirebilmesi için ölçek olarak en uygun kamu idaresi birimleri olarak ifade edilebilmektedir. Yerel yönetimlerde demokratik yönetişim ilkelerinin, yani şeffaflık, hesap verebilirlik ve etkinliğin sağlanabilmesi için halkın katılımı bir zorunluluktur. Yerel düzeyde işleyen bir demokrasi alınan kararların en etkin ölçekte alınmasının sağlanması, yerel halkın karar alma mekanizmalarına aktif katılımı ve alınan kararların yine yerel halkın katılımı ile uygulanması olarak anlaşılmaktadır. Dolayısıyla insanların ihtiyaçları ve sorunlarının doğru tespit edilebilmesi ve bu ihtiyaç ve sorunlara cevap verecek politikaların geliştirilebilmesi için yerelde alınan kararlara aktif yurttaş katılımı sağlanmalıdır.

Planlama, düşüncenin yolları, değer biçme yolları ve hareket etme yolları katılımcılar tarafından aktif olarak inşa edildiği sosyal süreçler içeren (Healey, 1998) etkileşimli ve ilişkişel bir çaba olarak ele alınmaktadır. Planlamada katılım, kişilerin ya da grupların kendi beklentilerini dile getirmek ve gerçekleştirmek amacıyla planlama süreçlerinde yer almalarıdır. Son yıllarda sürdürülebilir kalkınmanın sağlanması amacıyla halka yönelik söylem ve katılım düzeylerinin artırılması, konuların ortak bir şekilde anlaşılması, planlama ve politika süreçlerinin genel demokratikleştirilmesi ihtiyacı yaygın bir şekilde kabul görmüştür (Ismail ve Said, 2015). Yerel halkın bilgilendirilmesi, dinlenilmesi, sorunlarının çözümü ile ilgilenilmesi ve uzlaşma geliştirilmesi aşamalarından oluşan bir katılım süreci tasarımı, kamuoyunu endişeleri gidereceği

gibi gereksinimlerin yerinde ve gereğince karşılanabilmesi bakımından da önemli olduğu açıktır (Creighton, 2005; Ismail ve Said, 2015). Dolayısıyla, katılım olgusunu ihtiyaç ve taleplerin yerine getirilmesine ve kaliteli ürünler veya hizmetler sunulmasına yönelik yerel halkın sesi bağlamında sosyal bir süreç olarak tanımlamak mümkündür (Healey, 1998; Shuib ve ark., 2015). Diğer taraftan, sürdürülebilir kalkınmanın sağlanması amacıyla yerel halka yönelik söylem ve katılım düzeylerinin geliştirilmesi, sorun ya da ihtiyaçların ortak bir uzlaşma temelinde ele alınmasında, planlama politikaları da gözardı edilmemelidir (Ismail ve Said, 2015). Nitekim "katılımcı planlama" üzerine yapılan araştırmalarda, fikir birliği ya da ortak uzlaşma geliştirilmesi ve diyalog yoluyla ortak vizyonlarının yaratılmasının önemi vurgulanmaktadır (Innes ve Booher, 2004; Van Herzele, 2004; Vandenbussche ve ark., 2015; Turgut ve Seçilmişler, 2017).

Bu çerçevede yerel toplulukların çevrelerindeki gelişmelerden haberdar olma ve kendilerini etkileyen karar alma-verme süreçlerine dâhil olma hakkı katılımcı planlama felsefesinin gereği olarak kabul edilmelidir (Mohamed Anuar ve Saruwono, 2013). Daha açık bir dil ile ifade edilirse; yerel halkın kendilerini ilgilendiren her kapsam ve ölçekteki plan çalışmalarında karar alma – verme süreçlerine çeşitli yöntemler ile aktif katılımı sağlanması (Guynn ve Landry, 1997; Palerm, 1999; Rowe ve Frewer, 2000; Ward Thompson, 2002; Kobori ve Primack, 2003; Hjortsø, 2004; Sipilä ve Tyrväinen, 2005; Janse ve Konijnendijk, 2007) gerekliliği olarak ifade edilebilir. Bu noktadan hareketle, halkın yönetime etkin katılımının, yaşam kalitesinde önemli derecede gelişme sağlayacağı düşünülebilir. 21. yüzyılda yönetişim anlayışının gerektirdiği yeni ilişkiler ağı ile güç dengelerindeki değişimler yerel halkın katılım sürecindeki rolünü arttırdığı gibi halk tarafından

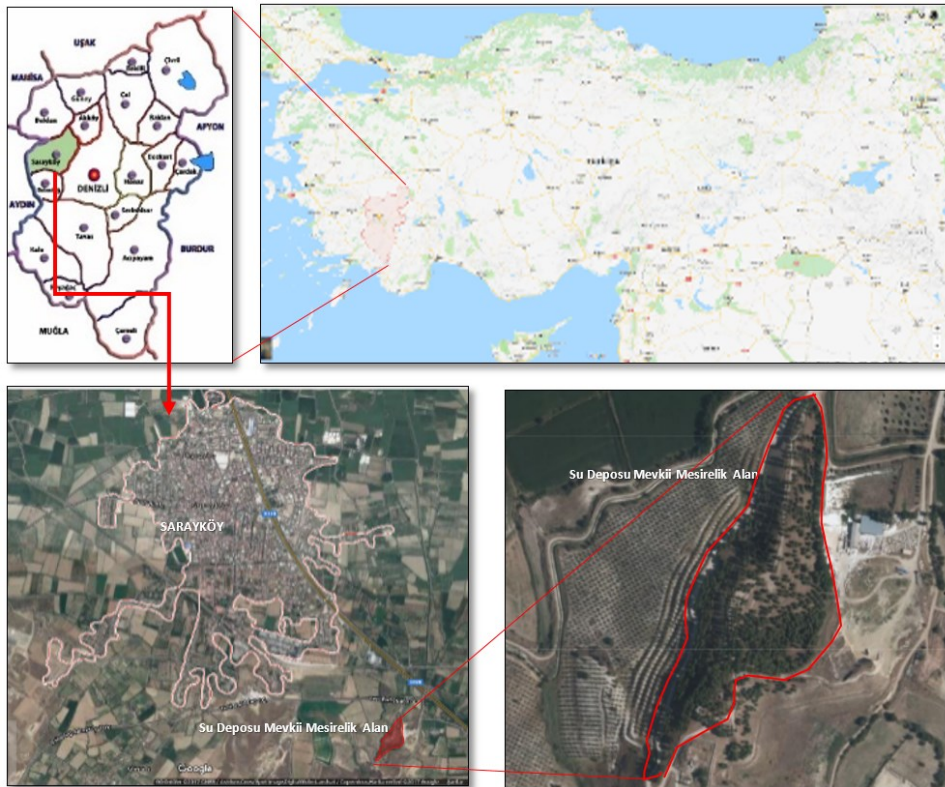
sahiplenmesi, süreklilik ve sürdürülebilir kılınmasını garanti altına alacaktır (Anonim, 2011). Bu kapsamda, alınan kararlarda süre ve maliyet bağlamında gecikmenin azaltılması, uygulama kolaylığı sağlanması, kamuoyu kaygılarının ve tutumlarını öngörülmesi ile uzlaşa geliştirilmesi sağlanacaktır (Forester, 1999; Creighton, 2005, Hillier ve Gunder, 2005; Loures ve Crawford, 2008; Mohamed Anuar ve Saruwono, 2013; Vandebussche ve ark., 2015).

Bu görüş üzerinden hareketle araştırmanın amacı; Denizli İli, Sarayköy İlçesi, Sakarya Mahallesi'nde gerçekleştirilmesi öngörülen rekreasyon alanı örneğinde, yerel yönetim ve yerel halkın beklenti, eğilim ve isteklerini ortak vizyon temelinde temel alacak katılımcı ve uzlaşmacı bir planlama-tasarım modelinin deneyimlenmesidir. Bu deneyim, "*planning for real-PFR/gerçek için planlama-GİP*" katılım yöntemi kullanılarak gerek yerel yönetim gerekse yerel halkın planlama-tasarım süreçlerine katılım reflekslerinin gözlemlenmesi

bakımından önemli görülmelidir. Bu araştırmanın, yerel yönetimler ile yerel halk arasında etkileşim ve diyalog kurulmasına dayanan planlama yaklaşımı bakımından örnek alan olarak uygulama düzeyinde katkı koyacağı düşünülmektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma alanı; Denizli İli, Sarayköy İlçesi kentsel yerleşim alanının güneybatısında yer alan gelişme alanı niteliğindeki Sakarya Mahallesi'nde Meri İmar Planına göre Park Alanı olarak belirlenmiş yaklaşık 6.50 hektar büyüklükteki kamusal alandır (Şekil 1). Alan, Denizli-Aydın Devlet Karayolu güneybatısında tarımsal alanlar komşuluğunda yer almakta olup yerel halk tarafından mesire-piknik-alanı olarak kullanılmaktadır. Morfolojik açıdan bakılırsa, eğimli bir arazi yapısına sahip, kısmen ağaçlandırılmış ve kısmen atıl-boş alan niteliğinde olduğu söylenebilir (Şekil 1 ve Şekil 2).



Şekil 1. Araştırma alanının konumsal durumu



Şekil 2. Araştırma alanının genel görünümü ve fiziksel durumu

Araştırmanın kapsamı; karar verme mekanizmalarında yer almayan halktan insanların bir şeyler yapmak için "harekete geçmeleri" kavramından yola çıkarak halkın harekete geçirilmesi ve yerel yönetime katkı sağlamasını Denizli Sarayköy Sakarya Mahallesi kamusal alanının canlandırılması örneğinde katılım modeli olan "*planning for real-PFR/gerçek için planlama-GİP*" projesinin¹ uygulanmasına dayanmaktadır.

Araştırma, örnek alan bağlamında yerel yönetiminin karar mekanizmasına yerel halkın katılımının sağlanmasını içeren planlama-tasarım ve uygulama sürecine ilişkin deneyimlerin paylaşılması üzerine odaklanmıştır. Bu çerçevede, atıl durumdaki bir kamusal alanın, yerel halkın görüş ve önerileri alınarak, canlandırılması ve rekreasyon alan olarak kullanılabilir kılınmasına yönelik bir katılımcı karar verme yöntemi izlenmiştir. Bu yöntem, "*planning for real-PFR/gerçek için planlama-GİP*" olarak ifade edilen pratik teknik ve araçlar

ile her ülkenin ihtiyacına göre uyarlanarak, bilgi ve beceriler uzmanlık seviyesinde geliştirilmesi ve yerel topluluklar geliştirme sürecinde sosyal katılımın önemi konusunda bilgilendirilmesini esas almaktadır. Yöntem kapsamında üç boyutlu (3D) modelleme kullanılarak hazırlanan arazi maketi üzerinden mahalle sakinlerinin görüş ve önerilerini dikkate alan bir planlama süreci izlenmiştir. Bu süreç, yardımlaşma/dayanışmaya ve yetki paylaşımına ya da aktarımına dayanmakta olup, yerel halkın bireysel kimliklerinin ve birlikte hareket edebilme kapasite ile yeni fikirler bağlamında yenilikçilik ve girişimcilik becerilerinin ortaya çıkarılmasına katkı sağlanması yoluyla planlama-tasarım stratejilerinin belirlenmesidir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Öncelikli olarak Denizli Belediyesi koordinatörlüğünde yerel eğitimci-kolaylaştırıcılar-dış uzmanlar ile birlikte rekreasyon alanına (Su Deposu Parkı) ilişkin yapılması gereken faaliyetler ve iş paylaşımı yapılmıştır. Bu çerçevede katılımcı planlama yaklaşımı; "*planning for real-PFR/gerçek için planlama-GİP*" yöntemi kapsamında,

¹ Avrupa Birliği Leonardo da Vinci Hayat Boyu Öğrenme Programı kapsamında desteklenen Gerçek için Planlama (PFR) "Planning for Real" Projesi; Denizli Büyükşehir Belediyesi ortaklığında 2013-2015 yılları arasında yürütülmüştür.

kolaylaştırıcıların katılımı, yerel paydaşların katılımı, 3D modelinin hazırlanması, yerel halkın katılımı ile önceliklendirme ve zaman planı olmak üzere beş aşamadan oluşan bir analiz süreci olarak değerlendirilmiştir.

Birinci aşama, *kolaylaştırıcıların katılımı* kapsamında kurumsal paydaşların bir araya getirilmesidir. Bu çerçevede, katılımcı planlama yönteminin uygulama faaliyetlerinden ilki olarak GİP Proje Koordinatörü ve Denizli Büyükşehir Belediyesi Etüt ve Projeler Dairesi koordinatörlüğünde Etüt ve Projeler Dairesi toplantı salonunda iki günlük yerel kolaylaştırıcı-egitici eğitimi gerçekleştirilmiştir. Bu eğitim toplantıları kapsamında süreç tasarımına ilişkin bilgilendirme yapılarak, katılım sürecinde paydaşların rolüne ilişkin görüş ve öneriler tartışılmıştır. Eğitim kapsamında GİP değerleri, katılımcılığın teşvik edilmesi / toplumun dâhil edilmesi, kolaylaştırıcının-egitimcinin rolü, model yapımı, iyi bir danışmanlık süreci nasıl olur, modelin kullanımı, bilgilerin kayıt edilmesi, öncelik ve zaman planlama – sorun çözümü ve faaliyetlerin programlanması, GİP sürecinin etkileri ve diğer GİP araç/kaynakların tanıtılması, gerçek uygulama projelerin planlanmasına ilişkin görüşler, GİP eğitim desteği, yerel eğitimcilerin eğitim kolaylıkları ve proje planlaması ele alınmıştır (Şekil 3).

Bu çerçevede, Denizli Büyükşehir Belediyesi koordinatörlüğünde yerel eğitimciler, kolaylaştırıcılar ve dış uzmanlar² ile birlikte çalışma alanı olarak belirlenen park alanına ilişkin yapılması gereken faaliyetler ve iş paylaşımı yapılmıştır. Bu kapsamda katılımcı planlama çalışmalarının Sarayköy ilçesinde duyurulması, çalışma alanının tanımlanması, insan kaynağının belirlenmesi, alana ilişkin ölçekli üç boyutlu modelin yapımı için çocuk katılımının teşviki için okulun seçilmesi ve irtibatın sağlanması, modelin oluşturulması, halk katılımı etkinliği, önceliklendirme çalışması ve alanın projelendirilmesi konularını içeren faaliyet zaman çizelgesi oluşturulmuştur.

İkinci aşama, yerel paydaşların katılımı bağlamında işi yapanlar (yerel eğitimciler-kolaylaştırıcılar) ile dış uzmanları (profesyoneller), bilgiyi paylaşmak ve toplum için en iyisinin nasıl bir planda geliştirilmesi yönünde birtakım olarak çalışmaya başlamak, iletişim çalışmaları esnasında belirlenen zorluk ve engellerin üstesinden gelmek için bir araya gelinmiştir. Başlangıç toplantısı farklı dış uzmanların bir araya gelmesi ve iş birliğinin oluşması için de fırsat yaratmıştır.

² Etüt ve Projeler Dairesi Projeler Şube Müdürlüğü çalışanları, Pamukkale Üniversitesi Mimarlık ve Tasarım Fakültesi Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Merkezefendi Belediyesi, Pamukkale Belediyesi, Büyükşehir Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı (Peyzaj Mimarı, Çevre Mühendisi), İmar ve Şehircilik Dairesi Başkanlığı (Şehir Plancısı), Ulaşım Dairesi Başkanlığı (Şehir Plancısı), Kültür ve Sosyal İşler Daire Başkanlığı, Büyükşehir Kent Konseyi ve Sarayköy Belediyesi temsilcileridir.



Şekil 3. Eğitim kapsamında kolaylaştırıcıların uygulama çalışması sunumları

Bu nedenle kamuoyuna danışma etkinliği noktasında, yerel yönetim çalışma grubu ile birlikte Sarayköy Belediyesi toplantı odasında muhtarlar, Sarayköy Belediyesi'nin ilgili birimleri, ilçe jandarma, STK örgütleri, İlçe Milli Eğitim Müdürlüğü, esnaf, öğretmenler, İlçe Emniyet Müdürlüğü'nün katılımında GİP süreci, çalışma yöntemi ve çalışma alanı ile ilgili bilgilendirme toplantısı yapılmıştır.

Üçüncü aşama, 3D modelinin (arazi maketi) hazırlanması olarak belirlenmiştir. Bu kapsamda Denizli Belediyesi koordinatörlüğünde yerel eğitimci-kolaylaştırıcılar-dış uzmanlar³ destekleri ile

³ Denizli Büyükşehir Belediyesi Etüt ve Projeler Dairesi Başkanlığı, Park ve Bahçeler Dairesi Başkanlığı, Pamukkale Üniversitesi Mimarlık ve Tasarım Fakültesi Peyzaj Mimarlığı Bölümü ve Sarayköy Belediyesi, Pamukkale Üniversitesi Mimarlık ve Tasarım Fakültesi öğrencileridir. PAÜ Mimarlık ve Tasarım Fakültesi öğrencilerine proje ile ilgili olarak bilgilendirme konferansı eğitimci olarak GIP projesinde yer alan Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Özdemir tarafından verilmiştir.

örnek uygulama alanı olarak belirlenen Sarayköy İlçesi Sakarya Mahallesi Su Deposu mevkiinde yer alan atıl durumdaki kamusal alana (rekreasyon alanı) ilişkin plan 1/400 ölçekli⁴ 19 adet 60x60 cm 2,5 cm'lik strafor paftalar halinde kolaylaştırıcılar tarafından hazırlanmıştır. Sarayköy ilçesinin merkezi ilköğretim okulu 4.sınıf öğrencileri tarafından plan altlığı üzerine 3D modeli yapılmıştır. İlçe Milli Eğitim Müdürlüğü ve Okul müdürü ile gerekli görüşmeler yapılarak öğrencileri için izinler alınmıştır. Araştırma alanının görsel algı açısından okunurluğunu kolaylaştırmak için 22 (yirmi iki) üniversite öğrencileri rehberliğinde 146 (yüz kırk altı) ilköğretim öğrencileri tarafından 25-26 Şubat 2015 tarihlerinde uydu fotoğrafları ile görsel ifade ve sunum teknikleri kullanılarak araştırma alanının 3D modeli inşa edilmiştir (Şekil 4).

⁴ Ölçek, mevcut yerel mekanların büyüklüğü ve modelin temsil ettiği alanın genişliğine göre belirlenmiştir.



Şekil 4. Pafta boyama ve 3D model yapım çalışmaları

Dördüncü aşama, *yerel halkın katılımı* esas olmak üzere dezavantajların ve ayrımcılığın üstesinden gelmek ve ortak problem ve ihtiyaçlara çözümler bulmak için insanların birlikte çalışması, projeye tüm kilit paydaşların azami düzeyde katılımı, geniş bir topluluğun dahil olması, süreçlerin açık ve şeffaf olması, halkın oybirliği ve ortak bir paydada karar verebilme sürecine dahil edilmesidir. Bu kapsamda yetki verme; karşılıklı eğitim ve değişim, bilgi, beceri ve kapasitenin bireysellik veya grup seviyesinde iyileştirilmesi, bireylere ve gruplara karar verme ve politik sistemler üzerinde etkin olma yetkisinin verilmesi, bireylere ve gruplara ait oldukları toplumda etkin olma yetkisinin verilmesi sağlanmıştır.

Katılım yöntemlerinin uygun kullanımı (Rowe ve Frewer, 2000) ve etkin iletişim stratejileri, örneğin, e-postaların, kişisel temasların, yüz yüze veya resmi toplantıların yetkililerle birlikte kullanılması etkin katılımı sağlamak için ve ilgili karar alma süreçlerine halkın katılımının bütünüyle entegre edilmesine yardımcı olabilmektedir (Thomas, 1995; Sanesi ve Chiarello, 2006; Shan, 2012). Bu çalışmada

da mahalle sakinleri ve kolaylaştırıcılar-dış uzmanlar alana ilişkin görüşlerini sunmak üzere bir araya getirmek için öncelikli olarak Sakarya mahallesindeki parkın revizyonu için düşünülen yöntemi açıklayan broşürler, posterler, afişler vb. hazırlanarak yereldeki insanları harekete geçirmek ve daha çok insana ulaşabilmek için Sarayköy ilçesinin farklı noktalarında farklı yöntemler kullanılarak dağıtılmıştır. Örneğin, şehirlerarası otobüs şirketi aracılığıyla Sarayköy yolcularına, yerel okullara, Sarayköy ilçesinde belirli noktalarında posterler ve afişler asılmış ve kentte konuşmacılar tarafından çalışmaya yönelik duyurularda bulunulmuştur.

Mümkün olduğunca geniş kitlenin katılımının sağlanması amacıyla öncelikli olarak 3D modelini yapan olan ilköğretim öğrencilerin velilerinin de park olarak düzenlenecek olan alanın 3D modeli üzerinde alana yönelik kendi görüş, fikir, öneri ve taleplerini belirtmeleri için olanak sağlanmış olup üniversite öğrencilerin rehberliğinde ebeveynlerin (53 kişi) alana ilişkin fikir ve istekleri kayıt altına alınmıştır. Sonrasında 3D model üzerinden çalışma alanının algılandığı, gözlemlendiği ve aynı zamanda

düşüncelerin ortaya konulduğu etkinliğin geniş katılımlı olması amacıyla hafta sonu herkesin uğrak yeri olan Sarayköy ilçesinin merkezinde yer alan Şehit Hüseyin Kuş Parkı'nda 4 Nisan 2015 gerçekleştirilmiştir. Alana ilişkin fikir sunan 3D modeli yerel halk tarafından değerlendirilmiştir. Çalışma ile ilgili soruların cevapları kolaylaştırıcılar tarafından katılımcılara aktarılmıştır. Modelin yer aldığı ortamda ayrı masalarda alan kullanımına yönelik olarak hazırlanmış resimli ve renk kodlu öneri kartları ve insanların kendi fikirlerini yazabilecekleri çok sayıda boş kart bırakılmıştır. Her renkteki kartın temsil ettiği bir konu vardır (örneğin; sarı: donatıları, kırmızı: ulaşım, koyu yeşil: çevresel öneriler, turuncu: güvenlik gibi). Model üzerinde baskın gelen renkler ilk bakışta o alandaki sorun/potansiyeli ortaya çıkarmıştır (bakımsız ve atıl bir alan /sportif aktivite). Boş kartlara yeni öneriler olarak kendi fikirlerini yazarak, alanla ilgili ihtiyaçlarını model üzerinde göstermişlerdir. Tüm öneriler isimsiz bir şekilde alınmıştır. Gün içerisinde kent sakinlerinden 150

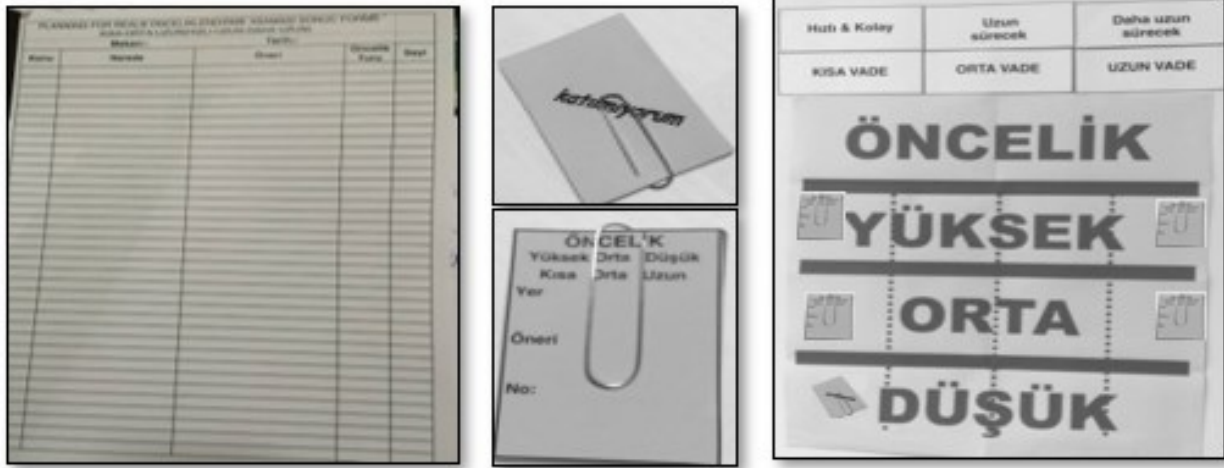
katılımcının model üzerinden alana ilişkin olarak görüşleri ve fikirleri elde edilerek kayıt altına alınmıştır (Şekil 5). Alan ile ilgili olarak fikir ve düşüncelerini ifade etmişlerdir. Bu aşamada mahalle sakinleri ile yapılan çalışmada ortaya çıkan temel görüşün bu alanın geliştirilmesini gerektiği düşüncesinde olup çevre kalitesinin artırılmasını talep etmiştir. Ayrıca çevre kalitesi kötü olan alanın yenilenmesi, çevre düzenlemesinin yapılması gerektiğini vurgulamıştır. Mahalleli, aktivite alanları ve dinlenme alanları gibi önerilerde bulunmuşlardır. Getirilen en somut öneriler içerisinde spor aktiviteleri, çocuk oyun grupları, oturma birimi olarak kamelya-çardak ve güvenlik ve akşam kullanımı için aydınlatma ihtiyacı yer almaktadır. Bununla birlikte özellikle bitkisel tasarımının ve uygulanmasının önemini vurgulamışlardır. Böylece yöre halkının karar verme süreci dâhil edilmeleri için bir fırsat sunulmuştur.



Şekil 5. 3D modeli üzerinden halkın katılım aşamasından görünümeler

Beşinci aşama, öncelik kartlarının bir çizelge üzerinde kullanılması ile parkın düzenlenmesi için ihtiyaçların önceliği belirlenmesi ve sonrası zaman planı süreci detaylı şekilde düşünülmesi gereken olumlu önerileri içermektedir. Bu aşama, mahalle sakinleri ve uzmanlar arasında inşa edilecek bilgi ve köprü sürecinin, bilgi ve görüşün gelişimi için karşılıklı olarak fikir

alışverişinin olduğu aşamadır. Önerilerin ne zaman yapılabileceğine yönelik olarak karar verme aşamasında *hızlı ve kolay (kısa vade)*, *biraz zaman alacak (orta vade)*, *çok zaman alacak (uzun vade)* olarak düzenlenen kartlar, *yüksek, orta, düşük* olmak üzere *derecelendirilerek, zaman çizelgesi* oluşturulmuştur (Şekil 6).



Şekil 6. Alan için önerilerin önceliklendirme aşaması

Halk katılımından sonra uzmanlar eşliğinde bir değerlendirme yapılmıştır. Halk katılımı toplantıları, tarafsız ve şeffaf bir biçimde yürütmüşlerdir. Etkinlik sonunda, model üzerine yerleştirilmiş kartlar renklerine göre o alandaki sorun ya da ihtiyacın ne olduğunun anlaşılmasını sağlamıştır. Bu kapsamda mahalle sakinleri gruplara ayrılarak uzmanlar (Denizli Büyükşehir Belediyesi Park ve Bahçeler Müdürlüğü) tarafından desteklenmiştir. Atölye çalışmasına katılan mahalle sakinleri önem verdikleri konulara göre her bir tema grubuna temsilci olarak katılabilmektedir. Bu aşamada herkes fikrini beyan etme şansını yakalamıştır. Yöre halkının o bölgedeki ve o konudaki bilgi ve deneyimi öne çıkmıştır. Aynı zamanda "iç uzmanlar" ve "dış uzmanların" bir araya getirilmesi ile bilgi ve tecrübenin paylaşımı için fırsat oluşturulmuştur. Uzmanların desteği ile mahalle sakinlerinin görüşleri bir araya getirilir ve "yüksek, orta, düşük" öncelik tabloları kullanarak öncelikler

sıralanarak bazı elemeler yapılmıştır. İhtiyacın ne olduğunun net bir şekilde resmedildiği ve nelerin acil olduğu belirlenmiştir. Önceliklendirme aşaması kent sakinlerinin büyük önem verdiği noktaları belirlemeye olanak sağlamıştır ki bunlar güvenlik, engelsiz tasarım, aktivite, dinlenme ihtiyaçları, temiz çevre ve erişim-ulaşım içerikli konulardır. Bir sonraki aşama ise önerilerin ne zaman yapılabileceğine yönelik olarak karar verme aşamasıdır. Bu süreçte parkın bakımına ve güvenliğine, ulaşılabilirliği-erişebilirliğine, aktivite çeşitliliğine (hareket, oyun, dinlenme), parkın yönetimine yönelik ihtiyaçlarının önceliklendirmesine bağlı olarak yapılacakları zaman planlanmıştır.

Bu araştırmada, – literatürdeki katılımcı planlama süreçlerine yönelik ampirik çalışmalar (Kaplan, 1980; Guynn ve Landry, 1997; Lindsey ve Knaap, 1999; Kobori ve Primack, 2003; Hjortsø, 2004; Van Herzele 2004; Sipilä ve

Tyrväinen, 2005; Janse ve Konijnendijk, 2007; Huang, 2010; Shan, 2012; Malek ve ark. 2015; Turgut ve Seçilmişler, 2017) ile örtüşen – GİP katılım yöntemi modelini esas alarak kentsel alandaki bir park alanının planlama süreci halk tarafından deneyimlenmiştir. Bu noktada kent planlama sürecinde plan, politika ve kararların "gerçek yaşam", "katılımcı-kullanıcı", "yerelin ortak akli" çerçevesinde kurgulanmasını içeren "katılımcı sürecin" en önemli aşaması olarak kabul gördüğünü söylemek mümkündür (Turgut ve Seçilmişler 2017).

SONUÇ

Halkın görüşü doğrultusunda yerel yönetimin hizmet verme hedefine sahip "gerçek için planlama" yönteminin belirlenen alanda deneyimlenmesini içeren araştırmanın sonunda elde edilen sonuçlar 5 başlık altında sıralanabilir; birincisi kullanıcı kitlesi olarak yerel halkın kendi geleceği için öngörülen mekânı tanımlaması ve biçimlendirmesine olanak sağlanması ile mekânsal aidiyet-kimlik duygusunun gelişmesi, ikincisi karar alma-verme süreçlerinde söz sahibi olunmasına dayanan şeffaf ve işbirlikçi katılım süreci ile yönetim kaynaklı endişelerin giderilmesi, üçüncüsü planlama sürecinde yerel halkın görüş ve önerilerinin esas alınması ile gereksinimlerin gerçekçi ve etkin biçimde karşılanması, dördüncüsü yerel karar almaya toplum katkısı ile bir bölgenin geleceği için paylaşılan vizyonu sahiplenme imkânının sağlanmasıdır. Son olarak ise Denizli Belediyesinin yerel katılımcıların rekreasyon alanı ile ilgili düşünceleri, istekleri, beklentileri ve yaklaşımları konusunda somut veriler elde etmesidir.

Toplum katılımının, kamusal alanların geliştirilmesinde ve dolayısıyla kent içindeki sosyal yaşam kalitesinde çok önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Bu araştırmanın, katılımcı planlama yaklaşımı temelinde yerel yönetimler ve yerel halkın iş birliğine dayanan

planlama süreçlerine "uygulama" düzeyinde katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma; Denizli Büyükşehir Belediyesi (Türkiye) ile Fransa ortaklığında gerçekleştirilen 2013-1-FR1-LEO05-48122 nolu Avrupa Birliği Projesinin bir kısım sonuçlarına dayanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2011. İnsanlar ve katılım: yurttaşlar karar almanın merkezine nasıl yerleştirilir. <http://www.sp.gov.tr/upload/Sayfa/47/files/Insanlarvekatilimweb.pdf>. (Erişim tarihi: 02.01.2018)
- Creighton JL, 2005. The public participation handbook: Making better decisions through citizen involvement. John Wiley & Sons.
- Forester J, 1999. The Deliberative Practitioner: Encouraging Participatory Planning Processes. Cambridge, MA: MIT Press.
- Guynn DE, Landry MK, 1997. A case study of citizen participation as a success model for innovative solutions for natural resource problems. *Wildlife Society Bulletin* 25(2): 392–398.
- Healey P, 1998. Collaborative planning in a stakeholder society. *The Town Planning Review* 69(1):1–21.
- Hillier J, Gunder M, 2005. Not over your dead bodies! A Lacanian interpretation of urban planning discourse and practice. *Environment and Planning A* 37(6): 1049–1066.
- Hjortsø CN, 2004. Enhancing public participation in natural resource management using Soft OR – an application of strategic option development and analysis in tactical forest planning. *European Journal of Operational Research* 152(3): 667–683.
- Huang S-CL, 2010. The impact of public participation on the effectiveness of, and users' attachment to, urban neighborhood parks. *Landscape Research* 35(5): 551–562.
- Innes JE, Booher DE, 2004. Reframing public participation: strategies for the 21st century, *Planning Theory & Practice*, 5(4): 419-436.

- Ismail WAW, Said I, 2015. Integrating the community in urban design and planning of public spaces: a review in Malaysian cities. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 168: 357-364.
- Janse G, Konijnendijk CC, 2007. Communication between science, policy and citizens in public participation in urban forestry – experiences from the neighbourwoods project. *Urban Forestry and Urban Greening* 6(1): 23–40.
- Kaplan R, 1980. Citizen participation in the design and evaluation of a park. *Environment and Behavior* 12(4): 494–507.
- Kobori H, Primack RB, 2003. Participatory conservation approaches for Satoyama, the traditional forest and agricultural landscape of Japan. *Ambio A Journal of the Human Environment* 32(4): 307–311.
- Loures L, Crawford P, 2008. Democracy in progress: Using public participation in post-industrial landscape (re)-development. *WSEAS Transactions on Environment and Development* 4(9): 794-803.
- Lindsey G, Knaap G, 1999. Willingness to pay for urban greenway projects. *Journal of the American Planning Association* 65(3): 297–313.
- Malek NA, Mariapan M, Ab Rahman NIA, 2015. Community participation in quality assessment for green open spaces in Malaysia. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 168: 219-228.
- Mohamed Anuar MIN, Saruwono M, 2013. Obstacles of public participation in the design process of public parks. *Journal of Asian Behavioural Studies*, 3(8): 89-99.
- Palerm JR, 1999. Public participation in environmental decision making: examining the Aarhus convention. *Journal of Environmental Assessment Policy and Management* 1(2): 229–244.
- Rowe G, Frewer LJ, 2000. Public participation methods: a framework for evaluation. *Science, Technology and Human Values* 25(1): 3–29.
- Sanesi G, Chiarello F, 2006. Residents and urban green spaces: The case of Bari. *Urban Forestry and Urban Greening* 4(3–4): 125-134.
- Shan XZ, 2012. Attitude and willingness toward participation in decision-making of urban green spaces in China. *Urban Forestry and Urban Greening*, 11(2): 211-217.
- Shuib KB, Hashim H, Nasir NAM, 2015. Community participation strategies in planning for urban parks. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 168: 311-320.
- Sipilä M, Tyrväinen L, 2005. Evaluation of collaborative urban forest planning in Helsinki, Finland. *Urban Forestry and Urban Greening* 4(1): 1–12.
- Thomas JC, 1995. *Public Participation in Public Decisions: New Skills and Strategies for Public Managers*. Jossey-Bass Publishers, San Francisco.
- Turgut S, Seçilmişler T, 2017. Katılımcı Planlama Deneyimi: Mersin İl Çevre Düzeni Planı Örneği. *Megaron* 12(2): 292-303.
- Vandenbussche L, Edelenbos J, Eshuis J, 2015. Pathways of stakeholders' relations and frames in collaborative planning practices: A framework to analyse relating and framing dynamics. *Planning Theory*, 16(3): 233-254.
- Van Herzele, A, 2004. Local knowledge in action. Valuing nonprofessional reasoning in the planning process. *Journal of Planning Education and Research* 24: 197–212.
- Ward Thompson C, 2002. Urban open space in the 21st century. *Landscape and Urban Planning* 60: 59–72.

Koyunlarda Paraziter Kaynaklı Karaciğer Fibrozisinde İmmunohistokimyasal İncelemeler

Ayhan AKGÜN^{1*}

Fatma İLHAN²

ÖZET: Karaciğer fibrozisi, ülkemizde ve dünyanın pekçok bölgesinde insan ve hayvan sağlığını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu çalışmada, makroskopik incelemede paraziter fibrozis bulguları gösteren 30 koyun karaciğeri histopatolojik ve immunohistokimyasal olarak (α -SMA, iNOS COX-2, p53 ve PCNA) incelendi. Histopatolojik incelemede portal alanlarda lenfosit, makrofaj ve eozinofilden oluşan hücre infiltrasyonu ile fibrozis, parankimde vena sentralisleri bulunmayan rejenere hepatositlerin oluşturduğu nodüller (pseudolobulus) şekillenmişti. Ayrıca bazı olgularda içinde yabancı cisim dev hücreleri bulunan granülomlar görüldü. İmmunohistokimyasal incelemede; kontrol grubuyla karşılaştırıldığında fibrotik karaciğerlerde α -SMA, iNOS, COX-2, p53 ve PCNA için çok daha yüksek pozitiflik gözlemlendi. Fibroziste bağ doku artışını göstermek için α -SMA, karaciğer tümörlerinin temelinde fibrozis ve sirozun olması ve yara iyileşmesinde rol alması yönünden COX-2, artan proliferasyonun değerlendirilmesinde PCNA, apoptozis için p53; paraziter enfeksiyonlarda makrofajlarda salınması yönünden iNOS antikorunun kullanılmasının faydalı olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Karaciğer paraziter fibrozis, α -SMA, iNOS, COX-2, p53, PCNA.

Immunohistochemical Investigation in Sheep with Parasitary Liver Fibrosis

ABSTRACT: Liver fibrosis significantly effect human and animal health in our country and worldwide. In this study, 30 sheep liver tissues with macroscopical parasitary fibrosis and 10 healthy liver tissues were taken in terms of histopathologically and immunohistochemically (α -SMA, iNOS COX-2, p53 and PCNA). Cell infiltration consisting of lymphocytes, macrophages and eosinophils and fibrosis were detected in portal area in histopathological investigation. And also there was nodules (pseudolobulus) formed by regenerated hepatocytes that do not vena centralis in center. Also granulomas contained in foreign body giant cells were seen. According to immunohistochemical examination; stronger positivity was observed in α -SMA, iNOS, COX-2, p53 and PCNA compared to control group. It has been found beneficial to use α -SMA to demonstrate connective tissue uptake in fibrosis, using COX-2 as due to fibrosis and cirrhosis at the base of liver tumors and their role in wound healing; using PCNA in order to evaluate increase proliferation, using p53 for apoptosis, using iNOS antibody as its secreted from macrophages in parasitic infections.

Keywords: Liver parasitary fibrosis, α -SMA, iNOS, COX-2, p53, PCNA

¹ Ayhan AKGÜN (Orcid ID: 0000-0001-6585-8655), Iğdır Üniversitesi, Tuzluca Meslek Yüksekokulu, Iğdır, Türkiye

² Fatma İLHAN (Orcid ID: 0000-0003-0363-6285), Balıkesir Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Patoloji Anabilim Dalı, Balıkesir, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ayhan AKGÜN, e-mail: ayhanakgun7676@gmail.com

Bu çalışma Ayhan AKGÜN'ün Yüksek Lisans Tezi'nden özetlenmiştir. Makale 9-11 Ekim, 2017 tarihinde Iğdır'da düzenlenen II. Uluslararası Iğdır Sempozyumunda sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Karaciğerde fibrozis, karaciğerin kronik hasara karşı gösterdiği bir reaksiyon olup yangısal hücre infiltrasyonu ve yoğun kollajen içeren ekstrasellülmatriks birikimi ile karakterize kompleks bir olaydır (Golbarve ark., 2013).

Karaciğer fibrozisi çeşitli endojen ve eksojen sebeplerle oluşmaktadır. İnsanlarda çoğunlukla viral hepatitler, koyun ve sığırlarda ise genellikle paraziter nedenlerden kaynaklanmaktadır (*Balkaya ve ark., 2010*). Karaciğer fibrozisinin en ileri aşaması sirozdur (Wynn ve Barron, 2010; Golbar ve ark., 2013). Siroz, dünyada ve ülkemizde insanlarda en sık görülen 10 ölüm sebebinden birisidir (Kumar ve ark., 2014). Sirozun en önemli iki nedeni kronik alkolizim ve viral hepatitlerdir. Ancak, çoğunlukla koyun ve sığırların karaciğer trematodu olarak bilinen *Fasciola* sp. insanlarda da enfeksiyon oluşturmakta ve akut hepatit tablosundan kronik hepatit, fibrozis ve siroza kadar değişen hastalık tablosuna sebep olmaktadır (Benzer, 2003; Cordova ve ark., 1998). Özellikle hayvanlarda görülen Fasioliiazis; *Fasciola hepatica* ve *Fasciola gigantica* tarafından oluşturulan gıda kaynaklı zoonoz bir hastalıktır. İnsanlarda 1990'lı yıllardan sonra fasioliiazisli vakalar artmaya başlamıştır (Şahin ve Yazar, 2008; WHO, 2014). Dünya Sağlık Örgütüne göre en az 2.4 milyon insan enfekte ve milyonlarca insanda risk altındadır (WHO, 2014).

α -SMA, myofibroblast farklılaşmasını ortaya koyan önemli bir belirteç olarak bilinir. α -SMA, sağlıklı yetişkin karaciğerinde çok az sayıda hücrede pozitifken, fibroziste aktive olan karaciğer stellat hücrelerinin myofibroblast benzeri hücrelere dönüşmesiyle çok yoğun immunreaktivite gösterirler (Erdoğan, 2010).

İndüklenebilir Nitrik Oksit Sentaz (iNOS) antimikrobiyal, yangı önleyici, sitotoksik ve sitostatik fonksiyonlara sahip serbest radikaldir.

Organizmada bakteriyel, viral, protozoon, helmint veya fungal bir enfeksiyon şekillendiğinde spesifik sitokinlerin etkisiyle aşırı miktarlarda üretilir (Brunet, 2001).

Karaciğer fibrozisinin en ileri aşaması sirozdur ve sirozun da pek çok komplikasyonunun nedeni karaciğerde gelişen fibrozistir (Golbar ve ark., 2013). Kronik hepatitlerde en önemli enzimlerden birisi Siklooksijenaz (COX) enzimi olup yangının başlaması ve devamında anahtar rol oynar. Bu nedenle de karaciğerde gelişen fibrozisten sorumlu olduğu düşünülmektedir. COX enziminin iki alt tipi COX-1 ve COX-2 enzimleridir. COX-1 fizyolojik olayları düzenler. COX-2 ise patolojik süreçlerde rol alır. Proliferasyonu hızlandırarak, anjiogenezisi artırarak ve apoptozisi inhibe etmek suretiyle hepatosellülerkarsinom (HCC) oluşumuna katkıda bulunur. Yapılan az sayıdaki çalışmada COX-2'nin artan karaciğer fibrozisiyle birlikte dokuda arttığı gösterilmiştir (Rocha ve ark., 2014).

Tümör baskılayıcı protein olarak bilinen p53, hücre döngüsü, DNA tamiri ve apoptozisin düzenlenmesinde rol oynayan çeşitli genlerin transkripsiyon hızını düzenleyen bir faktördür. DNA hasarı, hipoksi, viral enfeksiyonlar ve tümörler gibi çeşitli stres durumlarında artmaktadır (Taylor ve Cote, 1994). Hepatitis B virüsü ve aflatoksine maruz kalarak oluşan HCC'lerde, p53 protein birikiminin yoğun olarak şekillendiği bildirilmektedir (Qi ve ark., 2014). PCNA ise bir nükleer proteindir. Hücre proliferasyonunun başlamasında rol oynamaktadır (Taylor ve Cote, 1994).

Tüm dünyada sirozun insanlarda en önemli ölüm sebeplerinden biri olmasından dolayı, insanlarda karaciğer fibrozisine ve sirozuna sebep olan hastalık modellerine benzeyen deneysel hayvan modellerinin geliştirilmesi ile

İlgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Karaciğer parazitlerinin hem hayvanlarda hem de son yıllarda insanlarda sıklıkta görülmesi kronik hepatit ve ilerleyen durumlarda fibrozis ve siroza sebep olmasından dolayı, bu çalışmada karaciğerde siroz ve fibrozis mekanizmalarının değerlendirilmesinde sağlam ve doğal parazitler fibrozisli koyun karaciğerlerinde α -SMA, iNOS, COX-2, p53 ve PCNA proteinlerinin immunohistokimyasal olarak araştırılması amaçlanmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Van Büyükşehir Belediye Mezbahasında kesilen ve kesim sonrasında makroskopik incelemede kronik parazitler hepatit bulguları gösteren 30 karaciğer dokusu ile sağlıklı görünen 10 karaciğerden histopatolojik ve immunohistokimyasal incelemeler amacıyla doku örnekleri alındı. Karaciğer örnekleri %10'luk tamponlu formalinde tespit edildikten sonra, parafinde bloklandı. Histopatolojik inceleme için hematoksilin-eozin (HE) ve Masson Trikrom, immunohistokimyasal inceleme için Avidin-Biotin-Peroksidaz (ABC) kompleks immunperoksidaz yöntemi (COX-2, PCNA, p53, iNOS, α -SMA) boyanarak ışık mikroskopunda incelendi. İmmunperoksidaz inceleme amacıyla adhezivli (poly-L-Lysin) lamlara alınan tüm kesitler, ksilol ve alkol serilerinden geçirilerek, deparafinize ve dehidre edildi. Daha sonra distile suda 5 dk. yıkandı. Fosfat buffer solüsyonu (PBS, pH7.2) ile 5 dk. yıkandı, %0.3'lük H₂O₂ de 30 dk. tutularak endojen peroksidaz aktive edildi. PBS de 5-10 dk. yıkandıktan sonra, nonspesifik zemin boyanmasını önlemek için tüm primer ve sekonder antikorlarla uyumlu olan protein blok ile 5 dk. inkubasyona bırakıldı. İnkubasyon sonunda doku kesitleri üzerinde kalan blok solüsyonunun fazlası döküldükten sonra yıkama yapılmadan primer antikorlar (COX-2, PCNA, p53, iNOS, α -SMA) damlatıldı. Primer antikora

uygun olarak 1 saat oda sıcaklığında ya da 1 gece +4°C'de bekletildi. PBS ile 2 kez 5'er dk. yıkandı, biotinize sekonder antikor ile oda sıcaklığında 10-30 dk. inkube edildi. PBS ile tekrar yıkanan kesitler, streptavidin-peroksidazda 10-30 dk. bekletildikten sonra PBS ile aynı şekilde yıkandı. Yıkama işleminden sonra kesitlere AEC (3-amino-9-etil karbazol) kromojen damlatılarak kromojeni almasına göre 5-10 dk. bekletildi. Zemin boyanması için Mayer's hematoksilinde 1-2 dk. tutulduktan sonra musluk suyunda yıkandı. Su bazlı yapıştırıcı kullanılarak lamelle kapatıldı (Taylor ve Cote, 1994).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Makroskopik incelemede (Şekil 1) karaciğerlerin yoğun fibrozisten dolayı oldukça sert kıvamda ve soluk renkte olduğu görüldü. Safra kesesi ve safra kanallarının dilate olup duvarlarının kalınlaştığı, bu nedenle safra kanallarının dışardan daha belirgin olarak dikkat çektiği gözlemlendi. Dış yüzeyinde grimsi beyaz sert fibrotik odakların bulunduğu karaciğerlerin kesit yüzeyinde safra kanalları ve safra kesesinin içinde kahverengimsi müköz eksudat ve erişkin parazitler görüldü. Fibrozisli karaciğerlerin kesit yüzünde çok sayıda küçük kum kelebeği şeklinde olan *D. dentriticum* ile kelebek şeklinde *F. hepatica*'lar ve karaciğer paranzimine fibröz bir bantla bağlanan *C. tenuicollis* görüldü.

Alınan karaciğer kesitlerinin HE ve immunohistokimyasal boyanmaları (α -SMA, iNOS, COX-2, p53 ve PCNA) birbirleriyle ve kontrolleriyle karşılaştırmalı olarak incelendi. Histopatolojik bulgular ve immunohistokimyasal bulgular Tablo 1'de gösterildi. İncelenen 30 vakanın tamamında safra kanalı proliferasyonu, eozinofil lökosit infiltrasyonu, lenfosit, plazmasit ve makrofajlardan oluşan mononükleer hücre (MNH) infiltrasyonu, bilier fibrozis ve nekroz-dejenerasyon gözlenirken, 6'sında granülom gözlemlendi.

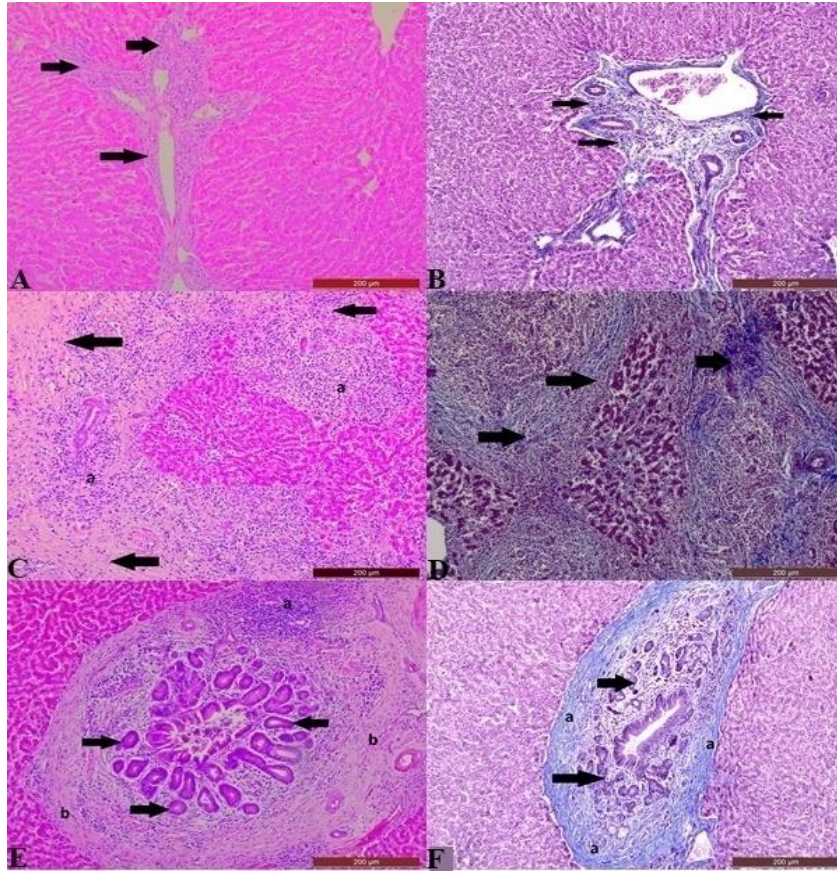


Şekil 1. Makroskobik görünüm.

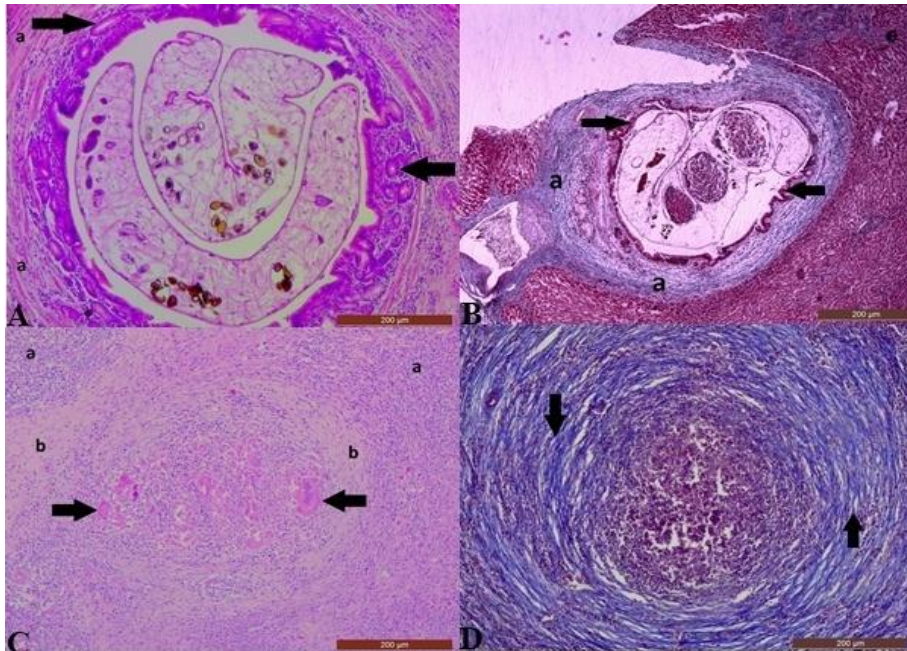
Hepatositler şişkin, sitoplazmaları granüler ve eozinofilikti. Portal alanda lenfosit, makrofaj ve eozinofilden oluşan yangısal hücre infiltrasyonu ve fibrozis gözlemlendi (Şekil 2 A). Masson-Trikrom boyası ile fibrozis daha net olarak ortaya konuldu (Şekil 2 B). Bazı olgularda parankimdeki parazit göçleri sonucu oluşan travmatik nekrotik odakların onarımı sürecinde diffuz parankimal fibrozis şekillenmişti. Bu olgularda fibröz dokunun hepatositleri sararak, hepatositlerin oluşturduğu hücre kordonlarının düzenini bozduğu gözlemlendi. Merkezde vena sentralisleri bulunmayan rejenerasyon hepatositleri oluşturduğu nodüller (pseudolobuluslar-rejeneratif lobül) şekillenmişti (Şekil 2 C, D). Fibrozisin yoğun görüldüğü parankimal alanlarda hepatositler arasında sızmış yer yer lenfosit, makrofaj ve eozinofil lökositlerden oluşan yangısal hücre infiltrasyonu gözlemlendi. Safra kanalı epitellerinde hiperplazi ve çevresini saran değişen şiddette MNH infiltrasyonu ile fibrozis gözlemlendi (Şekil 2 E, F). Bu safra kanallarının bir kısmında safra kanallarının lumeninde parazitin erişkin formu ve yumurtaları görüldü (Şekil 3 A, B). Pembe

renkte geniş sitoplazmaya sahip, çok çekirdekli dev hücreleri ve MNH'ler bulunan fibröz doku ile sarılmış granülomlar görüldü (Şekil 3 C, D).

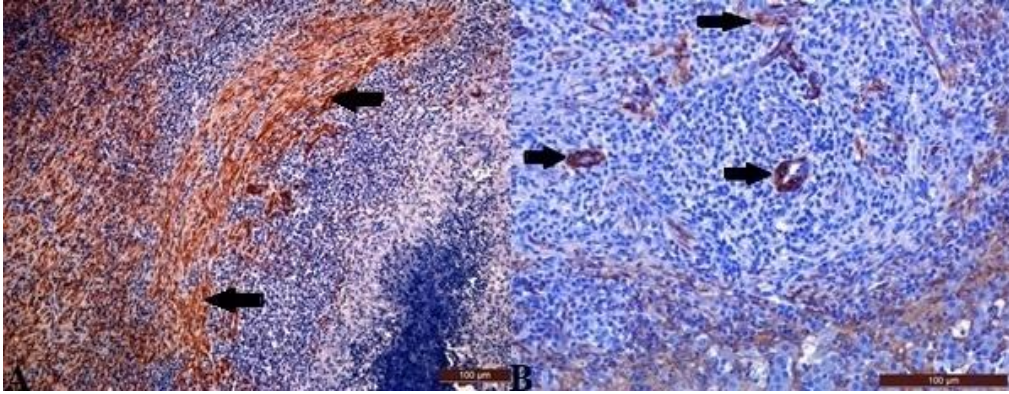
Fibrozisli karaciğer dokularında immunohistokimyasal olarak α -SMA, iNOS, COX-2, p53 ve PCNA araştırıldı. Kontrol grubuyla karşılaştırıldığında fibrotik karaciğerlerde α -SMA, iNOS, COX-2, p53 ve PCNA da yüksek pozitiflik gözlemlendi. Fibrotik karaciğerlerde α -SMA'nın proliferasyon myofibroblastların yoğun olduğu yerlerde belirgin bir şekilde immunpozitif olduğu gözlemlendi (Şekil 4 A). Myofibroblastlar, damar düz kas hücreleri ve MNH infiltrasyonlarında COX-2 immunpozitifliği (Şekil 4 B). iNOS ise makrofaj, dev hücreler ve damar endotel hücrelerinde pozitifliği (Şekil 5 A, B). p53 hepatosit sitoplazması ile granülomlardaki dev hücrelerinde pozitifliği (Şekil 5 C). Fibroblast, lenfosit, hepatositlerin çekirdekleri ve safra kanalı epitelyum hücrelerinde PCNA immunpozitifliği (Şekil 5 D). Kontrol dokularında α -SMA, COX-2, p53 ve PCNA proteinleri çok az sayıda hücrede çok daha hafif şiddette boyanmasına rağmen iNOS immunnegatifliği.



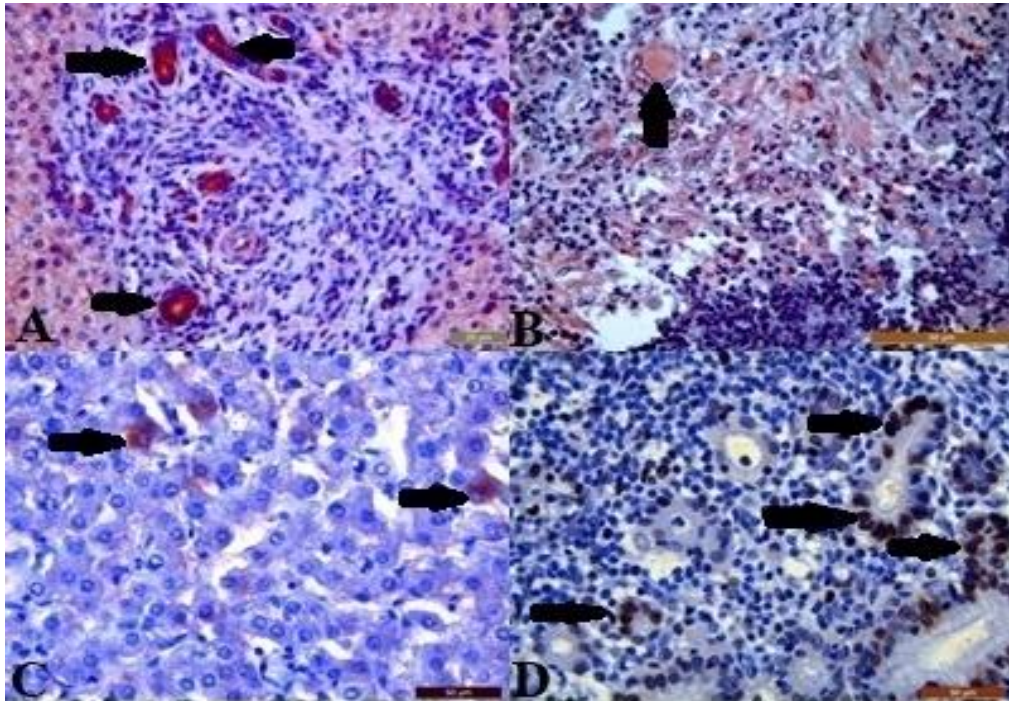
Şekil 2. Mikroskopik görünüm (HE: A, C, E; Masson Trikrom: B, D, F): (A,B,C,D: (oklar) fibrozis; C,E (a) MNH infiltrasyonu; E, F (oklar) safra kanal proliferasyonu, (b) fibrozis; F (a) bağ doku proliferasyonu.



Şekil 3. Mikroskopik görünüm (HE: A, C; Masson Trikrom: B, D): A,B: (oklar) Safra kanalı bez epitellerinde proliferasyon: (a) safra kanallarını çevreleyen bağ doku proliferasyonu; C: (oklar) dev hücreler, (b) granülomu çevreleyen bağ doku proliferasyonu, (a) MNH infiltrasyonu; D: (oklar) bağ doku proliferasyonu



Şekil 4. Mikroskopik görünüm (İmmunperoksidaz boyama): α -SMA: A (oklar) myofibroblast; COX-2: B (oklar) damar düz kas hücreleri immunpozitif.



Şekil 5. Mikroskopik görünüm (İmmunperoksidaz boyama): (iNOS): A (oklar) damar endotel hücreleri immunpozitif; B (oklar) dev hücreler immunpozitif; (p53): (oklar) apoptotik hepatositler; (PCNA): (oklar) proliferen safra kanal epitel hücre çekirdekleri.

Fasciola hepatica, *Fasciola gigantica*, *Dicrocoelium dentriticum*, *Cysticercus tenuicollis* sığır ve koyunların karaciğerinde diffuz ya da fokal fibroze sebep olan paraziter etkenlerdir (Şimşek ve ark., 2004). Zoonoz olan fasioliazisin insan sağlığını önemli ölçüde etkilediği bildirilmiştir (WHO, 2014). Karaciğer fibrozisi ve siroz ile ilgili çok sayıda deneysel çalışma yapılmış olmasına rağmen, evcil hayvanlarda doğal enfeksiyonlarla ilgili sınırlı

sayıda ayrıntılı patolojik ve immunohistokimyasal çalışma bulunmaktadır (Golbar ve ark., 2013). α -SMA, kronik karaciğer fibrozisinde sitokinler aracılığı ile fibrozis kollojen içeren ekstra sellüler matriks sentezleyen hücrelerde immunpozitifdir. Bu yoğun hücreleri ortaya koyan α -SMA ekspresyonu ile kesin bir şekilde belirlenir. α -SMA ayrıca damar düz kas hücrelerinde de bulunur (Erdoğan, 2010; Golbar ve ark., 2013).

Tablo 1. Histopatolojik ve İmmunohistokimyasal Bulgular

	HİSTOPATOLOJİK BULGULAR						İMMUNOHİSTOKİMYASAL BULGULAR				
	FİBROZİS		Safra kanalı proliferasyonu	Nekroz-Dejenerasyon	MNH infiltrasyonu	Eozinofil lökosit infiltrasyonu	α-SMA	iNOS	COX-2	PCNA	p53
	Bilier Fibrozis	Diffüz Fibrozis									
1* ^a	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	++	++	++	++
2 ^a	++	++	+++	+	++	++	++	++	++	++	+
3	+++	+	+++	+	+	+	+++	+	+++	++	+
4	+	+	+	+	+	+++	+	+	+	+	+
5*	+	-	+	++	+	+	+	+	+	+	+
6	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+
7	+	+	+	+++	+	+	+	+	+	+	++
8	++	-	+	+	+	++	++	+	++	++	+
9	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10*	+	+	+	-	+	+++	+	+	+	+	+
11*	+	+	+	+	+	+++	+	+	+	+	+
12	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+
13	++	+	++	+	+	+	++	+	+	++	+
14* ^a	++	+++	+	+	+	+	+++	++	+	+	+
15	++	+	++	+	+	+++	++	+	++	++	+
16	++	+	++	++	+	+	++	+	+	+	+
17	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
18	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19	+	-	+	++	+	++	+	+	+	+	+
20	++	+	++	+	+	+	++	+	+	+	+
21	+	-	+	++	+	+	+	+	+	+	++
22 ^a	++	++	++	++	++	+	++	++	++	+	+
23*	++	+	+	+	+	+	++	++	+	+	+
24	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+
25 ^a	+++	++	++	+	++	+	+++	++	++	++	++
26	+	-	+	+	+	++	+	+	+	+	+
27* ^a	++	+++	+++	++	++	+	+++	+++	++	++	+
28	++	+	++	+++	+	+	++	+	+	++	+
29*	+	-	++	+	+	+	+	+	+	++	+
30*	++	-	+	+	+	+++	++	++	+	+	++

* İşaretli olgularda granülom bulunmaktadır. (a) işaretli olgular ise sirozlu vakalardır.

Baddamwar (2004)'ın, *Schistosoma japonicum* ile domuzlarda deneysel, Golbar ve ark. (2013) sığırlarda doğal fasioliiazis ile Marinkoviç ve ark. (2013) tarafından *Fasciola* spp. ile doğal enfekte alageyiklerin karaciğer fibrozisinde karaciğer stellat hücrelerinin, safra kanallarının epitel hücrelerinin ve granümları saran fibroblast benzeri hücrelerin α-SMA pozitif olduğu bildirilmiştir. Ayrıca portal alanda kan damarlarında arttığı ve bu damar düz kas hücrelerinde pozitif olduğu kaydedilmiştir. Bu çalışmada kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, fibrozisli karaciğerlerde α-SMA'nın çok daha yoğun immunpozitif boyandığı görüldü. α-SMA ile fibroziste aktive olarak myofibroblastlara

dönüşen karaciğer stellat hücreleri yoğun şekilde boyandı. iNOS, yara iyileşmesinde ve fibroziste rol oynamaktadır. Paraziter etkenlerin vücuda girmesi ile tümör nekroz faktör, IL-1, IL-2 gibi sitokinler ve lipopolisakkaritler özellikle makrofajlardan iNOS sentezini sağlamaktadır. Ayrıca nötrofil, damar endotel hücreleri ve mast hücrelerinden de iNOS sentezlenmektedir (Anavi ve ark., 2015). Rottenberg ve ark., (1996) *Trypanosoma cruzi* infeksiyonlarında immunohistokimyasal olarak parazit yüzeyinde ve çevresindeki hücrelerle iNOS immunreaktivitesini göstermişlerdir. Santos ve ark., (2011) viseral leishmaniozisli doğal enfekte köpeklerin dalağında iNOS immun reaktivitesi

immunohistokimyasal olarak değerlendirilmiştir. Nonenfekte kontrol grubuna göre enfekte köpeklerde iNOS miktarının önemli derecede arttığını bildirmişlerdir. Anavi ve ark., (2015) yüksek kolestrolün sebep olduğu, karaciğer fibrozisi ile ilgili farelerde yaptığı deneysel çalışmada iNOS'un karaciğer fibrozisinde önemli bir mediatör olduğunu hepatosit ve yangı hücrelerinin iNOS pozitif olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada özellikle makrofajlar, granülomlardaki dev hücrelerin sitoplazmaları ve damar endotel hücreleri immunpozitif. iNOS hem paraziter enfeksiyonlarda artmakta hem de yara iyileşmesi ve karaciğer fibrozisinde rol oynamaktadır. Bu çalışmada paraziter kaynaklı fibrozis değerlendirildiği için iNOS tüm olgularda pozitif bulundu. p53 proteini, hücre çekirdeğinde bulunan gen, hasara maruz kaldığında bu proteinin sentezlenmesi sağlanmaktadır (Özdemir, 1998). Tousson ve ark., (2012) *Schistosoma mansoni* ile deneysel olarak enfekte fare karaciğer dokularını histopatolojik ve immunohistokimyasal (p53, CD 68) olarak incelemişlerdir. Şiddetli fibrozise sebep olan *Schistosoma mansoni* ile enfekte olan fare karaciğerlerinde granülomların çevresi ve hepatosit sitoplazmalarının p53 pozitif olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada da apoptotik hepatositler ile granülomların merkezinde bulunan yabancı cisim dev hücrelerinin sitoplazmalarında p53 pozitiflik gözlemlendi. Beytut ve ark. (2011) *F. hepatica* ile ratlarda oluşturdukları deneysel kronik fibroziste kronik göç yollarındaki lenfositler, bağ doku hücreleri ve proliferatif safra epitel hücrelerinin çekirdeklerinde PCNA immunpozitiflik bildirmişlerdir. Bu çalışmada da özellikle proliferatif safra kanalı epitel hücre çekirdekleri ve göç yollarında odaklar oluşturmuş lenfositlerde yoğun immunpozitiflik gözlemlendi. Ayrıca, granülomları çevreleyen MNH tabakasındaki lenfositlerinde yoğun immunreaktivite verdiği dikkati çekti. PCNA pozitifliğinin bu kadar yoğun

gözlenmesi muhtemelen doku tamiri aşamasındaki aktivasyonun kuvvetli olduğuna işaret etmektedir. Oysa PCNA yoğunluğunun süreklilik göstermesi tümöre dönüşme olasılığına da işaret etmektedir. Ancak bu çalışma doğal bir çalışma olduğundan ve patogenezin farklı günlerinde değerlendirme imkanı olmadığından böyle bir durum sadece muhtemel ihtimal dahilinde değerlendirilmiştir. Sirozun en ciddi komplikasyonlarından birisi de HCC gelişimidir. HCC'nin %90'ı sirotik zeminde gelişir. COX-2'nin ise kanser prekürsörü lezyonlarda ve kanser hücrelerinde arttığı gösterilmiştir. HCC'nin büyük çoğunlukla siroz sonucunda şekillenmesi ve fibrozisin siroza dönüşme oranının yüksek olması, ileri evre fibrozisin bir kanser prekürsörü olduğunu düşündürmektedir. Dolayısıyla fibrozise katkısı olan faktörlerin HCC'ye de katkısının olabileceği ve HCC gelişiminde rol oynayan COX-2'nin fibrozisin ilerlemesine katkıda bulunabileceği bildirilmektedir (Ito ve ark., 2003). Rocha ve ark., (2014) karbon tetraklorür (CCl₄) ile deneysel fibrozis oluşturdukları fare karaciğerlerinde COX-2, iNOS ve α -SMA pozitifliğinin kontrol karaciğerlerine göre çok yüksek olduğunu immunofloresan, immunperoksidaz ve PCR yöntemleriyle tespit etmişlerdir. Bu çalışmada da paraziter kaynaklı karaciğer fibrozisinde, fibrotik karaciğerlerde kontrol grubuyla karşılaştırıldığında α -SMA, iNOS, COX-2, p53 ve PCNA'nın çok daha yüksek pozitiflik verdiği gözlemlendi. COX-2'nin özellikle fibrotik alanlarda immunpozitif olduğu tespit edildi. Bu çalışmada paraziter fibrozisli koyun karaciğerlerinde α -SMA, iNOS, COX-2, p53 ve PCNA ilk kez ayrıntılı olarak incelendi.

SONUÇ

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar karaciğer fibrozisi ile daha önce yapılmış çalışma sonuçlarıyla uyumlu bulundu. α -SMA myofibroblast benzeri hücrelerde pozitiflik göstererek fibrozisin şiddetini ortaya

koymaktadır. Fibroziste artan bağ doku artışını göstermek için α -SMA, karaciğer tümörlerinin temelinde fibrozis ve sirozun olması ve yara iyileşmesinde rol alması yönünden COX-2, artan proliferasyonun değerlendirilmesinde PCNA, apoptozis için p53, paraziter enfeksiyonlarda makrofajlarda salınması yönünden iNOS antikorunun kullanılmasının faydalı olduğu görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2015-SBE-YL077 nolu proje ile desteklenmiş, Doç. Dr. Fatma İLHAN danışmanlığında yapılan aynı adlı yüksek lisans tezinden özetlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Anavi S, Eisenberg-Bord M, Hahn-Obercyger M, Genin O, Pines M, Tirosch O, 2015. The role of iNOS in cholesterol-induced liver fibrosis, *Laboratory Investigation*, 95, 914-924.
- Baddamwar A, 2004. Hepatic fibrosis in experimental *Schistosom japonicum* infection in pigs, Master of Science Programme in Veterinary Medicine for International Students Faculty of Veterinary Medicine and Animal Science Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.
- Balkaya İ, Kapakin Terim KA, Atasever İ, 2010. *Fasciola hepatica* ile doğal enfekte sığır karaciğerlerinin morfolojik ve histopatolojik olarak incelenmesi, *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, 5, 1, 7-11.
- Benzer F ve Temizer OS 2003. *Fasciola hepatica* ile enfekte koyunlarda lipid peroksidasyonu, antioksidant enzimler ve nitrik oksit düzeyleri, *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 27, 657-661.
- Beytut E, Akça A, Gökçe Hİ, 2011. Pathological and immunohistochemical evaluation of the effects of interferon gamma (IFN- γ) and aminoguanidine in rats experimentally infected with *Fasciola hepatica*, *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 35, 4, 243-253.
- Brunet LR, 2001. Nitric oxide in parasitic infections, *International Immunopharmacology*, 1, 1457-1467.
- Cordova M, Reategui L ve Espinoza JR 1998. Immunodiagnosis of human Fascioliasis with *Fasciola hepatica* cysteine proteinases, *Journal of Clinical Microbiology*, 52, 3, 766-772.
- Erdoğdu S, 2010. Safra yolu bağlanmış sıçanlarda antitrombotik ajan dalteparinin hepatik fibrozis gelişimini önlemedeki rolü. Trakya Üniversitesi, Tıp Fakültesi, İç Hastalıkları Anabilim Dalı, Uzmanlık tezi (Basılmış).
- Golbar HM, Izawa T, Juniantito V, Ichikawa C, Tanaka M, Kuwamura M, Yamate J, 2013. Immunohistochemical characterization of macrophages and myofibroblasts in fibrotic liver lesions due to *Fasciola* infection in cattle, *Journal of Veterinary Medical Science*, 75, 7, 857-65.
- Ito Y, Yoshida H, Nakano K, Takamura Y, Miya A, Kobayashi K, Yokozawa T, Matsuzuka F, Matsuura N, Kuma K and Miyauchi A, 2003. Cyclooxygenase-2 expression in thyroid neoplasms, *Histopathology*, 42, 492-497.
- Kumar V, Abbas AK, Fausto N, Astes JS, 2014. Robbins and cotran pathological basis of disease, Philadelphia US: Elsevier Saunders, 877-927.
- Marinković D, Kukulj V, Aleksić-Kovačević S, Jovanović M, Knežević M, 2013. The role of hepatic myofibroblasts in liver cirrhosis in fallow deer (*Dama dama*) naturally infected with giant liver fluke (*Fascioloides magna*), *BMC Veterinary Research*, 6, 9, 45.

- Özdemir E, 1998. Ürotelyal karsinogenezis araştırılmasında p53 anahtarı, *Türk Klinik Tıp Bilimleri Dergisi*, 18, 277-284.
- Qi LN, Bai T, Chen ZS, Wu FX, Chen YY, De Xiang B, Peng T, Han ZG, Li LQ, 2014. The p53 mutation spectrum in hepatocellular carcinoma from Guangxi, China: role of chronic hepatitis B virus infection and aflatoxin B1 exposure, *Liver International*, 35, 3, 999-1009.
- Rocha SWS, França M, Rodrigues GB, Barbosa KPS, Nunes AKS, Pastor AF, Oleveria AGV, Oleveria WH, Luna RLA, Peixoto CA, 2014. Diethylcarbamazine reduces chronic inflammation and fibrosis in carbon tetrachloride-(CCl 4-) Induced Liver Injury in Mice, *Mediators of Inflammation*, 696383, 15.
- Rottenberg M, Castaños-Velez E, Mesquita R, Laguardia OG, Biberfeld P, Orn A, 1996. Intracellular co-localization of *Trypanosoma cruzi* and inducible nitric oxide synthase (İNOS): Evidence for dual pathway of iNOS induction, *European Journal of Immunology*, 26, 12, 3203-3213.
- Santos FR, Vieira PM, Correa-Oliveira R, Giunchetti RC, Carneiro CM, Reis AB, Malaquias LC, 2011. Qualitative and quantitative immunohistochemical evaluation of iNOS expression in the spleen of dogs naturally infected with *Leishmania chagasi*, *Parasitol Research*, 108, 6, 1397-403.
- Şahin İ, Yazar S ve Yaman O, 2008. Kayseri-karpuzsekisi havzasında yaşayan insanlarda *Fasciola hepatica* prevalansı, *Journal of Health Sciences*, 17, 2, 97-103.
- Şimşek S, Çeribaşı AO, Ütük A, 2004. *Dicrocoelium dendriticum*'un koyun karaciğerinde yaptığı tahribatın morfolojik ve histopatolojik olarak incelenmesi, *Türkiye Parazitoloji Dergisi*, 28, 4, 189-191.
- Taylor CR, Cote RJ, 1994. *Immunomicroscopy: A diagnostic tool for the surgical pathologist*, Saunders Company, 214-222.
- Tousson E, Beltagy DM, Gazia MA, Al-Behbehani B, 2012. Expressions of p53 and CD 68 in mouse liver with *Schistosoma mansoni* infection and the protective role of silymarin, *Toxicology and Industrial Health*, 29, 8, 761-770.
- WHO, 2014. Foodborne trematode infections. http://www.who.int/foodborne_trematode_infections/fascioliasis/en/ (Erişim Tarihi: 28.07.2015).
- Wynn TA and Barron L, 2010. Macrophages: master regulators of inflammation and fibrosis, *Semin. Liver Diseases*, 30, 245-257.

Şen Yöntemi ve Trend Yöntemleri Kullanılarak Doğu Karadeniz Havzasının Yağış Verilerinin Analiz Edilmesi

Gökmen ÇERİBAŞI^{1*}

ÖZET: Küresel iklim değişikliği üzerine son zamanlarda yapılan çalışmalara bakıldığında tüm dünyada iklim değişikliklerinin etkisi görülmektedir. Küresel iklim değişikliğinin en büyük etkilerinden biri yağışlar üzerinde meydana gelip; bu durum bazı bölgelerde yağış azlığı nedeniyle kuraklığa neden olurken; bazı bölgelerde ise ekstrem yağışlar sonucu sel ve taşkınlar şeklinde kendini göstermektedir. Doğu Karadeniz Havzası topoğrafik yapısı nedeniyle taşkınlara maruz kalma riski altındadır. Küresel iklim değişikliği ile meydana gelecek ekstrem yağışlar bu havzada büyük taşkınlara sebep olacaktır. Dolayısıyla bu çalışmada, Doğu Karadeniz Havzası'nın yıllık ortalama yağış verilerinin gelecekteki trendini araştırmak için Şen Yöntemi ve Trend Yöntemleri kullanılmıştır. Trend yöntemlerini uygulamadan önce verilerin serisel olarak bağımlı olup olmadığını araştırmak için serisel korelasyonuna bakılmıştır. Trend Yöntemlerinden; Mann-Kendall Testi ve Spearman'ın Rho Testi bu çalışmada kullanılmıştır. Şen Yöntemi ve Trend Yöntemleri, bu havzada bulunan meteorolojik istasyonlardan alınan yıllık ortalama yağış verilerine uygulanmıştır. Bu yağış verileri Devlet Meteoroloji İşleri (DMI) Genel Müdürlüğünden alınmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, havzadaki bazı istasyonlarda hem Şen yöntemine göre hem de trend yöntemlerine göre artan bir yağış trendi görülmüştür. Bu sonuç da ileride ekstrem yağışların olabileceği sonucunu ortaya koyabilir.

Anahtar kelimeler: Yağış, iklim değişikliği, doğu karadeniz havzası, şen yöntemi, mann-kendall testi, spearman'ın rho testi

Analyzing Rainfall Datas' of Eastern Black Sea Basin by Using Sen Method and Trend Methods

ABSTRACT: Considering recent studies on global climate change, the effect of climate change is seen all over the world. One of the biggest impacts of global climate change occurs on precipitation; while this situation causes drought in some regions due to low rainfall, in some areas, it makes an appearance in the form of flood and overflows as a result of extreme precipitation. Eastern Black Sea Basin is at the risk of exposure to overflows due to its topographic structure. Extreme precipitations, which will occur with global climate change, will cause big overflows in this basin. Accordingly, in this study, Sen Method and Trend Methods have been used to investigate the future trend of annual average precipitation data of Eastern Black Sea Basin. Before analyzing the trend methods, serial correlation was investigated to find out whether the data were serially dependent. Sen Method and Trend Methods were applied to precipitation data from meteorological stations located in this basin. These annual average precipitation data were taken from the General Directorate of Meteorology Affairs. As a result of the study, an increasing trend of precipitation has been observed at some stations in the basin, according to both Sen method and Trend Methods. This result also revealed the possibility of extreme precipitation in the future.

Keywords: Rainfall, Climate change, eastern black sea basin, sen method, mann-kendall test, spearman's rho test

¹ Gökmen ÇERİBAŞI (Orcid ID: 0000-0003-3145-418X), Sakarya Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Sakarya

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Gökmen ÇERİBAŞI, gceribasi@sakarya.edu.tr

Geliş tarihi / Received:01.07.2018

Kabul tarihi / Accepted:05.10.2018

GİRİŞ

İklim değişikliği, çevre ile ilgili 20. Yüzyılın ortalarında başlayan çevresel uyanışın bir sonucu olarak, bilim insanlarınca uzun süreden beri irdelenen bir konudur (Büken, 2016). 1980’li yılların sonundan başlayarak günümüze kadar ulaşan süreçte iklimle ilgili uluslararası önemli adımlar atılmıştır. Bunlardan en önemlisi ve en kapsamlısı, 1988 yılında kurulan “Hükümetlerarası İklim Değişikliği Panelinin (IPCC)” oluşturulmasıdır (Biberoğlu, 2017; Dabanlı, 2017). Günümüz dünyasında ise, giderek artan önemiyle sadece bilim insanlarını ya da devletleri değil, herkesi ilgilendiren bir konu haline gelmeye başlamıştır (Büken, 2016).

Türkiye iklim değişikliğinin pek çok farklı yüzüyle karşı karşıya kalmaktadır. Ani ve çok şiddetli yağışlar, taşkınlar, kuraklık ve aşırı sıcaklık bu tehditlerden sadece iklim ve çevre üzerinde görülenlerden bazılarıdır. İklim değişikliğinin yıkıcı etkilerini ötelemek ve iklim değişikliği ile mücadele edebilmek için mevcut durumun tüm yönleriyle ele alınıp kavranması gerekmektedir (Büken, 2016; Biberoğlu, 2017; Dabanlı, 2017).

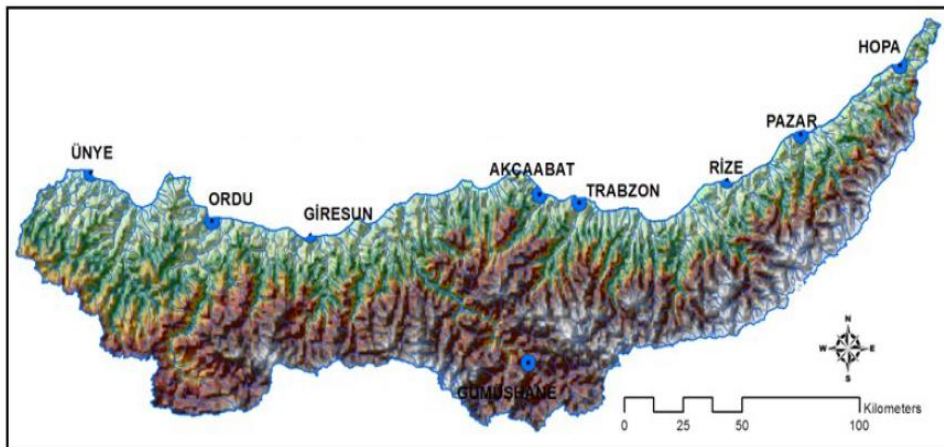
Doğu Karadeniz Havzası topoğrafik yapısı nedeniyle taşkınlara maruz kalma riski altındadır. Küresel iklim değişikliği ile meydana gelecek ekstrem yağışlar bu havzada büyük taşkınlara sebep olacaktır. Dolayısıyla bu

çalışmada, Doğu Karadeniz Havzası’nın yıllık ortalama yağış verilerinin gelecekteki trendini araştırmak için Şen Yöntemi ve Trend Yöntemleri kullanılmıştır. Trend yöntemlerini uygulamadan önce verilerin serisel olarak bağımlı olup olmadığını araştırmak için serisel korelasyonuna bakılmıştır. Şen Yöntemi ve Trend Yöntemleri, bu havzada bulunan meteorolojik istasyonlardan alınan yıllık ortalama yağış verilerine uygulanmıştır. Bu yıllık ortalama yağış verileri DMİ Genel Müdürlüğünden alınmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma Alanı

Doğu Karadeniz Havzası’nın yağış ortalaması 1 000 mm dolayındadır. Havza içinde m²’ye düşen yağış ortalamaları; DMİ Genel Müdürlüğü verilerine göre (1971-2000) Ordu; 1 029 mm, Giresun 1 231mm, Trabzon 808 mm, Rize ili 2 221 mm, Artvin-Hopa 2 203 mm olup, en yüksek yağışlar Rize’de 2 400 mm en düşük yağışlar Trabzon çevresinde 700 mm civarındadır. Havzanın yağış alanı Ülkemizin yaklaşık %3.1’ine tekabül etmektedir. (Fakıoğlu ve Kağncıoğlu, 2009; Çeribaşı, 2015; Çeribaşı ve Doğan, 2015; Ceribasi ve Dogan, 2016). Şekil 1’de Doğu Karadeniz Havzası’nın haritası ve istasyon yerleri gösterilmektedir.



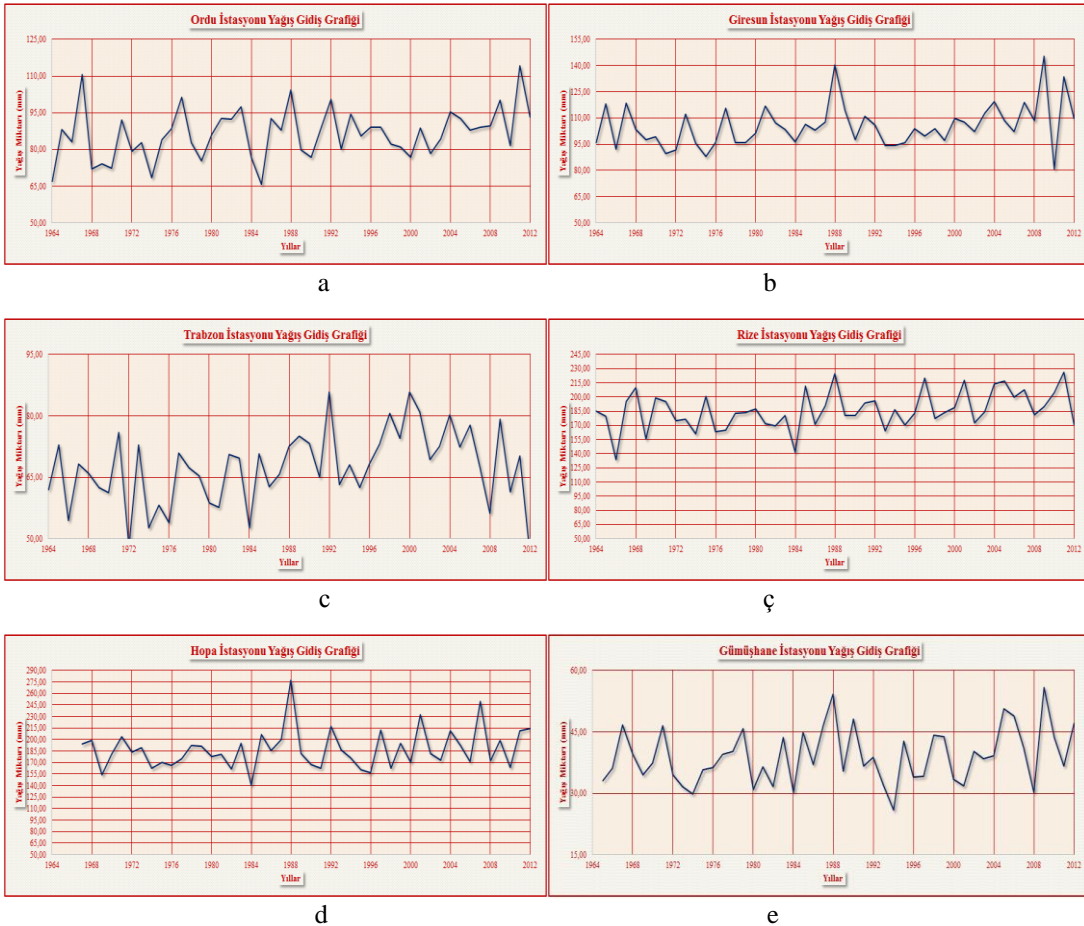
Şekil 1. Doğu Karadeniz Havzası’nın Haritası ve İstasyon Yerleri (Kayhan ve Alan, 2012).

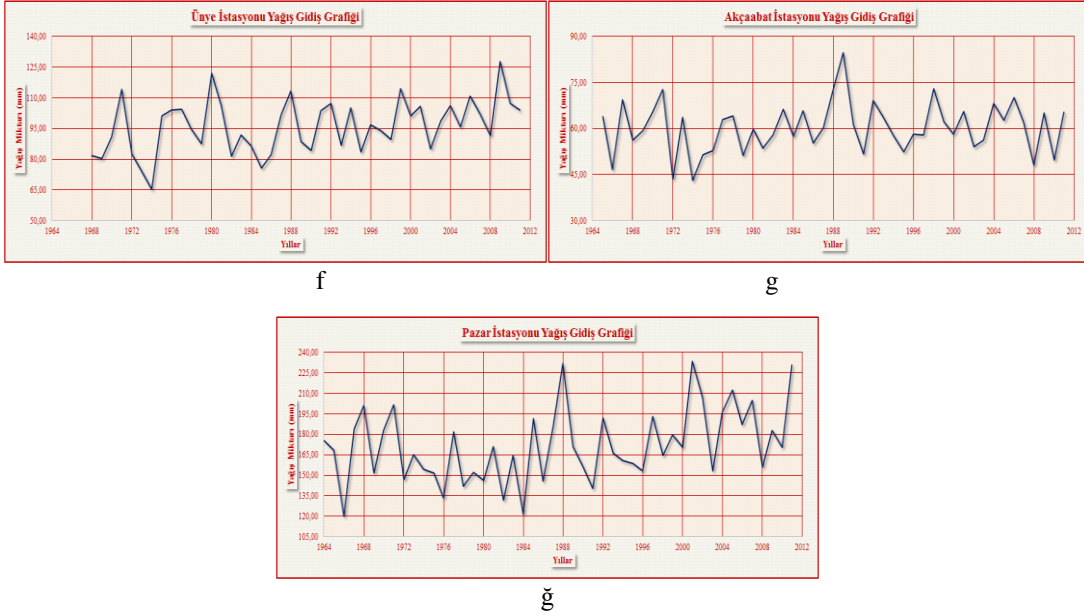
Çizelge 1. Yağış İstasyonlarına Ait Bilgiler (DMİ, 2014).

İstasyonlar	İstasyon No	Rakım (m)	Kronolojisi
Ordu	17033	4.13	1929-48,50-63BK.68D.92S.
Giresun	17034	38.00	1929-29BK.39S.50D.
Trabzon	17038	38.83	1949-56S.
Rize	17040	8.60	1929-29BK.95S.
Hopa	17042	32.56	1938-54,61-62BK.62S.62D.
Gümüşhane	17088	1 219.00	1929,31-56,58-64BK.82S.
Ünye	17624	20.00	1954-64BK.
Akçaabat	17626	6.00	1950-54,63-63BK.
Pazar	17628	79.00	1950-54,56,58-61KK.63BK.

DMİ'nin Doğu Karadeniz Havzasındaki yağış istasyonlarında alınan yıllık ortalama verilerden Ordu istasyonu zamansal yıllık ortalama yağış grafiği şekil 2a, Giresun istasyonu şekil 2b, Trabzon istasyonu şekil 2c,

Rize istasyonu şekil 2ç, Hopa istasyonu şekil 2d, Gümüşhane istasyonu şekil 2e, Ünye istasyonu şekil 2f, Akçaabat istasyonu şekil 2g, Pazar istasyonu Şekil 2'de verilmiştir.



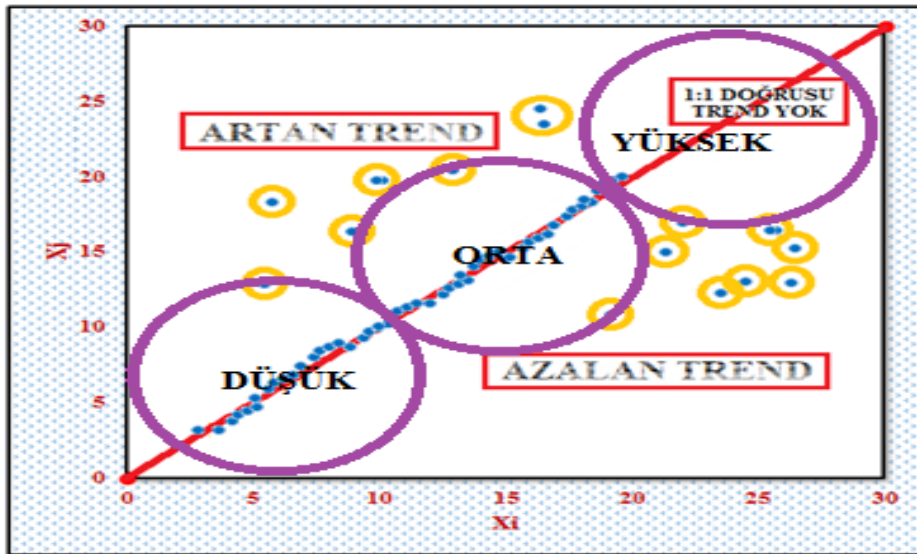


Şekil 2. Doğu Karadeniz Havzasındaki Yağış İstasyonlarından Alınan Yıllık Ortalama Verilerin Zamansal Grafikleri (DMİ, 2014).

Şen Yöntemi

Bu yöntemde mevcut veri serisi ortadan iki eşit yarıya ayrılır. Her iki alt-seri ayrı ayrı küçükten büyüğe doğru sıralanır. Sonrasında ilk alt-seri (X_i) X-ekseni üzerinde ve ikinci alt seri (X_j) Y-ekseni üzerinde yer almak üzere Kartezyen koordinat sistemi üzerinde sıralanır (Şekil 3). Eğer veri 1:1 doğrusunun üzerinde sıralanıyorsa trend yok demektir. Eğer veriler 1:1 doğrusunun alt üçgeninde olup, düşük alanda yer alıyorsa düşük bir seviyede trend olduğu,

orta alanda yer alıyorsa orta düzeyde bir trend olduğu, yüksek alanda yer alıyorsa yüksek oranda azalan bir trend olduğu sonucuna varılır. Eğer veriler 1:1 doğrusunun üst üçgeninde olup, yine düşük alanda yer alıyorsa düşük bir seviyede trend olduğu, yine orta alanda yer alıyorsa orta düzeyde bir trend olduğu, yine yüksek alanda yer alıyorsa yüksek oranda artan bir trend olduğu sonucuna varılır. (Şen, 2012; Şen, 2013; Yıldırım, 2015; Çeribaşı, 2017; Ceribasi, 2018).



Şekil 3. Şen Yöntemi Sonucunu Gösteren Grafik.

Şen'in yönteminin yenilikçi özelliği tüm data aralıklarında yorumlanabilmesidir. Bu metot, Şen tarafından (2013) Merkez/Bursa, Uludağ/Bursa, Fırat Nehri üzerinde uygulanmıştır. Aynı metot, yine Şen tarafından (2012) Aslantas Barajı, Menzelet Barajı ve Cizre istasyonunda uygulanmıştır. Son olarak da Göztepe, Florya, Edirne, Bolu ve Bursa lokasyonlarındaki kaydedilmiş uzun dönemli sıcaklık verilerinin üzerinde uygulanmıştır (Şen, 2012).

Serisel Korelasyon

Serisel Korelasyon, hidrolojik zaman serilerinin analizde dikkat edilmesi gereken önemli bir konudur. Özellikle pozitif bir serisel korelasyon varsa trend sonucunda belirli bir önem seviyesinde normalde olması gerekenden daha önemli bir trend oluşacaktır (Partal, 2003). Trend yöntemlerinden olan Mann-Kendall testi hidrolojik trendlerin analizinde serisel korelasyonda gör önüne alarak kullanılan en yaygın metottur. Serisel Korelasyon eşitlik 1'de verilen bağıntı ile hesaplanır.

$$r(k) = \frac{\sum(x(t) \cdot x(t+k)) - \frac{1}{n-k} \sum x(t) \cdot \sum x(t+k)}{(\sum x^2(t) - \frac{1}{n-k} (\sum x(t))^2)^{1/2} (\sum x^2(t+k) - \frac{1}{n-k} (\sum x(t+k))^2)^{1/2}} \quad (1)$$

Eşitlik 1'de gösterilen $x(t)$, zaman serisinin değeridir. k , öteleme sayısı ve n , veri sayısıdır. Serisel Korelasyonda hesaplanan $r(k)$ değeri %10 önem seviyesinde küçük ise zaman serisinde Mann-Kendall testi aynen uygulanır.

Trend Yöntemleri

Mann-Kendall testi

Mann Kendall testi parametrik olmayan bir testtir. Bu test ile trend olup olmadığı sıfır hipotezi; "H₀: trend yok" ile kontrol edilmektedir (Mann, 1945; Kendall, 1975; Gumus ve Yenigun, 2006). Testin uygulanacağı verilerde x_i, x_j çiftleri iki gruba ayrılır. $i < j$ için $x_i < x_j$

olan çiftlerin toplam sayısı P ve $x_i > x_j$ olan çiftlerin toplam sayısı M ile ifade edilirse S bağıntısı eşitlik 2'de verilen bağıntı ile hesaplanır.

$$S = P - M \quad (2)$$

Kendall korelasyon katsayısı ise eşitlik 3'de verilen bağıntı ile hesaplanır.

$$\sigma_S = \sqrt{n(n-1)(2n+5)/18} \quad (3)$$

Eşitlik 4'te tanımlanan Z istatistiğinin dağılımı standart normal dağılımdır.

$$Z = \begin{cases} (S-1)/\sigma_S & S > 0 \\ 0 & S = 0 \\ (S+1)/\sigma_S & S < 0 \end{cases} \quad (4)$$

Eşitlik 4'te hesaplanan Z değeri, $Z_{\alpha/2}$ (1.645) değerinden küçük ise trend olmadığı, büyük ise trend olduğu sonucuna varılmaktadır (Mann, 1945; Kendall, 1975; Gumus ve Yenigun, 2006).

Spearman'ın Rho testi

İki veri serisi arasında korelasyon durumunu belirlemek için kullanılan bir testtir. Sıra istatistiği olan R_{xi} verilerin küçükten büyüğe veya büyükten küçüğe doğru sıralanması ile belirlenir. Spearman'ın Rho testi istatistiği (r_s), eşitlik 5'te verilen bağıntı ile hesaplanır (Gumus ve Yenigun, 2006).

$$r_s = 1 - 6 \frac{\sum_{i=1}^n (R_{xi} - 1)^2}{(n^3 - n)} \quad (5)$$

r_s 'nin test istatistiği (Z) ise eşitlik 6'teki bağıntı ile hesaplanmaktadır.

$$Z = r_s \sqrt{n-1} \quad (6)$$

Eşitlik 6'te hesaplanan Z değeri, Mann-Kendall testinde olduğu gibi yine $Z_{\alpha/2}$ (1.645) değerinden küçük ise trend olmadığı, büyük ise trend olduğu ve Z değeri pozitif ise artan yönde, negatif ise azalan yönde trend olduğu sonucuna varılmaktadır.

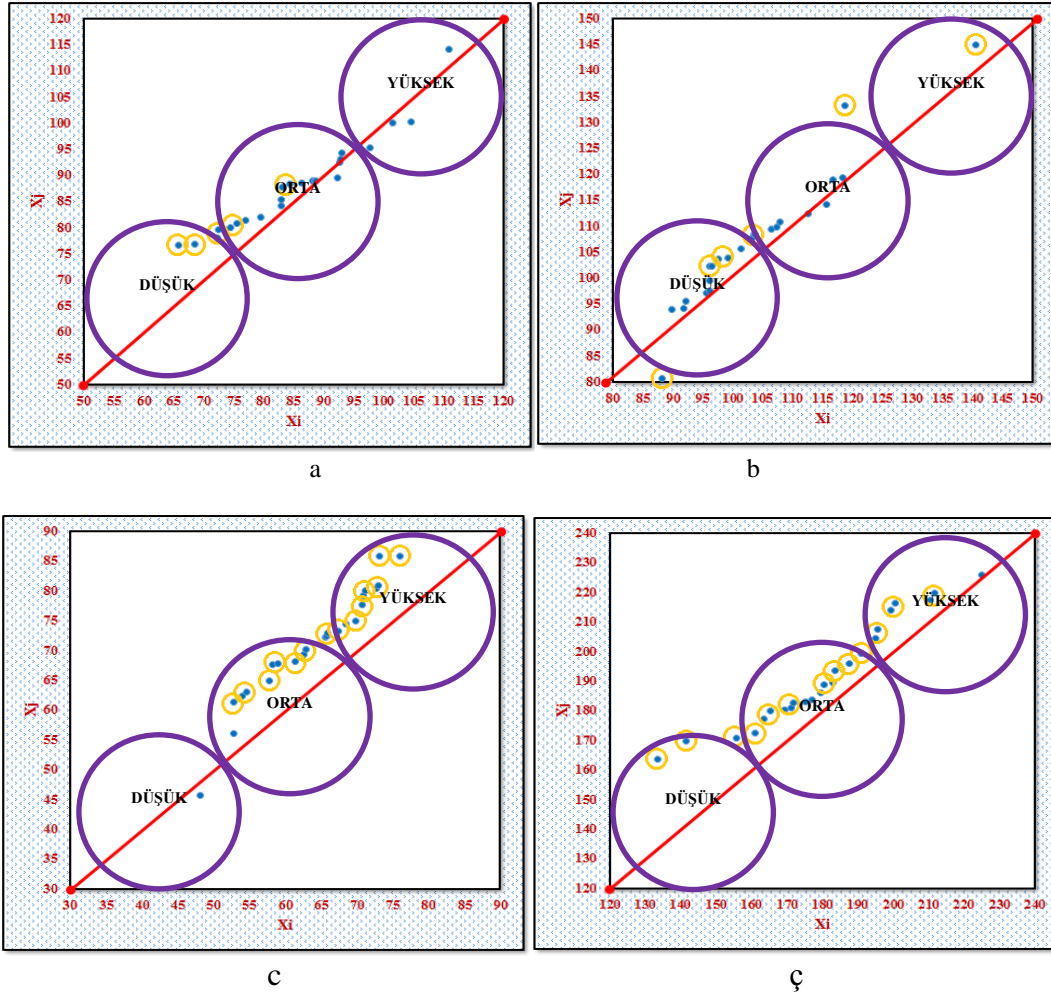
BULGULAR VE TARTIŞMA

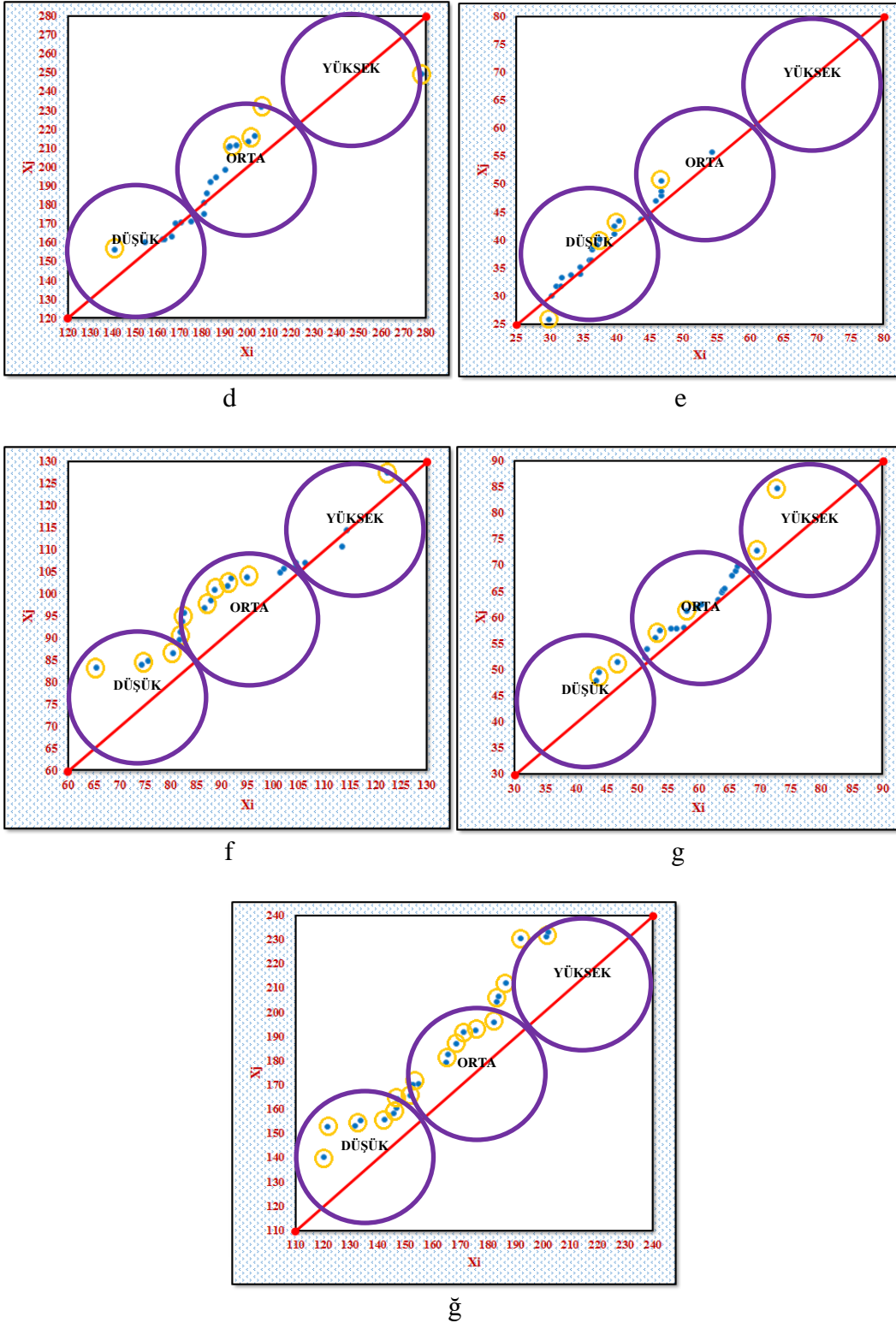
DMİ'nin Doğu Karadeniz Havzasındaki yağış istasyonlarından alınan yıllık ortalama

verilerine şen yöntemi ve Trend Analizi yöntemleri uygulanmıştır.

Şen Yöntemi Sonuçları

Şen Yöntemi analiz sonuçları Ordu istasyonu şekil 4a, Giresun istasyonu şekil 4b, Trabzon istasyonu şekil 4c, Rize istasyonu şekil 4ç, Hopa istasyonu şekil 4d, Gümüşhane istasyonu şekil 4e, Ünye istasyonu şekil 4f, Akçaabat istasyonu şekil 4g, Pazar istasyonu şekil 4ğ'de verilmiştir.





Şekil 4. Doğu Karadeniz Havzasının Yıllık Ortalama Yağış Verilerinin Şen Yöntemi İle Analiz Sonuçları.

Şekil 4'e bakıldığında hemen hemen tüm istasyonlarda artış trendi görülmektedir. Detaylı incelendiğinde ise; Şekil 4a, Şekil 4d, Şekil 4e Şekil 4f ve Şekil 4g'de düşük ve orta yağışlar artış trendini göstermektedir. Şekil 4b'de düşük

ve yüksek yağışlar artış trendini göstermektedir. Şekil 4c ve Şekil 4ç'de orta ve yüksek yağışlar artış trendini göstermektedir. Şekil 4g'de ise düşük, orta ve yüksek yağışlar artış trendi göstermektedir.

Serisel Korelasyon Analizi Sonuçları

Yıllık ortalama yağış verilerine trend yöntemleri uygulanmadan önce serisel

korelasyon (içsel bağımlılık) katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Serisel Korelasyon Analizi Sonuçları.

İstasyonlar	r(k) (%)
Ordu	-1.00044
Giresun	-1.00038
Trabzon	-1.07175
Rize	-1.00006
Hopa	-1.00035
Gümüşhane	+1.00336
Ünye	-1.00099
Akçaabat	-1.00438
Pazar	+1.00088

Çizelge 2’ye bakıldığında hesaplanan Serisel Korelasyon değerlerinde %10 güven aralığında önemli serisel korelasyon bulunmamıştır. Zaten yağış verileri genelde rasgeledir ve aslında yağış verileri için serisel korelasyon etkisi ihmal edilebilir. Yağış verilerinin diğer iklimsel parametrelere (akış gibi) oranla çok daha az içsel bağımlılığa sahip

olması doğaldır. Dolayısıyla içsel bağımlılık olmadığından Mann-Kendall testi uygulanabilir.

Mann-Kendall Testi Sonuçları

DMİ’nin Doğu Karadeniz Havzasındaki yıllık ortalama yağış istasyonlarından alınan verilerin Mann-Kendall Testi Sonuçları Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 3. Mann-Kendall Testi Sonuçları.

İstasyonlar	S	σ_s	Z	Trend Durumu
Ordu	93	4 550.33	1.364	Yok
Giresun	109	4 550.33	1.601	Yok
Trabzon	79	4 550.33	1.156	Yok
Rize	136	4 550.33	2.001	Artan Trend
Hopa	64	4 550.33	0.934	Yok
Gümüşhane	75	4 550.33	1.097	Yok
Ünye	110	3 802.67	1.768	Artan Trend
Akçaabat	66	4 165.33	0.573	Yok
Pazar	172	4 165.33	2.650	Artan Trend

Test sonuçlarına bakıldığında Rize, Ünye ve Pazar istasyonlarından alınan yıllık ortalama yağış verilerinde %90 güven aralığına göre artan bir trend görülebilirken diğer istasyonlarda trend görülmemiştir. Ancak Ordu, Giresun ve Trabzon istasyonlarının analiz sonuçları $Z_{\alpha/2}$ (1.645) değerine oldukça yakın seyretmektedir. Bu durumda ileride artan yönde bir trend sonucunu ortaya çıkarabilir. Hopa ve Akçaabat

istasyonlarının analiz sonuçları ise $Z_{\alpha/2}$ değerinden uzak olduğu için trend varlığından bahsedilemez.

Spearman’ın Rho Testi Sonuçları

DMİ’nin Doğu Karadeniz Havzasındaki yıllık ortalama yağış istasyonlarından alınan verilerin Spearman’ın Rho Testi Sonuçları Çizelge 4’de verilmiştir.

Çizelge 4. Spearman'ın Rho Testi Sonuçları.

İstasyonlar	r_s	Z	Trend Durumu
Ordu	0.215	1.237	Yok
Giresun	0.267	1.512	Yok
Trabzon	0.190	1.091	Yok
Rize	0.352	2.020	Artan Trend
Hopa	0.172	0.990	Yok
Gümüşhane	0.196	1.124	Yok
Ünye	0.296	1.649	Artan Trend
Akçaabat	0.080	0.450	Yok
Pazar	0.477	2.698	Artan Trend

Spearman'ın Rho testi sonuçları da Mann-Kendall testi ile benzer sonuçlar vermiştir. Bu testte de yine Rize, Ünye ve Pazar istasyonlarının yıllık ortalama yağış verilerinde yüzde doksan (%90) güven aralığına göre artan bir trend görülürken diğer istasyonlarda trend görülmemiştir. Ancak Ordu, Giresun ve Trabzon istasyonlarının analiz sonuçları $Z_{\alpha/2}$ (1.645) değerine oldukça yakın seyretmektedir. Bu durumda ileride artan yönde trend sonucunu ortaya çıkarabilir. Hopa ve Akçaabat istasyonlarının analiz sonuçları ise $Z_{\alpha/2}$ (1.645) değerinde oldukça uzak olduğu için trend varlığından bahsedilemez.

Şen Yöntemi ve Trend Yöntemlerinin analiz sonuçlarına bakıldığında her iki yöntemde benzer sonuçlar verdiği yani sonuçların birbiri ile örtüştüğü ve yöntemlerin güvenilir olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır.

SONUÇ

Bu çalışmada, Doğu Karadeniz Havzası'nın yıllık ortalama yağış verilerinin gelecekteki trendini araştırmak için Şen Yöntemi ve Trend Yöntemleri kullanılmıştır. Şen Yöntemi ve Trend Yöntemleri, bu havzada bulunan meteorolojik istasyonlardan alınan yıllık ortalama yağış verilerine uygulanmıştır. Trend yöntemlerini uygulamadan önce verilerin serisel olarak bağımlı olup olmadığını araştırmak için serisel korelasyonuna bakılmış ve trend yöntemlerinin uygulanacağı sonucuna

varılmıştır. Trend Yöntemlerinden; Mann-Kendall Testi ve Spearman'ın Rho Testi bu çalışmada kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, Şen yöntemi analiz sonuçlarına bakıldığında hemen hemen tüm istasyonlarda artan trend görülmüştür. Bu sonuç, ileride artan yağış trendinin olabileceği sonucunu ortaya koymuştur. Trend Yöntemleri analiz sonuçlarına bakıldığında her iki test (Mann-Kendall Testi ve Spearman'ın Rho Testi) içinde Rize, Ünye ve Pazar istasyonlarından alınan yıllık ortalama yağış verilerinde yüzde doksan (%90) güven aralığına göre artan bir trend görülürken diğer istasyonlarda trend görülmemiştir. Ancak Ordu, Giresun ve Trabzon istasyonlarının analiz sonuçları $Z_{\alpha/2}$ (1.645) değerine oldukça yakın seyretmektedir. Bu durumda ileride artan yönde trend sonucunu ortaya çıkarabilir. Hopa ve Akçaabat istasyonlarının analiz sonuçları ise $Z_{\alpha/2}$ (1.645) değerinde oldukça uzak olduğu için trend varlığından bahsedilemez.

Bu sonuçlar gösteriyor ki, Doğu Karadeniz Havzası'nın çoğu bölgesinde artan yağışlar söz konusudur. Özellikle Rize, Ünye ve Pazar bölgelerinde daha da etkili yağışların meydana gelmesi beklenebilir. Beklenen bu fazla yağışlar beraberinde sel ve taşkınları meydana getirecek bu durumda hem can hem de mal kaybı neden olacaktır.

Bu durumun önüne geçebilmek için alınabilecek en etkili önlemler aşağıdaki maddeler halinde sıralanabilir.

1. Özellikle bütüncül su yönetim anlayışının benimsenip geliştirilmesi gerekir.
2. İklim değişikliği etkisiyle meydana gelecek zararları azaltmak için planlamalar yapılmalıdır.
3. Su kaynakları yönetim planlamasında, bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar göz önünde tutulmalıdır.
4. Gelecekte taşkın olaylarının görülme sıklığı artacağı için imar planlarında taşkın koruma sınırları kesin hatlarla belirlenmeli; dere ve nehir yatakları imara açılmamalı, açılmış ise kamulaştırılıp hemen boşaltılmalıdır. Taşkın koruma hattı arasında kalan alanlar yeşil rekreasyon yerleri olarak değerlendirilmelidir.
5. Olası taşkınlardan korunmak için erken uyarı sistemlerinin kullanılması son derece önem teşkil etmektedir.

KAYNAKLAR

- Biberoğlu E, 2017. Küresel İklim Modellerinin Yağış ve Sıcaklık Tahminlerinin İstatistiksel Ölçek İndirgemesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Büken ME, 2016. Adana İlinde İklim Değişikliği Etkileri Değerlendirmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Ceribasi G, Dogan E, 2016. Application of Trend Analysis Method on Rainfall-Stream Flow-Suspended Load Datas of West and East Black Sea Basins and Sakarya Basin. *Fresenius Environmental Bulletin*, 25 (1): 300-306.
- Ceribasi G, 2018. Analyzing of Meteorological and Hydrological Datas of Iznik Lake Basin by Using Innovative Sen Method. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 19 (1): 15-24.
- Çeribaşı G, 2015. Karadeniz ve Sakarya Havzalarında Yağış-Akış-Askıda Katı Madde Verilerinin Trend Analizi İle İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Çeribaşı G, Doğan E, 2015. Trend Analizi Yöntemi Kullanılarak Batı ve Doğu Karadeniz İle Sakarya Havzası Akım Miktarlarının Değerlendirilmesi. *Suleyman Demirel University (SDU) International Journal of Technologic Science*, 7 (2): 1-12.
- Çeribaşı G, 2017. Türkiye'deki Bazı Akarsuların Taşıdıkları Sediment (Katı Madde) Miktarlarının Şen Yöntemi İle Analizi. *Yapı Dünyası Dergisi*, 258-259: 43-47.
- Dabanlı İ, 2017. Türkiye'de İklim Değişikliğinin Yağış-Sıcaklığa Etkisi ve Kuraklık Analizi: Akarçay Örneği, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Devlet Meteoroloji İşleri (DMI) Genel Müdürlüğü Yağış Verileri, 2014, Ankara.
- Fakıoğlu S, Kağncıoğlu N, 2009. Doğu Karadeniz ve Çoruh Havzalarının Hidroelektrik Enerji Üretimi Açısından Değerlendirilmesi. Doğu Karadeniz Bölgesi Hidroelektrik Enerji Potansiyeli ve Bunun Ülke Enerji Politikalarındaki Yeri (FORUM 2009), Trabzon, Türkiye.
- Gumus V, Yenigun K, 2006. Evaluation of Lower Fırat Basin Streamflow by Trend Analysis. 7th International Advances in Civil Engineering Conference, 11-13 October 2006, Istanbul.
- Kayhan M, Alan İ, 2012. Coğrafi Bilgi Sistemleri İle Havza Bazında Alansal Yağış Analizi. *Türkiye Alansal Yağış Analizi 1971-2010*.

- Kendall M, 1975. Rank Correlation Methods. London: CharlesGriffin.
- Mann HB, 1945. Nonparametric Tests Against Trend. *Econometrica*, 13: 245-259.
- Partal T, 2003. Türkiye Yağış Verilerinin Trend Analizi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Şen Z, 2012. Innovative Trend Analysis Methodology. *Journal of Hydrological Engineering*, 17 (9): 1042-1046.
- Şen Z, 2013. Trend Identification Simulation and Application. *Journal of Hydrological Engineering*, 19 (3): 635-642.
- Yıldırım A, 2015. Trend Analizi Yöntemleri: Orta Fırat Havzası Uygulaması, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

Homojen 3D Nano Boşluklu Yapılar ile Şarj Edilebilir Pillerde Performans Artışı

Serkan DEMİREL^{1*}

ÖZET: Bu çalışma, günümüzde enerji sistemlerinin daha yüksek kapasiteli ve performanslı üretilmesini sağlayabilecek ters opal metodunun piller üzerindeki kapasite artışını göstermektedir. Ters opal metodu ile yeniden şarj-edilebilir pil elektrotlarının kapasitelerinin yaklaşık 2.5 kat arttığı ve bu artış sağlanırken daha küçük boyutlu ve daha ince katmanlı elektrotların hazırlanabildiği görülmüştür. Ters opal metodu ile elektrotlar homojen 3D boşluklu bir yapıya sahiptir. Bu metot ile küresel boşluklu yapıda daha yüksek yüzey alanına sahip ve kullanılan opallerin çaplarına bağlı olarak nanometre seviyesinde elektrot tabakaları oluşturmaktadır. Ters opal metodunda üretilen nanometre seviyesindeki kalınlığa sahip bu yapılar ayrıca iyon transferini hızlandırarak pillerin daha hızlı şarj edilmesi imkânı da sağlamaktadır.

Anahtar kelimeler: 3D, enerji depolama, performans, kapasite

Enhancement Performance of Rechargeable Batteries via Homogenous 3D Nano Cavity Structure

ABSTRACT: This study shows the capacity improvement of the battery by inverse opal method, which can provides to produce much effective energy systems with higher capacity and performance. It has been seen that the capacity of the rechargeable battery electrodes is increased by about 2.5 times via inverse opal method, which method also provides smaller and thinner layered electrode production. The electrodes have homogeneous 3D cavity structure via inverse opal method. The spherical cavity structure has higher surface area and what forming electrode layers at the nanometer levels depending on the diameters of the used opals. These structures also provide speed up ion transfers and faster charging of the batteries by nanometer level of thickness via inverse opal method.

Keywords: 3D, energy storage, performance, capacity

¹ Serkan DEMİREL (Orcid ID: 0000-0003-1158-4956), Iğdır Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Iğdır

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Serkan DEMİREL, demirel.srkn@gmail.com

GİRİŞ

Teknolojik cihazların taşınabilir hale getirilmesi ve zamanla teknolojik özelliklerinin daha da artması, bu cihazların daha yüksek kapasiteli enerji depolama sistemlerine gereksinim duymaktadır. Bu kapsamda bilim insanları enerji depolama sistemlerinden biri olan piller üzerinde farklı türde fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar yaparak, enerji depolama kapasitelerinde artış sağlanmaktadır (Guangyuan ve ark., 2013).

Genel olarak piller, pozitif ve negatif kutupları oluşturan iki elektrot ve elektrotlar arası iyon alış-verisini sağlayan elektrolit malzemesinden oluşmaktadır. Bu sistemlerde enerji depolamasını olumsuz etkileyen en büyük faktörler elektrodu oluşturan malzemenin yüzey alanı ve SEI (solid electrolyte interface) tabakasıdır. Özellikle pilin ilk oluşumu ve sonraki şarj-deşarj süreçlerinde SEI tabakasının kalınlaşarak elektrot üzerinde iyon alış-verisinin zorlaştırmaktadır (Hyejung ve ark., 2010).

Normal olarak bir pilde, bir elektrottan iyonlaşan element diğer elektrota doğru transfer olurken meydana gelen iyonlaşma sonucu, elementten kopan elektron yâda elektronlar serbest hale geçmektedir (Wakihara ve ark., 2007). Serbest haldeki bu elektronlar pili oluşturan iletkenler vasıtasıyla devreye aktarılır ve elektriksel akım elde edilir. Pillerden elde edilen potansiyel fark ve serbest elektronlar pilin ilk birleştirilme anından itibaren baslar. İşte tam bu esnada pili (+) ve (-) kutuplar arasında oluşan potansiyel fark ile iyonlar elektrot yüzeyinde toplanmaya başlarlar (Wakihara ve ark., 2007; Demirel, 2017). İyonların bir yığın olarak elektrot yüzeyinde toplanması bir tabaka oluşturur ve bu tabaka belirli bir kalınlığa ulaştığında artık elektrottan iyon transferine izin verilmez. Bu durum pilin kapasite kaybına hatta pil işlevi görmemesine kadar gidebilmektedir (Demirel, 2017).

Pillerin kapasitesini etkileyen bir diğer faktör, elektrodu oluşturan malzemenin parçacık

büyükliğüdür (Yanguang ve ark., 2008). Genel olarak bir parçacık ne kadar küçük ise yüzey alanı da o kadar büyük olduğu anlamına gelmektedir. Bu kapsamda nano boyutlu parçacıkların üretimi pillerin performans gelişimi açısından bir hayli önemlidir.

Ticari alanda yapılan çalışmalarda pillerin performansını düşük maliyet ile arttırmak için pillerde kullanılan malzeme miktarı arttırılmaktadır. Bu durum pil elektrotlarının yüzey alanlarını büyütme ve aynı zamanda pillerin daha büyük ebatlara ulaşması anlamına gelmektedir (Hai ve ark., 2004; Demirel, 2017). Bu durum özellikle gelişen teknoloji ve artan küçük boyutlu cihaz talebine ters düşmektedir.

Elektrotların yüzey alanlarını arttırmak üzerine yapılan çalışmalar genel olarak tanecik boyutunu düşürmek üzerinedir. Bu tarz üretimler için genel olarak öğütme işlemi (ball mill vb. prosesler) kullanılmaktadır (Elizabeth ve ark., 2008). Bu çalışmalara ek olarak, akademik düzeyde yapılan araştırma çalışmaları kapsamında, University of Illinois at Urbana-Champaign (UIUC)'de enerji depolama sistemleri üzerine uzmanlaşmış olan Paul Braun ve çalışma grubun yaptığı çalışmalar, pillerin daha yüksek kapasiteli çalışmasını sağlamıştır. Braun grubun üzerinde uzmanlaşmış olduğu ters opal (inverse opal) metodu, pil ve kapasitör sistemleri için elektrotlar üzerinde homojen şekilde yerleşmiş 3 boyutlu küresel boşluklar oluşturarak, elektrotların yüzey alanlarının artmasını sağlamaktadır (Huigang ve ark., Huigang ve Paul, 2012). Bu yöntem ile hem elektrot boyutları daha minimal seviyelerde tutulmakta hem de nanometre ya da mikron kalınlıklarında elektrot üretimi sağlanmaktadır.

Opaller üzerine yapılan çalışmalar genel olarak belirli çapa sahip (50 nm 'den mikron seviyelerine kadar) Polystyrene opaller yâda Silikon (Si) opaller kullanılmaktadır (Ruhl ve ark., 2006; Alvaro ve ark., 2000). Opaller öncelikle iletken bir yüzey üzerine homojen bir şekilde mekaniksel olarak kaplanmakta sonraki

işlemlerde elektro kaplama metodu ile istenilen kimyasallar opal kaplı yüzey üzerine homojen olarak kaplanmaktadır (Huigang ve ark., Huigang ve Paul, 2012). Son işlem olarak kimyasal kaplı opallerin uygun bir çözücü yardımı ile yüzeyden çözülmesi sağlanmaktadır. Ters opal metodu olarak bilinen bu deneysel üretim metodu özellikle piller üzerinde dikkat çekici kapasite artışı sağlamaktadır.

Yapılan bu çalışma, enerji depolama sistemleri için ters opal metodu ile elektrotların yüzey alanlarını arttırarak, enerji depolama miktarının çok yüksek seviyelere çıkarılmasının nasıl gerçekleştiği açıklamaktadır.

MATERYAL VE YÖNTEM

3D yüzey etkileşimli elektrotların üretilmesi için öncelikli olarak Polystyrene veya Silikon (Si) opaller gibi kolay çözülebilen materyallere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu opaller

hazır olarak temin edilebileceği gibi literatürde bulunan farklı sentezleme yöntemleri ile de sentezlenebilmektedir (Pallavidino ve ark., 2006).

Birinci aşamada, opaller saf su içinde %8 ila %10 oranında çözülerek saf su içine homojen dağılması sağlanır. Şekil-1 'de görüldüğü gibi opal çözeltisi saf su içine bir iletken daldırdıktan sonra, yaklaşık 50 °C sıcaklıkta bekletilen, çözelti içindeki saf su 24 saat içinde buharlaşmaktadır. Bu buharlaşma esnasında opaller iletken metal üzerinde homojen ve düzenli olarak kendiliğinden dizilmektedir (Şekil-1). Opallerin iletken yüzeye kaplanmasının ardından elektrokimyasal kaplama yöntemi ile opallerin arasındaki boşluklar homojen bir şekilde kaplanır. Şekil-2 'de görüldüğü gibi bu kaplama ile iletken yüzey hem elektrot malzemesi hem de opaller ile homojen olarak kaplanmıştır (Armstrong ve ark., 2015).



Şekil 1. Opallerin iletken yüzey üzerine kaplanması (Armstrong ve ark., 2015).

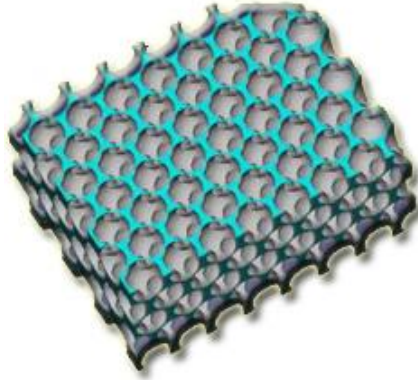
Şekil-2 'de elde edilen homojen kaplı opal içerikli sistemden opallerin çıkarılması için deneyde kullanılan opal türüne uygun çözücü kullanılır. Örneğin Polystyrene opal kullanılan bir yapıda çözücü olarak THF (Tetrahidrofur) kullanılmaktadır.

Çözücü ortama konulan sistemde, yaklaşık 2-3 saatlik bir süre sonrasında kimyasal kaplı opaller çözülerek uzaklaştırılır. Bu işlem sonucunda şekil-3' de görülen homojen

boşluklu yapıya sahip elektrot malzemesi elde edilmektedir.



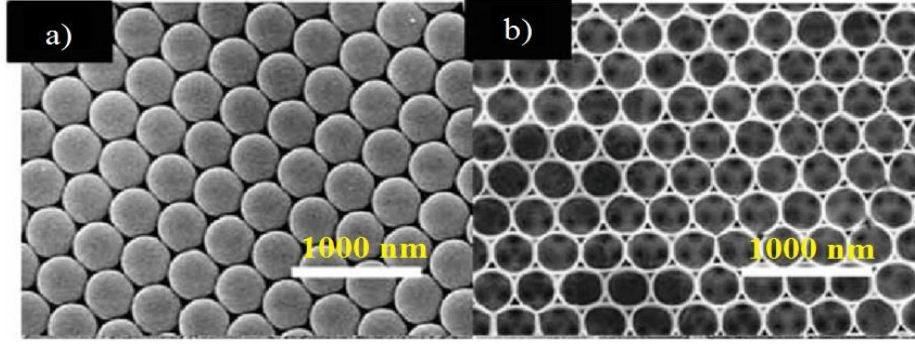
Şekil 2. Elektrokimyasal kaplama ile opallerin arasındaki boşlukların doldurulması (Armstrong ve ark., 2015).



Şekil 3. Opallerin yapı içinden çözülmesinin ardından elde edilen 3D homojen boşluklu yapı (Armstrong ve ark., 2015).

Şekil 4-a 'da görüldüğü gibi iletken bir yüzey üzerine yukarıda bahsetmiş olduğumuz meta ile homojen bir şekilde opaller kaplanabilmektedir (Qifeng ve ark., 2013). Bu işlemin devamında yapılan elektrokimyasal kaplama ve opallerin çözücü ile uzaklaştırılması sonucunda şekil 4-b 'de görülen boşluklu ve yüksek yüzey hacimli

elektrot materyali üretilmiştir. Yapılan tüm bu prosesler genel olarak incelendiği zaman elde edilen boşluklu yapı içerisine hem elektrolit malzemesi daha rahat nüfus edebilecek, hem de yüzey alanı artarak piller için kapasite miktarı daha da artmış olacaktır.



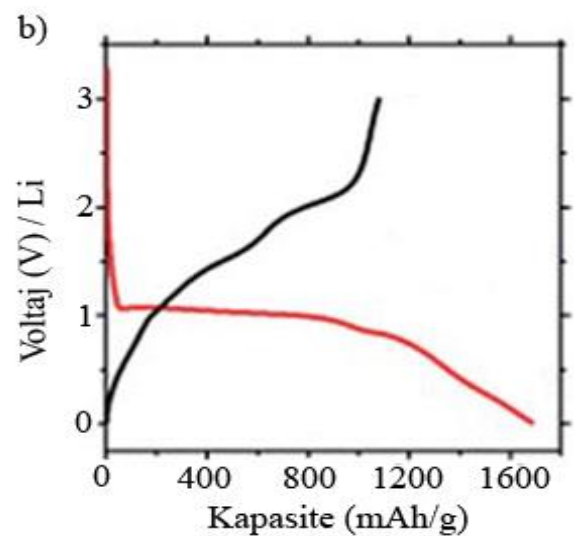
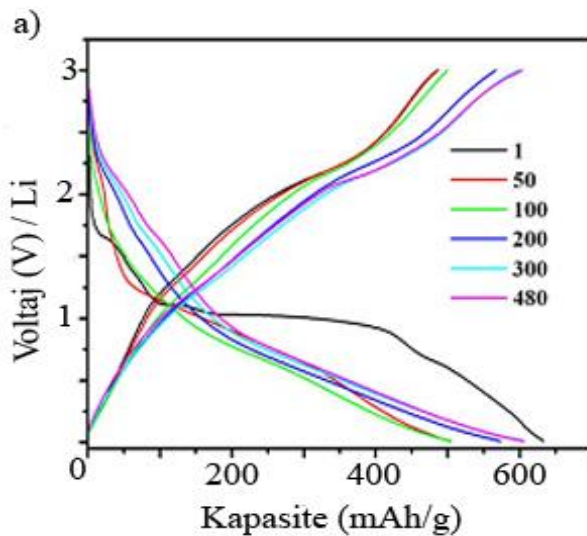
Şekil 4. a) Opal kaplı yüzeye ait SEM fotoğrafı, b) Elektrokimyasal kaplama sonrası opallerin yüzeyden uzaklaştırılması sonrasında elde edilen yüzeye ait SEM fotoğrafı (Qifeng ve ark., 2013).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ters opal metodu ile üretilen pillerin genel olarak diğer pillere oranlara kapasitelerinin daha yüksek seviyelere çıktığı bilinmektedir. Bunun en temel sebebinin ise artan yüzey alanı ve elektrot kalınlığının nano boyutlara düşmesidir. Elektrot kalınlığının nano boyutlara düşmesi ayrıca iyon difüzyon mesafesini düşürmekte ve hızlı şarj imkânına da olanak sağlamaktadır. Ayrıca bu durum iyon giriş çıkışlarında elektrot malzemelerinin kristal yapılarını çok daha az zorlamakta ve böylelikle pillerin daha uzun ömürlü çalışmasına olanak sağlamaktadır.

Literatür incelemesi yapıldığı zaman, örnek olarak Co_3O_4 yapısı için saf Lityum metaline

karsı oluşturulan Li-iyon pilinde, normal üretim Co_3O_4 ile düz yüzey kaplamasında elde edilen kapasite miktarının $\sim 700 \text{ mAh g}^{-1}$ olduğu görülürken bu yapının ters opal metodu ile 3D boşluklu yapısından üretilen Li-iyon pilinin yaklaşık $\sim 1750 \text{ mAh g}^{-1}$ kapasite miktarına sahip olduğu görülmüştür (Hengguo ve ark., 2012; McNulty ve ark., 2016). Özellikle modifikasyon yapılarak pil performansının geliştirilme çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda bu tarz üretim metotları ile hem daha az pil malzemesi harcanmakta hem de daha küçük ebatlarda daha yüksek pil performansı elde edilebilmektedir.



Şekil 5. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Li}$ piline ait kapasite grafikleri. a) Normal proses (Hengguo ve ark., 2012), b) Ters opal metodu (McNulty ve ark., 2016).

Şekil 5'de Co_3O_4 ile oluşturulan iki Li-iyon piline ait kapasite grafikleri görülmektedir. Şekil 5-a'da Li-iyon pili, elektrot malzemesinin bir bıçak yardımı ile iletken üzerine normal şekilde kaplanması ile elde edilmişken, şekil 5-b'de görülen Li-iyon pili ters opal metodu ile oluşturulmuştur. İlk olarak elde edilen deşarj kapasite değerlerine baktığımızda normal üretim Li-iyon pili ortalama 700 mAh g^{-1} kapasiteye sahip iken ters opal metodu ile üretilen Li-iyon pilinin $\sim 1750 \text{ mAh g}^{-1}$ kapasite miktarına sahip olduğu görülmektedir. Şekil 5-a ve b dikkatli bir şekilde incelendiği zaman, 1V bölgesindeki kapasite azalmasında (plato bölgesi olarak adlandırdığımız bölge), ters opal metodunun çok daha iyi bir performans sergilediği gözler önüne serilmektedir.

SONUÇ

Yapılan çalışma kapsamında 3 boyutlu homojen boşluklu yapıya sahip materyaller ile üretilen şarj-edilebilir pillerin kapasitelerinin kat be kat artırılabilmesi açıklanmıştır. Ters opal metodu olarak da bilinen bu fiziksel modifikasyon ile malzemelerin tanecik boyutları düşürülmekte ve yüzey alanları artırılmaktadır. Özellikle Co_3O_4 ile oluşturulan Lityum iyon pillerinde ters opal metodunun etkileri net bir şekilde görülmüştür. Elde edilen deşarj kapasite değerlerine baktığımızda normal üretim Li-iyon pili ortalama 700 mAh g^{-1} kapasiteye sahip iken ters opal metodu ile üretilen Li-iyon pilinin $\sim 1750 \text{ mAh g}^{-1}$ kapasite miktarına sahip olduğu görülmektedir. Bu kapasite değerlerine bakıldığı zaman ters opal metodu ile pil kapasitesi yaklaşık 2.5 kat artırılmıştır. Bu kapsamda ters opal metodu ile 3 boyutlu elektrot üretimleri sayesinde ticari kullanıma yönelik üretilen pillerde çok yüksek kapasite değerlerine çıkılması kaçınılmazdır. Bu durum özellikle günümüzde

elektronik cihazlar için en çok arzu edilen durum olarak da göze çarpmaktadır.

KAYNAKLAR

- Alvaro B, Emmanuel C, Serguei G, Marta I, Sajeev J, Stephen WL, Cefe L, Francisco M, Hernan M, Jessica PM, Geoffrey AO, Ovidiu T, Henry MvD, 2000. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres. *Nature*, 405: 437–440.
- Armstrong E, O'Sullivan M, O'Connell J, Holmes JD, and O'Dwyer C, 2015. 3D Vanadium Oxide Inverse Opal Growth by Electrodeposition. *Journal of Electrochemical Society*, 162: D605-D612.
- Demirel S., 2017. Development of Ti-based Anode Materials for Li-ion and Na-ion Batteries. Ph. D. thesis. Inonu University.
- Elizabeth R, Ayan G, Peter K, Michael TH, and James NC, 2013. Self-Assembly of Virus-Structured High Surface Area Nanomaterials and Their Application as Battery Electrodes. *Langmuir*, 24: 906–912.
- Guangyuan Z, Qianfan Z, Judy JC, Yuan Y, Weiyang L, Zhi WS, and Yi C, 2013. Amphiphilic Surface Modification of Hollow Carbon Nanofibers for Improved Cycle Life of Lithium Sulfur Batteries. *Nano Letters*, 13: 1265–1270.
- Hai YX, Hao W, Zhi QS, Yao WW, Hui Y, Masahiro Y, 2004. Novel chemical method for synthesis of LiV_3O_8 nanorods as cathode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 49: 349-353.

- Hengguo W, Delong M, Xiaolei H, Yun H, and Xinbo Z, 2012. General and Controllable Synthesis Strategy of Metal Oxide/TiO₂ Hierarchical Heterostructures with Improved Lithium-Ion Battery Performance. *Scientific Reports*, 2: 701.
- Huigang Z and Paul VB, 2012. Three-Dimensional Metal Scaffold Supported Bicontinuous Silicon Battery Anodes. *Nano Letters*, 12: 2778–2783.
- Huigang Z, Xindi Y, Paul VB, 2011. Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and -discharge bulk battery electrodes. *Nature Nanotechnology*, 6: 277–281.
- Hyejung K, Minho S, Mi-Hee P, Jaephil C, 2010. A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries. *Angewandte Chemie*, 49: 2146-2149.
- McNulty D, Geaney H, Armstrong E, and O'Dwyer C, 2016. High performance inverse opal Li-ion battery with paired intercalation and conversion mode electrodes, *Journal of Materials Chemistry A*, DOI: 10.1039/c6ta00338a.
- Pallavidino L, Santamaria DR, Geobaldo F, Balestreri A, Bajoni D, Galli M, Andreani LC, Ricciardi C, Celasco E, Quaglio M, Giorgis F, 2006. Synthesis, characterization and modelling of silicon based opals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352: 1425-1429.
- Qifeng Z, Hua X, Haibo D, Ling B, Zhongde M, Zhuoying X, Yuanjin Z, Zhongze G, 2013. Preparation of conducting polymer inverse opals and its application as ammonia sensor *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 4: 59-63.
- Ruhl T, Spahn P, Hermann C, Jamois C, Hess O, 2006. Double- Inverse- Opal Photonic Crystals: The Route to Photonic Bandgap Switching. *Advanced Functional Materials*, 16: 885-890.
- Wakihara M, Yamamoto O, 2007. *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance*. Tokyo: Wiley.
- Yanguang L, Bing T, and Yiyang W, 2008. Mesoporous Co₃O₄ Nanowire Arrays for Lithium Ion Batteries with High Capacity and Rate Capability. *Nano Letters*, 8: 265–270.

Mycobacterium Tuberculosis için Genelleştirilmiş Kesirsel Mertebeden Matematiksel Modelin Kararlılık Analizi Üzerine

Bahatdin DAŞBAŞI^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada kesirsel mertebeden diferansiyel denklem sistemi temel alınarak bakteriyel bir enfeksiyon durumunda çoklu antibiyotik konsantrasyonu, bu antibiyotiklere hassas ve dirençli bakteri popülasyonları ve konakçının bağışıklık sistemi hücrelerinin aralarındaki dinamikleri inceleyen bir matematiksel model önerildi. Modelin çözümünün varlığı ve tekliği gösterildi. Ayrıca modelde kullanılan parametrelerin özel durumlarına göre, enfeksiyondan bağımsız denge noktasının varlığı ve bu denge noktasının kararlılığı bulundu. Bunlara ek olarak Mycobacterium Tuberculosis (Mtb) için literatürden elde edilen parametre değerleri kullanılarak önerilen tedavi yöntemiyle bire bir uyumlu Nümerik simülasyonlarla önerilen model desteklendi.

Anahtar kelimeler: Kesirli mertebeden diferansiyel denklem, denge noktası, kararlılık, nümerik simülasyon, mycobacterium tuberculosis

On the Stability Analysis of the Generalized Mathematical Model with Fractional-Order for Mycobacterium Tuberculosis

ABSTRACT: In this study, the mathematical model, based on the system of fractional-order differential equations and examined the dynamics among concentrations of multiple antibiotic, immune system cells of host and sensitive and resistant bacterial populations to antibiotic in case of bacterial infection, was proposed. The existence and uniqueness of this model solutions were showed. In addition, according to the specific conditions of the parameters used in the model, the existence of disease-free equilibrium point and the stability of this point was examined. The proposed model with numerical simulations by using the parameter values obtained from the literature for Mycobacterium Tuberculosis (Mtb) was supported, which is fully compatible with the recommended treatment method.

Keywords: Fractional-order differential equation, equilibrium point, stability, numerical simulation, mycobacterium tuberculosis

¹ Bahatdin DAŞBAŞI (**Orcid ID:** 0000-0001-8201-7495), Kayseri Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Muhasebe ve Finans Yönetimi Bölümü, Kayseri, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Bahatdin DAŞBAŞI, dasbasi_bahatdin@hotmail.com

GİRİŞ

Matematiksel model ya da dinamik model, bir sistemin matematik diliyle ifade edilmesidir. Bir matematiksel model oluşturma süreci matematiksel modelleme olarak adlandırılmakta ve bilimin hemen her alanında çokça kullanılmaktadırlar. Kesirli mertebeden integral ve türev operatörlerinin kullanımı fizikte (Gomez-Aguilar ve ark., 2014), termodinamikte (Meilanov ve Magomedov, 2014), viskoelastisitede (Fang ve ark., 2015), elektrik devreleri teorisinde (Sikora, 2017), mekatronik sistemlerde (Ionescu ve ark., 2013), sinyal işlemede (Miljković ve ark., 2017), kimya mühendisliğinde (Sheikh, ve ark., 2017; Dokuyucu ve Çelik, 2016), kaos teorisinde (Odibat ve ark., 2017), biyolojik sistemlerde (Rihan ve ark., 2016) ve daha birçok alanda önemli rol oynar (Tarasova ve Tarasov, 2016). Özellikle biyolojik sistemler kesirli mertebeden hesaplamalar açısından oldukça zengin bir kaynaktır (D'Agata ve ark., 2007; El-Saka ve El-Sayed, 2013).

Bu çalışmada bakteriyel bir enfeksiyon durumunda çoklu antibiyotik tedavisi alan bir konakçıdaki antibiyotik konsantrasyonları, konakçının bağışıklık sistemi hücreleri ve antibiyotiğe hassas ve dirençli bakteri popülasyonlarının zamana bağlı değişimleri kesirli mertebeden diferansiyel denklem sistemi ile matematiksel olarak modellenerek araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Tanım 1 $t > 0$ için $f(t)$ fonksiyonun $\beta \in R^+$ mertebeli Caputo anlamındaki kesirli integrali:

$$I^\beta f(t) = \int_0^t \frac{(t-s)^{\beta-1}}{\Gamma(\beta)} f(s) ds \quad (1)$$

ile ve $\alpha \in (n-1, n]$ mertebeli Caputo anlamındaki kesirli türevi ise

$$D^\alpha f(t) = I^{n-\alpha} D^n f(t), \quad D = \frac{d}{dt}. \quad (2)$$

şeklinde tanımlanmaktadır (Owolabi, 2018).

Lemma 1 α -kesirli mertebeli diferansiyel denklem sistemi için denge noktasının kararlılık analizi aşağıda gösterildiği gibidir. $\alpha \in (0,1]$ türevin mertebeleri olmak üzere,

$$y_1(0) = y_{o1}, \quad y_2(0) = y_{o2}, \dots, y_n(0) = y_{on} \quad (3)$$

başlangıç koşullarıyla verilen,

$$\begin{aligned} D^\alpha y_1(t) &= f_1(y_1, y_2, \dots, y_n) \\ D^\alpha y_2(t) &= f_2(y_1, y_2, \dots, y_n) \\ &\vdots \\ D^\alpha y_n(t) &= f_n(y_1, y_2, \dots, y_n) \end{aligned} \quad (4)$$

n -boyutlu lineer olmayan otonom kesirli mertebeden diferansiyel denklem sistemi göz önüne alınsın. Ayrıca $i = 1, 2, \dots, n$ için $D^\alpha y_i(t) = 0 \Rightarrow f_i(y_1^{eq}, y_2^{eq}, \dots, y_n^{eq}) = 0$ denklem sisteminden elde edilen denge noktasının $(y_1^{eq}, y_2^{eq}, \dots, y_n^{eq})$ ile gösterildiği

$$\text{varsayılınsın. } J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial y_1} & \frac{\partial f_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial y_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial y_1} & \frac{\partial f_2}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial y_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial y_1} & \frac{\partial f_n}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial y_n} \end{pmatrix} \text{ ile} \quad (4)$$

sisteminin jakobiyen matrisini ve I_n ise $n \times n$ boyutlu birim matrisi göstermek üzere, $\text{Det} \left(J_{(y_1, y_2, \dots, y_n) = (y_1^{eq}, y_2^{eq}, \dots, y_n^{eq})} - \lambda I_n \right) = 0$ denkleminde elde edilen $i = 1, 2, \dots, n$ için tüm λ_i öz değerleri;

$$\left(|\arg(\lambda_i)| > \frac{\alpha\pi}{2} \right), \quad (5)$$

koşullarını sağlar ise $(y_1^{eq}, y_2^{eq}, \dots, y_n^{eq})$ denge noktası (4) sistemi için “lokal asimptotik kararlı denge noktasıdır” denir. Kesirsel mertebeden diferansiyel denklem sistemleri için denge

noktasının kararlılık bölgesi tam mertebeliye göre daha geniştir.

Sonuç olarak, (5) de ifade edilen koşullar $n = 2$ boyutlu sistemler için aşağıdaki gibi detaylandırılabilir.

$$p(\lambda) = \lambda^2 + a_1\lambda + a_2 = 0$$

$$a_1 = -TrJ_{(y_1, y_2)=(y_1^{eq}, y_2^{eq})} \text{ ve } a_2 = DetJ_{(y_1, y_2)=(y_1^{eq}, y_2^{eq})}$$

(6)

şeklinde olsun. Hem (5) koşulları hem de (6) polinomu birlikte dikkate alındığında; (y_1^{eq}, y_2^{eq}) denge noktasının lokal asimptotik kararlılık koşulları ya Routh–Hurwitz koşullarını

$Det \left(J_{(y_1, y_2)=(y_1^{eq}, y_2^{eq})} - \lambda I_2 \right) = 0$ denkleminde elde edilen λ öz değerlere ait karakteristik polinom:

$(a_1, a_2 > 0)$ sağlaması (Allen, 2007) ya da koşullarını sağlaması olarak verilebilir (Daşbaşı, 2018).

$$a_1 < 0, 4a_2 > (a_1)^2, \left| \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{4a_2 - (a_1)^2}}{a_1} \right) \right| > \frac{\alpha\pi}{2}$$

(7)

BULGULAR VE TARTIŞMA

Pugliese ve Gandolfi (Pugliese ve Gandolfi, 2008) patojen ve bağışıklık sistemi hücreleri arasındaki ilişkiyi ODE sistemi ile açıklamaya çalıştı. Mondragon ve arkadaşları (Mondragón ve ark., 2014) ODE sistemi ile antibiyotiğe hassas ve dirençli bakteri popülasyonları ile çoklu antibiyotik konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi modellediler. Daşbaşı ve Öztürk (Daşbaşı ve Öztürk, 2016) ve Ternent ve arkadaşları (Ternent ve ark., 2014) yine ODE sistemi ile Patojen-Bağışıklık Sistemi-İlaç Tedavisi değişkenlerinin dinamiklerini araştırdılar. Bu çalışma, hem FDE model olması sebebiyle hem de önerilen modelde yukarıdaki çalışmalar temel alınarak farklı parametrelerin ilave edilmesi

sebebiyle yenilik ve farklı bakış açıları sunmaktadır. Bu bağlamda önerilen model aşağıda tanıtılmaktadır.

Enfeksiyon durumunda çoklu antibiyotik tedavisi alan bir bireydeki, t zamanında bağışıklık sistemi hücrelerinin birincil yanıtını (memory response) ve ikincil yanıtını (effector response) kapsayacak şekildeki popülasyonu $I(t)$ ile çoklu antibiyotiğe hassas bakteri popülasyonu $S(t)$ ile çoklu antibiyotiğe dirençli bakteri popülasyonu $R(t)$ ile ve $i = 1, 2, \dots, n$ için i -inci antibiyotik konsantrasyonu $C_i(t)$ ile gösterilsin. $t \geq 0$, $D = \frac{d}{dt}$ ve türevin mertebesi $\alpha \in (0, 1]$ olmak üzere önerilen kesirsel mertebeden diferansiyel denklem sistemi şeklindeki model aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
D_t^\alpha S &= \beta_S S \left(1 - \frac{S+R}{T_1}\right) - \mu_S S - \rho SI - \sigma SR + \omega R - S \sum_{i=1}^n m_i C_i - S \sum_{i=1}^n d_i C_i \\
D_t^\alpha R &= \beta_R R \left(1 - \frac{S+R}{T_1}\right) - \mu_R R - \rho RI + \sigma SR - \omega R + S \sum_{i=1}^n m_i C_i \\
D_t^\alpha I &= \beta_I I \left(1 - \frac{I}{T_2}\right) - \mu_I I - \nu I(S+R) + \varepsilon \\
D_t^\alpha C_i &= \gamma_i - \eta_i C_i, \quad i = 1, 2, \dots, n
\end{aligned} \tag{8}$$

Ayrıca (3.1) sisteminde $i = 1, 2, \dots, n$ için, $S \equiv S(t)$, $R \equiv R(t)$, $I \equiv I(t)$ ve $C_i \equiv C_i(t)$ şeklinde olup kullanılan $\beta_S, \beta_R, \beta_I, T_1, T_2, \mu_S, \mu_R, \mu_I, \rho, \nu, \sigma, \omega, \varepsilon, m_i, d_i, \gamma_i, \eta_i$ parametreleri pozitif reel sayılardır. Bu parametrelerin tanımları Çizelge 2 de ifade

edilmiştir. Dahası bu sistem için başlangıç koşulları $i = 1, 2, \dots, n$ için $S(t_0) = S_0$, $R(t_0) = R_0$, $I(t_0) = I_0$ ve $C_i(t_0) = C_{i_0}$ ile verilebilmektedir.

Tanım 2 (8) de ifade edilen matematiksel sistem, matris formunda aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir.

$$\begin{aligned}
D^\alpha X(t) &= MX(t) + x_1(t)N_1X(t) + x_2(t)N_2X(t) + x_3(t)N_3X(t) + P \\
X(0) &= X_0
\end{aligned} \tag{9}$$

burada $0 < \alpha \leq 1$, ve $X(t) = \begin{pmatrix} S(t) \\ R(t) \\ I(t) \\ C_1(t) \\ \vdots \\ C_n(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ x_3(t) \\ x_4(t) \\ \vdots \\ x_{n+3}(t) \end{pmatrix}$, $X_0 = \begin{pmatrix} x_1(0) \\ x_2(0) \\ x_3(0) \\ x_4(0) \\ \vdots \\ x_{n+3}(0) \end{pmatrix}$, $P = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \varepsilon \\ \gamma_1 \\ \vdots \\ \gamma_n \end{pmatrix}$,

$$M = \begin{pmatrix} (\beta_S - \mu_S) & \omega & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & (\beta_R - \mu_R - \omega) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & (\beta_I - \mu_I) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\eta_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\eta_n \end{pmatrix},$$

$$N_1 = \begin{pmatrix} -\frac{\beta_S}{T_1} & -\left(\frac{\beta_S}{T_1} + \sigma\right) & -\rho & -(m_1 + d_1) & \dots & -(m_n + d_n) \\ 0 & -\left(\frac{\beta_R}{T_1} - \sigma\right) & 0 & m_1 & \dots & m_n \\ 0 & 0 & -\nu & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix},$$

$$N_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\frac{\beta_R}{T_1} & -\rho & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -v & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} \text{ ve } N_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\beta_I}{T_2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Tanım 3

$X(t) = (x_1(t) \ x_2(t) \ x_3(t) \ x_4(t) \ \dots \ x_{n+3}(t))^T$ için $[0, T]$ aralığındaki sürekli sütun vektörlerinin bir seti $C^*[0, T]$ olsun. (9) daki $X(t) \in C^*[0, T]$ vektörünün normu $\|X(t)\| = \sum_{i=1}^{n+3} \sup_t |x_i(t)|$ ile gösterilir.

Önerme 1 Tanım 3 dikkate alınmak üzere $X(t) = (x_1(t) \ x_2(t) \ \dots \ x_{n+3}(t))^T$ ve $\mathbb{R}_+^{n+3} = \{X \in \mathbb{R}^{n+3} : X \geq 0\}$ olsun. Ayrıca $f(x) \in C[a, b]$ ve $0 < \alpha \leq 1$ için $D^\alpha f(x) \in C[a, b]$ olsun. O zaman genelleştirilmiş ortalama değer teoremi gereğince her $x \in [a, b]$ ve $0 \leq \xi \leq x$ için $f(x) = f(a) + \frac{1}{\Gamma(\alpha)} D^\alpha f(\xi)(x - a)^\alpha$ olur. Bu teoreme göre;

- Her $x \in [a, b]$ için $D^\alpha f(x) > 0$ olduğunda, $f(x)$ fonksiyonu her bir $x \in [a, b]$ için artandır,

- Her $x \in [a, b]$ için $D^\alpha f(x) < 0$ olduğunda, $f(x)$ fonksiyonu her bir $x \in [a, b]$ için azalandır.

Buna ek olarak, $i = 1, 2, \dots, n$ için $D^\alpha x_1(t)|_{x_1=x_2=x_3=x_{i+3}=0} = 0$, $D^\alpha x_2(t)|_{x_1=x_2=x_3=x_{i+3}=0} = 0$, $D^\alpha x_3(t)|_{x_1=x_2=x_3=x_{i+3}=0} = \varepsilon$ ve $D^\alpha x_{i+3}(t)|_{x_1=x_2=x_3=x_{i+3}=0} = \gamma_i$ olduğu için vektör alanı \mathbb{R}_+^{n+3} içindeki noktalarlardır.

Önerme 2 $X(t) \in C^*[0, T]$ olsun. Bu durumda (9) sistemi tek bir çözüme sahiptir.

İspat $D^\alpha X(t) = F(X(t)) = MX(t) + x_1(t)N_1X(t) + x_2(t)N_2X(t) + x_3(t)N_3X(t) + P$ olsun. Bu durumda $X(t) \in C^*[0, T]$ ise $F(X(t)) \in C^*[0, T]$ olur. Ayrıca $X(t), Y(t) \in C^*[0, T]$ ve $X(t) \neq Y(t)$ için aşağıdaki ifadeler takip edilir:

$$\begin{aligned} & \|F(X(t)) - F(Y(t))\| \\ &= \left\| \begin{pmatrix} MX(t) + x_1(t)N_1X(t) + \\ x_2(t)N_2X(t) + x_3(t)N_3X(t) + P \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} MY(t) + y_1(t)N_1Y(t) + \\ y_2(t)N_2Y(t) + y_3(t)N_3Y(t) + P \end{pmatrix} \right\| \\ &= \left\| \begin{pmatrix} MX(t) + x_1(t)N_1X(t) + x_2(t)N_2X(t) + x_3(t)N_3X(t) - \\ MY(t) - y_1(t)N_1Y(t) - y_2(t)N_2Y(t) - y_3(t)N_3Y(t) \end{pmatrix} \right\| \\ &= \left\| \begin{pmatrix} M(X(t) - Y(t)) + x_1(t)N_1X(t) + x_2(t)N_2X(t) + x_3(t)N_3X(t) - y_1(t)N_1Y(t) - y_2(t)N_2Y(t) - y_3(t)N_3Y(t) \\ - \left(\frac{x_1(t)N_1Y(t) - x_1(t)N_1Y(t)}{0} \right) - \left(\frac{x_2(t)N_2Y(t) - x_2(t)N_2Y(t)}{0} \right) - \left(\frac{x_3(t)N_3Y(t) - x_3(t)N_3Y(t)}{0} \right) \end{pmatrix} \right\| \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left\| M(X(t) - Y(t)) + x_1(t)N_1(X(t) - Y(t)) + x_2(t)N_2(X(t) - Y(t)) + x_3(t)N_3(X(t) - Y(t)) \right. \\
&\quad \left. + (x_1(t) - y_1(t))N_1Y(t) + (x_2(t) - y_2(t))N_2Y(t) + (x_3(t) - y_3(t))N_3Y(t) \right\| \\
&\leq \left(\|M(X(t) - Y(t))\| + \|x_1(t)N_1(X(t) - Y(t))\| + \|x_2(t)N_2(X(t) - Y(t))\| + \|x_3(t)N_3(X(t) - Y(t))\| \right) \\
&\quad \left(\|(x_1(t) - y_1(t))N_1Y(t)\| + \|(x_2(t) - y_2(t))N_2Y(t)\| + \|(x_3(t) - y_3(t))N_3Y(t)\| \right) \\
&\leq \left(\|M\| \|X(t) - Y(t)\| + |x_1(t)| \|N_1\| \|X(t) - Y(t)\| + |x_2(t)| \|N_2\| \|X(t) - Y(t)\| + \right. \\
&\quad \left. |x_3(t)| \|N_3\| \|X(t) - Y(t)\| + \|N_1\| |(x_1(t) - y_1(t))| \|Y(t)\| + \right. \\
&\quad \left. \|N_2\| |(x_2(t) - y_2(t))| \|Y(t)\| + \|N_3\| |(x_3(t) - y_3(t))| \|Y(t)\| \right) \\
&\leq \left((\|M\| + |x_1(t)| \|N_1\| + |x_2(t)| \|N_2\| + |x_3(t)| \|N_3\|) \|X(t) - Y(t)\| \right. \\
&\quad \left. + \|N_1\| \frac{|(x_1(t) - y_1(t))|}{\leq \|X(t) - Y(t)\|} \|Y(t)\| + \|N_2\| \frac{|(x_2(t) - y_2(t))|}{\leq \|X(t) - Y(t)\|} \|Y(t)\| + \|N_3\| \frac{|(x_3(t) - y_3(t))|}{\leq \|X(t) - Y(t)\|} \|Y(t)\| \right) \\
&\leq \left(\|M\| + \|N_1\| |x_1(t)| + \|N_1\| \|Y(t)\| + \|N_2\| |x_2(t)| + \right. \\
&\quad \left. \|N_2\| \|Y(t)\| + \|N_3\| |x_3(t)| + \|N_3\| \|Y(t)\| \right) \|X(t) - Y(t)\| \\
&\leq \left(\|M\| + \|N_1\| \left(\frac{|x_1(t)|}{\leq \|X(t)\|} + \|Y(t)\| \right) + \right. \\
&\quad \left. \|N_2\| \left(\frac{|x_2(t)|}{\leq \|X(t)\|} + \|Y(t)\| \right) + \|N_3\| \left(\frac{|x_3(t)|}{\leq \|X(t)\|} + \|Y(t)\| \right) \right) \|X(t) - Y(t)\| \\
&\leq (\|M\| + (\|N_1\| + \|N_2\| + \|N_3\|)(\|X(t)\| + \|Y(t)\|)) \|X(t) - Y(t)\|
\end{aligned}$$

ve böylece

$$\|F(X(t)) - F(Y(t))\| \leq L \|X(t) - Y(t)\| \quad (10)$$

olup burada $L = \|M\| + (\|N_1\| + \|N_2\| + \|N_3\|)(E_1 + E_2) > 0$ olacak şekildeki E_1 ve E_2 sayıları pozitif ve $X(t), Y(t) \in C^*[0, T]$ olduğundan $\|X(t)\| \leq E_1, \|Y(t)\| \leq E_2$

şekindedir. Dolayısıyla (9) sisteminin tek bir çözümü vardır.

Tanım 4 (8) sistemi için eşik parametreleri (the threshold parameters) aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır:

$$\begin{aligned}
S_s &= \left(\beta_s - \mu_s - \sum_{i=1}^n (m_i + d_i) \frac{\gamma_i}{\eta_i} \right), R_R = (\beta_R - \omega - \mu_R) \\
I_I &= \frac{\sqrt{(\beta_I - \mu_I)^2 + 4\beta_I \frac{\varepsilon}{T_2}} + (\beta_I - \mu_I)}{2 \frac{\beta_I}{T_2}}
\end{aligned} \quad (11)$$

burada $I_I > 0$ olduğu parametrelerin pozitif olmasından ve kuvvet özelliklerinden dolayı açıktır.

Önerme 3 (8) sisteminin denge noktası, $E(\bar{S}, \bar{R}, \bar{I}, \bar{C}_1, \dots, \bar{C}_n)$ olarak gösterilsin. (11) eşitliklerindeki eşik parametreleri dikkate

alındığında bu sistemin enfeksiyondan bağımsız denge noktası $E_0 \left(0, 0, I_1, \frac{\gamma_1}{\eta_1}, \dots, \frac{\gamma_n}{\eta_n}\right)$ şeklindedir.

İspat (8) sisteminin denge noktaları $i = 1, 2, \dots, n$ için $D_t^\alpha S = D_t^\alpha R = D_t^\alpha I = D_t^\alpha C_i = 0$

$$\beta_S \bar{S} \left(1 - \frac{\bar{S} + \bar{R}}{T_1}\right) - \mu_S \bar{S} - \rho \bar{S} \bar{I} - \sigma \bar{S} \bar{R} + \omega \bar{R} - \bar{S} \sum_{i=1}^n m_i \bar{C}_i - \bar{S} \sum_{i=1}^n d_i \bar{C}_i = 0$$

$$\beta_R \bar{R} \left(1 - \frac{\bar{S} + \bar{R}}{T_1}\right) - \mu_R \bar{R} - \rho \bar{R} \bar{I} + \sigma \bar{S} \bar{R} - \omega \bar{R} + \bar{S} \sum_{i=1}^n m_i \bar{C}_i = 0 \quad (12)$$

$$\beta_I \bar{I} \left(1 - \frac{\bar{I}}{T_2}\right) - \mu_I \bar{I} - v \bar{I} (\bar{S} + \bar{R}) + \varepsilon = 0$$

$$\gamma_i - \eta_i \bar{C}_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

sisteminin çözülmesiyle elde edilen $E(\bar{S}, \bar{R}, \bar{I}, \bar{C}_1, \dots, \bar{C}_n)$ noktasıdır. Enfeksiyondan serbest denge noktasında enfeksiyona yol açan patojenin var olmaması gerekeceğinden (12) sisteminin ilk iki denkleminde

$$\bar{S} = \bar{R} = 0 \quad (13)$$

elde edilir. Ayrıca yine bu sistemin en sondaki n tane denkleminde, $i = 1, 2, \dots, n$ için

$$\bar{C}_i = \frac{\gamma_i}{\eta_i}, \quad (14)$$

bulunur. (12) sisteminin üçüncü denkleminde, (13) eşitliğindeki antibiyotiğe hassas ve dirençli bakteri popülasyonları için bulunan denge değerleri dikkate alındığında;

$$\beta_I \bar{I} \left(1 - \frac{\bar{I}}{T_2}\right) - \mu_I \bar{I} + \varepsilon = 0 \text{ ve böylece}$$

$$\bar{I} = \frac{\sqrt{(\beta_I - \mu_I)^2 + 4\beta_I \frac{\varepsilon}{T_2}} + (\beta_I - \mu_I)}{2 \frac{\beta_I}{T_2}} = I_1 \quad (16)$$

olur. (13), (14) ve (16) daki denge değerleri birlikte dikkate alınırsa enfeksiyondan bağımsız denge noktası olarak $E_0 \left(0, 0, I_1, \frac{\gamma_1}{\eta_1}, \dots, \frac{\gamma_n}{\eta_n}\right)$ bulunur.

Önerme 4 (11) eşitliklerindeki eşik parametreleri göz önüne alınsın. Eğer $(I_1 \rho -$

olacak şekilde $(n + 3)$ tane denklemden oluşan

$$-\frac{\beta_I}{T_2} \bar{I}^2 + (\beta_I - \mu_I) \bar{I} + \varepsilon = 0 \quad (15)$$

2. dereceden denklemi elde edilir. (15) deki bu denklemin diskriminantı;

$$\Delta = (\beta_I - \mu_I)^2 + 4\beta_I \frac{\varepsilon}{T_2}$$

şeklindedir. Ayrıca (8) sisteminde kullanılan parametrelerin pozitif olmasından dolayı $\Delta > 0$ olup (15) denkleminin çözümü olan \bar{I} denge değerinin 2 farklı reel kökü vardır. Bu köklerin çarpımı $\bar{I}_1 \cdot \bar{I}_2 = -\varepsilon \frac{T_2}{\beta_I} < 0$ olacağından bu kökler zıt işaretlidirler. Böylece eşik parametreleri dikkate alınmak üzere \bar{I} denge değerinin pozitif olan değeri

$S_S) > \frac{\omega \left(\sum_{i=1}^n m_i \frac{\gamma_i}{\eta_i}\right)}{(I_1 \rho - R_R)} > 0$ ise bu durumda $E_0 \left(0, 0, I_1, \frac{\gamma_1}{\eta_1}, \dots, \frac{\gamma_n}{\eta_n}\right)$ denge noktası lokal asimtotik kararlıdır.

İspat (8) sisteminden elde edilen jakobiyen matris aşağıdaki gibidir.

$$J = \begin{pmatrix} \left(-I\rho - R\sigma - \frac{R\beta_S + 2S\beta_S}{T_1} \right) & \left(-S\sigma - \frac{S\beta_S}{T_1} + \omega \right) & -\rho S & -S(m_1 + d_1) & \dots & -S(m_1 + d_1) \\ \left(+\beta_S - \mu_S - \sum_{i=1}^n (m_i + d_i) C_i \right) & & & & & \\ \left(R\sigma - \frac{R\beta_R}{T_1} + \left(\sum_{i=1}^n m_i C_i \right) \right) & \left(S\sigma - I\rho - \frac{2R\beta_R + S\beta_R}{T_1} \right) & -\rho R & S m_1 & \dots & S m_n \\ -I v & -I v & \left(-v(R+S) - \frac{2I\beta_I}{T_2} \right) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \left(+\beta_I - \mu_I \right) & -\eta_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\eta_n \end{pmatrix}$$

E_0 denge noktasında bu jakobiyen matrisin hesaplanmasıyla;

$$J(E_0) = \begin{pmatrix} (-I_1\rho + S_S) & \omega & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \sum_{i=1}^n m_i \frac{\gamma_i}{\eta_i} & (-I_1\rho + R_R) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -I_1 v & -I_1 v & \left(-\frac{2I_1\beta_I}{T_2} + \beta_I - \mu_I \right) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\eta_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\eta_n \end{pmatrix}$$

matrisi elde edilir. $I_{(n+3) \times (n+3)}$ birim matrisi göstermek üzere $\text{Det}(J(E_0) - \lambda I_{(n+3) \times (n+3)}) = 0$ denkleminde elde edilen öz değerler; $\lambda_3 = \left(-\frac{2I_1\beta_I}{T_2} + \beta_I - \mu_I \right)$ ve $i = 1, 2, \dots, n$ için $\lambda_{i+3} = -\eta_i$ olup diğer kalan ilk iki özdeğer ise

$$J^{blok} = \begin{pmatrix} (-I_1\rho + S_S) & \omega \\ \sum_{i=1}^n m_i \frac{\gamma_i}{\eta_i} & (-I_1\rho + R_R) \end{pmatrix} \quad (17)$$

blok matrisinden elde edilirler. (8) sisteminde kullanılan parametrelerin pozitif reel sayı olmalarından ve I_1 eşik parametresinin tanımından dolayı $\frac{2I_1\beta_I}{T_2} > \beta_I - \mu_I$ eşitsizliğinin sağlandığı ve dolayısıyla $\lambda_3 < 0$ olduğu açıktır. Ayrıca yine $i = 1, 2, \dots, n$ için $\eta_i > 0$ olmasından dolayı $\lambda_{i+3} < 0$ olduğu görülmektedir. Routh-

Hurwitz kararlılık kriteri gereğince λ_3 ve $i = 1, 2, \dots, n$ için λ_{i+3} özdeğerlerinin işaretleri dikkate alındığında E_0 denge noktasının kararlılık durumunu değiştirmez. Dolayısıyla (17) blok matrisinden bulunan özdeğerler incelenmelidir. Bu matristen elde edilen karakteristik denklem;

$$\lambda^2 + (-\text{Tr}J^{blok})\lambda + (\text{Det}J^{blok}) = 0 \quad (18)$$

şeklinde olup burada

$$\text{Tr}J^{blok} = (S_S - I_1\rho + R_R - I_1\rho) \text{Det}J^{blok} = (-I_1\rho + S_S)(-I_1\rho + R_R) - \omega \left(\sum_{i=1}^n m_i \frac{\gamma_i}{\eta_i} \right)$$

olarak verilmiştir. (18) deki karakteristik denklemin diskriminantı:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= (S_S - I_I \rho + R_R - I_I \rho)^2 - 4(S_S - I_I \rho)(R_R - I_I \rho) + 4\omega \left(\sum_{i=1}^n m_i \frac{\gamma_i}{\eta_i} \right) \\ &= (S_S - I_I \rho - R_R - I_I \rho)^2 + 4\omega \left(\sum_{i=1}^n m_i \frac{\gamma_i}{\eta_i} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

şeklinde bulunur. Parametrelerin pozitif olmalarından dolayı $\Delta_1 > 0$ olacağı açıktır. Böylece Lemma 1 dikkate alındığında, λ_1 ve λ_2 özdeğerleri reel sayı oldukları E_0 denge

noktasının lokal asimtotik kararlı olabilmesi için gerek ve yeter şart (18) karakteristik denkleminin kökleri olan bu özdeğerlerin Routh-Hurwitz kriteri olan

$$Tr J^{blok} < 0 \text{ ve } Det J^{blok} > 0 \quad (20)$$

eşitsizliklerini sağlamalıdır. Böylece (18) ve (20) birlikte dikkate alınır, E_0 denge noktasının

lokal asimtotik kararlı olabilmesi için gerek ve yeter şart

$$\begin{aligned} (i) \quad & (S_S - I_I \rho + R_R - I_I \rho) < 0 \\ (ii) \quad & (S_S - I_I \rho)(R_R - I_I \rho) > \omega \left(\sum_{i=1}^n m_i \frac{\gamma_i}{\eta_i} \right) \end{aligned} \quad 21$$

olarak verilebilir. Biraz daha ayrıntılı olarak (21) eşitsizliklerini inceleyelim. (ii) eşitsizliğinin sağ tarafının pozitif olmasından dolayı sol tarafı da pozitif olup $(S_S - I_I \rho)$ ve $(R_R - I_I \rho)$

ifadelerinin işaretleri aynı olup (i) eşitsizliğide dikkate alındığında bu ifadelerin her ikisinin de negatif olması gerektiği sonucuna ulaşılır. Böylece

$$(I_I \rho - S_S) > \frac{\omega \left(\sum_{i=1}^n m_i \frac{\gamma_i}{\eta_i} \right)}{(I_I \rho - R_R)} > 0 \quad (22)$$

elde edilir. Sonuç olarak (8) sisteminin enfeksiyondan bağımsız denge noktasıyla ilgili aşağıdaki Çizelgeye ulaşılabilir.

Çizelge 1. E_0 denge noktasının varlık ve kararlılık koşulu

Denge Noktası	Biyolojik Varlık Koşulu	Kararlılık Koşulu
$E_0 \left(0, 0, I_I, \frac{\gamma_1}{\eta_1}, \dots, \frac{\gamma_n}{\eta_n} \right)$	Her zaman vardır.	$(I_I \rho - S_S) > \frac{\omega \left(\sum_{i=1}^n m_i \frac{\gamma_i}{\eta_i} \right)}{(I_I \rho - R_R)} > 0$

S_S, R_R ve I_I eşik parametreleri (11) de gösterilmiştir.

Mycobacterium tuberculosis (Mtb) için Dünya sağlık örgütü tarafından önerilen tedavi stratejisi isoniazid (INH), rifampicin (RIF), streptomycin (SRT) ve pyrazinamide (PZA) antibiyotiklerinin

ortalama 6 ay kullanılmasıdır. Bu tedavi yönteminin ilk 2 ayında INH, RIF, SRT ve PZA antibiyotikleri son 4 ayında ise sadece INH ve RIF antibiyotiklerinin kullanımı

öngörülmektedir (Coll, 2009). Bu bilgiler değerleri referanslarıyla birlikte aşağıdaki ışığında önerilen modelde kullanılan parametre Çizelgede verilmiştir.

Çizelge 2. Literatürden elde edilen (8) sisteminde kullanılan parametrelerin dikkate alınan değerleri ve yorumları.

Parametre	Tanım	Değer	Referans
β_S	Hassas Mtb' nin gelişim oranı	0.8 day ⁻¹	(Mondragón ve ark., 2014)
β_R	Dirençli Mtb' nin gelişim oranı	0.4 day ⁻¹	(Mondragón ve ark., 2014)
β_I	Bağışıklık sistemi hücrelerinin gelişim oranı	0.6 day ⁻¹	(Pugliese ve Gandolfi, 2008)
T_1	Mtb' nin taşıma kapasitesi	10 ⁹ cells (bacteria)	(Alavez ve ark., 2006)
T_2	Bağışıklık sistemi hücrelerinin taşıma kapasitesi	1.8.10 ⁵ cells	(Smith ve ark., 2011)
ε	Bağışıklık sistemi hücrelerinin taban üretim yoğunluğu	10 ⁶ cells	(Pugliese ve Gandolfi, 2008)
μ_S	Hassas Mtb' nin doğal ölüm oranı	0.312 day ⁻¹	(Daşbaşı, 2017)
μ_R	Dirençli Mtb' nin doğal ölüm oranı	0.312 day ⁻¹	(Daşbaşı, 2017)
μ_I	Bağışıklık sistemi hücrelerinin doğal ölüm oranı	1.512 day ⁻¹	(Smith ve ark., 2011)
ρ	Bağışıklık sistemi hücrelerinin Mtb' yi yoketme oranı	3.10 ⁻⁶ cells ⁻¹ days ⁻¹	Hipotez
v	Mtb ile mücadele yüzünden bağışıklık sistemi hücrelerinin yokolma oranı	6.10 ⁻⁶ cells ⁻¹ days ⁻¹	(Smith ve ark., 2011)
σ	Hassas ve Dirençli bakteriler arasında direnç kazanımı için eşleşme oranı	10 ⁻⁵ days ⁻¹	(Ternent ve ark., 2014)
ω	Dirençli Mtb' nin direnç kaybı oranı	10 ⁻⁶ days ⁻¹	(Ternent ve ark., 2014)
m_1	INH yüzünden hassas Mtb' nin mutasyon oranı	10 ⁻⁶ mutxgen	(Coll, 2009)
m_2	RIF yüzünden hassas Mtb' nin mutasyon oranı	10 ⁻⁸ mutxgen	(Coll, 2009)
m_3	SRT yüzünden hassas Mtb' nin mutasyon oranı	0	(Mondragón ve ark., 2014)
m_4	PZA yüzünden hassas Mtb' nin mutasyon oranı	0	(Mondragón ve ark., 2014)
d_1	INH yüzünden hassas Mtb' nin yokedilme oranı	0.0039 day ⁻¹	(Zhang ve ark., 1996)
d_2	RIF yüzünden hassas Mtb' nin yokedilme oranı	0.00375 day ⁻¹	(Mondragón ve ark., 2014)
d_3	SRT yüzünden hassas Mtb' nin yokedilme oranı	0.0025 day ⁻¹	(Alavez ve ark., 2006)
d_4	PZA yüzünden hassas Mtb' nin yokedilme oranı	0.00001625 day ⁻¹	(Alavez ve ark., 2006)
γ_1	INH' nin günlük dozu	5 mg/kg/day	(Coll, 2009)
γ_2	RIF' nin günlük dozu	10 mg/kg/day	(Coll, 2009)
γ_3	SRT' nin günlük dozu	15-25 mg/kg/ day	(Coll, 2009)
γ_4	ZPA' nin günlük dozu	20-35 mg/kg/ day	(Coll, 2009)
η_1	INH' nin konakçı tarafından alınma oranı	0.06 day ⁻¹	(Romero ve ark., 2011)
η_2	RIF' nin konakçı tarafından alınma oranı	0.05 day ⁻¹	(Romero ve ark., 2011)
η_3	SRT' nin konakçı tarafından alınma oranı	0.04 day ⁻¹	(Romero ve ark., 2011)
η_4	PZA' nin konakçı tarafından alınma oranı	0.03 day ⁻¹	(Romero ve ark., 2011)
α	Sistem (8) deki türevin mertebeleri	0.50-0.75-0.90	Hipotez
$[S_0 R_0 I_0 C_{i_0}]$	$i = 1,2,3,4$ için sistem (8) in başlangıç koşulları	[10000 10 1000 0 0 0]	Hipotez

Tedavinin ilk iki ayı için Çizelge 2 den elde edilen (11) deki eşik parametreleri;

$$S_S = \left(\beta_S - \mu_S - \sum_{i=1}^n (m_i + d_i) \frac{\gamma_i}{\eta_i} \right) = \left(0.8 - 0.312 - (10^{-6} + 0.0039) \frac{5}{0.06} - (10^{-8} + 0.00375) \frac{10}{0.05} - (0 + 0.0025) \frac{15}{0.04} - (0 + 0.00001625) \frac{20}{0.03} \right) = -1.5354,$$

$$R_R = (\beta_R - \omega - \mu_R) = (0.4 - 10^{-6} - 0.312) = 0.08799$$

$$I_I = \frac{\sqrt{(\beta_I - \mu_I)^2 + 4\beta_I \frac{\epsilon}{T_2} + (\beta_I - \mu_I)}}{2\frac{\beta_I}{T_2}} = \frac{\sqrt{(0.6 - 1.512)^2 + 4 * 0.6 * \frac{10^6}{180000} + (0.6 - 1.512)}}{2\frac{0.6}{180000}} = 427748.$$

şeklinde olup enfeksiyondan bağımsız denge noktası $E_0(0,0,427748,83.33,200,375,666.66)$

olarak bulunur. Çizelge 1 gözönüne alındığında bu denge noktası için kararlılık şartları;

$$(I_I \rho - S_S) = 427748 * 3 * 10^{-10} + 1.5354 = 1.5355 > \frac{\omega \left(\sum_{i=1}^n m_i \frac{\gamma_i}{\eta_i} \right)}{(I_I \rho - R_R)} =$$

$$\frac{10^{-6} \left(10^{-6} \frac{5}{0.06} + 10^{-8} \frac{10}{0.05} + 0 \frac{15}{0.04} + 0 \frac{20}{0.03} \right)}{(427748 * 3 * 10^{-6} - 0.08799)} = 7.13 * 10^{-11} > 0.$$

olup bu denge noktası lokal asimtotik kararlıdır. Ayrıca tedavinin son 4 ayı gözönüne alındığında $E_0(0,0,427748,83.33,200,0,0)$ denge noktası (sadece SRT ve PZA antibiyotik konsantrasyonları son 4 ay kullanılmadıkları için

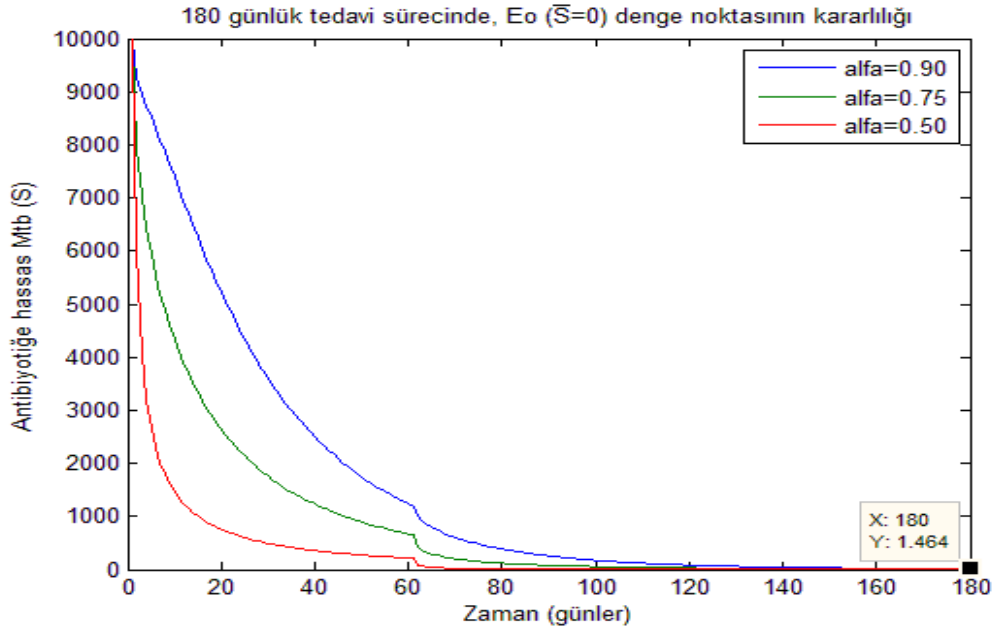
sıfıra yaklaşır.), R_R ve I_I parametreleri antibiyotik parametrelerinin etkisinden bağımsız oldukları için yine aynı değerlere sahip olup S_S parametresi

$$S_S = \left(\beta_S - \mu_S - \sum_{i=1}^n (m_i + d_i) \frac{\gamma_i}{\eta_i} \right) = \left(0.8 - 0.312 - (10^{-6} + 0.0039) \frac{5}{0.06} - (10^{-8} + 0.00375) \frac{10}{0.05} \right) = -0.58708,$$

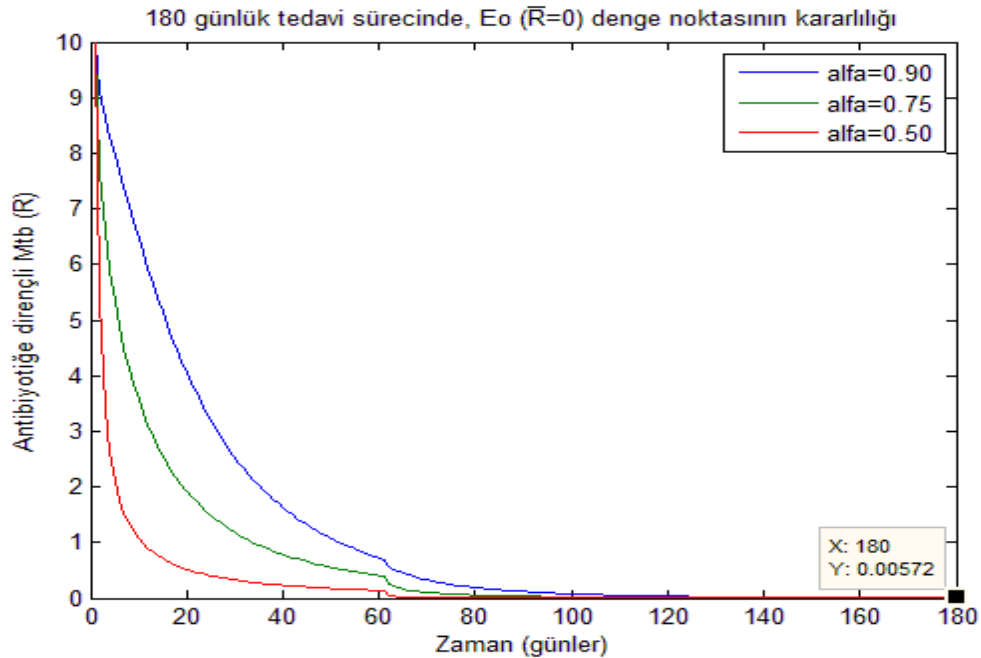
olarak bulunur. Dolayısıyla Çizelge 1 den E_0 denge noktası kararlılık koşulu

$$(I_I \rho - S_S) = 0.5872 > \frac{\omega \left(\sum_{i=1}^n m_i \frac{\gamma_i}{\eta_i} \right)}{(I_I \rho - R_R)} = 7.13 * 10^{-11} > 0,$$

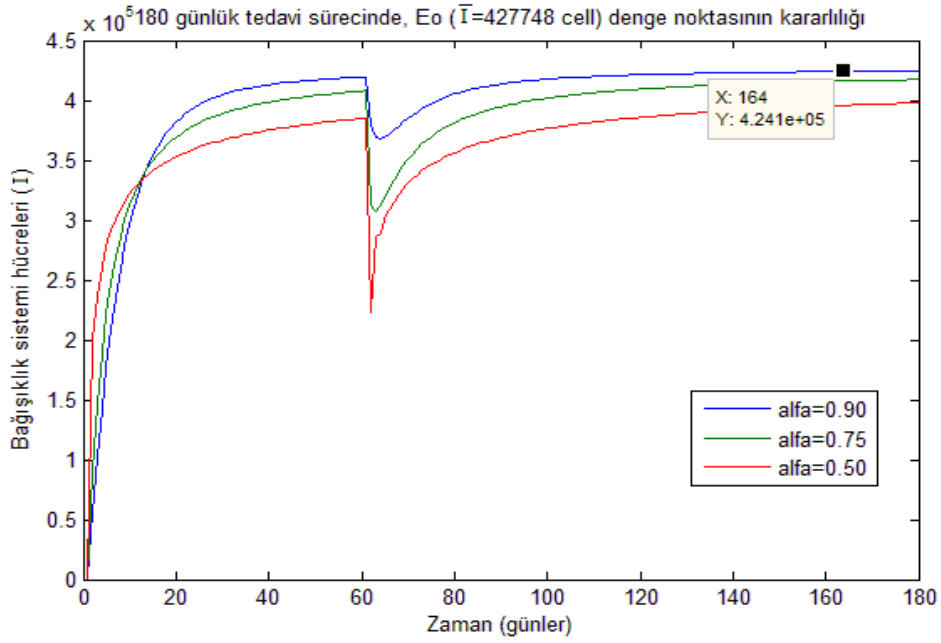
olacağından denge noktasının kararlılığı değişmez. Böylece aşağıdaki nümerik simülasyonlar elde edilir



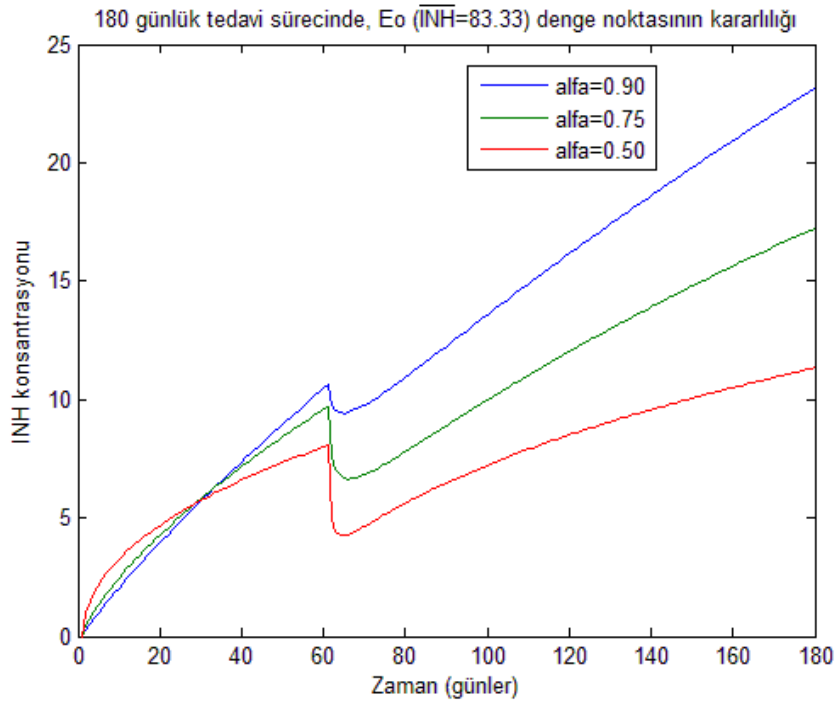
Şekil 1. Mtb için 180 günlük tedavi sürecinde hassas Mtb popülasyonunun zamana bağlı değişiminin grafiği



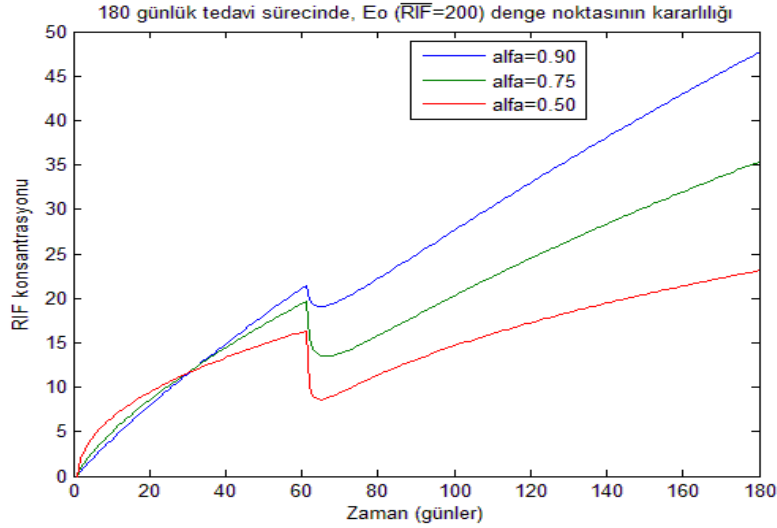
Şekil 2. Mtb için 180 günlük tedavi sürecinde dirençli Mtb popülasyonunun zamana bağlı değişiminin grafiği



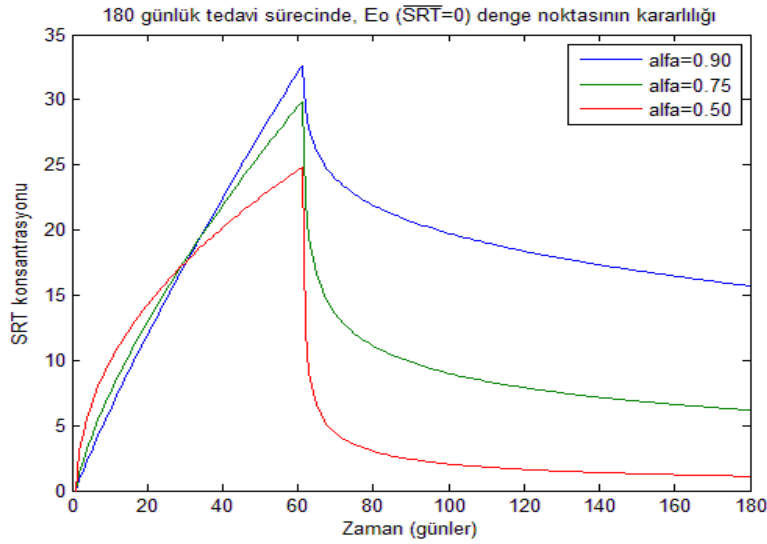
Şekil 3. Mtb için 180 günlük tedavi sürecinde bağışıklık sistemi hücrelerinin zamana bağlı değişiminin grafiği



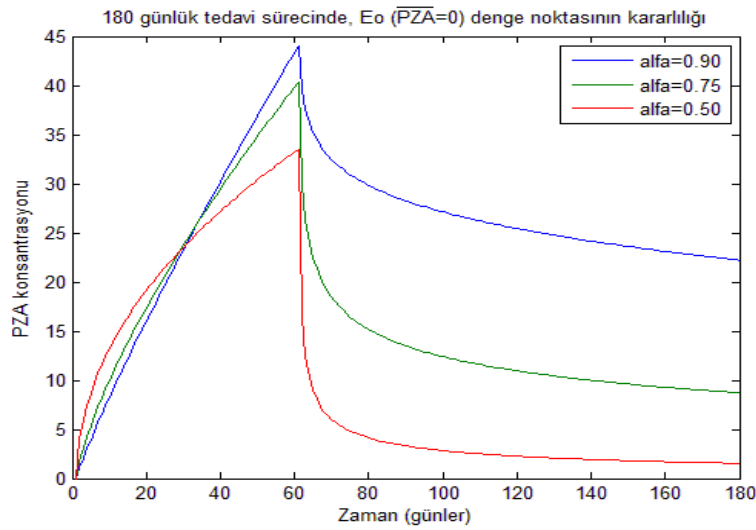
Şekil 4. Mtb için 180 günlük tedavi sürecinde INH konsantrasyonunun zamana bağlı değişiminin grafiği



Şekil 5. Mtb için 180 günlük tedavi sürecinde RIF konsantrasyonunun zamana bağlı değişiminin grafiği



Şekil 6. Mtb için 180 günlük tedavi sürecinde SRT konsantrasyonunun zamana bağlı değişiminin grafiği



Şekil 7. Mtb için 180 günlük tedavi sürecinde PZA konsantrasyonunun zamana bağlı değişiminin grafiği

SONUÇ

Bu çalışmada önerilen model, (11) eşitliklerinde ifade edilen S_S , R_R ve I_I eşik parametreleri açısından enfeksiyondan bağımsız ya da hastalıksız durumun hangi şartlarda oluşacağı konusunda fikirler vermektedir. Bu bağlamda nümerik çalışmalarda Mtb için Literatürde ifade edilen tedavi yöntemi göz önüne alınmıştır. Önerilen tedavi yöntemiyle bulunan sonuçların oldukça tutarlı oldukları görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Alavez J, Avenda R, Esteva L, Fuentes J, Garcia G, Gómez G, 2006. Within-host population dynamics of antibiotic-resistant M. tuberculosis. *Math. Med. Biol.*, 24: 35-56.
- Allen LJ, 2007. *An Introduction to Mathematical Biology*. London: Pearson Education.
- Coll P, 2009. Fármacos con actividad frente a Mycobacterium tuberculosis. *Enfer-medades Infecciosas y Microbiología Clínica*, 27: 474-480.
- D'Agata E, Magal P, Olivier D, Ruan S, Webb GF, 2007. Modeling antibiotic resistance in hospitals: the impact of minimizing treatment duration. *J. Theor. Biol.*, 249: 487-499.
- Daşbaşı B, 2017. The Fractional-Order mathematical modeling of bacterial resistance against multiple antibiotics in case of local bacterial infection. *Sakarya University Journal of Science*, 251: 1-13.
- Daşbaşı B, 2018. Çoklu Kesirli Mertebeden Diferansiyel Denklem Sistemlerinin Kalitatif Analizi, Analizdeki Bazı Özel Durumlar ve Uygulaması: Av-Avcı Modeli. *Fen Bilimleri ve Matematik'te Akademik Araştırmalar* (1. b., s. 127-157). içinde Ankara: Gece Kitaplığı.
- Daşbaşı B, Öztürk İ, 2016. Mathematical modelling of bacterial resistance to multiple antibiotics and immune system response. *SpringerPlus*, 5: 1-17.
- Dokuyucu MA, Çelik E, 2016. Nonlinear diffusion for chemotaxis and birth-death process for Keller-Segel model. *New Trends in Mathematical Sciences*, 4: 204-211.
- El-Saka H, El-Sayed A, 2013. *Fractional Order Equations and Dynamical Systems*. Germany: Lambert Academic Publishing.
- Fang C-Q, Sun H-Y, Gu J-P, 2015. Application of Fractional Calculus Methods to Viscoelastic Response of Amorphous Shape Memory Polymers. *Journal of Mechanics*, 4: 427-432.
- Gomez-Aguilar J, Razo-Hernandez R, Granados-Lieberman D, 2014. A physical interpretation of fractional calculus in observables terms: analysis of the fractional time constant and the transitory response. *Revista Mexicana de Física*, 60: 32-38.
- Ionescu C, Caponetto R, Chen Y-Q, 2013. Special Issue on "Fractional Order Modeling and Control in Mechatronics". *Mechatronics*, 23: 739-740.
- Meilanov RP, Magomedov RA, 2014. Thermodynamics in Fractional Calculus. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 87: 1521-1531.
- Miljković N, Popović N, Djordjević O, Konstantinović L, Šekara TB, 2017. ECG artifact cancellation in surface EMG signals by fractional order calculus application. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 140: 259-264.
- Mondragón EI, Mosquera S, Cerón M, Burbano-Rosero EM, Hidalgo-Bonilla SP, Esteva L, 2014. Mathematical modeling on bacterial resistance to multiple antibiotics caused by spontaneous mutations. *BioSystems*, 117: 60-67.
- Odibat Z, Corson N, Aziz-Alaoui M, Alsaedi A, 2017. Chaos in Fractional Order Cubic Chua System and Synchronization. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 27: 1-13.

- Owolabi KM, 2018. Riemann-Liouville Fractional Derivative and Application to Model Chaotic Differential Equations. *Progr. Fract. Differ. Appl.*, 4: 99-110.
- Pugliese A, Gandolfi A, 2008. A simple model of pathogen-immune dynamics including specific and non-specific immunity. *Math. Biosci.*, 214: 73-80.
- Rihan FA, Hashish A, Al-Maskari F, Sheek-Hussein M, Ahmed E, Riaz MB, 2016. Dynamics of Tumor-Immune System with Fractional-Order. *Journal of Tumor Research*, 2: 1-6.
- Romero J, Ibargüen E, Esteva L, 2011. Un modelo matemático sobre bacterias sensibles y resistentes a antibióticos. *Matemáticas: Enseñanza Universitaria*, 20: 55-73.
- Sheikh NA, Ali F, Saqib M, Khan I, Jan SA, Alshomrani AS, 2017. Comparison and analysis of the Atangana-Baleanu and Caputo-Fabrizio fractional derivatives for generalized Casson fluid model with heat generation and chemical reaction. *Results in Physics*, 7: 789-800.
- Sikora R, 2017. Fractional derivatives in electrical circuit theory – critical remarks. *Archives of Electrical Engineering*, 66: 155-163.
- Smith A, McCullers J, Adler F, 2011. Mathematical model of a three-stage innate immune response to a pneumococcal lung infection. *J. Theor. Biol.*, 276: 106-116.
- Tarasova VV, Tarasov, VE, 2016. Elasticity For Economic Processes With Memory: Fractional Differential Calculus Approach. *Fractional Differential Calculus*, 6: 219-232.
- Ternent L, Dyson RJ, Krachler AM, Jabbari S, 2014. Bacterial fitness shapes the population dynamics of antibiotic resistant and susceptible bacteria in a model. *J. Theor. Biol.*, 372: 1-11.
- Zhang Y, Dhandayuthapani Y, Deretic SV, 1996. Molecular basis for the exquisite sensitivity of Mycobacterium Tuberculosis to isoniazid. *PNAS*, 93: 13212-13216.

Bazı Farklı Ayçiçeği (*Helianthus annuus*) Genotiplerinin Geçit Bölgelerindeki Performanslarının Belirlenmesi

Erkan BOYDAK^{1*}

Rıdvan FIRAT²

ÖZET: Bu araştırma 2012-2014 yıllarında Doğu Anadolu geçit bölgesinde yer alan Bingöl İli ovasındaki arazilerinde yapılmıştır. Araştırma her iki yılda da tesadüf blokları deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Denemede 10 adet Ayçiçeği çeşidinde (Confeta, Çiğdem1, Dkf2525, Sirena, Alhaja, Ege2001, Transol, Vinimik, Sanbro ve Tr3080) bitki boyu (cm), boğum sayısı (Ad./Bit.), sap çapı (mm), tabla çapı (cm), tanede iç oranı (%), 1000 dane ağırlığı (gr) ve tane verimi (kg da-1) gibi özellikler incelenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre; en yüksek bitki boyu, boğum sayısı ve sap çapı her iki yılda da Vinimik çeşidinden (2012 sırasıyla; 204.76 cm, 29.83 ad., ve 23.41 mm) (2014 sırasıyla; 159.93 cm, 28.40 ad., ve 22.33 mm) elde edilirken, en düşük bitki boyu 2012 yılında Confeta (161.96 cm), 2014 yılında ise Ege 2001 (122.86 cm) çeşidinden elde edilmiştir. En yüksek 1000 dane ağırlığı her iki yılda da Confeta çeşidinden (85.26 gr ve 96.86 gr) elde edilirken, en düşük 1000 dane ağırlığı 2012 yılında Sirena çeşidinden (41.63 gr) 2014 yılında ise Dkf2525 çeşidinden elde edilmiştir. En yüksek verim 2012 yılında Çiğdem1 çeşidinden (300.91 kg da-1) elde edilirken, 2014 yılında Confeta çeşidinden (297.64 kg da-1) elde edilmiştir. Sonuç olarak, bölge koşullarına yağlık olarak Sirena, Alhaja ve Transol çeşitlerinin, çerezlik olarak ise Confeta çeşidinin daha iyi adapte olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: *Helianthus annuus* L., çeşit, geçit bölgesi, verim

Determination of The Performance of Some Sunflower Hybrids in Transitional Regions

ABSTRACT: This research was carried out in the land of Bingöl Province in the eastern Anatolian crossing region in 2012-2014. The research was conducted with randomized block design with 3 replications in both years. In trial at 10 sunflower varieties (Confeta, Çiğdem1, Dkf2525, Sirena, Alhaja, Ege2001, Transol, Vinimik, Sanbro and Tr3080) plant height (cm), number of node (Ad./Bit.), stem diameter (mm), table diameter (cm), the internal rate of grain (%), 1000 seed weight (gr) and seed yield (kg da-1) properties were examined. According to the research results; the highest plant height, number of node and stem diameter are obtained from Vinimik variety (2012, respectively; 204.76 cm, 29.83 ad., and 23.41 mm) (2014, respectively; 159.93 cm, 28.40 ad., and 22.33 mm). The lowest plant height was obtained from Confeta (161.96 cm) in 2012 and Ege 2001 (122.86 cm) in 2014. The highest 1000 seed weight was obtained from Confeta variety (85.26 g and 96.86 g) in both years, while the lowest 1000 seed weight was obtained from Sirena variety (41.63 g) in 2012 and DKF2525 in 2014. The highest yield was obtained from Çiğdem1 variety (300.91 kg da-1) in 2012, while it was obtained from Confeta variety (297.64 kg da-1) in 2014. As a result, in the conditions of the region sirena, alhaja and transol oil varieties and as a cookie confeta variety was better adapted.

Keywords: *Helianthus annuus* L., Cultivar, passage area, yield

¹ Erkan BOYDAK (Orcid ID: 0000-0002-3466-5356), Bingöl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Bingöl, Türkiye

² Rıdvan Fırat (Orcid ID: 0000-0003-2571-6139), Yüksek Ziraat mühendisi, Adıyaman, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Erkan BOYDAK, erkanboydak@yahoo.com

* Bu çalışma 2 yıllık çalışma olup, 2014 yılı çalışması Rıdvan FIRAT'ın yüksek lisans tezinin rakamlarından oluşturulmuştur.

GİRİŞ

Ayçiçeği içerdiği yüksek yağ oranı (%22-55) nedeniyle bitkisel ham yağ üretimi bakımından önemli bir yağ bitkisidir. Kuraklığa ve düşük sıcaklıklara dayanıklı olması, çeşitli toprak tiplerine ve çok farklı çevreye adapte olması gibi özelliklerinden dolayı ülkemizde üretilen yağlı tohumlu bitkiler içerisinde ilk sırayı almaktadır (Arioğlu ve ark., 2010). Ayçiçeği yetiştiriciliğinde bölgeye uygun çeşit kullanımı, verimi ve kaliteyi artıran temel unsurlardandır. İstenilen kalitede ayçiçeği tanesi üretiminin gerçekleştirilmesindeki başarı, uygun tohumluğun kullanılmasının yanı sıra, uygun yetiştirme tekniklerinin uygulanmasını da gerektirmektedir. Dolayısıyla üretilen bitkiden alınacak verim; genotip ve çevrenin ortak etkileşimi altında olup, özellikle iklim ve toprak yapısı gibi faktörlerden etkilenmektedir. Bu yüzden araştırma sonuçları değerlendirilirken uygulanan kültürel işlemlerin çeşitlerin verim performansını önemli derecede değiştireceği unutulmamalıdır. Ülkemizde ayçiçeği bitkisinin genotiplerinin agronomik performanslarını belirlemek amacıyla farklı bölgelerde çalışmalar yürütülmüştür. Erzurum şartlarında dokuz ayçiçeği çeşidi ile yaptığı çalışmada, çeşitlerin bitki boylarının 124.5-150.4 cm, tabla çaplarının 20.3-25.1 cm, tane iç oranlarının %61.9-71.9, bin tane ağırlıklarının 50.4-64.2 g ve tane verimlerinin 193.6-260.3 kg da⁻¹ arasında değiştiğini belirtmiştir (Kara,1991). Altı farklı çerezlik ayçiçeği çeşidinin Tekirdağ koşullarında verim ve verim unsurlarını belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada bitki boyunun 196.7-250.0 cm, tabla çaplarının ise 13.50-15.75 cm, bin dane ağırlığının 112.08-139.25 g arasında değiştiğini bildirmişlerdir (Ergen ve Sağlam, 2005). Ankara koşullarında; Meriç 2002, Leila, Torcaz, Çoban, Es Almira, ArmadaCL, Sanbro, Dolunay, Koral, Sirena, Sanay, Vanko, NKcalifa, Oleco ayçiçeği çeşitleri ile yürüttüğü

çalışmada, en yüksek bitki boyunun 173 cm ile Sanbro çeşidinde olduğunu, çeşitler arasında tabla çapının 15-23 cm, bin tane ağırlıklarının 46.0-42.7 g, yağ oranının %42.6-51.0 ve tohum veriminin 172-304 kg da⁻¹ arasında değiştiğini bildirmiştir (Başalma, 2009). Ankara ekolojik koşullarında farklı ayçiçeği çeşitlerinin verim performanslarının belirlenmesi amacıyla yürüttükleri çalışma sonucunda, çeşitlere bağlı olarak bitki boylarının 101.77 – 127.53 cm, tabla çaplarının 12.67 -14.57 cm, tohum veriminin 135.5 – 240.6 kg da⁻¹ arasında değiştiğini bildirmişlerdir (Katar ve ark., 2012). 2012 yılında on farklı çerezlik ayçiçeği genotipinin Afşin-Elbistan Ovası koşullarında verim ve verim unsurlarını belirlemek amacıyla yapılan çalışmada verim ile verime etkili; bitki boyu, tabla çapı, 1000 tane ağırlığı, tane verimi ve protein oranı gibi karakterler incelenmiştir. İki lokasyonun ortalama sonuçlarına göre, en yüksek verim (301.01 kg da⁻¹) TTAE-11-6 genotipinden elde edilirken, en yüksek bitki boyu değeri TTAE-10-5 (188.9 cm) genotipinde elde edildiği belirlenmiştir (Çil ve ark. 2013). Erzurum'da 2011 ve 2012 yıllarında değişik lokasyonlardan temin edilen çerezlik ayçiçeği çeşitleri (Çiğdem-1, 08-TRÇ-001, Bademi, Bademi-1, Kalemi ve Alaca) ve ekotiplerinin tarımsal özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada ayçiçeği çeşitlerinin ve ekotiplerinin bitki boyları 167.91-269.85 cm, tane iç oranı %47.25-59.58, 1000 dane ağırlığı 176.10-220.74 g ve dekara dane verimleri 252.03- 412.09 kg da⁻¹ arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Bu çalışma ile Bingöl koşullarında yetiştirebilecek en uygun çeşit ya da çeşitlerin belirlenmesi amaçlanmıştır

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma 2012 yılında Bingöl ovasında kiralanan bir çiftçi tarlasında, 2014 yılında ise Bingöl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Araştırma

uygulama merkezi deneme alanında yürütülmüştür. Denemede materyal olarak Vinimik, TR-3080, Çiğdem 1, Sirena, Alhaja, Sanbro, DKF 2525, Transol, Confeta CL ve Ege 2001 çeşitleri kullanılmıştır. 2012 yılında kurulan deneme alanının toprak özellikleri; hafif alkali (pH 7.8), kireç oranı yüksek (%8.66), organik maddesi düşük (%0.63), düşük fosforlu (14.9 kg ha⁻¹ P₂O₅), potasyumu yüksek (330 kg ha⁻¹ K₂O), demir yönünden çok yüksek (6.46

ppm), bakır (1.49 ppm), manganez (2.14 ppm) ve çinko (1.52 ppm) bakımından ise orta seviyededir. 2014 yılında kurulan deneme alanının toprak özellikleri ise; taşlı ve tınlı topraklardan oluşmaktadır. Toprak, pH 6.37, tuz içeriği % 0.0315, organik madde % 1.905 ve % 0.36 kireç oranına sahiptir. Ayrıca da faydalanılabilir P₂O₅ miktarı 7.91 kg da⁻¹ ve K₂O 24.51 kg da⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. Bingöl ilinde, uzun yıllar (1984-2013). 2012 ve 2014 yıllarına ait bazı meteorolojik değerler.

Aylar	Ort. Sıcaklık (°C)			Ort. Nem (%)			Top. Yağış Ort. (mm)		
	2012	2014	Uzun yıllar	2012	2014	Uzun yıllar	2012	2014	Uzun yıllar
Mayıs	16.9	17.2	16.2	56.5	52.1	54.2	65.5	63.2	74.8
Hazira	24.7	22.3	22.3	33.1	36.9	42.7	11.0	25.9	21.0
Temmuz	27.6	27.4	26.8	27.4	27.7	36.2	0.2	4.0	6.1
Ağustos	27.2	27.7	26.4	26.8	24.5	35.6	0.6	0.9	4.4
Eylül	22.6	21.0	21.0	29.3	36.5	41.5	0.8	63.7	13.7
Ekim	16.3	13.9	14.0	52.3	62.4	58.0	62.1	87.3	70.2
Ort./Top.	22.5	21.5	21.1	37.5	40.0	44.7	140.2	245	190.2

Kaynak: Bingöl İli Meteoroloji Müdürlüğü

Çizelge 1'in incelenmesinden görüleceği gibi uzun yıllar Mayıs-Ekim ayları arasında toplam yağış miktarı 190.2 mm'dir. 2012 yılında, Mayıs ve Ekim ayları boyunca düşen toplam yağış 140.2 mm'dir. 2014 yılında, Mayıs ve Ekim ayları boyunca düşen toplam yağış 245 mm'dir.

Araştırma, 3 tekerrürlü olarak "Tesadüf Blokları Bölünmüş Deneme Desenine" göre kurulmuştur. Denemede faktör olarak 10 ayçiçeği çeşidi yer almıştır. Her parsel, 4 m uzunluğunda, 2,8 m eninde olup, parsel alanı 11.2 m²'dir. Her parsel 4 sıradan ibaret olup, sıra arası mesafe 70 cm, sıra üzeri mesafe ise 25 cm olarak belirlenmiştir.

Sonbaharda derin sürülen ve kışa kesekli olarak terk edilen deneme alanı ilkbaharda yüzlek bir şekilde sürülmüştür. Ardından taban gübresi atılarak, diskaro ve tapan geçirildikten sonra tohum yatağı hazırlığı tamamlanmıştır. Ekimden önce dekara saf olarak 3 kg azot, 6 kg fosfor ve 1,5 kg potasyum olacak şekilde

kompoze (15-15-15) ve diamonyum fosfat (18-46-0) gübrelere ayarlanıp, el ile atılmıştır (Gül ve Kara, 2015). Ekim işlemleri 04 Mayıs 2012 ve 6 Mayıs 2014 yıllarında elle yapılmıştır. İlk çapa, çıkıştan hemen sonra fideler 5-6 yapraklı oldukları dönemde yapılmıştır.

Yetiştirme sezonu boyunca iki defa üst gübreleme yapılmıştır. İlk üst gübreleme çiçeklenme başlangıcında dekara 7 kg saf azot amonyum nitrat (%33) olarak atılmıştır. İkinci üst gübreleme dekara 3.5 kg saf azot amonyum nitrat (%33) olarak tane doldurma döneminde kullanılmıştır (Gül ve Kara, 2015). Yetiştirme mevsimi boyunca yabancı ot mücadelesi çapalama yöntemiyle yapılmış olup, bitkilerin ihtiyaçlarına göre, damlama sistemi ile sulama yapılmıştır. Kuş zararını önlemek için tüm parsellerin orta iki sırasındaki tablalara delikli poşet geçirilmiştir. Poşetler tablanın küflenmesini önlemek ve tablanın hava almasını sağlamak amacıyla ufak deliklerle delinmiştir. Hasatta parsel kenarlardan birer sıra ve uç

kısımlardaki 0,4 m'lik bölüm kenar tesiri olarak bırakılıp, ortadaki iki sıra hasat edilmiştir. Daha sonra hasat edilen tablalar kurutulup ayçiçeği taneleri el ile çıkarılmıştır.

İncelenen özellikler, “JMP” istatistik paket programı kullanılarak analizleri yapılmış olup, ortalamalar L.S.D testi ile karşılaştırılmıştır. Homojenite testi (Yurtsever, 1984) analiz sonucuna göre yıllara ait varyanslar arasında farklar önemli çıktığı için birleşik istatistik analiz yoluna başvurulmadan her yıl ayrı değerlendirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 2'den de görüldüğü gibi 2012 ve 2014 yılları bitki boyu varyans analiz sonuçlarına göre, çeşitler arasındaki farkın istatistiksel olarak %1 düzeyinde önemli olduğu belirlenmiş ve farklı gruplar oluşmuştur. 2012 ve 2014 yıllarında en fazla bitki boyuna sahip Vinimik çeşidi olup sırasıyla 204.76 cm ve 159.93 cm olmuştur. 2012 ve 2014 yıllarında en az bitki boyuna sahip Ege 2001 çeşidi olup sırasıyla 145.10 cm ve 122.86 cm olmuştur. Bulgularımız; (Kara, 1991), (Katar ve ark., 2012)' nin yaptıkları çalışma sonuçları benzerlik göstermektedir. (Ergen ve Sağlam, 2005), (Başalma, 2009), (Çil ve ark., 2013) ve (Kara ve ark., 2013)' nin yaptıkları sonuçları 2012 yılı çalışmamızdan elde edilen verilerle benzerlik

gösterirken, 2014 yılı çalışmamızdan elde edilen verilerden yüksek çıkmıştır. Çalışma sonuçları incelendiğinde, çeşitler arasında bitki boyu yönünden farklılıklar görülmüştür. Bunun nedeni; çeşitlerin farklı genetik özelliklere sahip olması ve yetiştirme sürelerinin (erkencilik durumlarının) farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Boğum sayısı bakımından her iki yılda da çeşitler arasındaki farkın istatistiksel olarak % 1 seviyesinde önemli olduğu belirlenmiş ve farklı gruplar oluşmuştur. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre 2012 yılında boğum sayısı 24.10 – 29.96 adet/bitki arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek boğum sayısına sahip çeşit TR-3080 (29.96 adet/bitki) en düşük boğum sayısına sahip çeşit Confeta (24.10 adet/bitki) olmuştur. 2014 yılında boğum sayısı 21.60-28.40 adet/bitki arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek boğum sayısına sahip çeşit Vinimik (28.40 adet/bitki) olurken en düşük boğum sayısına sahip çeşit Ege 2001 (21.60 adet/bitki) olmuştur. Çalışma sonuçları incelendiğinde, çeşitler arasında boğum sayısı yönünden farklılıklar; ekolojik faktörler, yetiştirme teknikleri ve kültürel uygulamalardan etkilendiği, bunlara ilaveten genetik yapının kontrolü altında bulunduğu değerlendirilmektedir.

Çizelge 2. İncelenen ayçiçeği çeşitlerinde bitki boyu, boğum sayısı, sap çevresi ve tabla çapına ait ortalamalar ve farklılık grupları.

ÇEŞİTLER	Bitki Boyu (cm)		Boğum Sayısı (Adet Bitki ⁻¹)		Sap Çevresi (mm)		Tabla Çapı (cm)	
	2012	2014	2012	2014	2012	2014	2012	2014
CONFETA	161.96 e	126.60 de	24.10 e	23.00 cd	23.42 a	19.36	18.30 c	19.13
ÇİĞDEM 1	194.73 b	145.16 bc	26.06 c	24.70 bc	24.44 a	18.73	20.30a	18.10
DKF 2525	193.23 b	133.13 cde	27.46 b	21.83 d	19.69 c	19.10	18.60 c	18.26
SİRENA	185.23c	138.96 bcd	28.10 b	25.40 b	19.84 c	19.13	16.66 d	19.00
ALHAJA	184.10 c	135.80 bcd	26.30 c	23.00 cd	19.96 c	20.70	16.60 d	17.96
EGE 2001	145.10 f	122.86 e	25.06 d	21.60 d	21.38 b	20.10	18.93 bc	18.80
TRANSOL	175.70 d	132.60 cde	28.20 b	23.16 cd	19.78 c	19.76	19.83 ab	17.50
VİNİMİK	204.76 a	159.93 a	29.83 a	28.40 a	23.41 a	22.33	18.20 c	18.20
SANBRO	177.10 d	134.26 bcde	26.43 c	23.36 bcd	20.74 bc	19.03	18.10 c	18.03
TR 3080	202.43 a	146.56 b	29.96 a	24.40 bc	23.43 a	20.40	16.66 d	17.76
ORT.	182.43	137.59	27.15	23.89	21.61	19.86	18.22	18.27
L.S.D. (p<0.05)	4.40	12.73	0.89	2.12	1.10	Ö.D.	0.97	Ö.D.
CV %	9.83	5.39	7.05	5.19	8.73	6.50	7.46	4.38

Sap çevresi bakımından 2012 yılında çeşitler arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiş ve farklı gruplar oluşmuştur. 2014 yılında ise çeşitler arasındaki fark toprak özelliklerinin farklı olmasından dolayı önemli çıkmamıştır. 2012 yılında sap çevresi 19.69-24.44 mm arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek sap çevresine sahip çeşit Çiğdem 1 (24.44 mm) olurken, en düşük sap çevresine sahip çeşit DKF 2525 (19.69 mm) olmuştur. 2012 yılında ise en yüksek sap çevresine sahip çeşit Vinimik (22.33 mm) olurken, en düşük sap çevresine sahip çeşit Çiğdem 1 (18.73 mm) olmuştur. Giriş kısmındaki literatürler incelendiğinde de görülebileceği gibi sap çapının ülkemizde değişik bölgelerde farklı çeşitlerle yapılan araştırmalarda iklim ve toprak koşullarının farklı olmasından ileri gelen çevresel değişikliklerden etkilenmesine rağmen çeşit özelliğinden de önemli ölçüde etkilendiği düşünülmektedir.

Tabla çapı bakımından 2012 yılında çeşitler arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiş ve farklı gruplar oluşmuştur. 2014 yılında ise çeşitler arasındaki fark önemli çıkmamıştır. 2012 yılında tabla çapı 16.60-20.30 cm arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek tabla çapına sahip çeşit Çiğdem 1 (20.30 cm) olurken, en düşük tabla çapına sahip çeşit Alhaja (16.60 cm) olmuştur. 2014 yılında ise en yüksek tabla çapına sahip çeşit Confeta (19.13 cm) olurken, en düşük tabla çapına sahip çeşit Transol (17.50 cm) olmuştur. Çalışmadan elde edilen veriler; (Ergen ve Sağlam, 2005) ve (Katar ve ark., 2012)'nin yaptıkları çalışma sonucundan yüksek, (Kara, 1991) 'nın yaptığı çalışma sonucundan düşük çıkmıştır. Tabla çapı ülkemizde değişik bölgelerde farklı çeşitlerle yapılan araştırmalarda ekolojik faktörler, toprak yapısı, yetiştirme teknikleri ve kültürel uygulamalardan etkilendiği, bunun yanında genetik yapının kontrolü altında bulunduğu ortaya konmuştur.

Çizelge 3. On iki ayçiçeği çeşidinde iç oranı, dekara verim, 1000 tane ağırlığı ve yağ oranlarına ait ortalamalar ve oluşan L.S.D. (0.05) grupları

ÇEŞİTLER	İç Oran (%)		Dekara Verim (kg da ⁻¹)		1000 Tane (gr)		Yağ Oran (%)	
	2012	2014	2012	2014	2012	2014	2012	2014
CONFETA	42.80 h	48.80 f	230.80 b	297.64 a	85.26 a	96.86 a	-	26.79 e
ÇİĞDEM 1	50.66 g	55.20 e	300.91 a	282.66 b	55.43 b	83.70 b	-	27.68 e
DKF 2525	69.10 a	71.80 ab	143.90 d	196.89 ef	45.23 d	51.96 f	-	39.46 b
SİRENA	62.26 d	71.76 ab	154.33 cd	255.50 c	41.63 e	54.83 cde	-	37.96 bc
ALHAJA	63.83 bc	72.76 a	164.80 cd	253.66 c	44.56 d	53.96 def	-	41.85 a
EGE 2001	64.46 b	69.26 d	163.74 cd	190.97 f	45.13 d	55.93 cd	-	33.15 d
TRANSOL	63.60 bc	68.50 d	177.34 c	237.80d	48.10 c	52.66 ef	-	39.50 b
VİNİMİK	54.06 f	70.50 c	168.86 cd	203.24 e	47.13 c	56.50 c	-	37.37 c
SANBRO	58.46 e	71.20 bc	170.83 cd	249.07 c	42.73 e	53.40 ef	-	38.28 bc
TR 3080	62.73 cd	71.23 bc	165.39 cd	203.07 e	44.90 d	54.26 cde	-	38.83 bc
ORT.	59.20	67.10	184.09	237.05	50.01	61.41	-	36.09
L.S.D. (0.05)	1.18	1.02	30.67	7.63	1.53	2.24	-	1.896
CV %	12.86	0.88	25.87	1.87	25.03	2.12	-	3.05

Çizelge 3'den de görüldüğü gibi; İç oranı bakımından her iki yılda da çeşitler arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiş ve farklı gruplar oluşmuştur. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre iç oranı 2012 yılında %42.80-69.10, 2014 yılında ise

%48.80-72.76 arasında değişmiştir. 2012 yılında en yüksek iç oranına sahip çeşit DKF 2525 (%69.10) olurken, 2014 yılında ise en yüksek iç oranına sahip çeşit Alhaja (%72.76) olmuştur. 2012 ve 2014 yıllarında en düşük iç oranına sahip Confeta çeşidi olup sırasıyla %42.80 ve

%48.80 olmuştur. Çalışma sonuçları incelendiğinde, genotipler arasında tane iç oranı yönünden farklılıklar görülmüştür. Bu farklılığın kullanılan çeşit, ekoloji, iklim ve toprak şartlarındaki farklılıklardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Tane iç oranı, yağ verimini etkileyen en önemli özelliktir. Tane kabuğunun içerdiği yağ miktarı oldukça düşük olup, yağ elde edilirken iç kısmı kabuktan ayrılır. Bu bakımdan tanede iç kısmının yüksek olması istenen önemli bir kalite özelliğidir.

1000 tane ağırlığı bakımından her iki yılda da çeşitler arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiş ve farklı gruplar oluşmuştur. Çalışmamızdan elde edilen sonuçlara göre 1000 tane ağırlığı 2012 yılında 41.63-85.26 gr, 2014 yılında ise 51.96-96.86 gr arasında değişmiş olup, her iki yılda da en yüksek 1000 tane ağırlığına sahip Confeta çeşidi olup sırasıyla 85.26 gr ve 96.86 gr olmuştur. 2012 yılında en düşük 1000 tane ağırlığına sahip Sirena (41.63 gr), 2014 yılında ise DKF 2525 (51.96 gr) olmuştur. Bulgularımız her iki yıl içinde (Kara, 1991) ve (Başalma, 2009)'nın değerlerinden yüksek olmuştur. 1000 tane ağırlığının ülkemizde değişik bölgelerde farklı çeşitlerle yapılan araştırmalarda çeşidin genetik yapısına, iklim koşullarına, uygulanan kültürel işlemlere, yetiştirilme şartlarına göre değişen bir özellik olduğu ortaya konmuştur.

Yağ oranı değerleri çizelge 3'den de görüleceği gibi sadece 2014 yılında belirlenmiştir (yüksek lisans tezinden alınma). Çizelge incelendiğinde, yağ oranı değerlerinin (%26.79-41.85) arasında değiştiği görülmektedir. Denemede kullanılan çeşitlere göre, en yüksek yağ oranı Alhaja (%41.85) çeşidinden elde edilmiş olup, bunu sırası ile Transol (%39.50), DKF2525 (%39.46) ve TR-3080 (%38.83) çeşitleri izlemiştir. En düşük yağ oranı ise Confeta (%26.79) ve Çiğdem 1 (%27.68) çeşitlerinde elde edilmiştir. Genotipler arasında yağ oranı yönünden farklılıklar görülmüştür. Bu farklılığın çeşitlerin

genotipinden ve ekolojik faktörlerden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Yağlık çeşitlere ait tohumların yağ oranları çerezliklerden (Carter, 1978), hibrit çeşitlerin yağ oranları ise eski çeşitlere göre çok daha yüksektir. Bu oranlar eski çeşitlerde %30-35, yeni geliştirilen çeşitlerde ortalama %44 kadardır. Ayçiçeği çeşitlerinin kabuklu halde tohumlarındaki yağ oranının %13.0-44.0 ve %31.0-50.0 arasında değiştiği belirlenmiştir (İlisulu ve Arslan, 1973; Özer, 1999). Nitekim değişik ekolojilerde yapılan çalışmalarda elde edilen yağ oranı değerleri ile ilgili bulgularımız; (Başalma, 2009), (Çil ve ark., 2011), (Katar ve ark., 2012), (Demirel, 2014)'in değerlerinden düşük; (Öz ve ark., 2011), (Kara ve ark., 2013)'nın değerlerinden yüksek; (Ergen ve Sağlam, 2005)'in sonuçları ile paralellik arz etmektedir.

Dekara verim bakımından her iki yılda da çeşitler arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiş ve farklı gruplar oluşmuştur. Çalışmamızdan elde edilen sonuçlara göre dekara verim 2012 yılında 143.90-300.91 kg da⁻¹ arasında değişirken, 2014 yılında ise 190.97-297.64 kg da⁻¹ arasında değişmiştir. 2012 yılında dekara en yüksek verime sahip Çiğdem 1 (300.91 kg da⁻¹) olurken, en düşük dekara verime sahip çeşit DKF 2525 (143.90 kg da⁻¹) olmuştur. 2014 yılında ise en yüksek dekara verime sahip çeşit Confeta (297.64 kg da⁻¹) olurken, en düşük dekara verime sahip çeşit Ege 2001 (190.97 kg da⁻¹) olmuştur. (Kara, 1991), (Başalma, 2009), (Katar ve ark., 2012) 'nın yaptıkları çalışma sonucu her iki yılın değerleriyle uyumlu çıkmıştır. Ayçiçeğinde tane verimi çok sayıda öge tarafından oluşturulmakta olup genetik yapının yanı sıra ekolojik, morfolojik, fizyolojik ve agronomik yönden pek çok faktör verime etki etmektedir. Diğer bir ifadeyle, çeşitlerin tohum verimi yönünden farklı sonuçlar oluşturması, genotipik yapılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer kültür bitkilerinde

olduğu gibi ayçiçeği yetiştiriciliğinde de bölgeye uygun çeşit kullanımı verimi ve kaliteyi arttıran temel unsurlardandır.

SONUÇ

Doğu geçit bölgesinde yer alan Bingöl ili arazilerinde yapılan bu çalışmada 10 farklı Ayçiçeği genotipi kullanılmış ve sonuçta Bingöl ili için ayçiçeğinin başarıyla yetiştirilebileceği sonucuna varılmıştır. Çalışma sonucunda yağlık çeşitler olarak Sirena, Alhaja ve Transol çeşitleri öne çıkarken, çerezlik çeşitlerden ise Confeta çeşidi Çiğdem çeşidinden daha iyi sonuç vermiştir.

KAYNAKLAR

- Arnoğlu H, Kolsarici Ö, Göksu A, Güllüoğlu L, Arslan M, Çalışkan M. E, 2010. Yağ Bitkileri Üretiminde Artırılması Olanakları. Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, cilt.1, ss.361-376, 11-15 Ocak 2010, ANKARA.
- Başalma D, 2009. Ayçiçeği Çeşitlerinin Verim Unsurları Yağ Oranları ve Yağ Verimleri Bakımından Karşılaştırılması. 8. Tarla Bitkileri Kongresi, s. 148-152, 2009, Hatay.
- Carter FC, 1978. Sunflower Science and Technology. American Society of Agronomy, s. 505, Madison, Wisconsin, USA.
- Çil A, Çil AN, Evci G., Kılı F, 2011. Bazı Yağlık Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Hibridlerinin Çukurova Koşullarında Bitkisel ve Tarımsal Özelliklerinin Belirlenmesi. Türkiye 9. Tarla Bitkileri Kongresi, Cilt 2, s. 996-999, 2011, Bursa.
- Çil A, Çil AN, Yıldırım H, Topu M, 2013. Bazı Çerezlik Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Genotiplerinin Afşin-Elbistan Ovası Koşullarında Verim ve Verim Unsurlarının Belirlenmesi. 10. Tarla Bitkileri Kongresi s. 30-35, 2013, Konya.
- Demirel A, 2014. Kırşehir ekolojik koşullarında bazı yağlık ayçiçeği çeşitlerinin verim ve verim öğelerinin belirlenmesi, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Ergen Y, Sağlam C, 2005. Bazı Çerezlik Ayçiçeği (*Helianthus* L.) Çeşitlerinin Tekirdağ Koşullarında Verim ve Verim Unsurları, Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 2(3): 221-227.
- Gül V, ve Kara K, 2015. Farklı Azot Dozlarının Bazı Yağlık Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Çeşitlerinin Fenolojik ve Morfolojik Özelliklerine Etkisi. Iğdır Üniv. Fen Bilimleri Enst. Dergisi, 5(4): 65-76, 2015.
- İlisulu K, ve Arslan O, 1973. Bazı yabancı ve yerli ayçiçeği çeşitleri üzerinde adaptasyon ve melezleme araştırmaları. Türkiye Bilimsel Araştırma Kurumu, IV. Bilim Kongresi Tebliğleri, s. 1-5, 1973, Ankara.
- Kara K, 1991. Bazı yerli ve yabancı yağlık ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) çeşitlerini zirai karakterleri üzerine bir araştırma, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 22(2): 62-77.
- Kara K, Özer H, Öztürk E, Polat T, Yıldız G, Kavurmacı Z, 2013. Değişik Lokasyonlardan (Erzurum - Pasinler ve İran) Temin Edilen Çerezlik Ayçiçeklerinin Bazı Tarımsal Özelliklerinin İncelenmesi. 10. Tarla Bitkileri Kongresi, s. 70-77, 2013, Konya.
- Katar D, Bayramın S, Kayaçetin F, Arslan Y, 2012. Ankara ekolojik koşullarında farklı ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) çeşitlerinin verim performanslarının belirlenmesi, Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 27(3): 140-143.
- Öz M, Karasu A, Kuşçu H, Sincik M, Turan ZM, Göksoy AT, 2011. Sulu ve Susuz Koşullarda Yetiştirilen Yeni Geliştirilmiş Ayçiçeği Hibridlerinin Verim ve Kalite Kriterlerinin İncelenmesi. Türkiye 9. Tarla Bitkileri Kongresi, Cilt 2, s. 933-938, 2011, Bursa.
- Özer H, 1999. Bazı Yağlık Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Çeşitlerinin Erzurum Ekolojik Koşullarında Adaptasyonu ve Önemli Tarımsal Özelliklerinin İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, (Basılmış).
- Yurtsever N., 1984. Deneysel İstatistik Metotları. Yayın No:121/56, Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Ankara.

Polarizasyon Mod Bağımsız Üçlü Bant Mikrodalga Sinyal Emici

Bilal TÜTÜNCÜ^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada yeni bir üçlü bant mikrodalga sinyal emici yapı tasarlanmıştır. Önerilen bu yapı iç içe üç halka rezonatörden oluşmaktadır. En dıştaki halkada yapının polarizasyon bağımsızlığını sağlaması ve geniş açı emilim yapması için x-y düzleminde birbirine 45°'lik açı ile yerleştirilen dönele simetrik sekiz iletken kol vardır. İç tarafta ise biri diğerinin iki katı boyutta iki ayrı halka rezonatör yerleştirilmiştir. İlk olarak sadece en dıştaki sekiz kol halka rezonatör yapının emilim grafiği çizdirilmiş ve 4.8 GHz'de 0.87 oranında tek bir emilim tepe değeri olduğu görülmüştür. Daha sonra yapının içine iki ayrı halka rezonatör eklenince emilim frekansı az bir farkla 4.7 GHz'e kayarken, emilim tepe değeri yaklaşık %10 artarak 0.96 değerine yükselmiştir. Ayrıca 2.4 GHz ve 12.6 GHz frekanslarında sırasıyla 0.92 ve 0.94 oranında iki ayrı emilim tepe değerleri daha görülmüştür. Sonuç olarak her üç emilim tepe değerinin yapıdaki üç farklı halka rezonatörden kaynaklandığı ve simetrik sekiz adet kol yapısı gereği polarizasyon mod bağımsız olduğu ve gelen dalga açısına 50°'ye kadar kararlı davrandığı simülasyon sonuçlarıyla gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: Mikrodalga sinyal emici, Üçlü bant, Polarizasyon

Polarization Mode Independent Triple Band Microwave Signal Absorber

ABSTRACT: In this study a new triple band microwave signal absorber is designed. This proposed structure consists of three nested ring resonators. In the outer ring, there are eight rotationally conductive arms that are symmetrically located in the x-y plane and placed at an angle of 45° to each other to provide polarization independence and wide angle absorption. On the inside, there are two nested ring resonators which are decrease inwardly by ½ radius rate to each other. Initially, absorption curve of the outermost eight-arm ring resonator is plotted and a single absorption peak of 0.87 at 4.8 GHz is observed. Then, when two separate ring resonators were added to the structure, the absorption frequency shifted slightly to 4.7 GHz while the absorption rate increased by 10% to 0.96. In addition, two separate absorption peaks are observed at the 2.4 GHz and 12.6 GHz frequencies, respectively, at 0.92 and 0.94 rates. Finally, three absorption peak values have been shown to be caused by three nested ring resonators in the structure and also owing to the eight rotational symmetric arm, the structure is polarization mode independent and has an incident wave angle stability of up to 50°.

Keywords: Microwave Signal Absorber, Triple-band, Polarization

¹ Bilal TÜTÜNCÜ (Orcid ID: 0000-0002-7439-268X), İstanbul İl Sağlık Müdürlüğü, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Bilal TÜTÜNCÜ, bilal1334@gmail.com

Geliş tarihi / Received: 20.09.2018
Kabul tarihi / Accepted: 15.10.2018

GİRİŞ

Elektromanyetik emiciler, ölçeklendirilerek çok farklı frekans bantlarında çalışabilmesi ve neredeyse tüm gelen ışımaya dalgalarını emebilecek yüksek performansları nedeniyle çok çeşitli alanlarda ümit vaat etmektedir. (Araneo ve ark., 2013; Shchegolkov ve ark., 2010). Bu yüksek absorbe özelliği sayesinde, bu yapılar enerji hasadı (Ünal ve ark., 2015), termal algılama sensörleri (Karaaslan ve Bakır, 2014), güneş pilleri (Rufangura ve ark.,2015) ve gizlilik teknolojisi gibi birçok uygulamada yaygın olarak kullanılabilir. Bir yeni diğer elektromanyetik emici uygulaması da günümüz savunma sanayi teknolojisinde önemli bir çalışma alanı olan radar kesit alanının düşürülmesidir (Ren ve ark., 2018). Elektrikli halka rezonatörü (ERR) ve iletken tellerden oluşan ilk mükemmel metamateriyal (MM) emici Landy ve arkadaşları tarafından 2008 yılında önerilmiştir. Bu MM sinyal emici 3 katmandan oluşmaktadır; elektrik rezonatörün olduğu üst katman, dielektrik katman (alttaş) ve iletken telden oluşan arka katman. Yapının üst tarafındaki ERR ve arka tarafındaki iletken tel ile bağımsız olarak ayarlanmış elektrik ve manyetik rezonanslar nedeniyle MM içinde tutulan elektromanyetik güç, yapının dielektrik ve ohmik kayıpları nedeniyle yavaş yavaş dağılır ve mükemmel bir emilime neden olur. Ayrıca üst katmanın empedansı boşluğun empedansı ile eşleştirilerek yansıma sıfırlanır ve iletim; yapının sırt tarafının tamamen iletken ile kaplanmasıyla engellenir. Dolayısıyla tüm gelen elektromanyetik enerji içeride harcanmış olur (Landy ve ark., 2008).

İlk MM emici yapısının literatüre girmesiyle birlikte MM emicilerin tasarımı, üretimi ve karakterizasyonu önemli ölçüde ilgi çekmiştir. Bu ilk çalışmanın sonrasında mikrodalga, terahertz ve kızılötesi frekanslarda çalışan birçok MM emici gerçekleştirildi ve farklı uygulamalar için önerildi (Liu ve ark.,2010; Dinçer ve ark., 2014; Noor ve Hu, 2010). Mevcut MM emiciler

her ne kadar yüksek soğurma özelliğine sahip olsa da, mikrodalga uygulamalarında birçoğu polarizasyon moduna duyarlı ve dar açıdan sinyal emen yapılardır ve bu da bazı uygulamalardaki kullanımlarını sınırlamaktadır. Dolayısıyla polarizasyona duyarsız ve geniş açılı emici tasarımı acil ihtiyaç olmuştur. Bazı çalışmalarda sunulan elektromanyetik emiciler çift bant veya çoklu bant olmalarına karşın asimetrik geometrileri nedeniyle polarizasyon bağımlıdır (Tao ve ark., 2010; Wen ve ark., 2009). Bu çalışmada x-y düzleminde birbirine 45°'lik açı ile simetrik olarak yerleştirilen dönel sekiz ayrı kol yapısı sayesinde polarizasyon mod bağımsız olan ve yaklaşık 50°'ye kadar açısal kararlılık gösteren Sekiz-kol Halka Rezonatör (SHR) emici tasarlanmıştır. Bu sekiz kollu halka rezonatörün içine, biri diğerinin iki katı boyutta iç içe iki ayrı halka rezonatör daha eklenerek üçlü bantta emilim yapması sağlanmış ve böylece yapıdaki her dairesel halkanın iyi bir emilime sahip bir rezonans bandına katkıda bulunduğu gösterilmiştir.

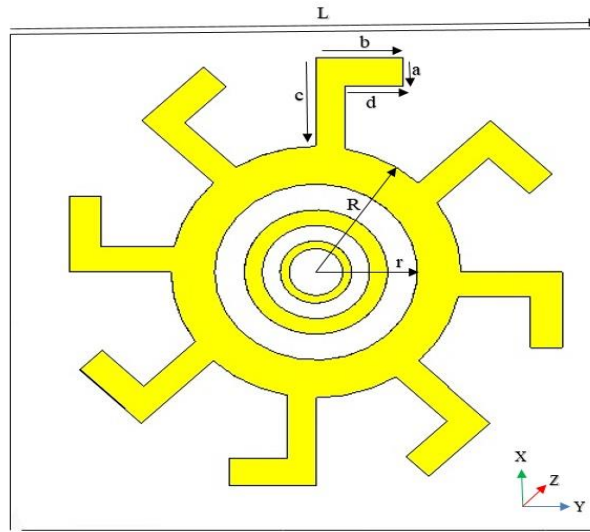
MATERYAL VE YÖNTEM

Elektromanyetik emicinin verimliliği $A(\omega)=1-R(\omega)-T(\omega)$ olarak karakterize edilir ve burada $A(\omega)$ emilim ve $R(\omega)$ ve $T(\omega)$ ise sırasıyla frekansa bağlı yansıma ve iletimdir (Landy ve ark., 2008). Eşitlikten anlaşılacağı gibi yüksek performanslı bir emici için $R(\omega)$ ve $T(\omega)$ 'in eş zamanlı olarak aynı frekanslarda minimize edilmesi gerekmektedir. İletimi sıfıra doğru çekmek için en verimli ve etkili yöntem yapının sırt tarafını iletken bir tabaka ile kaplamaktır. Yansımayı engellemek için de yapının karakteristik empedansı ile boş uzay empedansını eşleştirmek yeterli olacaktır. Dolayısıyla çoklu bant mükemmel bir emici tasarımında kullanılacak birim hücre yapısının parametreleri, emilim yapacak her frekans değerinde boş uzay empedansı ile eşleşecek şekilde dikkatlice optimize edilmelidir.

SHR Birim Hücre Yapının Tasarımı

Bu çalışmada önerilen yapı üç katmandan oluşmaktadır. Üst katman yarıçap boyutları içe doğru $\frac{1}{2}$ oranında azalan iç içe üç halka rezonatörden oluşmaktadır. En dıştaki halkaya, yapının polarizasyon bağımsızlığını sağlamak ve kabul açısını geniş tutmak için birbirine 45° 'lik açılarla yerleştirilmiş sekiz eş boyutlu simetrik kol yerleştirildi. Ara katman yani alttaş olarak kalınlığı 0,7 mm, dielektrik katsayısı $\epsilon_r=3.48$ ve kayıp tanjantı $\delta=0.037$ olan Rogers 4350B dielektrik malzeme kullanıldı. Alt katman yani

yapının sırt tarafı ise iletimi engellemek için bakır tabaka ile kaplıdır. Aynı zamanda bu tabakanın, üst tabaka ile eş zamanlı antiparalel yüzey akımı yapının manyetik rezonansına katkı sağlamaktadır. Yapıda iletken olarak kullanılan bakırın kalınlığı 0.035 mm'dir. Şekil 1'de üçlü bant SHR sinyal emicinin birim hücre yapısı şematik olarak görülmektedir. Ölçüler CST programında birkaç ölçeklendirme çalışmalarından sonra; $L=36$ mm, $a=1.8$ mm, $b=4.8$ mm, $c=5.7$ mm, $d=3.2$ mm olarak optimize edildi.



Şekil 1. SHR sinyal emicinin birim hücre şematik görüntüsü

Serbest uzay Simülasyon Modeli

Modelleme, ölçeklendirme ve simülasyon CST STUDIO SUITE programı ile yapıldı ve programın genel amaçlı üç boyut çözümleyicilerinden transient çözücü (transient solver) kullanıldı. Bu çözücü, tasarlanan geometriyi Hexahedral mesh (altı yüzeyli ağı) yapıda böler ve yapı içerisinde bir zaman sinyali yayarak inceler. Burada kullanılan ağı yapısı eğri geometrilere sahip olmayan karmaşık yapıların incelenmesi için çok güvenilir ve etkili bir yöntemdir.

Simülasyonun kurulumu, Z-ekseninde yayılım yapan bir dalga kılavuzu ortamında yerleştirilen materyale benzer şekildedir.

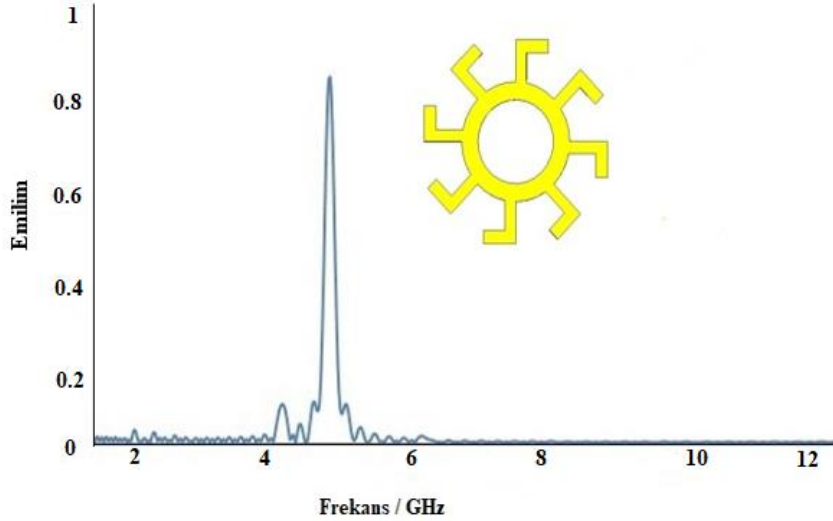
Programın sınır koşulları ayarları (boundary conditions) X-ekseni boyunca mükemmel elektrik iletken (PEC) sınırı ve Y-ekseni boyunca mükemmel manyetik iletken (PMC) sınırı olacak şekilde ayarlandı. Bu sınır şartları nedeniyle malzeme ilk etapta TEM dalgası ile uyarılmış oldu (Katiyar ve Mahadi, 2013). İletim, yansıma ve emilim hesabı için birim hücre emicinin çevre uzunluğunun 4 katı mesafe uzaklığına iki adet dalga kılavuzu portu yerleştirildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

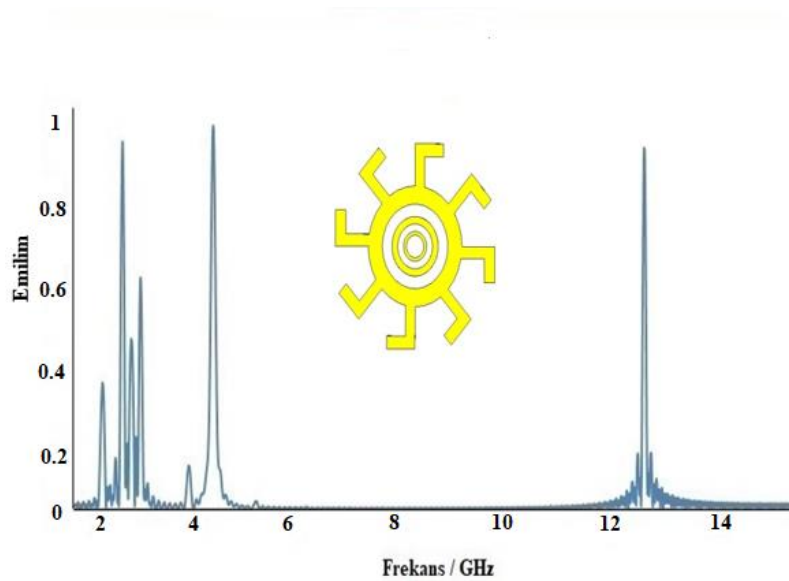
İ Halkaların Emilime Etkisi

Tasarlanan SHR birim hücrenin iki farklı durum için simülasyonu yapıldı. Öncelikle içteki

iki halka rezonatörün emilime katkısının anlaşılması için sadece en dıştaki sekiz kollu halkanın emilim grafiği çizdirildi ve daha sonra yapıya iki halka rezonatör dâhil edilerek emilim grafiği tekrar çizdirildi.



Şekil 2. İçteki halkalar olmadan SHR yapının emilim grafiği



Şekil 3. Önerilen SHR Yapının emilim grafiği

Şekil 2'de tek başına dış halkanın ve Şekil 3'te ise önerilen emici birim hücre yapının simülasyon sonuçları gösterilmektedir. Şekil 2'de görüldüğü gibi i halkalar yokken 4.8 GHz'de 0,87 oranında tek bir emilim tepe değeri

var. Yapıya, ap olarak biri diğerinin iki katı olan iki ayrı halka rezonatör eklenince Şekil 3'te görüldüğü gibi emilim frekansı az bir farkla 4.7 GHz'e kayarken, emilim oranı yaklaşık %10 artarak 0.96 değerine yükselmiştir. Ayrıca 2.4

GHz ve 12.6 GHz frekanslarında sırasıyla 0.92 ve 0.94 oranında iki ayrı emilim tepe değerleri daha görülmüştür. Sonuç olarak her üç emilim tepe değerinin yapıdaki üç farklı halka

rezonatörden kaynaklandığını söyleyebiliriz (Şekil 3). Sonuçlar kıyaslamalı olarak izelge 1’de verilmiştir.

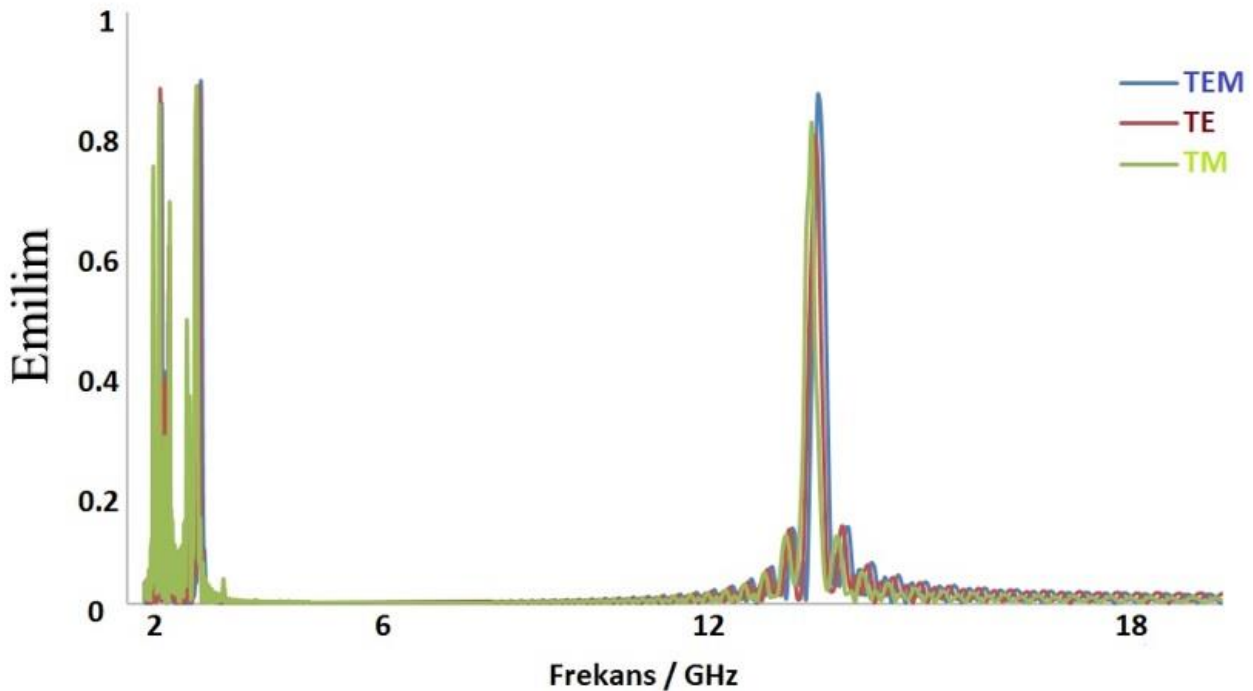
Çizelge 1. Tek sekiz kollu ve tüm SHR yapının emilim değerleri

Yapı	Frekans GHz	Emilim %	Yansıma-S ₁₁ dB	İletim-S ₂₁ dB
Tek sekiz kollu	4.8	0.87	-24	-58
	2.4	0.92	-38	-60
Tüm SHR yapısı	4.7	0.96	-46	-64
	12.6	0.94	-43	-62

SHR yapının aı ve polarizasyon mod bağımsızlığının analizi

SHR yapının en dıştaki halkasında birbirine simetrik dönel sekiz iletken kol olması yapıyı gelen dalganın açısından ve polarizasyon modundan bağımsız kılmıştır. Polarizasyon mod bağımsızlığını incelemek için CST programında

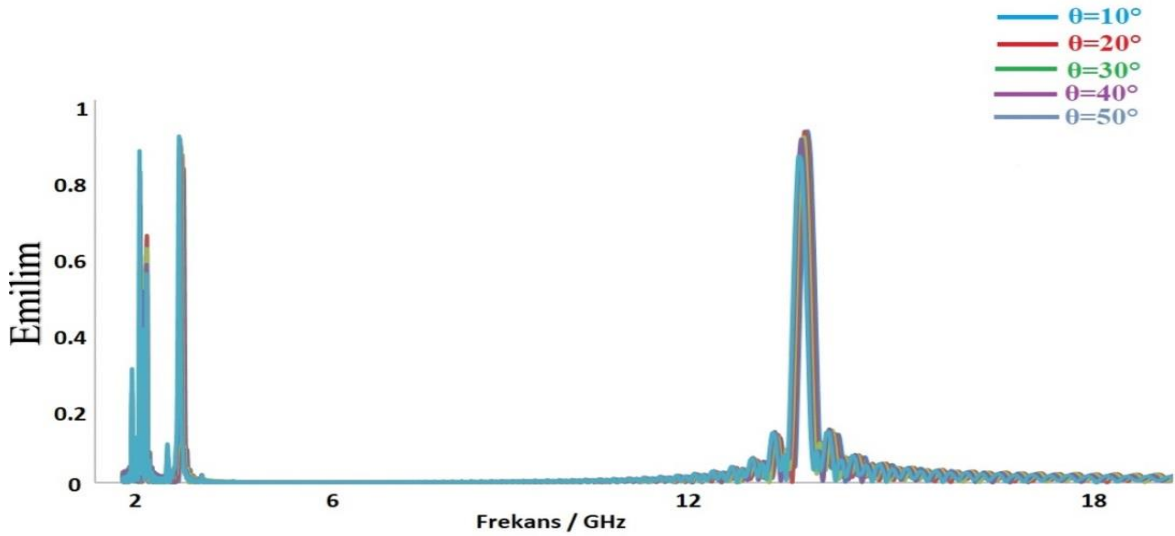
sınır koşulları (Boundary conditions) zelliği kullanılarak yapı TEM, TM ve TE olarak üç farklı modda uyarıldı. Üç farklı mod için elde edilen emilim sonuçları Şekil 4’de verildi. Görüldüğü gibi her üç modda da emilim oranları hemen hemen aynıdır.



Şekil 4. Üç farklı polarizasyon modu için SHR yapının emilim grafiği

Daha sonra yapının emilim oranının sinyalin geliş açısına bağımlılığı 10°’lik açılarla 50°’ye kadar analiz edildi ve sonuçlar Şekil 5’te verildi.

Görüldüğü gibi yapı 50°’ye kadar çok az farkla açısal olarak kararlılık göstermektedir.



Şekil 5. Farklı sinyal açılarına göre SHR yapının emilim grafiği

SONUÇ

Bu çalışmada, ilk olarak kalınlığı 0,7 mm, dielektrik katsayısı $\epsilon_r = 3.48$ ve kayıp tanjantı $\delta = 0.037$ olan Rogers 4350B dielektrik alttaş malzeme kullanılarak dönel simetrik sekiz kollu tek bir halkadan oluşan bir mikrodalga emici yapı tasarlandı, simüle edildi ve 4.8 GHz'de %87 tepe değerinde emilim gösterdiği görüldü. Daha sonra bu yapının içine çap olarak biri diğerinin iki katı olan iki adet halka rezonatör eklenip emilim grafiği tekrar çizdirildi. 2.4 GHz, 4.7 GHz ve 12.6 GHz olmak üzere üç ayrı frekansta sırasıyla %92, %96 ve %94 tepe değerlerinde emilim gösterdiği görüldü. Yapının  bantlı olmasında i içe  halka rezonatörün etkisi, emilim grafiklerinde kıyaslamalı olarak verildi. Ayrıca nerilen bu SHR mikrodalga emicinin simetrik sekiz adet kol yapısı gereği polarizasyon mod bağımsız olduğu ve 50°'ye kadar gelen dalga açısına kararlı davrandığı simülasyon sonuçlarıyla gösterildi. Bu nerilen birim hücre mikro dalga emcinin periyodik katmana dönüştürülerek GSM (2.4 GHz) uygulamalarında (enerji harmanlama, SAR değeri düşürme vb.) ve X bantta (8-12 GHz) alışan radarlar için radar kesit alanının düşürülmesinde kullanılabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Araneo R, Lovat G, Celozzi S, 2013. Compact electromagnetic absorbers for frequencies below 1 GHz. *Progress In Electromagnetics Research*, 143: 67–86.
- Dincer F, Karaaslan M, nal E, Delihacioglu K, Sabah C, 2014. Design of polarization and incident angle insensitive dual-band metamaterial absorber based on isotropic resonators. *Progress In Electromagnetics Research*, 144: 123-132.
- Karaaslan M, Bakır M, 2014. Chiral metamaterial based multifunctional sensor applications. *Progress In Electromagnetics Research*, 149: 55–67.
- Katiyar PR, Mahadi WNLBW, 2013. A comparative study on metamaterial for antenna in space application. *IEEE International Conference on Space Science and Communication (IconSpace)*, Melaka-Malaysia, 1-3 July 2013, pp: 74-78.
- Landy NI, Sajuyigbe S, Mock JJ, Smith DR, Padilla WJ, 2008. Perfect metamaterial absorber. *Physical Review Letters*, 23: 207402.

- Liu N, Mesch M, Weiss T, Hentschel M, Giessen H, 2010. Infrared perfect absorber and its application as plasmonic sensor. *Nano Letters*, 10(7): 2342–2348.
- Noor A, Hu Z, 2010. Metamaterial dual polarised resistive Hilbert curve array radar absorber. *IET Microwaves, Antennas & Propagation*, 4(6): 667–673.
- Ren J, Gong S, Jiang W, 2018. Low-RCS Monopolar Patch Antenna Based on a Dual-Ring Metamaterial Absorber. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 17(1): 102-105.
- Rufangura P, Sabah C, 2015. Dual-band perfect metamaterial absorber for solar cell applications. *Vacuum*, 120: 68-74.
- Shchegolkov DY, Azad AK, O'Hara JF, Simakov EI, 2010. Perfect subwavelength fishnetlike metamaterial-based film terahertz absorbers. *Physical Review B*, 82 (20): 205117.
- Tao H, Bingham CM, Pilon D, Fan KB, Strikwerda AC, Shrekenhamer D, Padilla WJ, Zhang X, Averitt RD, 2010. A dual band terahertz metamaterial absorber. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(22): 225102.
- Ünal E, Dinçer F, Tetik E, Karaaslan M, Bakir M, Sabah C, 2015. Tunable perfect metamaterial absorber design using the golden ratio and energy harvesting and sensor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26: 9735–9740.
- Wen QY, Zhang HW, Xie YS, Yang QH, Liu YL, 2009. Dual band terahertz metamaterial absorber: design, fabrication, and characterization. *Applied Physics Letters*, 95 (24): 241111.

Bazı Yabani ve Kültür Mantarı Turşularının Duyusal Analizleri

Ayşenur GÜRGEN^{1*}

Atiye DEĞİRMENCİ²

Sibel YILDIZ¹

ÖZET: İnsan beslenmesinde yeri gün geçtikçe artan besinlerden biri de mantarlardır. Gerek yenebilen yabani mantarların gerekse de kültür mantarlarının kurutulmuş halde ve hatta turşu formunda tüketildiği bilinmektedir. Mantar turşuları, mantar tüketiminin bol olduğu illerde yapıp, pazarlarda satılmakla birlikte piyasada henüz tam olarak yer edinmemiştir. Ürünlerin piyasaya girmeden önce tüketicilerin isteklerini karşılamaya yönelik olması önemlidir. Bu çalışmada iki yabani mantar (*Hydnum repandum* L., *Lactarius* ssp. Pers.) ve bir kültür mantarı (*Agaricus bisporus* (J.E. Lange) Imbach) turşusunun duyusal analizleri yapılmıştır. Yapılan duyusal analiz ile tüketici tercihleri belirlenmeye çalışılmıştır. Duyusal analizlerde görünüm ve sertlik karakteristiklerinde en yüksek puanı kültür mantarı turşusu almıştır. Koku ve lezzet karakteristiklerinde en yüksek puanı sığırdili (*H. repandum*) ve kanlıca mantarı (*Lactarius* ssp.) turşuları almıştır. Genel beğenide ise en yüksek puanı kanlıca mantarı turşusu almış ve bunu sırasıyla sığırdili mantarı turşusu ve şapkalı mantar (*A. bisporus*) turşusu izlemiştir.

Anahtar kelimeler: Duyusal analiz, mantar, turşu, tüketici tercihleri

Sensory Analyzes of Some Wild and Cultivated Mushroom Pickles

ABSTRACT: Wild and cultivated mushrooms are among the nutrients that are increasing day by day in human nutrition. Both edible wild mushrooms and cultivated mushrooms are known to be consumed in dried form and even in pickle form. Mushroom are pickled in provinces where mushroom consumption is abundant and they are sold in markets. However, the mushroom pickles has not yet been fully available in markets. It is important that products are produced to meet the demands of consumers before they enter the market. In this study, sensory analyzes of two wild mushrooms (*Hydnum repandum* L., *Lactarius* ssp. Pers.) and one cultivated mushroom (*Agaricus bisporus* (J.E. Lange) Imbach) were investigated. Consumer preferences were tried to determine through sensory analysis. In sensory analysis, the highest score for appearance and hardness characteristics was obtained from cultivated mushroom pickled. The highest score for smell and flavor characteristics was obtained from *H. repandum* and *Lactarius* ssp. pickles. In the general likeness, the highest score was obtained from *Lactarius* ssp. pickle and it was followed by *H. repandum* and *Agaricus bisporus* mushroom pickles.

Keywords: Sensory analysis, mushroom, pickle, consumer preferences

¹ Ayşenur GÜRGEN (Orcid ID: 0000-0002-2263-7323), Sibel YILDIZ (Orcid ID: 0000-0001-8448-4628), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Trabzon, Türkiye.

² Atiye DEĞİRMENCİ (Orcid ID: 0000-0003-4767-2667), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maçka Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, Trabzon, Türkiye.

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ayşenur GÜRGEN, aysenur.yilmaz@ktu.edu.tr

GİRİŞ

Yemek, insanların hayatlarını sürdürebilmeleri için gerekli olan en temel ihtiyaçlardan biridir ve aynı zamanda bir yaşam tarzı göstergesidir. Yemek olgusu, insanların bulunduğu ekonomik, psikolojik, sosyal, dini, coğrafi ve politik faktörlerden etkilenerek şekillenmektedir (Fieldhouse, 2013). Özellikle coğrafi konumdaki erişilebilir besin miktarı ve çeşitliliği, yemek kültürü üzerinde önemli etkiye sahip olmaktadır (Demirel ve Ayyıldız, 2017).

Zaman içinde insanların besinlerin değerini korumak ve daha faydalı hale gelmelerini sağlamak üzere fermantasyon yoluna gittikleri görülmüştür. Fermantasyon, birçok kültürde yer bulan, en eski ve en ekonomik gıda muhafaza yöntemlerinden biridir. Uzun yıllardan beri tüketilen fermente gıdalar ve içecekler, özellikle de lakto-fermente bir ürün olan turşu, son yıllarda birçok bilimsel çalışmanın odak noktası olmuştur. Turşu, gıdaların bulunmadığı ya da çok az buldukları yer ve zamanlarda tüketme isteğinin ortaya çıkardığı fermente ürünlerden birisidir. Böylelikle istenilen besinlerin, zamana/mekâna bağlı kalmaksızın tüketimi mümkün olmaktadır (Özçelik ve Ulu, 2002). Mevcut çalışmalarda turşunun kabızlık ve kolon kanserinin önlenmesinde, serum kolesterolünün azaltılmasında, bağışıklık sistemi fonksiyonlarının iyileştirilmesinde olumlu etkilere sahip bir ürün olduğu bildirilmiştir (Argyri ve ark., 2013). Tespit edilen olumlu etkiler ise genellikle bu ürünün probiyotik bir gıda özelliği taşıması ile ilişkilendirilmiştir.

Dünyada önemli bir turşu üreticisi konumunda olan ülkemizde geleneksel fermantasyon ile turşu üretimi yapan işletmelerin yanı sıra ön işlemlerden geçirilen hammaddenin istenen bileşenleri içeren dolgu sıvısı ile hermetik olarak ambalajlandığı ve ardından ısı işlem uygulamasının yapıldığı gıda işletmeleri de mevcuttur. Kullanılan teknik, değişiklik göstermekle birlikte ülkemizde turşu üretiminde kullanılan sebze ve meyvelerin başında,

salatalık, lahana, biber, patlıcan, domates ve fasulye gelmektedir (Ova, 2002). Bunların yanı sıra ülkemizin farklı bölgelerinde turşu olarak tüketilen ürünlerden farklı meyve ve sebzeler de bulunmaktadır. Meyve ve sebzelerin haricinde farklı tat oluşturan mantarların da turşusu yapılmaktadır.

Mantarlar, ülkemizde her geçen yıl tüketimi artan besinlerdendir. Alternatif doğal ürünlerden olan mantarlar farklı tat ve aromalarının yanı sıra, antioksidan, antimikrobiyal, antitümör ve bağışıklık sistemini düzenleyici gibi tıbbi etkileri sebebiyle de insanlar tarafından tüketilmektedir (Yılmaz ve ark., 2017; Sevindik, 2018). Mantarlar, yemek kültüründe tek başına yemek olarak ya da aroma amaçlı yer almaktadır. Fakat mantarların %90-95'inin su olması, raf ömrünün kısa olması, mevsimsel ve yöresel olması gibi özelliklerinden dolayı sürekli tüketilememektedir. Bundan dolayı mantarlar kurutma, dondurma, turşu yapma gibi farklı işlemler uygulandıktan sonra muhafaza edilmektedir (Eren ve ark., 2017). Böylece mantarlar, az ya da hiç bulunmadığı zamanlarda ya da bulunmadığı yörelerde de tüketilebilmektedir.

Ülkemizde, farklı bölgelerde yenebilen birçok yabani mantar türü toplanmakta, pazarlarda satılmakta ve tüketilmektedir (Okan ve ark., 2013; Bulam ve ark., 2018). Özellikle Kastamonu gibi mantar yoğunluğunun ve tüketiminin fazla olduğu illerde mantar turşuları yapıldığı bildirilmiştir (Mızrak ve ark., 2017). Bununla birlikte mantar turşuları piyasada çok yaygın değildir. Marketlerde ise genellikle kültür mantarı olan beyaz şapkalı mantar (*Agaricus bisporus*) turşuları bulunmaktadır. Bu ürünler genellikle mantarın tuz, sirke ve sarımsak içeren dolgu sıvısı ile hermetik olarak ambalajlanması ve ambalajlı ürüne ısı işlem uygulaması ile üretilen otoklav turşularıdır. Hem kültür hem de yabani mantarların turşularına karşı tüketici tutumlarını belirlemek bu ürünlerin piyasada yaygınlaşmasında yardımcı olacaktır. Duyusal

analiz, tüketicinin bir gıda maddesi üzerinde duyularını kullanarak (görme, dokunma, tatma, koklama ve işitme) değerlendirme yapmasını sağlayan analizdir. Bu analizlerin amacının tüketici tercihlerinin saptanması ve söz konusu tercihler doğrultusunda gıdanın üretilmesi olduğu ifade edilmektedir (Onogur ve Elmacı, 2014). Doğan ve ark., (2017) istiridye mantarı tozunu (*Pleurotus ostreatus*) atıştırmalık ürün olan cipslere farklı oranlarda karıştırarak üretim yapmış ve bu cipsleri duyusal analiz ile değerlendirmiştir. Elde edilen tüm verilerin optimizasyonu sonucunda 180 °C, 154.77 saniye kızartılan %40 mantar tozu içeren cips örnekleri için arzu edilebilirlik 0.841 olarak belirlenmiştir. Bahsi geçen değer, istatistiksel olarak modelleme sonucu elde edilen arzu edilebilirlik değeridir. Başka bir çalışmada, Süfer ve ark., (2016), *A. bisporus* ve *P. ostreatus* mantarlarını uygun koşullarda kurutarak toz haline getirmişler ve *A. bisporus* tozu ile atıştırmalık hazırlamışlardır. Çalışmanın ikinci bölümünde ise geleneksel fırın köfte (dana kıyması, tuz) reçetesine %5 ve %10 oranlarında *A. bisporus* ve

P. ostreatus mantar tozları eklemiş ve ürünleri duyusal analiz ile test etmişlerdir. Omarini ve ark., (2010) uçucu yağ üretim endüstrisinden elde edilen farklı atıklar üzerinde *P. ostreatus* ve *Polyporus tenuiculus* üretmişler ve bu mantarların duyusal analizlerini yapmışlardır. Aromatik bitki atıklarının kullanımının, mantarın kahverengi rengini, mayhoş tadını, mantarın lezzetini ve esnekliğini arttırdığını ve acılığını ve sertliğini azalttığını bildirmişlerdir. Literatürde farklı türdeki mantar turşularının duyusal analizlerinin yapıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Duyusal analizler ile tüketicilerin tüketim tercihlerinden yola çıkılarak bu ürünlerin oluşturduğu yeni pazarın üreticisine ve araştırmacılara kaynak oluşturulmaktadır. Bu çalışmanın amacı piyasaya henüz yeni girmiş olan yenebilen iki yabani mantar türü ve bir kültür mantarı turşusunun duyusal analiz sonuçlarını ortaya koymak ve yorumlamaktır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan mantarlarla ilgili bilgiler Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Kullanılan mantarlarla ilgili bilgiler

Duyusal analiz örnek kodu	Mantar Türü	Yöresel/ticari Adı	Yetiştirme türü
536	<i>A.bisporus</i>	Beyaz şapkalı mantar	Kültür
257	<i>H. repandum</i>	Sığırdili	Yabani
745	<i>Lactarius</i> sp.	Kanlıca	Yabani

Yabani mantar turşuları internet üzerinden satış yapan bir firmadan, kültür mantarı turşusu ise Trabzon’da bir ticari işletmeden temin edilmiştir.

Turşu örneklerinin duyusal olarak kabul edilebilirliğini belirlemek amacıyla yapılan duyusal analizler yarı eğitilmiş, yaşları 27 ile 61 arasında değişen 15 panelist ile gerçekleştirilmiştir. Panelistler mantar turşusu örneklerini görünüm, koku, sertlik, lezzet karakteristikleri ve genel beğeni tercihleri

açısından değerlendirmiştir. Panelistlerin değerlendirmelerinde ise 1 (kötü), 2 (orta), 3 (iyi), 4 (çok iyi) olacak şekilde bir skala kullanılmıştır ve genel beğeni için tüm panelistlerin verdiği puanların ortalaması alınmıştır.

Analizler duyusal test ve gün ışığından faydalanmak için en uygun zamanlar olan 10.00-13.00 saatleri arasında gerçekleştirilmiştir.

Duyusal analiz için örnekler Şekil 1’deki gibi hazırlanmış ve testler yapılmıştır.



Şekil 1. Duyusal analiz için hazırlanmış örnekler

Veriler, SPSS 21.0 istatistik paket programı kullanılarak, % 95 güven düzeyinde analiz edilmiştir. Analiz sonuçları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı varyans analizi ile belirlenmiştir. Analiz sonuçlarının

ortalama değerleri "Duncan" homojenlik grupları ile karşılaştırılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Mantar turşusu örneklerinin duyusal analiz sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Mantar turşusu örneklerinin duyusal analiz sonuçları

Duyusal analiz örnek kodu	Görünüm	Koku	Sertlik	Lezzet	Genel beğeni
536	3.71±0.47 ^b	2.14±1.23 ^a	3.00±0.78 ^b	2.14±0.86 ^a	2.21±0.89 ^a
257	2.36±0.84 ^a	3.00±1.03 ^b	2.86±0.66 ^b	2.93±1.07 ^b	2.78±0.80 ^a
745	2.21±0.89 ^a	3.21±0.70 ^b	2.14±0.77 ^a	3.07±1.14 ^b	2.86±0.94 ^a

*536 (Kültür mantarı turşusu), 257 (Sığırdili mantarı turşusu), 745 (Kanlıca mantarı turşusu)

^{a-b} Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel farklılığı göstermektedir (p < 0.05).

Çizelge 2’de görüldüğü üzere görünüm ve sertlik karakteristiğinde en yüksek puanı kültür mantarı turşusu almıştır. Kültür mantarı denince akla ilk gelen *A. bisporus* mantarıdır. Türkiye’de kültür mantarı tüketimi her geçen yıl artmaktadır ve kültür mantarı üretiminde Akdeniz Bölgesinin (%61.5), tüketimde ise Marmara Bölgesinin (%40) birinci sırada yer aldığı bildirilmiştir (Eren ve Pekşen, 2016). Kültür mantarlarının düşük yağ içeriği, fonksiyonel bileşikler ve diğer besin değerlerinden dolayı dengeli bir diyet için mükemmel bir besin olduğu raporlanmıştır (Kırbağ ve Akyüz, 2010). Panelistler tarafından görünümü en beğenilen örnek yine kültür mantarı turşusu olmuştur.

Genel beğeni açısından değerlendirildiğinde ise piyasada en çok bulunan ve insanların en çok

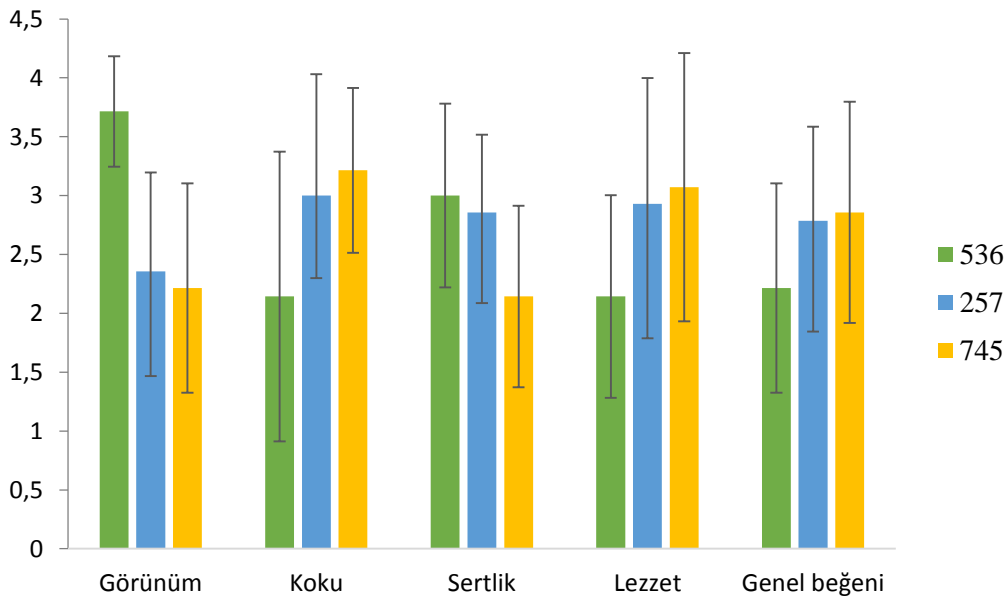
tükettiği mantar türünün başında gelen *A. bisporus*’un yabani mantar turşularına göre daha düşük puan alması ilginç bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. Bu sonuca dayanarak, daha fazla yabani mantar turşusunun piyasaya girmesi önerilebilir ve piyasaya girmesi halinde tutunabileceği söylenebilir.

Koku ve lezzet karakteristiklerinde en yüksek puanı sığırdili ve kanlıca mantarı örnekleri almıştır. Sığırdili mantarının (*H. repandum*) toplanma mevsimi temmuz-ağustos ayları olup (Pekşen ve Akdeniz, 2012) ülkemizde ihracatı yapılan türler arasında bulunmaktadır (Ak ve ark., 2016). Yapılan bir çalışmada Türkiye’de farklı bölgelerden toplanan 12 yabani mantar arasında en yüksek antioksidan aktivitenin *H. repandum* mantarında bulunduğu bildirilmiştir

(Erdoğan ve ark., 2017). Yapılan başka bir çalışmada ise *H. repandum* mantarının *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Serratia marcescens* ve *Pseudomonas aeruginosa* mikroorganizmalarına karşı anti-mikrobiyal özellik gösterdiği raporlanmıştır (Özcan ve Ertan, 2018). Kanlıca mantarı ülkemizde *Lactarius* türlerinden bazılarında (*L. deliciosus*, *L. deterrimus*, *L. salmonicolor*, *L. semisanguifluus*) verilen genel isimdir, Ağustos-Kasım ayları arasında toplanan bu mantar da ihracatı yapılan türler arasındadır (Pekşen ve Akdeniz, 2012). Türkiye’de de toplanıp pazarlarda satılan bir mantar türüdür (Yüksel ve ark., 2006). Türkiye’den toplanan *Lactarius* türü mantarların (*L. pyragalus*, *L. controversus* ve *L. semisanguifluus*) protein ve mineral maddeler yönünden zengin olduğu bildirilmiştir (Pekşen

ve ark., 2012). Bu mantarın oldukça lezzetli bir ürün olduğu, bu özelliğinden faydalanarak mevcut yiyecek reçetelerinin yenilenmesi ya da yeni reçetelerin oluşturulması, gastronomi alanında daha fazla kullanım alanı bulması gerektiği bildirilmiştir (Özkanlı ve ark., 2017). Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Özkanlı ve arkadaşlarının (2017) önerilerini de destekler niteliktedir.

Sertlik kriterinde beyaz şapkalı mantar turşusunun en yüksek, kanlıca ve sığırdili mantar turşularının ise daha düşük değerler aldığı görülmektedir (Şekil 2). Bu sonuçların mantarların dokusundan kaynaklı olduğu söylenebilir. Kültür mantarı ve sığırdili mantarı turşularının sertlik değerlerinde istatistiksel açıdan önemli bir farklılık bulunmamıştır ($p>0.05$).



Şekil 2. Mantar turşusu örneklerinin duyusal analiz bulguları

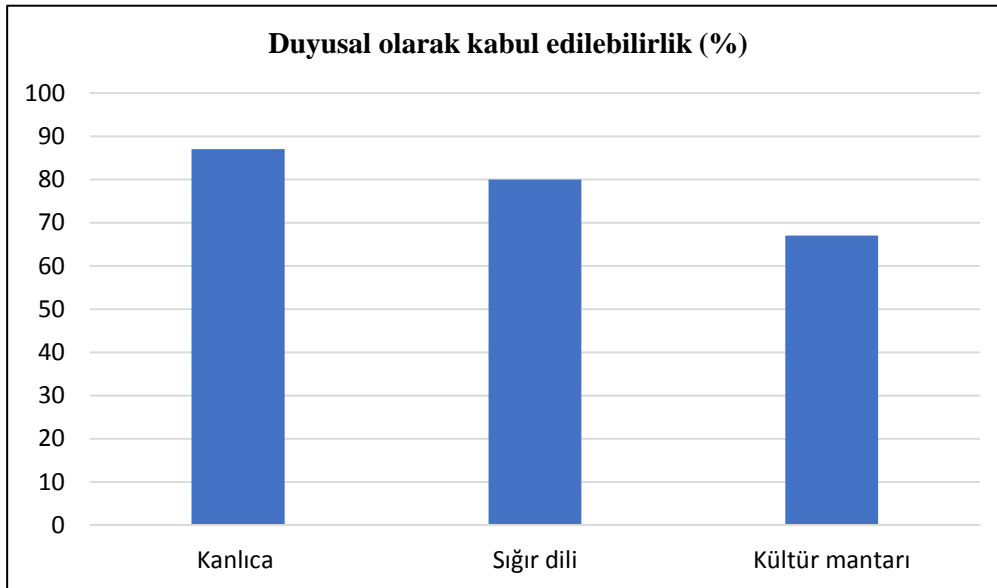
Literatürde mantarların/turşularının duyusal analizlerinin yapıldığı bazı çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin; Ganguli ve ark. (2007), *A. bisporus* mantarından farklı kızartma sürelerinde elde edilen turşular ile işlenmemiş mantarın toplam fenolik madde miktarını ve

antioksidan aktivitesini incelemişler ve bu mantarların duyusal analizlerini yapmışlardır. En yüksek antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde miktarını işlenmemiş mantar ekstraktında bulduklarını, kızartma süresinin artması ile bu değerlerin azaldığını bildirmişlerdir. Duyusal

analiz testi katılımcılarının ise 5 dakika kızartılan mantarı en çok kabul edilebilir bulduklarını raporlamışlardır. Wakchaure ve ark., (2010) istiridye mantarı ile mantar turşusu, mantar bisküvisi, mantar çorbası, mantar böreği üretmişler ve duyusal analizlerini yapmışlardır. Tüketicilerin en fazla mantar turşusu ve mantar bisküvisini beğendiğini raporlamışlardır. Singh ve ark., (2016) kurutulmuş Shiitake mantarı (*Lentinusedodes*) kullanılarak bir turşu ürünü formülasyonu araştırmışlar ve sonuç olarak geliştirilen turşunun tüketiciler için kabul

edilebilir olduğunu ve iyi bir beslenme profili sergilediğini bildirmişlerdir. Bu tarz ürünlerin mantar girişimcileri için ticari değeri olabileceğine vurgu yapmışlardır.

Bu çalışmada, genel beğenide en yüksek puanı kanlıca mantarı turşusu almış olmasına rağmen istatistiksel açıdan belirgin bir farklılık tespit edilmemiştir ($p>0.05$). Kanlıca mantarı turşusu, sığırdili mantarı turşusu ve şapkalı mantar turşusu panelistler tarafından sırası ile %87, %80 ve %67 oranlarında duyusal olarak kabul edilebilir bulunmuştur (Şekil 3).



Şekil 3. Mantar turşularının duyusal olarak kabul edilebilirlik oranları (%)

SONUÇ

Bu çalışmada iki yabani mantar ve bir kültür mantarı turşularının duyusal analizleri yapılmıştır. Çalışmanın önemli bulguları şu şekilde sıralanabilir;

- Görünüm ve sertlik karakteristiğinde en yüksek puanı beyaz şapkalı kültür mantarı turşusu almıştır.
- Koku ve lezzet karakteristiklerinde en yüksek puanı sığırdili ve kanlıca mantarı turşusu almıştır.

- Genel beğenide, sırasıyla kanlıca mantarı turşusu, sığırdili mantarı turşusu, şapkalı mantar turşusu beğenilmiştir.

Çalışmanın sonuçları dikkat çekicidir ve yabani mantar turşularına verilen önemin artırılması gerektiğini göstermektedir. Böylece hem mevsimsel/mekânsal engeller ortadan kalkmış olacak hem de mantarlar yıl boyunca ve istenilen yerde tüketilebilecektir. Sonuç olarak, yabani mantar açısından bir hayli zengin olan ülkemizde besin değerleri ve beğeni düzeyleri yüksek olan bu tip gıdaların daha çok üretilmesi ve ülke ekonomisine katkı sağlanması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Ak EE, Tüzel Y, Eren E, Atilla F, 2016. Evaluation of Turkey mushroom export. Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology, 4(3): 239-243.
- Argyri AA, Zoumpopoulou G, Karatzas KAG, Tsakalidou E, Nychas GJE, Panagou EZ, Tassou CC, 2013. Selection of potential probiotic lactic acid bacteria from fermented olives by in vitro tests. Food Microbiology, 33(2): 282-291.
- Bulam S, Üstün NŞ, Pekşen A, 2018. The most popular edible wild mushrooms in Vezirköprü district of Samsun province. Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology, 6(2): 189-194.
- Demirel H, Ayyıldız S, 2017. Mutfak kültürü ve değişimi; Giresun ili örneği (Culinary culture and change; example of Giresun Province). Journal of Tourism and Gastronomy Studies, 5/4: 280-298.
- Doğan N, Doğan C, Hayoğlu İ, 2017. *Pleurotus ostreatus* mantarının cips üretiminde kullanımı. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 21(2): 133-142.
- Erdoğan S, Soylu MK, Başer KHC, 2017. Bazı yabani mantarların antioksidan özellikleri. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6: 254-260.
- Eren E, Pekşen A, 2016. Türkiye’de kültür mantarı sektörünün durumu ve geleceğine bakış. Turkish Journal of Agriculture: Food Science and Technology, 4(3): 189-196.
- Eren R, Süren T, Kızıleli M, 2017. Gastronomik açıdan Türkiye’de yenilebilir yabani mantarlar üzerine kavramsal bir değerlendirme. Turizm Akademik Dergisi, 4(2): 77-89.
- Fieldhouse P, 2013. Food and nutrition: customs and culture, Springer.
- Ganguli A, Ghosh M, Singh N, 2007. Antioxidant activities and total phenolics of pickles produced from the edible mushroom, *Agaricus bisporous*. Journal of Culinary Science & Technology, 5(2-3): 131-142.
- Kırbağ S, Akyüz M, 2010. Nutritive value of edible wild and cultured mushrooms. Turkish Journal of Biology, 34(1): 97-102.
- Mızrak M, Aydoğdu A, Yaşarsoy AGE, 2017. Sürdürülebilir Turizmde Yöresel Yemeklerin Rolü ve Önemi; Kastamonu Örneği. 1st International Sustainable Tourism Congress, 23-25 November, Kastamonu.
- Okan OT, Yıldız S, Yılmaz A, Barutçıyan J, Deniz I, 2013. Wild edible mushrooms having an important potential in east black sea region. International Caucasian Forestry Symposium, 24-26 October 2013, Artvin.
- Omarini A, Nepote V, Grosso NR, Zygadlo JA, Albertó E, 2010. Sensory analysis and fruiting bodies characterisation of the edible mushrooms *Pleurotus ostreatus* and *Polyporus tenuiculus* obtained on leaf waste from the essential oil production industry. International Journal Of Food Science & Technology, 45(3): 466-474.
- Onogur, T, Elmaci Y, 2014. Gıdalarda duyuşal değerlendirme. Sidas publication, pp. 42-44, İzmir.
- Ova G, 2002. Hıyar Turşularında Duyuşal Kalite Karakteristiklerinin İrdelenmesi. Gıda Dergisi, 27(4): 315-319.
- Özcan Ö, Ertan F, 2018. Beta-glucan content, antioxidant and antimicrobial activities of some edible mushroom species. Food Science and Technology, 6(2): 47-55.
- Özçelik F, Ulu T, 2002. Depolanmış hıyar turşularının sertliği ve duyuşal özellikleri üzerine pH'nın etkisi. Gıda/The Journal Of Food, 27(6): 521-527.
- Özkanlı O, Süzer Ö, Uçuk C, 2017. An analysis for the usage of kanlıca mushroom on the practice field of gastronomy as a type of high aromatic mushroom. International Congress on Medicinal and Aromatic Plants, 10-12 May 2017, Konya.

- Pekşen A, Akdeniz H, 2012. Organik ürün olarak doğa mantarları. Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi Ormancılık Dergisi, 8(1): 34-40.
- Pekşen A, Kibar B, Yakupoğlu G, 2012. Yenilebilir bazı *Lactarius* türlerinin morfolojik özelliklerinin, protein ve mineral içeriklerinin belirlenmesi. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 22(3): 301-305.
- Sevindik M, 2018. Heavy metals content and the role of *Lepiota cristata* as antioxidant in oxidative stress. J Bacteriol Mycol Open Access, 6(4):237-239.
- Singh J, Sindhu SC, Sindhu A, 2016. Development and evaluation of value added pickle from dehydrated shiitake (*Lentinus edodes*) mushroom. International Journal of Food Science and Nutrition, 1(1): 24-26.
- Süfer Ö, Bozok F, Demir H, 2016. Usage of edible mushrooms in various food products. Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology, 4(3): 144-149.
- Wakchaure G, Shirur M, Manikandan K, Rana L, 2010. Development and evaluation of oyster mushroom value added products. Mushroom Research, 19(1): 40-44.
- Yüksel B, Akbulut S, Baysal İ, Gültekin YS, 2006. Düzce yöresinin yenilebilir mantarları. I. Uluslararası Odun Dışı Orman Ürünleri Sempozyumu. 1-4 Kasım 2006, Trabzon.
- Yılmaz A, Yıldız S, Kılıç C, Can Z, 2017. Protein contents and antioxidant properties of *Pleurotus ostreatus* cultivated on tea and espresso wastes. International Journal of Secondary Metabolite, 4(3, Special Issue 1): 177-186.

A549 Akciğer Kanseri Hücre Hattında TIGAR'ın Susturulması, NF-κB ve HO-1 Ekspresyonlarının Modülasyonu ile Apoptozis ve Otofaji İndükler

Can Ali AĞCA^{1*}, Osama Hamid SHAREEF¹

ÖZET: TP53 kaynaklı glikoliz ve apoptozis düzenleyici (TIGAR) protein, glikoz metabolizması sırasında Fru-2, 6-P2 seviyelerini glukoz metabolizması sırasında kontrol eder ve nikotinamid adenin dinükleotit fosfat (NADPH) düzeyini devam ettirerek hücre içi anahtar bir antioksidan olan glutatyonun (GSH) geri dönüştürmesine yardımcı olur. Bu çalışma, A549 hücre hattında TIGAR'ın susturulmasının altında yatan, reaktif oksijen türleri (ROS) aracılı apoptotik ve otofajik mekanizmaları araştırmak için tasarlanmıştır. siRNA-TIGAR'ın A549 akciğer kanseri hücreleri üzerindeki etkisini saptamak için hücre canlılığı, koloni oluşumu, ROS ve NADPH analizlerini gerçekleştirdik. Ek olarak, protein ve mRNA ekspresyon seviyeleri sırası ile Western blot ve Real-time PCR yöntemleri ile belirlendi. TIGAR'ın A549 hücre hattında susturulmasının ardından, çeşitli parametreler analiz edildi ve TIGAR'ın down regülasyonunun hücre canlılığını inhibe ettiği ve koloni oluşumunu azalttığı gösterildi. TIGAR'ın susturulmasının apoptozis ve otofajiyi tetiklediğini ve bunu Nükleer faktör-kappa B (NF-κB) ve Hem oksijenaz-1 (HO-1)'in induksiyonun izlediği belirlendik. Dahası, artmış ROS düzeyi ve azalmış NADPH seviyeleri gözlemlendik. Bu çalışma, akciğer kanseri hücrelerinde, NF-κB ve HO-1 ekspresyonları ile apoptozis ve otofajiyi arttırmak için TIGAR susturulmasının kullanılmasını desteklemekte ve akciğer kanserinin tedavisi için potansiyel bir hedef olarak TIGAR önermektedir.

Anahtar kelimeler: TIGAR, Akciğer kanseri, Apoptozis, Otofaji, NF-κB, HO-1

Knockdown of TIGAR Induces Apoptosis and Autophagy with Modulates NF-κB and HO-1 Expression in A549 Lung Cancer Cells

ABSTRACT: The tp53-induced glycolysis and apoptosis regulator (TIGAR) protein controls fructose-2, 6-bisphosphate (Fru-2, 6-P2) levels during glucose metabolism and helps maintain nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADPH) levels to recycle glutathione (GSH), a key intracellular antioxidant. The present study was designed to investigate the apoptosis and autophagy mechanisms via reactive oxygen species (ROS) that underlie TIGAR knockdown in the A549 cell line. To detect the influence of siRNA-TIGAR on A549 lung cancer cells, we performed cell viability, colony formation, ROS, and NADPH assays. In addition, Western blotting and real-time polymerase chain reaction (PCR) assays were used to measure protein and mRNA expression levels, respectively. After TIGAR knockdown in A549 cell lines, various assay parameters were analyzed and showed that down-regulation of TIGAR inhibited viability and decreased colony formation. We also demonstrated that TIGAR knockdown induced apoptosis and autophagy, followed by an induction of nuclear factor kappa-light-chain-enhancer of activated B cells (NF-κB) and heme oxygenase-1 (HO-1) expression. Furthermore, increased ROS levels and decreased NADPH levels were observed. This study supports our understanding of the possibility of employing TIGAR knockdown in lung cancer cells to enhance apoptosis and autophagy with NF-κB and HO-1 expression and then suggest TIGAR as a potential target for the treatment of lung cancer.

Keywords: TIGAR, Lung cancer, Apoptosis, Autophagy, NF-κB, HO-1

¹ Can Ali AĞCA (Orcid ID: 0000-0002-0244-3767), Department of Molecular Biology and Genetics, Faculty of Science and Literature, Bingöl University, Bingöl, Turkey

² Osama Hamid SHAREEF (Orcid ID: 0000-0001-6859-4317), Department of Medical Laboratory Technique, Halabja Technical Institute, Sulaimani Polytechnic University, Sulaymaniyah, Iraq

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Can Ali AĞCA, caagca@bingol.edu.tr

INTRODUCTION

Lung cancer is one of the most common malignancies, and remains the leading cause of cancer-related deaths (Leung et al., 2014; Zhao et al., 2017a). When compared to other types of cancer, lung cancer rates are rapidly increasing owing to tobacco use, exposure to second-hand smoke, air pollution, and other possible causes (Bai et al., 2017; Zhao et al., 2017b). Today, advanced and effective treatment strategies are available for non-small-cell lung carcinoma (NSCLC). However, prognosis and survival rates still pose a significant challenge for treatment in clinical settings and human NSCLC cell lines. TP53-induced glycolysis and apoptosis regulator (TIGAR) is a protein that controls fructose 2, 6-bisphosphate (Fru-2, 6-P₂) levels during glucose metabolism and helps maintain nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADPH) levels to recycle glutathione (GSH), a key intracellular antioxidant. Silencing of TIGAR leads to increased levels of reactive oxygen species (ROS), correlating with greater resistance to cell death. This occurs by enhancing the pentose phosphate pathway (PPP), which directly contributes to deoxyribonucleic acid (DNA) repair based on generation of ribose-5-phosphate and NADPH, two key precursors of DNA repair and synthesis (Bensaad et al., 2006; Bensaad et al., 2009; Pena-Rico et al., 2011; Lee et al., 2014; Cheung et al., 2016). TIGAR functions to limit ROS in most cells; its expression has been found to be strongly associated with protection against ROS-induced cell death (Lee et al., 2014). ROS includes a range of oxygen-containing reactive chemical species, such as free radicals, hydrogen peroxide (H₂O₂) and oxygen anions. These molecules are generally highly reactive, small and short-lived (Rahal et al., 2014; Li et al., 2015). ROS production in cells has two sources: first, NADPH oxidase

(NOX), which yields active superoxide through the membranes of phagosomes and neutrophils, and the second is mitochondria that produce ROS as a by-product of respiration (Li et al., 2015). The main catabolic mechanism which demonstrates connections with the phenomena taking place in cancerous cells is autophagy. It is highly regulated process controlled by certain autophagy-related genes (ATGs). This important pathway occurs in response to intra- or extra-cellular stress and may end up with continuation of cell survival. Yet, when over-activated, autophagy leads to death of cell (Wang et al., 2011). ROS can damage and oxidize products of the mitochondria, such as nucleic acids, amino acid precursors, and lipids. This leads to induction of mitochondrial dysfunction that could be triggered as a condition known as oxidative stress (Scherz-Shouval and Elazar, 2007; Li et al., 2015). Normally, sufficient ROS levels function as signals to promote cell viability and survival, while increasing ROS can induce cell death. Under certain physiological conditions, the balance between elimination and generation of ROS ensure the proper function of cells. According to previous studies, expression of both oxidative stress markers (NF- κ B and HO-1) is linked to ROS levels. The transcription factor, NF- κ B, plays a major role in cellular viability and apoptosis; known to be sensitive to cellular oxidative status and contribute to cell death, it may be activated by H₂O₂ (Gloire et al., 2006; Wang et al., 2007, Morgan and Liu, 2011). Additionally, ROS-induced expression of HO-1 and the mechanism of action of HO-1 in mitochondrial oxidative stress have been observed to mediate apoptotic tissue injury (Han et al., 2009; Bindu et al., 2011, Bansal et al., 2014). There is a previous study that showed the contribution of autophagy to anticancer drug-mediated antitumor activity both in vitro and in vivo, for example, in hepatocellular carcinoma

(HCC) and glioblastoma. This study investigates the effect of TIGAR siRNA on cell viability and programmed cell death in A549 lung cancer cells and analyses its potential utility as a therapeutic enhancer. We hypothesize that the balance between cell growth and ROS levels will be affected by the silencing of TIGAR. Our results indicate that siTIGAR may act as an anti-cancer molecule by decreasing the cellular growth rate and increasing ROS levels and then induce NF- κ B and HO-1 markers.

MATERIALS AND METHODS

Cell Culture

Human A549 lung cancer cells were supplied by Bingol University Cancer Research Centre (BUCR). Cells were cultured in RPMI medium 1640 complete media containing 10% fetal bovine serum and 1% penicillin (1000 IU mL⁻¹)-streptomycin (10 g mL⁻¹) solution in a humidified 5% CO₂ incubator at 37 C°.

Transfection with small interfering RNAs (siRNA)

siRNA TIGAR, transfection medium, and transfection reagent were purchased from Santa Cruz Biotechnology Company (USA). Untreated A549 cells, growing exponentially, were plated in 6-well plates (Sigma-Aldrich, USA) at a density of 1×10⁵ cells and allowed to attach overnight in a 5% CO₂ incubator set to 37 C°. Once cells surpassed 50% confluency, transfection was performed according to the manufacturer's instructions. Briefly, the transfection mixture (30 nM siTIGAR RNA and 6 μL transfection reagent in each well) was diluted in a 500 μL transfection medium, gently mixed, and incubated for 30 minutes at room temperature. Next, the mixture was poured into the plate and incubated in a 5% CO₂ incubator at 37 C°. After 6 hrs, 1 ml of complete RPMI medium was added to each well without discarding the transfection mixture. Twenty-four hours after transfection, cells were trypsinized in

0.25% Trypsin-EDTA (Gibco by Life Technology, USA), re-suspended in fresh media, and re-plated for cell viability and ROS, NADPH, and clonogenic cell survival assays. The harvested cells were also used for Western blotting and qRT-PCR assays.

Measurement of cell viability

The short-term effects of TIGAR silencing on tumour cell growth were assessed with a WST-1 assay kit (Boster, USA). The percentage of growth inhibition was calculated as (OD vehicle – OD treatment), where ODs were measured using a SpectraMax plus 384 microplate reader at 420 and 480 nm, respectively (Molecular Devices LLC, USA).

Clonogenic survival assay

The long-term effects of TIGAR silencing on tumour cell proliferation were analyzed employing a colony-formation assay. Twenty-four hours after siRNA transfection, 1×10² A549 cells were plated in triplicate in 6-well plates. The media was changed every 3 days for 12 days and then discarded; cells were washed once by PBS (Sigma-Aldrich, USA), then fixed by adding methanol: acetic acid (3:1) (Sigma-Aldrich, USA) and incubated for 5 minutes, with subsequent fixing solution removal. Staining was performed using 0.5% crystal violet (Sigma-Aldrich, USA) in methanol for 15 minutes; cells were then gently washed with distilled water and left to dry at room temperature. During microscopic observation of cells, colonies consisting of 50 cells were counted as single colonies (Chen et al., 2015).

Total cellular ROS levels

The ROS effects of TIGAR knockdown on tumour cell growth were assessed with a DCFDA assay kit (Abcam, USA). DCFDA level was measured with a fluorescence spectrometer plate reader at (Ex = 485 and Em = 535 nm utilizing end-point mode (Perkin-Elmer LS-55, USA).

Measurement of NADPH levels

The effects of TIGAR silencing on tumour cell growth was evaluated with a NADPH assay kit (Abcam, USA) to determine NADPH levels. NADPH percentage levels were calculated as (OD vehicle – OD treatment), where ODs were measured using a SpectraMax plus 384 microplate reader at (460 nm).

Protein extraction and Western blot analysis

Equal amounts of total protein extracts were analyzed in 12% (W V⁻¹) SDS–PAGE and protein bands transferred to PVDF membranes. Bovine serum albumin (5%) was used for blocking the membrane, which was then incubated with primary antibodies at 4 °C overnight with gentle shaking. The following primary antibodies were used: TIGAR (1:100); p53 (1:500); Bcl-2 (1:500); CASPASE-3 (1:500); BECLIN-1 (1:500); LC3-a (1:500); and GAPDH (1:500), all purchased from Santa Cruz Biotechnology (USA); NF- κ B P65 (1:2000) and Heme Oxygenase-1 (1:2000) were purchased from Abcam (USA). The membranes were then incubated with secondary antibody that conjugated with Horseradish peroxidase for 1 hour at room temperature with gentle agitation. The membranes were washed 3 times for 5 minutes by TBS-T between each step. Thereafter, the protein bands were visualized with an enhanced chemiluminescence technique. Bands were analyzed by scanning the film and making use of Adobe Photoshop CS5 software to verify the densitometry levels (Mahmood and Yang, 2012).

RNA extraction and qRT-PCR

Total RNAs from cells were extracted using Quick-RNA™ MiniPrep kit (Zymo Research, USA). cDNA synthesis was performed from 1 μ g of RNA using a cDNA Synthesis kit (Bioline, UK); a thermal cycler (Sensoquest Labcycler, Germany) machine was used. Real-time PCR amplification was performed with 4 μ L of cDNA

with the 2 \times qPCR BIO SyGreen Mix (PCR Biosystems, UK) using a Rotor Gene PCR system (Qiagen, Germany); all steps were completed in accordance with the manufacturers' instructions. Expression mRNA was quantified; primers were purchased from Sentegen Company (Turkey) and their sequences were designed previously via the NCBI website. BCL2:Forward:GGAGGATTGTGGCCTTCTT,Reverse:CCGTACAGTTCACAAAGG,CASP3:Forward:ATTGTGGAATTGATGCGTGAR,Reverse:GCAGGCCTGAATAATGAAA,BECN1:Forward:TCACCATCCAGGAAGTTCACAR,Reverse:TCAGTCTTCGGCTGAGGTT,MAP1-LC3A,Forward:CAACATGAGCGAGTTGGTC,Reverse:AAGCCGTCCTCGTCTTTCTC,C12ORF5:Forward:GGCATGGAGAAACAAGATT,Reverse:CATGGTCTGCTTTGTCCTCAGAPDH:Forward:CCACCCAGAAGACTGTGGAT,Reverse:TTCTAGACGGCAGGTCAGGT,NFKB1:Forward:CCTGGATGACTCTTGGGAAA,Reverse:TCAGCCAGCTGTTTCATGTC,HMOX1:Forward:ATGACACCAAGGACCAGAGC,Reverse:GTGTAAGGACCCATCGGAGA. The CT (threshold cycle) value of TIGAR amplification was normalized to that of the GAPDH control. Gene expression was quantified relative to the housekeeping gene, GAPDH, according to the comparative $\Delta\Delta$ Ct, Livak method (Livak and Schmittgen, 2001).

Statistical analysis

All data were expressed as means \pm standard deviation. Statistical testing was performed with GraphPad Prism v5.01 software statistical package (GraphPad). A paired t-test was employed for comparing the two groups. Significant differences at $p < 0.05$, 0.01 and 0.001 are indicated by *, **, and ***, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

TIGAR knockdown affects A549 growth rate and colony formation

In accordance with the scope of this study, we sought to explore the biological consequences of specific silencing of TIGAR in the A549 cell line. We evaluated both short- and long-term cell viability via a clonogenic assay and cell proliferation assay, respectively. We investigated TIGAR inhibition by siRNA and the results showed there was both inhibition of cell growth and colony formation in A549 cells. A WST-I assay (Fig 1-A) indicated that treating A549 cells using siTIGAR inhibited cell viability. Reduced A549 cell viability was strongly related to silencing of TIGAR following siTIGAR treatment. After TIGAR was down-regulated by RNAi for 24 hours, cell viability decreased noticeably compared to an untreated control (Fig 1-A). A549 TIGAR-silenced cells also showed there to be a clear reduction of colony formation when compared to control cells (Fig 1-B).

To investigate how siRNA TIGAR could affect cell growth and cell survival, we designed several experiments specifically for such purposes. For this reason, A549 cell growth was studied 24 hours post-transfection by cell viability assay via the WST-1 kit. Cells transfected with TIGAR siRNA exhibited a decrease in growth significantly less than the control cells. Consequently, colony formation was markedly lower than in the control condition.

To determine whether the decrease in cell numbers following TIGAR knockdown took place because of cell death, we assessed several mechanisms. First, we analyzed protein expression and mRNA levels of CASPASE-3, an apoptotic marker that is significantly elevated after silencing of TIGAR 24 hours post-transfection (Fig 1-E and Fig 2-F). We also

examined type-II programmed cell death, autophagy markers, because in response to anticancer therapies, different types of cancer cells undergo autophagy, though whether autophagy in cancer protects or kills cells remains a subject of debate (Zhuang et al., 2009). Similar results of up-regulation were obtained for autophagy markers (light chain 3) LC3 I, LC3 II, and BECLIN-1 (Fig 2).

TIGAR-specific siRNA up-regulates apoptosis and autophagy markers

Previous studies have reported siRNA TIGAR down-regulated TIGAR expression in glioblastoma cells, hepatocellular carcinoma, and prostate cancer (Wanka et al., 2012; Xie et al., 2014; Yu et al., 2015; Tai et al., 2016; Huang et al.; 2017). Also, they stated that both types of programmed cell death-autophagy and apoptosis-could occur in mammalian cells, and the induction of autophagy has been shown to enhance the apoptotic response (Zhao et al., 2017a). To establish which cell death mechanism in A549 cells existed in TIGAR-silenced cells, we first observed silencing of TIGAR expression by siRNA, which can activate cell death signalling in A549 cells. Therefore, A549 cells were transfected with siRNAs targeting TIGAR. Twenty-four hours after transfection, the cells were used in both Western blots and qRT-PCR assays to verify the levels of apoptosis, autophagy. The results indicated that cell growth was inhibited, with evidence of apoptotic and autophagic cell death after TIGAR silencing in A549 cells. According to previous studies, programmed cell death I and II may also occur when TIGAR silencing is combined with certain drugs, including adriamycin, rapamycin, epirubicin, cisplatin, or an external factor, such as hypoxia or radiotherapy (Pena-Rico et al., 2011; Wanka et al., 2012; Xie et al., 2014; Yu et al., 2015;

Huang et al., 2017). The results suggested that protein expression and mRNA levels of apoptotic marker, CASPASE-3, had significantly increased after silencing of TIGAR (Fig 1-E and

Fig 1-F). Additionally, up-regulation of protein and mRNA levels was evident for both autophagy markers, LC3 I and II, and in BECLIN-1 (Fig 2).

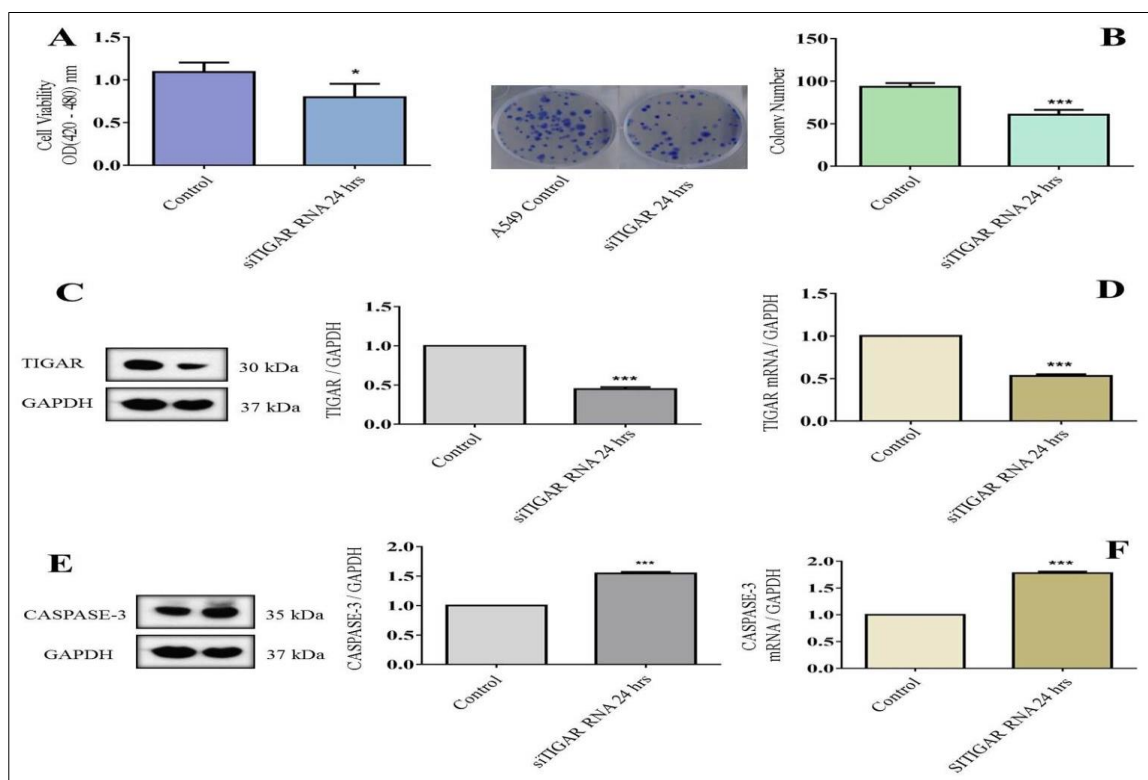


Figure 1. siRNA TIGAR knockdown inhibited viability and induced apoptosis of A549 cells. (A) Short-term effects of cell growth were assayed by a WST-1 assay. (B) Long-term effects of cell growth were assayed by a colony formation assay. (C) and (D) Expression of TIGAR protein and mRNA levels. (E) and (F) Expression of CASPASE-3 protein and mRNA levels. Data were expressed as mean \pm SD with three independent experiments. (* $p < 0.05$ vs cont., ** $p < 0.01$ vs cont. and *** $p < 0.001$ vs cont.).

The studies indicate that autophagy and apoptosis play dual roles in cell death (Ye et al., 2013), demonstrating that differentiation malignancy of NSCLC is closely correlated with TIGAR expression. By inducing the PPP, TIGAR can limit fructose-2, 6-bisphosphatase concentrations. Moreover, recent studies have also illustrated TIGAR's relationship to

autophagy and apoptosis, showing that TIGAR's silencing ability is strongly connected to up-regulation of ROS, resulting in higher intracellular NADPH levels (Xie et al., 2014). Our findings provide evidence that TIGAR is essential for programmed cell death via apoptosis and autophagy.

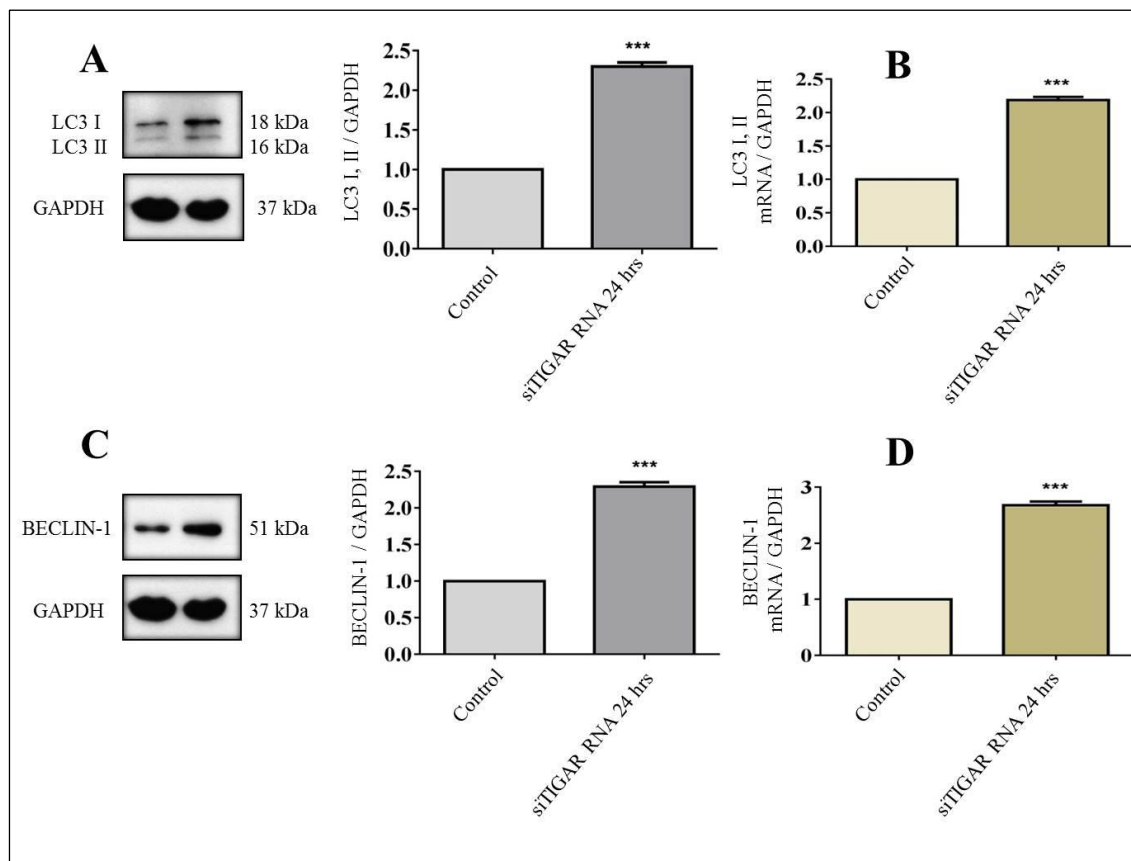


Figure 2. siRNA TIGAR knockdown enhances autophagy by repressing TIGAR expression. (A) and (B) Expression of LC3 I and II proteins and mRNA levels. (C) and (D) Expression of BECLIN-1 protein and mRNA levels. Data were expressed as mean \pm SD with three independent experiments. (* $p < 0.05$ vs cont., ** $p < 0.01$ vs cont. and *** $p < 0.001$ vs cont.).

TIGAR knockdown induces an increase ROS and oxidative stress markers

To determine whether silencing TIGAR was associated with increased ROS levels, we measured ROS levels in cells transfected with TIGAR siRNA. The results indicated that ROS levels were slightly increased in A549 cells after TIGAR knockdown (Fig 3-A). Furthermore, NADPH levels were assessed to establish whether decreasing viability and increasing cell death induced by silencing TIGAR were related to NADPH levels, so we verified NADPH levels in the cells transfected with TIGAR siRNA. The results showed that NADPH levels diminished slightly in A549 cells after TIGAR knockdown (Fig 3-B). Down-regulation of NADPH and up-regulation of ROS levels coincided with a

decrease in TIGAR protein and increased cell death in other associated proteins as a consequence of TIGAR knockdown (Figs 1 and 2).

A number of studies of cancer cells have shown that TIGAR silencing is related to decreased levels of NADPH (Lui et al., 2010; Yin et al., 2012) and lower levels of GSH (Ye et al., 2013; Wong et al., 2015); this is consequently followed by an increase in ROS (Qian et al., 2016). Peña-Rico and colleagues demonstrated that TIGAR knockdown resulted in radio-sensitization of glioma cells with elevated levels of Fru-2, 6-BP, lactate, and ROS, as well as reduced GSH levels (Pena-Rico et al., 2011). The PPP, also known as the phosphogluconate pathway, owing to its role in supplying cancer cells with ribo-nucleotides and

NADPH for intracellular anabolic processes, plays a pivotal role in apoptosis, tumour proliferation, resistance to immune radiation and chemotherapy, and angiogenesis (Patra and Hay, 2014). High levels of PPP flux are known to lead to more proliferative, invasive, and drug-resistant phenotypes in cancer cells (Riganti et al., 2012) and may be critical for cancer treatment if the PPP is inhibited. In addition, to understand the relationship of oxidative stress markers to cell death types, such as autophagy

and apoptosis, we indicated that the expression of them were up-regulated 24 hours post-siTIGAR transfection (Fig 3-C, D, E and F) when the effect of siTIGAR on the expression of both NF- κ B and HO-1 were measured by Western blotting and qRT-PCR analysis. Furthermore, increased ROS levels are also seen with enhanced levels of the oxidative stress markers, NF- κ B and HO-1 (Fig 3), which may be responsible for induction of both autophagy and apoptosis.

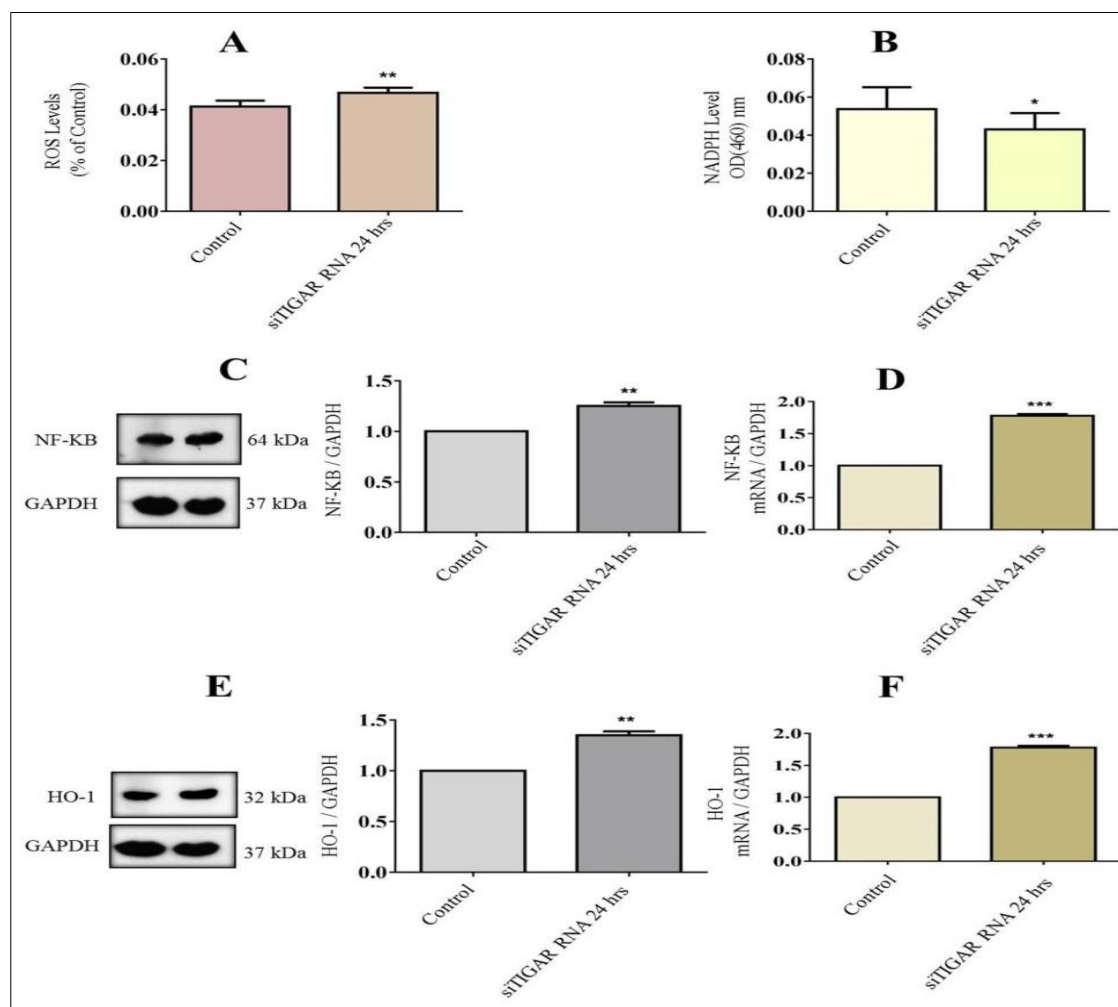


Figure 3. siRNA TIGAR knockdown enhances the expression of NF- κ B and HO-1 through increasing ROS and decreasing NADPH levels. (A) ROS levels were detected by DCFDA assay. (B) NADPH levels were detected. (C) and (D) NF- κ B protein and mRNA expression. (E) and (F) HO-1 protein and mRNA expression. Data were expressed as mean \pm SD with three independent experiments. (* $p < 0.05$ vs cont., ** $p < 0.01$ vs cont. and *** $p < 0.001$ vs cont.).

CONCLUSION

Targeting TIGAR with siRNA caused specific and efficient inhibition of endogenous TIGAR expression in A549 lung cancer cells. TIGAR silencing inhibits cell viability and colony formation and induces the accumulation of intracellular ROS while reducing NADPH levels that consequently cause DNA damage. Impairment induces an elevation of the oxidative stress makers, as well, so consequently cell death was observed. These data suggest that TIGAR-regulated ROS and induced cell death via ROS may be used as potential strategies in cancer therapy. This new strategy has the potential to be molecularly targeted through opening a new avenue in gene silencing therapy for lung cancer cells.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by TUBITAK-SBAG (Project no: 215S192).

REFERENCES

- Bansal S, Biswas G, Avadhani NG, 2014. Mitochondria-targeted heme oxygenase-1 induces oxidative stress and mitochondrial dysfunction in macrophages, kidney fibroblasts and in chronic alcohol hepatotoxicity. *Redox biology*, 2: 273-283.
- Bensaad K, Cheung EC, Vousden KH, 2009. Modulation of intracellular ROS levels by TIGAR controls autophagy. *The EMBO journal*, 28: 3015-3026.
- Bensaad K, Tsuruta A, Selak MA, Vidal MN, Nakano K, Bartrons R, Gottlieb E, Vousden KH, 2006. TIGAR, a p53-inducible regulator of glycolysis and apoptosis. *Cell*, 126: 107-120.
- Bindu S, Pal C, Dey S, Goyal M, Alam A, Iqbal MS, Dutta S, Sarkar S, Kumar R, Maity P, et al., 2011. Translocation of heme oxygenase-1 to mitochondria is a novel cytoprotective mechanism against non-steroidal anti-inflammatory drug-induced mitochondrial oxidative stress, apoptosis, and gastric mucosal injury. *The Journal of biological chemistry*, 286: 39387-39402.
- Chen S, Li P, Li J, Wang Y, Du Y, Chen X, Zang W, Wang H, Chu H, Zhao G, et al., 2015. MiR-144 inhibits proliferation and induces apoptosis and autophagy in lung cancer cells by targeting TIGAR. *Cellular physiology and biochemistry*, 35: 997-1007.
- Cheung EC, Lee P, Ceteci F, Nixon C, Blyth K, Sansom OJ, Vousden KH, 2016. Opposing effects of TIGAR- and RAC1-derived ROS on Wnt-driven proliferation in the mouse intestine. *Genes & development*, 30: 52-63.
- Gazdar AF, Girard L, Lockwood WW, Lam WL, Minna JD, 2010. Lung cancer cell lines as tools for biomedical discovery and research. *Journal of the National Cancer Institute*, 102: 1310-1321.
- Gloire G, Legrand-Poels S, Piette J, 2006. NF-kappaB activation by reactive oxygen species: fifteen years later. *Biochemical pharmacology*, 72: 1493-1505.
- Han Z, Varadharaj S, Giedt RJ, Zweier JL, Szeto HH, Alevriadou BR, 2009. Mitochondria-derived reactive oxygen species mediate heme oxygenase-1 expression in sheared endothelial cells. *The Journal of pharmacology and experimental therapeutics*, 329: 94-101.
- Huang S, Yang Z, Ma Y, Yang Y, Wang S, 2017. miR-101 Enhances Cisplatin-Induced DNA Damage Through Decreasing Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate Levels by Directly Repressing Tp53-Induced Glycolysis and Apoptosis Regulator Expression in Prostate Cancer Cells. *DNA and cell biology*, 36: 303-310.

- Huang T, Zhang P, Li W, Zhao T, Zhang Z, Chen S, Yang Y, Feng Y, Li F, Shirley Liu X, et al., 2017. G9A promotes tumor cell growth and invasion by silencing CASP1 in non-small-cell lung cancer cells. *Cell death & disease*, 8: e2726.
- Lee P, Vousden KH, Cheung EC, 2014. TIGAR, TIGAR, burning bright. *Cancer & metabolism*, 2: 1.
- Leung CC, Porcel JM, Takahashi K, Restrepo MI, Lee P, Wainwright C, 2014. Year in review 2013: Lung cancer, respiratory infections, tuberculosis, cystic fibrosis, pleural diseases, bronchoscopic intervention and imaging. *Respirology*, 19: 448-460.
- Li L, Tan J, Miao Y, Lei P, Zhang Q, 2015. ROS and Autophagy: Interactions and Molecular Regulatory Mechanisms. *Cellular and molecular neurobiology*, 35: 615-621.
- Livak KJ, Schmittgen TD, 2001. Analysis of relative gene expression data using real-time quantitative PCR and the $2^{-\Delta\Delta CT}$ Method. *Methods*, 25: 402-408.
- Lui VW, Lau CP, Cheung CS, Ho K, Ng MH, Cheng SH, Hong B, Tsao SW, Tsang CM, Lei KI, et al., 2010. An RNA-directed nucleoside anti-metabolite, 1-(3-C-ethynyl-beta-d-ribo-pentofuranosyl) cytosine (ECyd), elicits antitumor effect via TP53-induced Glycolysis and Apoptosis Regulator (TIGAR) downregulation. *Biochemical pharmacology*, 79: 1772-1780.
- Lui VW, Wong EY, Ho K, Ng PK, Lau CP, Tsui SK, Tsang CM, Tsao SW, Cheng SH, Ng MH, et al., 2011. Inhibition of c-Met downregulates TIGAR expression and reduces NADPH production leading to cell death. *Oncogene*, 30: 1127-1134.
- Mahmood T, Yang PC, 2012. Western blot: technique, theory, and trouble shooting. *North American journal of medical sciences*, 4: 429-434.
- Morgan MJ, Liu ZG, 2011. Crosstalk of reactive oxygen species and NF-kappaB signaling. *Cell research* 21: 103-115.
- Patra KC, Hay N, 2014. The pentose phosphate pathway and cancer. *Trends in biochemical sciences* 39: 347-354.
- Pena-Rico MA, Calvo-Vidal MN, Villalonga-Planells R, Martinez-Soler F, Gimenez-Bonafe P, Navarro-Sabate A, Tortosa A, Bartrons R, Manzano A, 2011. TP53 induced glycolysis and apoptosis regulator (TIGAR) knockdown results in radiosensitization of glioma cells. *Radiotherapy and oncology*, 101: 132-139.
- Qian S, Li J, Hong M, Zhu Y, Zhao H, Xie Y, Huang J, Lian Y, Li Y, Wang S, et al., 2016. TIGAR cooperated with glycolysis to inhibit the apoptosis of leukemia cells and associated with poor prognosis in patients with cytogenetically normal acute myeloid leukemia. *Journal of hematology & oncology*, 9: 128.
- Rahal A, Kumar A, Singh V, Yadav B, Tiwari R, Chakraborty S, Dhama K, 2014. Oxidative stress, prooxidants, and antioxidants: the interplay. *BioMed research international*, 2014: 1-19.
- Riganti C, Gazzano E, Polimeni M, Aldieri E, Ghigo D, 2012. The pentose phosphate pathway: an antioxidant defense and a crossroad in tumor cell fate. *Free radical biology & medicine*, 53: 421-436.
- Scherz-Shouval R, Elazar Z, 2007. ROS, mitochondria and the regulation of autophagy. *Trends in cell biology*, 17: 422-427.
- Tai G, Gu P, Zhang H, He X, Du J, Huang J, Yu J, Cai J, Liu F, 2016. TP53 induced glycolysis and apoptosis regulator knockdown radiosensitizes glioma cells through oxidative stress-induced excessive autophagy. *International Journal of Clinical and Experimental Pathology*, 9: 7.
- Wang S, Yu Q, Zhang R, Liu B, 2011. Core signaling pathways of survival/death in autophagy-related cancer networks. *International Journal of Biochemistry and Cell Biology*, 43: 1263-1266.
- Wang Y, Huang X, Cang H, Gao F, Yamamoto T, Osaki T, Yi J, 2007. The endogenous reactive oxygen species promote NF-kappaB activation by targeting on activation of NF-kappaB-inducing kinase in oral squamous carcinoma cells. *Free radical research*, 41: 963-971.

- Wanka C, Steinbach JP, Rieger J, 2012. Tp53-induced glycolysis and apoptosis regulator (TIGAR) protects glioma cells from starvation-induced cell death by up-regulating respiration and improving cellular redox homeostasis. *The Journal of biological chemistry*, 287: 33436-33446.
- Wong EY, Wong SC, Chan CM, Lam EK, Ho LY, Lau CP, Au TC, Chan AK, Tsang CM, Tsao SW, et al., 2015. TP53-induced glycolysis and apoptosis regulator promotes proliferation and invasiveness of nasopharyngeal carcinoma cells. *Oncology letters*, 9: 569-574.
- Xie JM, Li B, Yu HP, Gao QG, Li W, Wu HR, Qin ZH, 2014. TIGAR has a dual role in cancer cell survival through regulating apoptosis and autophagy. *Cancer research*, 74: 5127-5138.
- Ye L, Zhao X, Lu J, Qian G, Zheng JC, Ge S, 2013. Knockdown of TIGAR by RNA interference induces apoptosis and autophagy in HepG2 hepatocellular carcinoma cells. *Biochemical and biophysical research communications*, 437: 300-306.
- Yin L, Kosugi M, Kufe D, 2012. Inhibition of the MUC1-C oncoprotein induces multiple myeloma cell death by down-regulating TIGAR expression and depleting NADPH. *Blood*, 119: 810-816.
- Yu HP, Xie JM, Li B, Sun YH, Gao QG, Ding ZH, Wu HR, Qin ZH, 2015. TIGAR regulates DNA damage and repair through pentosephosphate pathway and Cdk5-ATM pathway. *Scientific reports*, 5: 9853.
- Zhao D, Han W, Liu X, Cui D, Chen Y, 2017. MicroRNA-128 promotes apoptosis in lung cancer by directly targeting NIMA-related kinase 2. *Thoracic cancer*, 8: 304-311.
- Zhuang W, Qin Z, Liang Z, 2009. The role of autophagy in sensitizing malignant glioma cells to radiation therapy. *Acta biochimica et biophysica Sinica*, 41: 341-351.

Dianthus zonatus s.l. ve *D. preobrazhenskii*'nin Taksonomisi

Ergin HAMZAOĞLU^{1*}

Murat KOÇ²

ÖZET: Türkiye Florası'nda unutulmuş bir tür olan *D. preobrazhenskii*'nin varlığı gün ışığına çıkarıldı. Türün tipifikasyonu, betimlemesi ve resmi verildi. Ayrıca genel ve tohum morfolojisi karakterleri esas alınarak *Dianthus zonatus* var. *zonatus*, var. *hypochlorus* ve var. *aristatus* ile *D. preobrazhenskii*'nin farklı taksonlar olduğu ortaya konuldu.

Anahtar kelimeler: *Dianthus zonatus*, *Dianthus preobrazhenskii*, taksonomi, Türkiye.

The Taxonomy of *Dianthus zonatus* s.l. and *D. preobrazhenskii*

ABSTRACT: The presence of *Dianthus preobrazhenskii* which is a unnoticed species of flora of Turkey is unearthed. In addition, the typification, description and photograph of the species are given. Moreover, it is revealed that *D. preobrazhenskii* is different from *Dianthus zonatus* var. *zonatus*, var. *hypochlorus* and var. *aristatus* taxa through taking into consideration of general and seeds morphology.

Keywords: *Dianthus zonatus*, *Dianthus preobrazhenskii*, taxonomy, Turkey.

¹ Ergin HAMZAOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-6053-6796), Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Teknikokullar, Yenimahalle, Ankara

² Murat KOÇ (Orcid ID: 0000-0002-0829-4571), Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Halk Sağlığı Enstitüsü, Geleneksel, Tamamlayıcı ve Entegratif Tıp Anabilim Dalı, Keçiören, Ankara

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ergin Hamzaoglu, erginhamzaoglu@yahoo.com

* Bu çalışma "1. Uluslararası Bitki Biyolojisi Kongresinde" (10-12 Mayıs 2018, Konya) poster bildiri olarak sunulmuş ve özet metin olarak basılmıştır.

GİRİŞ

Dianthus zonatus Fenzl, *Dentati* (Boiss.) F.N.Williams seksiyonunda yer alan politipik bir türdür. Takson var. *zonatus*, var. *hypochlorus* (Boiss. & Heldr) Reeve ve var. *aristatus* (Boiss.) Reeve olmak üzere üç varyete içerir (Reeve, 1967). *D. preobrazhenskii* Klokov ise tip adresi Ağrı Dağı olan, ancak *Flora of Turkey and the East Aegean Islands* (Türkiye Florası) adlı eserde unutulmuş bir türdür (Schischkin, 1936). Bazı taksonomi web sitelerinde ve revizyonlarda *D. zonatus* varyeteleri ile *D. preobrazhenskii* arasında taksonomik geçerlilik bakımından çelişkili bilgilere yer verilmiştir (Strid, 1997; Nersesyan, 2011; The Euro+Med PlantBase, 2018; The Plant List, 2018). Burada genel morfoloji ve tohum mikro-morfolojisi verileri bir arada değerlendirilerek *Dianthus zonatus* ve *Dianthus preobrazhenskii* taksonomisinin netlik kazanması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplanmış, ulusal herbaryumlarda muhafaza altına alınmış ve sanal herbaryumlarda resmi verilmiş örnekler morfolojik açıdan değerlendirilmiştir. Ayrıca Türkiye'den toplanmış örneklerden tohum mikro-morfolojisi verileri elde edilmiştir (Barthlott, 1981; Stearn, 1992; Bojňanský ve Fargašová, 2007). Örneklerin teşhisinde ve taksonomik durumlarının belirlenmesinde Türkiye Florası, komşu ülke floraları ve ilgili literatürlerden faydalanılmıştır (Fenzl, 1842; Tchichatscheff, 1860; Schischkin, 1936; Huber-Morath ve ark., 1967; Reeve, 1967; Barthlott, 1981; Stearn, 1992; Strid, 1997; Bojňanský ve Fargašová, 2007; Nersesyan, 2011). İncelenen örnekler GAZI, ANK, HUB, İSTE, İSTF, EGE ve KNYA herbaryumlarında muhafaza altına alınmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Dianthus zonatus var. *zonatus* Ege, Akdeniz ve İç Anadolu bölgelerinde, var. *hypochlorus* Doğu Ege Adaları ile Ege ve Akdeniz bölgelerinde, var. *aristatus* Güney Transkafkasya, Karadeniz bölgesinin iç kısımları, İç ve Doğu Anadolu bölgelerinde ve *D. preobrazhenskii* Doğu Anadolu bölgesinde yetişir (Schischkin, 1936; Reeve, 1967; Strid, 1997; Nersesyan, 2011).

Dianthus preobrazhenskii ve *D. zonatus* var. *aristatus* korolojik bakımdan kısmen örtüşür. Ancak *D. preobrazhenskii*, kaliks pulu sayısının genellikle 8-10 (4-6 değil), kaliksin 23-27 mm (16-21 mm değil), petalin 26-32 mm (19-23 mm değil) ve petal ayasının 8-10 x 6-8 mm (5-6 x c. 5 mm değil) olmasıyla var. *aristatus*'tan farklıdır (Çizelge 1).

Ayrıca *Dianthus zonatus* var. *zonatus*, kaliks dişlerinin uca doğru 7-11-damarlı (5-7-damarlı değil), petal boyunun 24-31 mm (17-23 mm değil) ve petal ayasının 8-10 x 7-9 mm (5-6 x 5-5.5 mm değil) olmasıyla var. *hypochlorus* ve var. *aristatus*'tan farklıdır. *D. zonatus* var. *hypochlorus*, gövdenin 4-7-düğümlü (7-12-düğümlü değil), kısır sürgün yapraklarının varlığı (yokluğu değil), en içteki kaliks pulu kılçık boyunun tüm pulun 1/7-1/4'ü kadar (1/4-1/3'ü kadar değil), petal ayasının uca doğru 5-7-dişli (9-11-dişli değil) ve petalde yakanın kılav eninin c. 1/2'si kadar (\pm eşit değil) olmasıyla var. *aristatus*'tan farklıdır (Çizelge 1, Şekil 1).

Tohum mikro-morfolojisi bakımından *Dianthus zonatus* var. *zonatus*'ta tohum eni 2.1-3 mm iken, var. *hypochlorus*, var. *aristatus* ve *D. preobrazhenskii*'de tohum eni en fazla 1.8 mm'dir (Çizelge 2). *D. zonatus* var. *aristatus*'ta tohum şekli oblong-eliptik ve sırt yüzeyi hücre kenarları S-undulat iken, *D. preobrazhenskii*'de tohum şekli genişçe eliptik ve sırt yüzeyi hücre kenarları V-undulattır (Çizelge 2, Şekil 2).

Çizelge 1. *Dianthus zonatus* varyeteleri ile *D. preobrazhenskii*'nin taksonomik karakterleri

	<i>D. zonatus</i> var. <i>zonatus</i>	<i>D. zonatus</i> var. <i>hypochlorus</i>	<i>D. zonatus</i> var. <i>aristatus</i>	<i>D. preobrazhenskii</i>
Gövde	4-8-düğümlü	4-7-düğümlü	7-12-düğümlü	7-12-düğümlü
Kısır sürgün yaprakları	var	var	yok	yok
Orta yaprak kın boyu	enine eşit	enine eşit veya uzun	eninden uzun	eninden kısa
Kaliks pulu	4-6(-8) adet	4-6(-8) adet	4-6(-8) adet	(6-)8-10(-12) adet
En iç kaliks pulu kılıcı	tüm pulun 1/6-1/3'ü kadar	tüm pulun 1/7-1/4'ü kadar	tüm pulun 1/4-1/3'ü kadar	tüm pulun 1/8-1/5'i kadar
Kaliks	17-24 × 3.5-5 mm	16-22 × 2.5-4.5 mm	16-21 × 2-3.2 mm	23-27 × 3-4.2 mm
Kaliks dişi	7-11-damarlı	5-7-damarlı	5-7-damarlı	5-7-damarlı
Petal	24-31 mm	17-22 mm	19-23 mm	26-32 mm
Petal ayası	8-10 × 7-9 mm	5-6 × 5-5.5 mm	5-6 × c. 5 mm	8-10 × 6-8 mm
Petal ucu	9-11-dişli	5-7-dişli.	9-11-dişli	9-11-dişli
Petal kılavı	16-21 × 1.5-2 mm	13-17 × 1-1.2 mm	14-17 × 1.2-1.5 mm	19-22 × 1-1.5 mm
Petal kılavı yaka eni	kılav enine ± eşit	kılav eninin c. 1/2'si kadar	kılav enine ± eşit	kılav enine ± eşit

Çizelge 2. *Dianthus zonatus* varyeteleri ile *D. preobrazhenskii*'nin tohum karakterleri

	<i>D. zonatus</i> var. <i>zonatus</i>	<i>D. zonatus</i> var. <i>hypochlorus</i>	<i>D. zonatus</i> var. <i>aristatus</i>	<i>D. preobrazhenskii</i>
Tohum ebadı	2.8-3.5 x 2.1-3 mm	2.5-3 x 1.3-1.8 mm	2-3 x 1.2-1.5 mm	2-3 x 1.2-1.6 mm
Tohum şekli	düzensiz yuvarlak	eliptik	oblong-eliptik	genişçe eliptik
Sırt yüzeyi hücre kenarları	S-undulat	V-undulat	S-undulat	V-undulat

Dianthus zonatus* Fenzl var. *zonatus (Fenzl in Pug. Pl. Nov. Syr. 11, 1842)!

Tip: [Türkiye] In monte Tauro, Aestate [Yaz] 1836, *Kotschy* 87 (E-foto!; **izotip:** K-foto!).

Tür betimlemesi Türkiye Florası'nda ve *Dianthus zonatus*'a ait diğer varyetelerden farkları Çizelge 1'de verilmiştir (Reeve, 1967).

Yayılış ve incelenen örnekler: Yunanistan, Suriye?, Türkiye. **Türkiye - B1 Manisa:** Spil Dağı, Atalanı mesire alanı yolu, 38°32'56"K-27°24'59"D, 1320 m, 2.7.2011, kalker kayalıklar, *Hamzaoğlu* 6106 & *Koç* (ANK, GAZI); **B2 İzmir:** Ödemiş, Bozdağ, 1700 m, 6.8.1950, *P.H.Davis* 18225 (E-foto); Manisa: Kula, c. 700

m, lavs blocks and rubble, 21.6.1965, *M.J.E.Coode* & *B.M.G.Jones* 2783 (ISTO); **Denizli:** Beşparmak Dağı, c. 1410 m, orman-step arası, 26.7.1984, *Z.Aytaç* 1596 (GAZI); **B3 Afyonkarahisar:** Gömü-Emirdağ arası, 1000 m, 25.6.2000, bozkır, *Hamzaoğlu* 2576 (ANK); İscehisar, Seydiler girişi, 38°53'19"K-30°48'48"D, 1150 m, 5.8.2012, kayalıklar, *Hamzaoğlu* 6584, *Aksoy* & *Koç* (GAZI, ISTO); **Kütahya:** Domaniç-Tavşanlı arası, 39°41'17"K-29°30'19"D, 670 m, 24.6.2012, kayalık, *Hamzaoğlu* 6343, *Aksoy* & *Koç* (VANF); **Eskişehir:** Sivrihisar civarı, 39°26'28"K-31°32'39"D, 1115 m, 24.6.2012, kayalıklar, *Hamzaoğlu* 6339, *Aksoy* & *Koç* (GAZI, ISTE,

ISTO, VANF); **B4 Konya:** Kulu-Cihanbeyli arası, Kulu çıkışı, 39°01'02"K-33°01'42"D, 1130 m, 13.7.2011, bozkır, *Hamzaoğlu* 6122, *Budak & Koç* (GAZI); **Ankara:** Polatlı, Babayokuş köyü üstleri, 39°34'96"K-32°24'96"D, 900 m, 2.7.2010, taşlı yerler, *Koç* 1205, *Hamzaoğlu & Budak* (GAZI, ISTO, VANF); **B5 Kayseri:** Yahyalı, Dikme köyü, RES civarı, 38°00'04"K-35°35'07"D, 1525 m, 6.7.2012, otlı yamaçlar, *Hamzaoğlu* 6395 & *Aksoy* (ISTO, VANF); **C1 Aydın:** Söke-Didim arası, Güllübahçe çıkışından 4 km sonra, 37°40'83"K-27°13'71"D, 820 m, 25.6.2006, *Hamzaoğlu* 4071, *Aksoy & Budak* (GAZI); **C2 Muğla:** Köyceğiz, Yayla köyü üstü, Gökçeova Gölü yolundan Sandras Dağı zirvesine doğru, zirve etekleri, 37°04'12"K-28°49'38"D, 1950 m, 15.7.2011, serpantin kayalık alanlar, *Hamzaoğlu* 6198, *Budak & Koç* (ANK, GAZI, HUB); Ortaca, Dalyan-Teparası köyleri arası, Eskiköy yol kavşağı civarı, 36°51'48"K-28°41'52"D, 26 m, 10.6.2012, orman açıklığı, *Hamzaoğlu* 6325, *Aksoy & Koç* (ANK, HUB, KNYA); **Antalya:** Elmalı, Vahhabi Ümmi Türbesinin kuzeyi, 36°45'25"K-29°54'61"D, 1480 m, 12.6.2007, kaya çatlakları, *Budak* 2152 & *Koç* (GAZI); **Burdur:** Yeşilova, Salda Gölü doğusu, 1150-1300 m, 22.6.2006, kayalıklar, *Hamzaoğlu* 4035 & *Budak* (ANK, HUB); **Denizli:** Karacaören-Tavas arası, 24.6.2006, *Hamzaoğlu* 4068 (HUB); Honaz Dağı tepesine çıkış, 1000 m, *Budak* 1707 (ISTO, VANF); **C3 Isparta:** Keçiborlu, ilçenin kuzeybatısındaki taş ocağı üstü, 37°57'42"K-30°16'08"D, 1250 m, taşlı yamaçlar, 16.6.2013, *Hamzaoğlu* 6750, *Aksoy & Koç* (ANK, GAZI); **C4 Karaman:** Bucakkışla-Ermenek arası, 36°50'38"K-32°55'22"D, 1680 m, otlı yamaçlar, 27.7.2012, *Hamzaoğlu* 6535, *Aksoy & Koç* (HUB, ISTO, VANF); **Mersin:** Gülnar-Silifke arası, Kayrak yol ayrımını geçince, 36°20'33"K-33°31'50"D, 1185 m, 20.6.2014, meşe açıklığı, *Hamzaoğlu* 7018 (ANK, EGE, GAZI, HUB, ISTE, ISTO, KNYA, VANF); **C5 Niğde:** Çamardı, Demirkazık köyü üstü, 37°51'47"K-35°06'14"D,

1475 m, 11.7.2012, kayalıklar, *Hamzaoğlu* 6449, *Aksoy & Koç* (GAZI); **Mersin:** Tarsus, eski yol, Gülek köyü civarı, 37°17'42"K-34°44'463"D, 1330 m, 8.7.2012, kalker kayalıklar, *Juniperus* açıklığı, *Hamzaoğlu* 6423, *Aksoy & Koç* (EGE, ISTE, ISTO).

Dianthus zonatus Fenzl var. *aristatus* (Boiss.) Reeve (Huber-Morath et al. in Notes Roy. Bot. Gard. Edinburgh 28: 21 (1967)!

Tip: [Türkiye. **B8** Bingöl] Inter pagos Anzepert [Kiği] et Uzunbazar [Adaklı, Çevreli köyü], 1800-2000 m, ???.1856, *Tchichatscheff* 951 (G-BOIS).

≡ *Dianthus aristatus* Boiss., in *Tchichatscheff*, *Asie Min.*, Bot. 1: 222 (1860)!

Tür betimlemesi Türkiye Florası'nda ve *Dianthus zonatus*'a ait diğer varyetelerden farkları Çizelge 1'de verilmiştir (Reeve, 1967).

Yayılış ve incelenen örnekler: Endemik. **Türkiye - B5 Yozgat:** Yozgat, Polis MYO civarı, Cevdet Dünder Göleti güneyi, 39°48'42"K-34°49'18"D, 1415 m, 7.8.2009, *Quercus* açıklığı, *Hamzaoğlu* 5526 (ANK, GAZI, HUB, KNYA); Çayıralan, Akdağ, mermer ocağı civarı, c. 1700 m, 8.7.2006, *Quercus* açıklığı, *Hamzaoğlu* 4201 (GAZI); **Kayseri:** Kayseri, Erciyes Dağı, Hisarcık Role İstasyonu civarı, 1790-1810 m, 24.7.2005, *Quercus* açıklığı, *Budak* 1875 (ANK, HUB); Bünyan, Karakaya Kasabası piknik alanı üstü, 38°58'32"K-35°42'16"D, 1665 m, 10.7.2012, kayalıklar, *Aksoy* 2447 (EGE, ISTO, VANF); **B6 Yozgat:** Akdağmadeni, Kızılcaova köyü güneydoğusu, Yeşilyurt Yaylasına gidiş, 39°30'06"K-36°01'11"D, 1920 m, 24.7.2012, *Quercus* açıklığı, *Hamzaoğlu* 6481 & *Koç* (ANK, EGE, ISTE, ISTO, VANF); **Sivas:** Şarkışla, Bulhasan köyü, Karababa Dağı yolu, 39°27'07"K-36°04'25"D, 2070 m, 21.7.2013, taşlı yerler, *Hamzaoğlu* 6893, *Aksoy & Koç* (GAZI, ISTE, KNYA).

Dianthus zonatus Fenzl var. *hypochlorus* (Boiss. & Heldr) Reeve (Huber-Morath et al. in Notes Roy. Bot. Gard. Edinburgh 28: 21 (1967)!

Sintip: [C4 Karaman] In pascuis siccis Tauri Isaurici inter valles Tourtchalar et Ermenek, 915 m, ?7.1845, *Heldreich* s.n. (K-foto!); [C3 Isparta] In regione alpina montis Anemas, 2100 m, *Heldreich* s.n. (K-foto!).

≡ *Dianthus hypochlorus* Boiss. & Heldr., in Boissier, Diagn. Pl. Orient. 1(8): 67 (1849)!

Tür betimlemesi Türkiye Florası'nda ve *Dianthus zonatus*'a ait diğer varyetelerden farkları Çizelge 1'de verilmiştir (Reeve, 1967).

Yayılış ve incelenen örnekler: Endemik. Akdeniz elementi. **Türkiye - C2 Muğla:** Fethiye, Kemer, Camialanı Yaylası doğusu, 36°33'07"K-29°31'18"D, c. 2000 m, 29.7.2012, kalker kayalıklar, *Hamzaoğlu* 6570, *Aksoy & Koç* (ANK, GAZI, HUB, KNYA); **Denizli:** Babadağ, Gökbel Yaylası, 37°45'29"K-28°51'01"D, 1800 m, 14.8.2014, subalpin, *Koç* 1816 & *Hamzaoğlu* (ANK, GAZI, KNYA, VANF); **C3 Antalya:** Serik, Pınargözü köyü, Bozburun Dağı, Tavşancıl Sırtı, 36S 0322715-4131765, 2000 m, konglomera-kalker, 6.8.2015, *Koç* 2214 & *Hamzaoğlu* (EGE, ISTO, KNYA, VANF); Elmalı, Bey Dağı, Küçüksöğle köyü, Serkizalan Yaylası üstü, Kırkmar Gediği mevki, 36°37'07"K-30°08'00"D, 2240 m, 28.7.2012, kalker kayalıklar, küçük taşlı basık düzlükler, *Hamzaoğlu* 6547, *Aksoy & Koç* (GAZI); aynı yer, Yapraklı köyü üstü, 36°49'25"K-29°43'41"D, 2070 m, 28.7.2012, kalker kayalıklar, *Hamzaoğlu* 6560, *Aksoy & Koç* (ANK, HUB); **Isparta:** [Aksu] In regione alpina montis Anemas [Dedegöl], 2135 m, ?8.1845, *Heldreich* s.n. (K-foto); Sütçüler, Çimenova [Beydili] on W. side of Sarp Dağ, 1500 m, 28.7.1949, *P.H.Davis* 15815 (K-foto); **Konya:** Seydişehir-Derebucak arası, Rezebeli Geçidi, soldaki zirveler, 37°26'55"K-31°42'02"D, 2180 m, kalker kayalıklar, 14.7.2011, *Hamzaoğlu* 6152, *Budak & Koç* (HUB); **C4 Karaman:** Bucakkışla-Ermenek arası, 36°49'16"K-32°55'48"D, 1940 m,

27.7.2012, kalker kayalıklar, otlu yamaçlar, *Hamzaoğlu* 6542, *Aksoy & Koç* (ANK, EGE, HUB, ISTE, ISTO, KNYA); Sarıveliler-Ermenek arası, Sarıveliler çıkışı, 36°40'26"K-32°37'31"D, 1540 m, *Quercus* açıklığı, 27.7.2012, *Hamzaoğlu* 6544, *Aksoy & Koç* (ANK, GAZI, HUB); In pascuis siccis Tauri Isaurici inter valles Tourtchalar [Sarıveliler, Turcalar] et Ermenek, 915 m, ?7.1845, *Heldreich* s.n. (K-foto).

Dianthus preobrazhenskii Klokov (J. Agric. Bot., Charkov 1(3): 170, 1927).

Tip: [Türkiye. B10 Ağrı] Mount Ararat [Ağrı Dağı], *Grossheim* s.n. (LE, E-foto!).

Çok yıllık, ± puslu, seyrek demetsi otlar. Gövdeler dik veya eğik, 12-40 cm boyunda, ortadan veya üstten dallanmış, kısıhavlı, genellikle altta morumsu, 7-12-düğümlü. Çiçeklenme zamanında kısır sürgün yaprakları yok. Alt yapraklar çiçeklenmede sıklıkla kuruyucu ve/veya dökülücü; orta yapraklar şeritsi, 20-45 × 1.5-2.5 mm, enine kesitte yassı, gövdeden ayrık, düğumasından uzun veya kısa, yumuşak, seyrek kısıhavlı, belirgin 3-damarlı, kenarlar pürtüklü, uç sivri, kın boyu eninden kısa; üst yapraklar şeritsi, enine kesitte yassı, taban yeşilimsi ve ± şişkin. Çiçekdurumu gevşek simöz, çiçekler dal ucunda tek; yandallar gövdeye 15-30 derece açılı, tüysüz veya kısıhavlı, en fazla 6 cm boyunda; pediseller 5-20 mm, tüysüz veya kısıhavlı, yeşil. Kaliks pulları (6-)8-10(-12) adet; en dıştakiler kıkırdaksı, samanrengi, tabanda silik, uca doğru belirgin 1-3-damarlı, tüysüz, kalikse basık, kaliksin 1/5-2/5'i kadar, şeritsi veya mızraksı, 4-9 × 0.7-2.6 mm, kenar 0.1-0.2 mm eninde dar zarsı, uç sivri veya sivri-küt, kılçıklı, kılçık tüm pulun 1/3-2/3'ü kadar; en içtekiler kıkırdaksı, samanrengi, tabanda ± damarsız, uca doğru genellikle silik 5-7-damarlı, tüysüz, kalikse basık, kaliksin 2/5-1/2'si kadar, tersmızraksı, 10-13 × 2.2-3.6 mm, kenar 0.2-0.4 mm eninde zarsı, uç sivri-küt, kılçıklı, kılçık tüm pulun 1/8-1/5'i kadar. Kaliks

silindirik veya dar mızraksı, 23-27 × 3-4.2 mm, silik 35-40-damarlı, tüysüz, yeşilimsi veya bazen morumsu; dişler dar üçgensel-oblong, 5-6 × 1-1.2 mm, tüysüz, 5-7-damarlı, kenar zarsı-silli, uç sipsivri ve kısa mukrolu. Petal 26-32 mm boyunda; aya dar kuneat veya baklavamsı, 8-10 × 6-8 mm, tüm petalin 1/3'ünden az, tamamı kaliksin dışında, sıklıkla benekli, sakallı, üst pembemsi-mor, alt sarımsı-yeşil, kenar ± yandan uca kadar 9-11-dişli, dişler dar üçgensel, ayanın 1/6'sından daha kısa; kılav 19-22 × 1-1.5 mm, yaka eni kılav enine ± eşit. Meyve kaliksten kısa. Tohumlar genişçe eliptik, siyah, 2-3 × 1.2-1.6 mm. *Çiçeklenme ve habitat: Temmuz-Ağustos, volkanik kayalıklar, taşlı yamaçlar, c. 2050-2250 m.*

Yayıllık ve incelenen örnekler: İran-Turan elementi. Ermenistan. Türkiye. **Türkiye -B10** Ağrı: Doğubayazıt, Örtülü köyü kuzeydoğusu, Ağrı Dağı etekleri, 39°41'17"K-44°10'38"D, 2120 m, volkanik kayalıklar arasında otluk yamaçlar, 27.8.2012, *Hamzaoğlu 6660 & Koç* (ANK, GAZI, EGE, VANF).

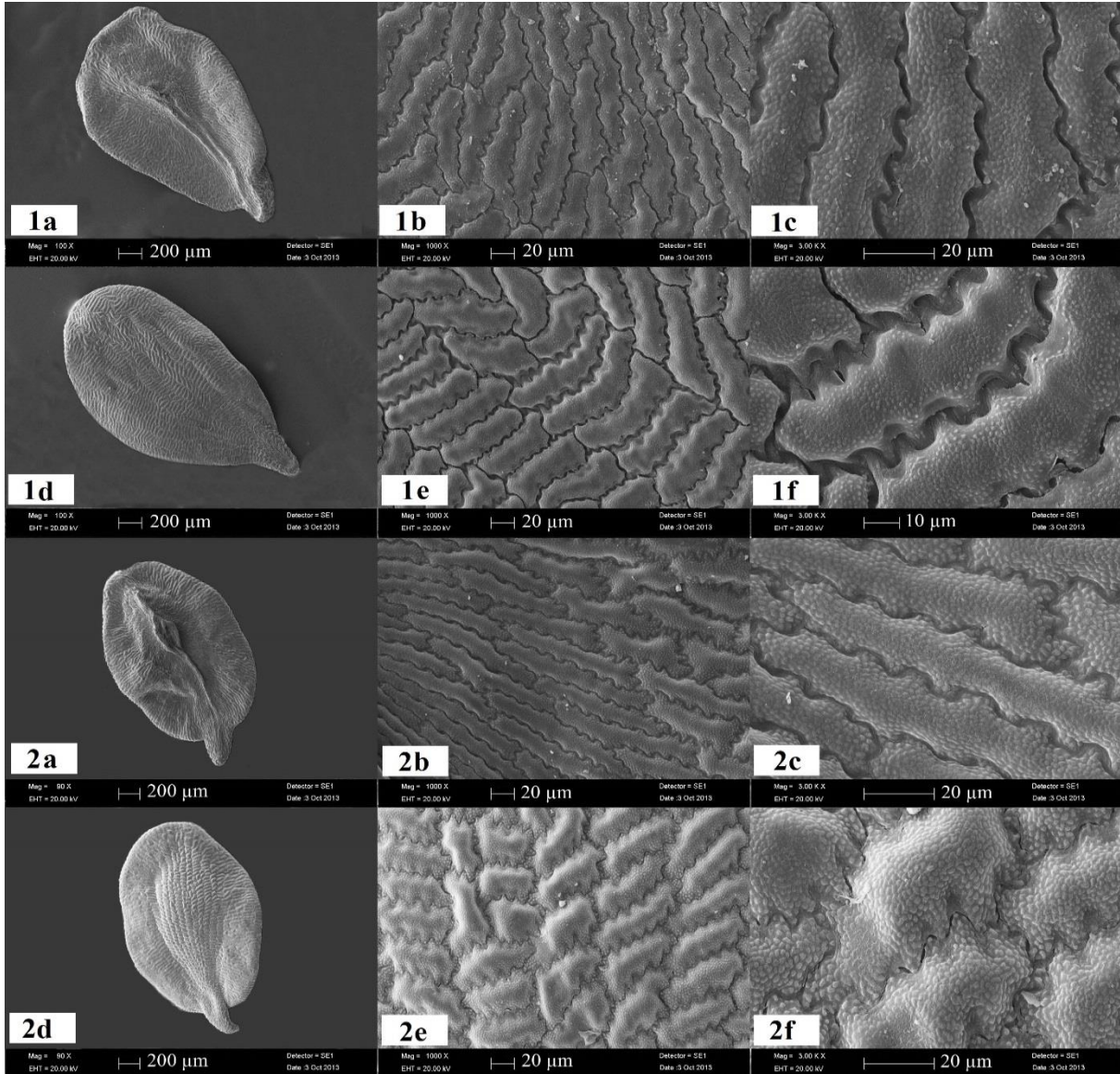
Dianthus preobrazhenskii, Rus Florası'nda tip adresi "Mount Ararat" olarak belirtilmesine rağmen, varlığı Türkiye Florası'nda unutulmuş bir taksondur (Schischkin, 1936; Reeve, 1967). Türkiye Florası'nda yer alan *T.Baytop* 4841 nolu örnek (Iğdır to Doğubayazıt, 2000 m)

muhtemelen bu taksondur, ancak Reeve (1967) bu örneği görmemiştir. Ağrı Dağı eteklerinden toplanan örneklerin (Hamzaoğlu 6660) değerlendirilmesi sonucu taksonun tür kategorisinde olması ve isminin korunması gerektiğine karar verilmiştir.

Nersesyan (2011) tarafından yapılan revizyona göre, bu taksonun Ermenistan'da da yayılış gösterdiği anlaşılmaktadır. Ancak, Ermenistan örnekleri *Dianthus zonatus* var. *aristatus* olarak kabul edilmiş ve *D. preobrazhenskii* bu takson altında sinonim yapılmıştır. Bu durumun, Nersesyan'ın *D. zonatus* var. *aristatus*'un Türkiye örneklerini görmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Zira *D. preobrazhenskii* ve *D. zonatus* var. *aristatus* özellikle çiçek karakterleri bakımından oldukça farklıdır. Örneğin; *D. zonatus* var. *aristatus*'ta kaliks pulu sayısı 4-6(-8), kaliks boyu 16-21 mm, petal boyu 19-23 mm ve petal ayasının boyu 5-6 mm iken, *D. preobrazhenskii*'de kaliks pulu sayısı (6-)8-10(-12), kaliks boyu 23-27 mm, petal boyu 26-32 mm ve petal ayasının boyu 8-10 mm'dir (Çizelge 1). Türkiye ve Ermenistan yayılışı dikkate alınarak, taksonun İran-Turan elementi olarak değerlendirilmesi gerektiğine karar verilmiştir (Takhtajan, 1986).



Şekil 1. *Dianthus preobrazhenskii* – A. Habit, B. Çiçekdurumu, C. Çiçek, D. Petal, E. Meyve.



Şekil 2. *D. zonatus* var. *aristatus* (1) ve *D. preobrazhenskii* (2) tohum yüzeyi SEM resimleri (a-c: karın, d-f: sırt).

SONUÇ

Türkiye Florası'nda unutulmuş bir tür olan *D. preobrazhenskii*'nin Türkiye'deki varlığı gün ışığına çıkarıldı. Ayrıca "The Plant List" ve "The Euro+Med PlantBase" taksonomi web siteleri ile Nersesyan'ın (2011) revizyon çalışmasında sinonim olarak değerlendirilen *Dianthus zonatus* varyeteleri (var. *zonatus*, var. *hypochlorus* ve var. *aristatus*) ile *D. preobrazhenskii*'nin farklı taksonlar olduğu, genel morfolojik ve tohum mikro morfolojisi karakterlerine dayanılarak ortaya konuldu. Çalışma sonucunda, bazı ara

formlar olmakla birlikte *D. zonatus*'un 3 varyeteden oluştuğu ve *D. preobrazhenskii*'nin tür kategorisinde geçerli bir takson olarak değerlendirilmesi gerektiğine karar verildi.

TEŞEKKÜR

Dianthus örneklerinin incelenmesine izin veren GAZI, ANK, HUB ve ISTF herbaryum sorumlularına teşekkür ederiz. Bu çalışma, "TÜBİTAK: KBAG-111T873" nolu araştırma projesi desteğiyle gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Barthlott W, 1981. Epidermal and seed surface characters of plants: systematic applicability and some evolutionary aspects. *Nordic Journal of Botany*, 1: 345-355.
- Boissier E, 1849. *Diagnoses Plantarum Orientalium Novarum*, Vol. 1(8). Typographia Ferd. Ramboz, pp. 64-71, Geneva-Swiss.
- Bojňanský V, Fargašová A, 2007. Atlas of seeds and fruits of Central and East-European Flora: The Carpathian Mountains Region. Springer, pp. 47-91, Dordrecht-Holland.
- Fenzl E, 1842. *Pugillus Plantarum Novarum Syria et Tauri Occidentalis Primus* [Pug. Pl. Nov. Syr.]. F. Beck, pp. 10-11, Vindobonae-Austria.
- Huber-Morath A, McNeill J, Reeve H, 1967. Materials for a Flora of Turkey, XIV: Caryophyllaceae. Notes from the Royal Botanic Garden Edinburgh, 28 (1): 7-21.
- Nersesyan AA, 2011. Genus *Dianthus* L. (Caryophyllaceae) in Southern Transcaucasia. *Takhtajania*, 1: 44-51.
- Reeve H, 1967. Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Vol. 2. Edinburgh University Press, pp. 99-131, Edinburgh-United Kingdom.
- Schischkin BK, 1936. Flora of the USSR, Vol. 26. Botanical Institute of the Academy of Sciences of the U.S.S.R Bishen Singh Mahendra Pal Singh and Koeltz Scientific Books (English version, 1985), pp. 611-654, Moskva and Leningrad-Russia.
- Stearn WT, 1992. *Botanical Latin*, Fourth Edition. Timber Press, pp. 327-330, Oregon-United States of America.
- Strid A, 1997. *Flora Hellenica*, Vol. 1. Koeltz Scientific Books, pp. 343-372, Königstein-Germany.
- Takhtajan A, 1986. Floristic regions of the world. University of California Press, pp. 1-522, Berkley, Los Angeles and London-United States of America and United Kingdom.
- Tchichatscheff PA, 1860. *Asie Mineure, Botanique*, Vol. 1. Gide, pp. 215-222, Paris-France.
- The Euro+Med PlantBase, 2018. *Dianthus*. <http://ww2.bgbm.org> (Date of access: 12 July 2018).
- The Plant List, 2018. *Dianthus*. <http://www.theplantlist.org> (Date of access: 12 July 2018).

İklim Verilerinin Deniz Etkisi Altında Kentsel Kırsal Farklılığı, Samsun Kenti Örneği

Savaş ÇAĞLAK¹

Tamer ÖZLÜ¹

Süleyman TOY^{2*}

ÖZET: Bu çalışmanın amacı, Türkiye'nin önemli kıyı kentlerinden biri olan Samsun'da kent ikliminin özelliklerini ve kırdan farklılıklarını ortaya koymak, elde edilen farklılıkların muhtemel sebep ve sonuçlarını değerlendirmek ve diğer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırmaktır. Elde edilen sonuçlar coğrafya ve şehir planlama ilkeleri doğrultusunda değerlendirilmiş ve önerilerde bulunulmuştur. Kır – kent iklim farkını somut bir şekilde ortaya çıkarmak için kentsel alanı temsilen Atakum meteoroloji istasyonu, kırsal alanı temsilen ise Çarşamba Havaalanı meteoroloji istasyonlarının 2000 – 2017 yılları arası verileri kıyaslanmıştır. Çalışmada kent merkezinin kırsal alandan 0.9°C daha sıcak, nispi nemin %9.6 oranında daha düşük, rüzgâr hızının 0.9ms-1 daha yavaş ve yağış miktarının ise 67mm daha az olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Kent iklimi, kır – kent iklim farkı, Samsun, coğrafya, şehir planlama

Urban – Rural Climatic Difference under Marine Effect, in the Sample of Samsun City

ABSTRACT: The aim of the present study is to determine the urban climatic characteristics of Samsun city, one of the most important coastal cities in Turkey and reveal urban - rural differences in climatic elements and compare the values obtained with those in previous studies considering possible causes and the results. The results were evaluated and some suggestions were proposed by taking into consideration the principles of geography and city planning. Data obtained from Atakum and Çarşamba Airport meteorological stations which represent urban and rural areas respectively were compared between 2000 and 2017 in order to reveal the urban – rural climatic differences concretely. The study showed that the city centre is 0.9°C warmer than the rural area, the relative humidity is 9.6% higher in the rural area than the urban one, the wind speed is 0.9ms-1 calmer in the city centre and the rainfall is 67mm more in rural area.

Keywords: Urban climate, urban – rural climatic difference, Samsun, geography, city planning

¹ Savaş ÇAĞLAK (Orcid ID: 0000-0002-9051-7710), Tamer Özlü (Orcid ID: 0000-0001-9849-2653), 19 Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Coğrafya Bölümü, Samsun, Türkiye

² Süleyman TOY (Orcid ID: 0000-0002-3679-280X), Atatürk Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Şehir ve Bölge Planlama Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Süleyman TOY, suleyman.toy@atauni.edu.tr

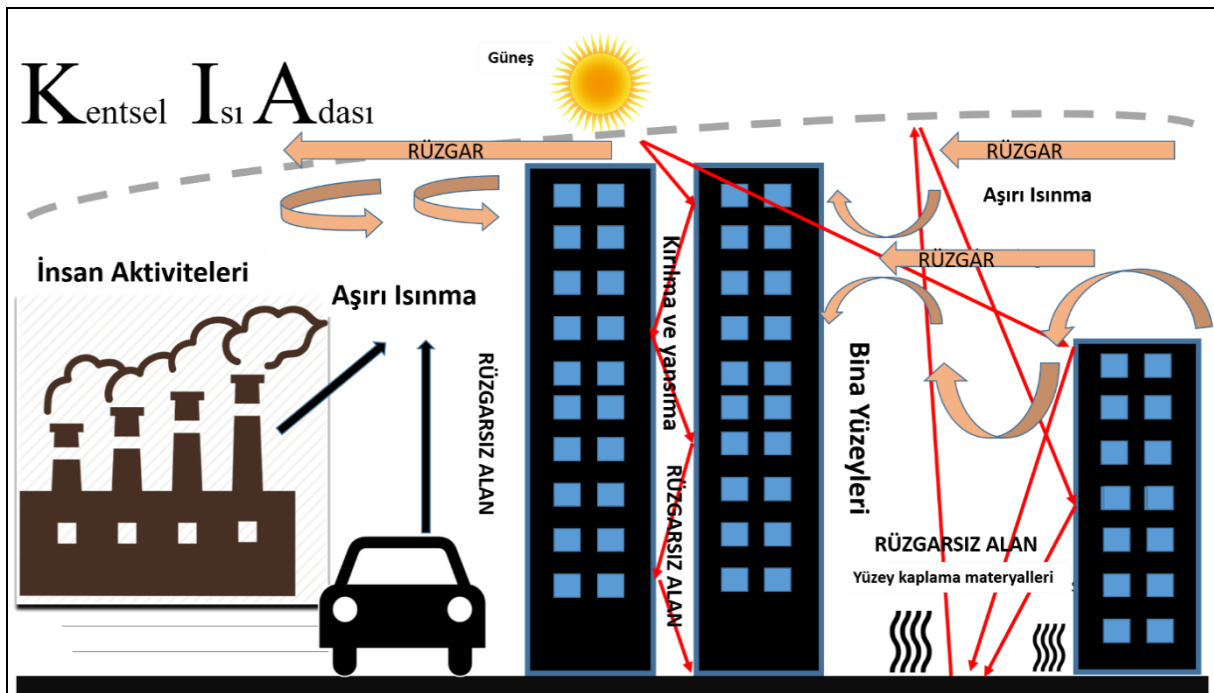
* Bu çalışma 28-29-30 Haziran 2018 tarihlerinde Eskişehir'de düzenlenen Uluslararası Kentleşme Ve Çevre Sorunları Sempozyumu'nda sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Dünya genelinde; yaklaşık son iki yüz yıldır yaşanan endüstri devrimi, hızlı nüfus artışı ve plansız / çarpık kentleşme gibi gelişmeler kentlerin çevrelerine göre farklı iklim özelliklerine sahip olmalarına neden olmuştur. Kentler içindeki ve çevresindeki havanın ve iklimin neredeyse bütün özelliklerini değiştirebilmektedir. Kentlerde genellikle çevrelerindeki kırsal ve yarı kentleşmiş alanlara göre sıcaklık ve yağış miktarları yüksek, sis ve bulut oluşumu daha fazla, nispi nem ve rüzgâr hızı daha düşük ve hava kirliliği daha fazladır

(Oke, 1981; Çiçek ve Doğan, 2005; Yılmaz, 2013; Demircan ve Toy 2018).

Kentsel alanlarda insan nüfusunun ve aktivelerinin artışına bağlı olarak (sanayileşme ve yapılaşma) yeşil alan miktarlarının azalması ve geçirimsiz yüzeylerin artması (yüzey neminin azalması) ve sokak kanyonlarının oluşması gibi nedenler kentsel iklim farklılığını meydana getirmektedir. Bu durum Kentsel Isı Adası (KIA) olarak tanımlanmaktadır (Oke, 1981; Landsberg, 1981; Demircan ve Toy 2018; Şekil 1). KIA oluşumu ve şiddeti kent ile kır arasındaki mevsimsel ve günlük ısınma farklılıklarına bağlı olarak değişebilmektedir.



Şekil 1. Kent havası (Demircan ve Toy, 2018)

Kent iklimi ile ilgili çalışmaların başlangıcı 19'uncu yüzyılın başlarına kadar (Howard 1820) gitse de konunun bilim dünyasında yoğun olarak çalışılması insan hayatı üzerine etkisinin hissedilmeye başlamasıyla neredeyse bir yüzyıl sonra olmuştur. Özellikle hava kirliliği ile ilgili çalışmalarla başlanan kent iklimi çalışmaları dünya çapında pek çok araştırmacı tarafından kent iklimini çeşitli yönleriyle ele alarak yapılmıştır (Oke,1993; Toy, 2004; Chung et al.,

2004; Jauregui, 2005; Toy ve ark., 2007; Çiçek ve Türkoğlu, 2005; Yılmaz ve ark., 2009; Mohsin and Gough, 2012).

Türkiye'de kent iklimi konusunda yapılan çalışmaların sayısı ve kalitesi gittikçe artmaktadır. Genel anlamda Türkiye'deki iklim değişikliği çalışmalarının sebebi olarak gösterilen kent iklimi (Türkeş, 1995), daha sonraları kentsel ısı adasının varlığını ispat etmeye dönük çalışmaların konusu olarak ele

alınmıştır (Tayanç ve Toros, 1997). Kent merkezlerinde veri alınacak istasyonların azlığı ya da hiç olmaması kent iklimi çalışmalarının kapsam ve kalitesini azaltırken bu konunun kapsamı daha çok kırsal - kent iklim farklarının belirlenmesine doğru kaymıştır. Kent iklimi çalışmaları Türkiye'nin genel değerlendirmesine (Türkeş, 1999; Türkeş ve ark., 2002) ilave olarak farklı kentleri vaka olarak da almıştır. Bu kentler arasında, Ankara (Çiçek, 2005; Çiçek ve Doğan 2005; Çiçek ve Türkoğlu, 2005; Türkoğlu ve ark., 2012; Yılmaz, 2013; Çalışkan ve Türkoğlu, 2015; Şensoy ve ark., 2015; Demircan ve ark., 2017), Bursa (Kadioğlu, 1997; Acar, 2005), Erzurum, (Toy, 2004; Toy ve ark., 2007; Yılmaz ve ark., 2007; Yılmaz ve ark., 2009; Toy ve Yılmaz, 2010), Erzincan (Toy ve Yılmaz 2010), Gaziantep (Kum ve Kılıç, 2013), Nevşehir (Çalışkan ve Türkoğlu, 2011; Türkoğlu), Şanlıurfa (Toy ve ark., 2017) yer almaktadır. İç bölgelerdeki bu kentlere ilave olarak, deniz etkisinin baskın olduğu kentlerde de bu çalışmalar yapılmıştır. Bu kentler ise İstanbul (Kadioğlu, 1997; Ezber ve ark., 2007; Demircan ve ark., 2017) ve İzmir'dir (Tanrıku, 2006; Demircan ve ark., 2017).

Ülkemizde kıyı kentlerini ele alan kent iklimi çalışmaları nispeten az sayıdadır. Bu çalışmanın amacı, deniz iklimi özelliklerinin hakim olduğu Türkiye'nin önemli kıyı kentlerinden biri olan Samsun'da;

- Kent ikliminin özelliklerini ortaya koymak,
- Kent ikliminin kırsal farklılıklarını belirlemek,
- Elde edilen farklılıkların muhtemel sebeplerini ve sonuçlarını ele almak ve Türkiye'deki diğer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırmak,
- Elde edilen sonuçlara göre coğrafya ve kentsel planlama bilimlerinin ilkeleri doğrultusunda önerilerde bulunmaktır.

Çalışmada iklim farklılığını somut bir şekilde ortaya çıkarmak için kentsel alanı temsilen Atakum meteoroloji istasyonu, kırsal alanı temsilen ise Çarşamba Havaalanı meteoroloji istasyonlarının verileri kıyaslanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Samsun tarihin ilk çağlarından beri uygarlıklara ev sahipliği yapmış, gelişmesini bugün de istikrarlı biçimde sürdüren bir kenttir. 2017 ADNKS verilerine göre Türkiye'nin on altıncı, Karadeniz Bölgesi'nin ise en kalabalık kentidir (TÜİK 2018). Samsun, 41°26'- 41°12' kuzey paralelleri ve 36° 7'- 36°34' doğu boylamları arasında, Karadeniz Bölgesi'nin Orta Karadeniz Bölümü'nde yer almaktadır (Şekil 2). Karayollarıyla Karadeniz Bölgesi'ni İç Anadolu Bölgesi ve Doğu Anadolu Bölgesi'ne bağlayan Samsun, aynı zamanda bir liman şehridir ve geniş hinterlandı ile bir lojistik merkez konumundadır (Yılmaz ve Zeybek, 2016).

Şehrin yükseltisi kabaca 0-600 metreler arasında yer almaktadır. Şehrin deniz kıyısında yer alması ve yükselti şartlarının fazla olmaması şehrin iklim şartlarının ılıman olmasını sağlamıştır. Samsun kent merkezinde her mevsim yağışlı, yazları sıcak, kışları deniz etkisine bağlı olarak ılık geçen Karadeniz İklimi görülmektedir. Kent merkezinin, 1975- 2017 yılları arasında ölçülen meteorolojik parametrelere göre, ortalama sıcaklığı 14.4°C, ölçülen en yüksek sıcaklık 38.4°C, ölçülen en düşük sıcaklık -7.0°C, ortalama yıllık yağış toplamı 700 mm, ortalama nispi nemi %73, ortalama rüzgar hızı 2.3ms⁻¹ ve hakim rüzgar yönü güneybatı (SW) olmakla birlikte ilkbahar ve yaz döneminde daha fazla görülmek üzere ikinci hakim yön kuzey sektörlü rüzgarlardır (Çizelge 1; Çağlak, 2017).



Şekil 2. Çalışma sahasının lokasyon haritası

Çizelge 1. Samsun'un iklim özellikleri (1975-2017; MGM, 2018)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ort.
Ort. Sıc. (°C)	7.2	6.8	8	11.3	15.6	20.4	23.5	23.7	20.1	16.1	12	9.1	14.4
Maks. Sıc.Ort. (°C)	10.9	10.8	12.1	15.2	18.9	23.8	26.7	27.3	24.1	20.1	16.3	12.9	18.2
Min. Sıc. Ort. (°C)	4.2	3.7	4.7	7.8	11.9	16.2	19.3	19.8	16.6	12.8	8.7	6.2	10.9
Ekst. Maks. (°C)	24.2	26.2	33.6	37	35.2	37.4	35.4	35.2	34.8	38.4	29.7	28.9	33
Ekst. Min.	-6.6	-6.8	-7	-2.4	2.7	9	13.6	14	7	1.5	-2.2	-3.6	1.6
Kar Örtülü Gün Say.	1.5	2.3	0.6	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0.7	0.37
Nispi Nem (%)	66.5	69.7	74.6	79	80	75.5	72.9	73	74.4	75.4	70.1	65.6	73
Yağış Top. (mm)	62.5	50.5	59	56.7	48.3	49.4	34.7	44.2	50.7	86.5	83.5	73.5	700
Ort. Yağ. Gün. Say.	13.4	13.5	15.3	14.7	12.3	9.8	6	6.4	10.2	12.6	12.5	13.2	11.6
Ort. Gün. Sür. (sa)	2.5	3.2	3.5	4.4	6.2	8.1	8.4	8.2	6.24	4.36	3.4	2.5	5.1

Çalışmada Samsun kent merkezinde bulunan Atakum Meteoroloji İstasyonu ile kırsal alanda bulunan Çarşamba Havaalanı Meteoroloji istasyonunun rasat verileri kullanılmıştır. Çarşamba meteoroloji istasyonu 2000 yılından itibaren ölçüm yapmaya başladığı için çalışma 2000-2017 yılları arası (18 yıllık) meteorolojik verilerle yapılmıştır. İstasyonlara ait özellikler

Çizelge 2'de verilmiştir. Kırsal istasyonun kentin yapılaşmış alanına olan kuş uçuşu mesafesi 15km olup kentsel istasyona ise 27km'dir. İki istasyon arasında yükselti farkı meteorolojik elemanları etkileyebilecek düzeyde değildir (100m'den az).

Çizelge 2. Kullanılan meteoroloji istasyonları ve özellikleri

İstasyonlar	Konumu	Yüksekliği	Arazi Kullanımı
Atakum Meteoroloji İstasyonu	41°34'35''K 36°25'53''D	4 metre	Yoğun kentsel alan (4 -5 katlı yapılar ve kaplı yüzeyler baskındır ve alanın denize uzaklığı 300m'dir)
Çarşamba Havaalanı Meteoroloji İstasyonu	41°25'83''K 36°55'62''D	7 metre	Kırsal alan (Genelde bitki kaplı yapılaşmamış boş arazi ve kısmi tarımsal üretim yapılan alanlarla çevrilidir. Kentsel yapılı en yakın alana uzaklığı 15km'dir. İstasyonun denize uzaklığı 1700m'dir.)

Kent ve kırsal arasındaki iklimsel farklılığı belirlemek için saatlik, günlük ve aylık sıcaklık, yağış, nispi nem, rüzgâr hızı verileri kullanılmıştır. Veriler Meteoroloji Genel Müdürlüğüne ait MEVBİS veri arşivleme sisteminden alınmıştır. Veriler aylık olarak grafiklerle ve tablolarla kıyaslanarak yorumlamalar yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sıcaklık Farklılıkları

Aylık ortalama sıcaklıklara göre kent merkezi tüm aylarda kırsal alandan daha sıcaktır. Kent merkezi ile kırsal alan arasında ortalama sıcaklık farkı 0.9°C , en fazla sıcaklık farkı Kasım ayında 1.7°C ve en az sıcaklık farkı Nisan ve Mayıs

aylarında 0.2°C 'dir (Çizelge 3). Bu çalışmada tespit edilen yıllık ortalama kent – kırsal sıcaklık farkı (0.9°C) literatürde tespit edilen aralıklarda yer almaktadır. Bu fark sonbahar ve kış aylarında en yüksek seviyeye ulaşırken (ısınma amaçlı yakıt kullanımı ve buna bağlı partikül ve sera gazı salımındaki artış nedeniyle) her iki ortamda da havanın aynı özellikte olduğu dönemlerde (ilk bahar ve erken yaz) farklar azalmaktadır. Türkiye’de yapılan benzer çalışmalara göre kıyaslandığında deniz etkisinden uzak alanlarda bulunan farklılıklardan daha az bir fark bulunmuştur. Örneğin kent – kırsal sıcaklık farkı ortalaması daha az nüfusa ve kentsel yüzeye sahip Erzurum için 1.7°C 'dir (Toy, 2018).

Çizelge 3. Aylık ortalama sıcaklık tablosu (2000-2017; MGM, 2018)

Aylar	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ortalama
Kent	7.5	7.7	8.9	11.3	15.8	20.8	24	24.9	21.3	16.9	12.9	9.4	15.1
Kırsal	6.7	7	8.4	11.1	15.6	20.1	23.1	23.9	20.1	15.7	11.2	7.9	14.2
Kent - Kırsal	0.8	0.7	0.5	0.2	0.2	0.7	0.9	1.0	1.2	1.2	1.7	1.5	0.9

Ortalama maksimum sıcaklıklara göre, Ocak ayından Temmuz ayına kadar kırsal alan kent merkezinden daha sıcaktır. Ağustos ayından Aralık ayına kadar ise kent merkezi kırsal alandan daha sıcaktır. Kırsal alan ile kent merkezi arasında ortalama maksimum sıcaklık farkı 0.2°C olup, kırsal alanda maksimum sıcaklıklar daha fazladır. Ortalama maksimum sıcaklık farklarında en fazla Mayıs ayında 2.4°C ile kırsal alan kent merkezinden daha sıcak ve Kasım ayında ise 1.9°C farkla kent merkezi

kırsal alandan daha sıcaktır. En az ortalama maksimum sıcaklık farklarında ise Ocak ayında 0.1°C ile kırsal alan kent merkezinden ve Aralık ayında 0.2°C farkla kent merkezi kırsal alandan daha sıcaktır (Çizelge 4). Kış aylarında kent merkezinde yine ısınma kaynaklı yakıt kullanımı nedeniyle daha yüksek sıcaklıklar gözlemlenirken bahar ve yaz aylarında kırsal alanın daha sıcak olduğu gözlemlenmektedir. Bu duruma neden olarak nemin ve rüzgarın etkisi ile denize olan mesafe gösterilebilir.

Çizelge 4. Aylık ortalama maksimum sıcaklık tablosu (2000- 2017; MGM, 2018)

Aylar	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ortalama
Kent	11.3	11.7	13.0	15.2	19.3	24.5	27.5	28.5	25.2	20.7	17.1	13.2	18.9
Kırsal	11.4	12.2	14.2	17.4	21.7	25.8	27.9	27.4	23.9	19.1	15.2	13.0	19.1
Kent - Kırsal	-0.1	-0.5	-1.2	-2.2	-2.4	-1.3	-0.43	1.1	1.3	1.6	1.9	0.2	-0.2

Ortalama minimum sıcaklıklarda ise kent merkezi her ay kırsal alandan daha sıcaktır. Ortalama minimum sıcaklık farkı 2.0°C olup, en fazla fark 3.8°C ile Kasım ayında ve en az fark ise 0.9°C ile Mart ve Nisan aylarıdır. Minimum sıcaklıklarda kentsel alanda aşırı

ısınma nedeniyle fazla düşüşler yaşanmazken partikül madde ve sera gazı olmayışı nedeniyle kırsal alan atmosferi daha fazla güneş radyasyonu kaybetmiş ve kentsel ortamda ilave ısı kazanımı nedeniyle daha düşük minimum sıcaklıklar kırsal alanda gözlemlenmiştir.

Çizelge 5. Aylık ortalama minimum sıcaklık tablosu (2000- 2017; MGM, 2018)

Aylar	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ortalama
Kent	4,4	4,6	5,4	8,1	12,6	17,3	20,2	20,8	17,3	13,4	9,2	6,4	11,6
Kır	2,8	3,1	4,5	7,2	11,6	15,9	19	18,4	14,2	10,2	5,4	3,2	9,6
Kent- Kır	1,6	1,5	0,9	0,9	1	1,4	1,2	2,4	3,1	3,2	3,8	3,2	2,0

Nispi Nem Farklılıkları

Çalışmada kırsal alan daima kentsel alandan daha nemlidir. Yıllık ortalama nispi nem farkı %9.6 olup en yüksek fark Kasım ayında %12.0 ve en düşük fark ise Nisan ayında %6.0'dır

(Çizelge 6). Kentsel alan gerek fazla ısınması gerekse nem sağlayacak toprak ve yeşil yüzeylerin yerine geçirimsiz kaplı yüzeylerin baskın olması nedeniyle daha kurudur.

Çizelge 6. Aylık ortalama nispi nem tablosu (2000- 2017; MGM, 2018)

Aylar	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Yıllık
Kent	63.9	66.8	72.2	77.2	77.7	73.4	71.1	70.7	72	73	67.3	63	70.7
Kır	73.7	76.4	80.5	83.2	85	82.7	80.8	80.9	83.2	85	78.7	74.2	80.3
Kent -Kır	-9.8	-9.6	-8.5	-6.0	-7.3	-9.3	-9.7	-10.2	-11.2	-12.0	-11.4	-11.2	-9.6

Yağış Farklılıkları

Kent alanı ile kırsal alanlar arasında yağış farklılığı görülmektedir. Yıllık toplam yağış miktarı kırsal alanda 67mm daha fazladır. Yılın 7 ayında kırsal alana kentsel alanlardan fazla yağış düşerken, yılın 5 ayında ise kentsel alana yağış fazla düşmüştür. En fazla yağış miktarı farkı ocak ayında 25.7mm ile görülürken kırsal alana daha fazla düşmüştür. En az yağış miktarı farkı ise mayıs ayında 1.6 mm ile kent merkezine düşmüştür (Çizelge 7). Yağış parametresi çok fazla faktöre bağlı bir parametre

olsa da bu örnekte kırsal alan fazla yağış almaktadır. Burada etkili faktör deniz etkisi ve coğrafya olsa da kent merkezinin bu parametre üzerinde etkili olabilecek büyüklükte olmadığı da söylenebilir. Bunun yanında, kent merkezinin daha yüksek miktarda yağış aldığı zaman dilimleri ise genel atmosferik sirkülasyonun neden olduğu hava kütleleri hareketleri (cephesel sistemler) değil yerel yağışların daha sık görüldüğü ilkbahar ve yaz aylarıdır. Bunun nedeni ise su partiküllerinin kentsel ortamda daha hızlı yağışa geçebilmesidir.

Çizelge 7. Aylık ortalama yağış miktarı tablosu (2000- 2017; MGM, 2018)

Aylar	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Toplam
Kent	75.3	56	72.9	54.6	55.6	52.5	41.8	53.5	47.2	75.4	76.9	89.2	751
Kır	101	51.6	81.5	49.1	54	63.3	36	30.3	53.4	102.2	92.2	103.4	818
Kent- Kır	-25.7	4.4	-8.6	5.5	1.6	-10.8	5.8	23.2	-6.2	-26.8	-15.3	-14.2	-67.0

Rüzgâr Hızı Farklılıkları

Kırsal alanda rüzgâr hızı kentsel alandan daha fazladır. Kent ile kırsal alan arasında yıllık ortalama rüzgar hızı farkı 0.9ms^{-1} 'dir. En fazla fark mart ve nisan aylarında 1.2ms^{-1} ve en az fark ise mayıs ayında 0.5ms^{-1} 'dir (Çizelge 8).

Çizelge 8. Aylık ortalama rüzgar hızı tablosu (2000- 2017; MGM, 2018)

Aylar	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Yıllık
Kent	2.5	2.3	1.9	1.6	1.5	1.8	2.0	2.0	1.7	1.7	1.9	2.4	1.9
Kırsal	3.1	3.3	3.1	2.8	2.0	2.7	3.0	3.0	2.5	2.5	2.6	3.0	2.8
Kent-Kır	-0.6	-1.0	-1.2	-1.2	-0.5	-0.9	-1.0	-1.0	-0.8	-0.8	-0.7	-0.6	-0.9

Çizelge 9'da görüldüğü gibi çalışmada kent merkezi kırsal alandan 0.9°C daha sıcak, nispi nem %9.6 oranında daha düşük (kuru), rüzgâr hızı 0.9ms^{-1} daha yavaş ve yağış miktarı ise 67mm daha az bulunmuştur. Bu çalışmanın amacı deniz ikliminin hâkim olduğu bir kent merkezi özelinde kent – kır iklim farkının belirlenmesi olması nedeniyle sonuç olarak literatürde bulunan değerlerden çok uzak

Çizelge 9. Çalışma sonuçları

İklim Elemanları	Kentsel – Kırsal Farklılık $\Delta_{(\text{Kent-Kır})}$
Ortalama Sıcaklık	0.9°C
Maksimum Sıcaklık Ort.	-0.2°C
Minimum Sıcaklık Ort.	2°C
Nispi Nem	% -9.6
Yağış	-67mm
Rüzgâr Hızı	-0.9ms^{-1}

SONUÇ

Bu çalışma, kentlerin büyüklüğüne, içindeki aktivitelere ve coğrafi özelliklerine bağlı olarak (yükselti, denizsellik vb.) kırsal alana göre daha farklı iklim özelliklerine sahip olduklarını bir kere daha göstermektedir. Deniz etkisinin kır – kent iklim elemanları farkına etkisinin olduğu yönünde net bir kanı oluşmamışken bu farklılıkların boyutu da literatürdekilerle benzerlik göstermektedir. Deniz etkisindeki kentlerde nemin etkilerinin fazla olması beklenirken bu durumun kırsal alanda daha belirgin olduğu kentlerin ise bu etkiyi önemli derecede etkileyerek kırsal alana daha kuru (nispi nemi düşük)

Kent istasyonu yüksek yapılarla çevrili olduğu için 10m yükseklikte dahi ölçülse rüzgar hızı kırsal alana göre daha düşüktür. Kentlerin daha rüzgarsız olduğu yukarıda literatür olarak verilen diğer çalışmalarda da ifade edilmiştir.

değerler bulunmamıştır. Bu da göstermektedir ki kentsel etki her tür iklim koşulunda hissedilebilmektedir. Bunun yanında, bu etkinin boyutları deniz etkisinden uzak kent merkezlerinde gözlemlenen etkiden daha düşük olabilmektedir. Bu konuda nemin yüksek oluşunun uç (ekstrem) iklim değerlerini yumuşattığı konusuna değinilebilmektedir.

olduğu görülmüştür. Bu durum kırsal iklim özellikleri gösteren kentlerde de aynıdır. Kentlerin iklim elemanları üzerine yaptıkları etki deniz ve kırsal iklim özellikleri etkisinde olan kentler için farklılık göstermemektedir. Bu nedenle, kentlerin coğrafi özellikleri onların iklim elemanları üzerinde etkili olsa da asıl faktör kentlerin kendi özellikleri olarak görülmektedir. Bu noktadan hareketle, kentlerin iklim elemanlarına olan olumsuz etkilerinin en aza indirilmesi hatta kentlerin bozucu yönde değil yapıcı hatta iklim elemanlarının olumlu özelliklerini geliştirici yönde etki etmesini sağlayacak mekânsal planlama ve tasarım

ilkelerinin benimsenmesi, kentlere göre uyarlanması ve uygulanması gerekmektedir. Bu noktada kentsel planlama ve uygulamadan sorumlu yerel yönetimler ile uygulamanın izlenmesinden sorumlu merkezi yönetim kurumlarının giderek etkisi artan iklim değişikliğinin etkilerinin şiddetli hissedilmesini önlemek adına tedbirlerini almaları gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Acar D, 2005. Bursa'da Şehirleşmenin Yağış ve Sıcaklık Üzerine Etkisi. Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Anonim, 2018. Samsun Meteoroloji Bölge Müdürlüğü kayıtları, Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, MEVBİS sistemi.
- Chung U, Choi J, Yun J, 2004. Urbanization effect on the observed change in mean monthly temperatures between 1951-1980 and 1971-2000 in Korea. *Climatic Change*, 66 (1-2): 127-136.
- Çağlak S, 2017. Samsun'un Biyoklimatik Konfor Şartlarının İncelenmesi ve Şehirleşmenin Biyoklimatik Konfor Şartlarına Etkisi. 19 Mayıs Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Çalışkan O, Türkoğlu N, 2011. Nevşehir'de Termal Biyoklimatik Koşulların Analizi. *E-Journal of New World Sciences Academy (NEWSA)*, 6 (2): 80-92.
- Çalışkan O, Türkoğlu N, 2015. Ankara da Termal Konfor Koşulların Eğilimi ve Şehirleşmenin Termal Konfor Koşulları Üzerine Etkisi. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 12(2): 119-131.
- Çiçek İ, 2005. Ankara'da Şehir ve Kırsal Sıcaklık Farklarındaki Değişiklikler (1970-2002.) Fırat Üniversitesi, Sosyal Bilimler Dergisi, 15 (2): 1-16.
- Çiçek İ, Doğan U, 2005. Ankara'da Şehir Isı Adasının İncelenmesi. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 3 (1): 57-72.
- Çiçek İ, Türkoğlu N, 2005. Urban effects on precipitation in Ankara. *Atmosfera*, 3 (18): 173-187.
- Demircan M, Arabacı H, Akçakaya A, Şensoy S, Bölük E, Çoşkun M, 2017. İklim ve Şehirleşme: Minimum Sıcaklık Trendleri. IV. Türkiye İklim Değişikliği Kongresi, 5- 7 Temmuz 2017, İstanbul.
- Ezber Y, Lütfi Ö, Kindap T, Karaca M, 2007. Climatic effects of urbanization in Istanbul: a statistical and modeling analysis. *International Journal of Climatology*, 27: 667-679.
- Howard L, 1820. *Climate of London Deduced From Meteorological Observations*. Vols. 1-3. Harvey and Darton London.
- Jauregui E, 2005. Possible impact of urbanization on the thermal climate of some large cities in Mexico. *Atmosfera*, 18(4): 247-248.
- Kadioğlu M, 1997. Şehirleşmenin Marmara Bölgesindeki Yağışlara Etkisi. Su ve Çevre Sempozyumu'97, 2-5 Haziran 1997, İstanbul.
- Karaca M, Tayanç M, Toros M, 1995. Effects of urbanization on climate of Istanbul and Ankara. *Atmospheric Environment* 29 (23): 3411-3421.
- Kum G, Kılıc Ş, 2013. Şehirleşmenin Sıcaklık ve Yağış Parametreleri Üzerine Etkisi: Antep Örneği. *Sosyal Bilimler Dergisi* 3 (6): 23-39.
- Mohsin T, Gough WA, 2012. Characterization and Estimation of Urban Heat Island at Toronto: impact of the choice of rural site. *Theoretical and Applied Climatology* 108, 105-117
- Landsberg H, 1981. *The Urban Climate*. Academic Press, New York.
- Oke T, 1981. Canyon geometry and the nocturnal urban heat island: comparison of scale model and field observations. *Journal of Climate*, 1, 237-254.
- Oke T, 1993. *Global change and urban climates*. 13th International Congress of Biometeorology. Calgary, Canada.

- Şensoy S, Türkoğlu N, Çiçek İ, Demircan M, Arabacı H, Boluk E, 2015. Urbanization Effect on Trends of Extreme Temperature Indices in Ankara, VII. Uluslararası Katılımlı Atmosfer Bilimleri Sempozyumu, 28-30 Nisan 2015, İstanbul.
- Tanrıkulu M, 2006. İzmir’de Şehirleşmenin Sıcaklık ve Yağış Üzerine Etkisi. Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Tayanç M, Toros H., 1997. Urbanization effects on regional climate change in the case of four large cities of Turkey. *Climatic Change*, 35(4), 501-524.
- Toy S, Demircan N, 2018. Possible ways of mitigating the effects of climate change using efficient urban planning and landscape design principles in Turkey. *FRESENIUS XX* (Basimda).
- Toy S, Aytaç AS, Kantor N, 2017. Human biometeorological analysis of the thermal conditions of hot Turkish city of Şanlıurfa. *Theoretical and Applied Climatology*.No: 1995-3, Sayfa: 1-13.
- Toy S, Yılmaz S, 2010. Evaluation of urban - rural bioclimatic comfort differences over a ten – year period; in the sample of Erzincan city reconstructed after a heavy earthquake. *Atmósfera*, 23(4),387-402.
- Toy S, Yılmaz S, Yılmaz H, 2007. Determination of bioclimatic comfort in three different land uses in the city of Erzurum, Turkey. *Building and Environment* 42 (3), 1315-1318.
- Toy S, 2004. Erzurum Kenti Açık Yeşil Alanlarında Biyoklimatik Etkinin Belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Turkes M, Sumer UM, 2004. Spatial and temporal patterns of trends and variability in diurnal temperature ranges of Turkey. *Theoretical and Applied Climatology* 77: 195–227.
- Türkes M, Sumer UM, Demir I, 2002. Re-evaluation of trends and changes in mean, maximum and minimum temperatures of Turkey for the period 1929–1999. *International Journal of Climatology* 22: 947–977.
- Türkeş M, 1999. Vulnerability of Turkey to desertification with respect to precipitation and aridity conditions. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science* 23: 363- 380.
- Türkeş M, 1995. Türkiye’de yıllık ortalama hava sıcaklıklarında değişimlerin ve eğilimlerin iklim değişikliği açısından analizi. *Çevre ve Mühendis*, s. 9-15.
- Türkoğlu N, Çalışkan O, Çiçek İ, Yılmaz E, 2012. Şehirleşmenin Biyoklimatik Koşullara Etkisinin Ankara Ölçeğinde İncelenmesi. *Uluslararası İnsan Bilimler Dergisi* 9.1, 933-954
- Yılmaz S, Toy S, Irmak M, Yılmaz H, 2007. Determination of climatic differences in three different land uses of the city of Erzurum, Turkey. *Building and Environment*, 42(4), 1604-1612.
- Yılmaz S, Toy S, Yıldız N, Yılmaz H, 2009. Human population growth and temperature increase along with the increase in urbanisation, motor vehicle numbers and green area amount in the sample of Erzurum city, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 148:205–213.
- Yılmaz E, 2013. Ankara Şhrinde Isı Adası Oluşumu. Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmamış).
- Yılmaz C, Zeybek Hİ, 2016. Samsun Coğrafyası. Canik Belediyesi Kültür Yayınları No: 11, Samsun.
http://www.canik.bel.tr/Icerik/Dosya/www.canik.bel.tr_76_PS2Z44LG_samsun-cografyasi-uluslararasi-yayin.pdf (Erişim Tarihi: 01.08.2018).

Alyssum pateri subsp. *prostratum* Bitkisinin Kütle Azaltma Katsayılarının ve Molar Yok-Olma Katsayılarının Ölçülmesi

Fatma AKDEMİR^{1*}

İbrahim. Halil GEÇİBESLER⁴

Mehmet Fatih TURHAN²

Mustafa. Recep KAÇAL⁵

Ferdi AKMAN³

Rıdvan DURAK⁶

ÖZET: *Alyssum pateri* subsp. *prostratum* bitkisinin bazı kısımlarının (kök, toprak üstü ve çiçek) kütle azaltma katsayıları ve molar yok-olma katsayıları 13.92 ve 59.54 keV enerji aralığında bir Si(Li) detektör ve ²⁴¹Am nokta kaynağı kullanılarak ölçülmüştür. Sunulan bu çalışmada, bitkisel materyalin farklı organları için elde edilen deneysel kütle azaltma katsayıları ve molar yok-olma katsayıları teorik hesaplanan değerler ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, deneysel değerler ile WinXCOM program kullanılarak hesaplanan teorik değerler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Radyasyon soğurma, kütle azaltma katsayısı, molar yok-olma katsayısı, *Alyssum pateri*, WinXCOM

Measurement of Mass Attenuation Coefficients and Molar Extinction Coefficients of *Alyssum pateri* subsp. *prostratum*

ABSTRACT: The mass attenuation coefficients and molar extinction coefficients of specific parts (root, aerial part and flower) of *Alyssum pateri* subsp. *prostratum* have been measured employing a Si(Li) detector in the energy range between 13.92 and 59.54 keV using an ²⁴¹Am point source. In the present study, the obtained experimental mass attenuation coefficients and molar extinction coefficients for different organs of plant material were compared with the theoretical calculated values for same samples. The results have been shown that the experimental values are in a good agreement with the calculated theoretical values using WinXCOM program.

Keywords: Radiation absorption, mass attenuation coefficient, molar extinction coefficient, *Alyssum pateri*, WinXCOM

¹ Fatma AKDEMİR (Orcid ID: 0000-0003-1934-6979), Giresun Üniversitesi, Tirebolu Mehmet Bayrak Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Giresun, Türkiye

² Mehmet.Fatih TURHAN (Orcid ID: 0000-0002-0676-9481), Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Atatürk Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Görüntüleme Teknikleri, Afyonkarahisar, Türkiye

³ Ferdi AKMAN (Orcid ID: 0000-0002-8838-1762), Bingöl Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektronik Haberleşme Teknolojisi Programı, Bingöl, Türkiye

⁴ İbrahim halil GEÇİBESLER (Orcid ID: 0000-0002-4473-2671), Bingöl Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü, Doğal Ürün Araştırma Laboratuvarı, Bingöl, Türkiye

⁵ Mustafa. Recep KAÇAL (Orcid ID: 0000-0002-4473-2671), Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 28500 Giresun

⁶ Rıdvan Durak (Orcid ID: 0000-0002-3935-176X), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 25240 Erzurum

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Fatma Akdemir, fatma_akdemir25@hotmail.com

GİRİŞ

Dünya Sağlık Örgütü'ne göre gelişmekte olan ülkeler geleneksel bitkisel ilaç olarak şifalı bitkileri kullanmaktadırlar. Bu şifalı bitkiler, insanlar, hayvanlar ve kendileri için gerekli olan yağ, mineral, karbonhidrat ve protein içerirler. Bu tıbbi bitkiler mide, eklem ağrıları, öksürük, ateş ve diyabet gibi birçok hastalığın tedavisinde kullanılabilir. Bunlardan başka, bu tıbbi bitkiler kozmetik ve ilaç endüstrisinde de büyük ilgi görmektedirler. Tıbbi bitkilerde bulunan aktif bileşenler, insan organizmasındaki biyokimyasal süreçler için oldukça yararlıdır. Bu tür bitkilerde X-ışını azaltma çalışmaları, biyoloji, ziraat, fizik ve tıp fiziği gibi farklı alanlardaki çeşitli problemleri çözmek için kullanılabilir. Sunulan bu çalışmada, *A. pateri* subsp. *prostratum* bitkisinin kök, toprak üstü ve çiçek kısımları dikkate alınmıştır. *Alyssum* cinsini barındıran Brassicaceae familyası aynı zamanda ekonomik olarak en önemli çiçekli bitkiler grubunu da ihtiva etmektedir. Familya 338 cinse ait yaklaşık 3700 türü içermekte olup, *Alyssum* Orta Doğu'ya özgü ünlü bir cinstir. Bazı türleri gıda endüstrisinde doğal stabilizatör olarak kullanılırken bazı türleri ise önemli biyolojik aktivitelere sahiptirler (Hamedi ve ark., 2015; Erdogan ve ark., 2015).

Alyssum pateri subsp. *Prostratum* bitkisini çalışmamızda tercih etmemizin sebebi, doğada fazla miktarda bulunmasıdır. Ekonomik açıdan bakıldığında, *Alyssum pateri* subsp. *Prostratum* bitkisi bilimsel çalışmalarda kullanılabilir niteliktedir. Genel olarak *Alyssum* türleri (özellikle çok yıllık olanları), gerek kuraklığa dayanıklı olmaları, gerekse toprak istekleri bakımından çok seçici olmamaları nedeniyle erozyon çalışmalarında öncü bitki olarak da kullanılabilirler (Kürşat ve ark. 2008). Ayrıca, Brassicaceae familyasına ait olan *Alyssum* cinsi ile ilgili farklı alanlarda yapılan birçok bilimsel çalışmalar mevcuttur. Kimyasal olarak modifiye *Alyssum discolor* T.R. Dudley&Hub.-Mor.

biokütlesinin, reaktif sarı tekstil boyasının sulu ortamlardan gideriminde biyolojik çözücü olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır (Bayramoğlu ve ark. 2012). Tıpta birçok hastalıkların tedavisinde, endüstride, biyolojik çalışmalarda ve uygulamalı birçok alanda kullanılan *Alyssum* cinsinin bir türü olan *Alyssum pateri* subsp. *prostratum* bitkisinin farklı kısımlarının radyasyon ile etkileşim parametrelerinden bazıları sunulan çalışmada incelenmiştir.

Literatür araştırması yapıldığında bitkilerin radyasyon soğurma parametreleri üzerine çalışılmış birkaç çalışma bulunmaktadır. Teerthe ve Kerur (2016) *Eucalyptus obliqua* ve *Mangifera* tıbbi bitkilerinin kütle azaltma katsayılarını 13.596 ile 32.890 keV enerji aralığında NaI(Tl) sintilasyon detektörü yardımı ile belirlemişlerdir ve sonuçlarını WinXCOM programından elde ettikleri sonuçlar ile karşılaştırmışlardır. Lahana yaprağının 7 ile 12 keV enerji aralığında kütle azaltma katsayıları Trunova ve ark. (2015) tarafından literatüre sunulmuştur. Morabad ve Kerur (2010) Hindistan'da sık olarak kullanılan bazı tıbbi bitkilerin farklı kısımlarının (meyve, yaprak, gövde ve tohum) kütle azaltma katsayılarını 8 ile 32 keV enerji aralığında NaI(Tl) detektör kullanarak ölçmüşlerdir. Ghosh ve Das (2014) patates, mango ve karides numunelerinin lineer azaltma katsayılarını 2.5 MeV foton enerjisinde NaI(Tl) detektör yardımı ile deneysel olarak belirlemişlerdir. Chaudhari (2013) Asoka bitkisinin farklı kalınlıklarda taze ve kurutulmuş yapraklarının lineer ve kütle azaltma katsayılarını Cs ve Tl kaynaklarını kullanarak belirlemiştir ve deneysel sonuçlarını teorik sonuçlar ile karşılaştırdığında ikisi arasında uyum olduğunu gözlemlemiştir.

Literatürdeki bu çalışmalardan da görüldüğü gibi çeşitli bitkilerin radyasyon soğurma parametreleri ölçülmüş ve bu çalışmalar genel olarak düşük enerji bölgesinde gerçekleştirilmiştir. Bunun sebebi, soğurma

maliyeti yüksek olan yüksek enerjili fotonlardan ziyade günlük yaşamda sıklıkla kullanılan düşük enerjili fotonları soğuran ucuz malzeme arayışıdır.

Gerçekleştirilen bu çalışmada, bitkisel materyalin kök, toprak üstü ve çiçek kısımlarının kütle azaltma katsayıları ve molar yok-olma katsayıları 13.92, 17.75, 20.78, 26.34 ve 59.54 keV enerjilerde deneysel olarak Si(Li) detektör ve ²⁴¹Am nokta kaynak kullanılarak elde edilmiştir. Belirlenen deneysel sonuçlar WinXCOM (Gerward ve ark., 2001) programı kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlar ile kıyaslanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Örnek Hazırlama

Bu çalışmada, *A. pateri* subsp. *prostratum* bitkisinin kök, toprak üstü ve çiçek kısımları numune olarak kullanılmıştır. Numuneler, doğal yaşam alanlarından toplandıktan sonra laboratuvar

ortamına getirilmiştir. Bitki yaş halde iken kök, toprak üstü ve çiçek kısımlarına ayrılmıştır. Bitkinin ayrılan kısımları baskısız bir kâğıt üzerinde güneş almayan bir yerde kurutulmuştur. Kurutulmuş numunelerin toz haline getirilmesi için laboratuvar tipi bir değirmen kullanılmıştır. Toz haline getirilmiş bitki numuneleri 20 mesh'lik bir elekten geçirilerek parçacık etkisi minimuma indirilmiştir. Elekten geçirilen bitki numuneleri 1.3 cm çapa sahip pellet takımı içinde hidrolik pres yardımı ile disk şekline getirilerek ölçüme hazır hale getirilmiştir.

Bitkinin kök, toprak üstü ve çiçek kısımlarının kimyasal analizi için Thermo marka Flash 2000 serisi CHNS/Organik Elemental Analizör spektrometresi kullanılmıştır. Bu cihaz ile her bir numune içindeki toplam hidrojen, karbon, azot ve kükürt elementlerinin yüzde konsantrasyonu elde edilmiştir. Oksijenin yüzde konsantrasyonu ise aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir:

$$\%Oksijen = 100 - (\%karbon + \%hidrojen + \%azot + \%kükürt) \quad (1)$$

Bu analizlerde numune içinde bulunan diğer eser miktardaki elementler ihmal edilmiştir.

Numune içindeki elementlerin yüzde bollukları Çizelge 1'de verilmiştir.

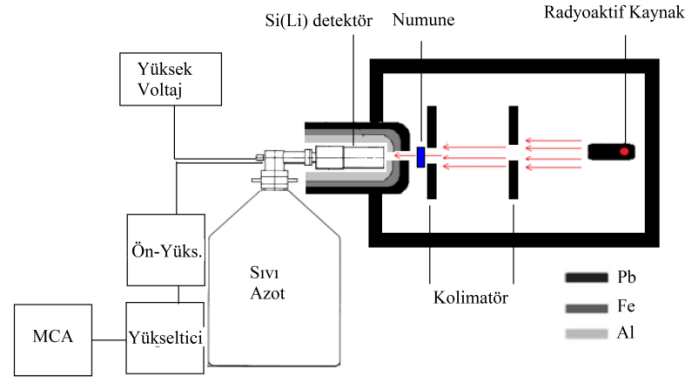
Çizelge 1. Numunelerin elemental bollukları

Kullanılan kısım	Hidrojen (%)	Karbon (%)	Azot (%)	Oksijen (%)	Kükürt (%)
Kök	5.404	63.827	1.135	29.522	0.112
Toprak üstü	5.009	60.742	1.672	32.520	0.057
Çiçek	4.839	60.988	1.689	32.431	0.054

Deneysel Süreç

Deneysel süreçte kullanılan geçiş geometrisi Şekil 1'de gösterilmiştir. Spektrometre sistemi, aktif alanı 12.5 mm², hassas derinliği 5 mm ve enerji

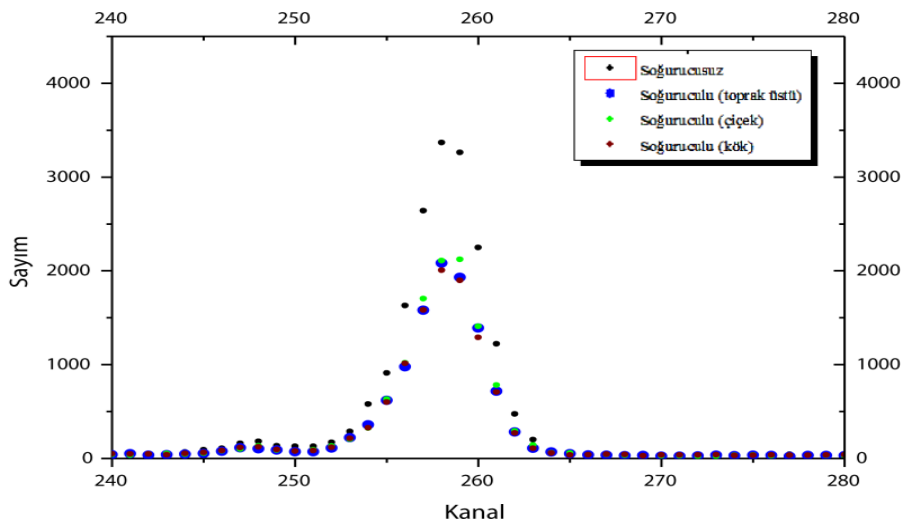
çözünürlüğü 5.9 keV'de 160 eV olan bir Si(Li) detektör ile bu detektörle birleştirilmiş 4K çok-kanallı analizörden oluşmaktadır.



Şekil 1. Geçiş geometrisi

Deney sisteminde 370 kBq aktiviteli ^{241}Am nokta kaynak kullanılmıştır. Bu kaynaktan sağlanan verimli foton enerjileri 13.92, 17.75, 20.78, 26.34 ve 59.54 keV şeklindedir. Radyoizotop kaynak 3 mm açıklığa sahip bir kurşun kolimatör içine yerleştirilerek dar ışın geometrisi elde edilmiştir. Ayrıca, dar ışın geometrisini tam olarak elde edebilmek ve çevresel radyasyonu minimuma indirebilmek için detektör sistemi sırasıyla Pb, Fe ve Al levhalardan yapılmış bir kolimatör içine yerleştirilmiştir. Radyoaktif kaynak ile detektörün berilyum penceresi arasındaki mesafe 15 cm olarak ayarlanmıştır ve her bir numune sırasıyla detektör ve kaynak arasına

yerleştirilmiştir. Daha sonra, numune bulunmadan (I_0) ve numune olduğunda (I) sabit bir zaman aralığında foton şiddetleri detektör yardımı ile sayılmıştır. Detektörden alınan veriler Microcal Origin 7.5 programı kullanılarak ilgili enerjilerde pikler çizilmiştir ve yine bu program yardımı ile pik altında kalan alanlar belirlenerek soğurucusuz ve soğuruculu foton şiddetleri belirlenmiştir. Her bir numunenin kütle azaltma katsayısını belirlemek için elde edilen bu foton şiddetleri Lambert-Beer yasasında kullanılmıştır. 13.92 keV için bu şekilde elde edilen tipik bir spektrum Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Soğurucusuz ve soğuruculu 13.92 keV için tipik bir spektrum

Kütle Azaltma ve Molar Yok-olma Katsayılarının Belirlenmesi

Tek enerjili paralel bir ışın demeti belirli bir ortam içinden geçerken aşağıdaki eşitlikte belirtilen Lambert-Beer kanununa göre üssel olarak azalır:

$$I = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (2)$$

burada I ve I₀ sırasıyla numuneden geçen ve kaynağın başlangıç foton şiddetleri ve ρx ise birim alandaki kütle miktarıdır. μ/ρ ile gösterilen parametre ise foton ve madde arasındaki etkileşmenin bir olasılığını belirten kütle azaltma katsayısıdır. Eğer malzeme birden fazla elementten oluşan bir bileşik, alaşım, karışım veya kompleks bir malzeme ise bu durumda kütle azaltma katsayısı karışım kuralı kullanarak belirlenebilir (Akman ve ark., 2015). Mevcut numunelerin teorik kütle azaltma katsayı değerleri, numuneyi oluşturan elementlerin (H, C, N, O ve S) ağırlıklı katkılarının toplamından hesaplanabilir:

$$(\mu/\rho)_{numune} = \sum_i W_i (\mu/\rho)_i \quad (3)$$

burada W_i i. elementin ağırlıklı kesrini ve (μ/ρ)_i ise i. elementin kütle azaltma katsayısını belirtir. Sunulan numunelerin teorik kütle azaltma katsayısı değerleri WinXCOM programında

Çizelge 1'de verilen elementlerin yüzde bollukları kullanılarak elde edilmiştir.

Kütle azaltma katsayısı kullanılarak bir malzemenin bir dizi radyasyon soğurma karakteristikleri belirlenebilir. Bu radyasyon soğurma karakteristiklerinden biri olan ve maddenin bir molü tarafından soğurulan radyasyon olarak tanımlanan molar yok-olma katsayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenebilir:

$$\varepsilon = 0.4343M(\mu/\rho)_{numune} \quad (4)$$

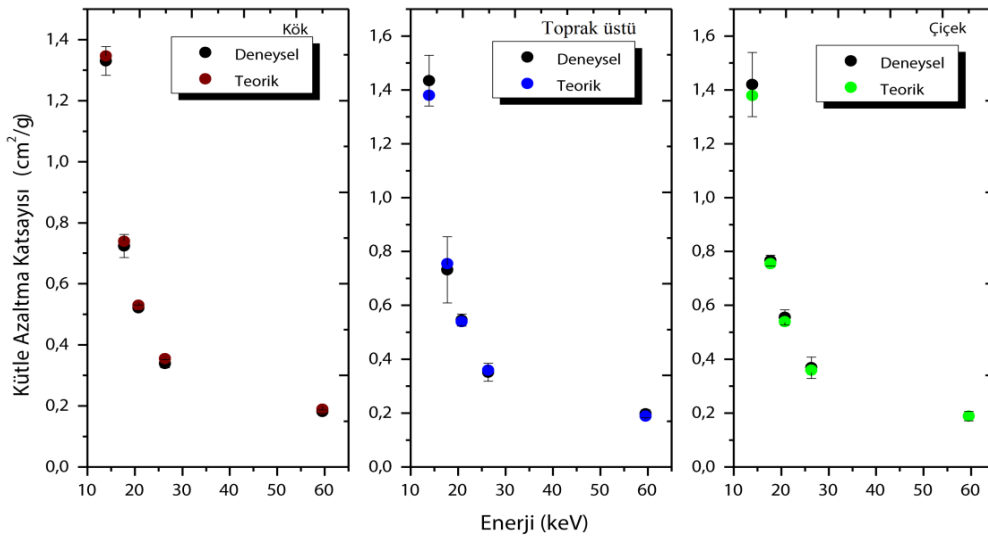
eşitlikteki M numunenin molekül ağırlığı ve (μ/ρ)_{numune} ise numunenin kütle azaltma katsayısıdır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

XRF spektrometre kullanılarak 13.92, 17.75, 20.78, 26.34 ve 59.54 keV foton enerjilerinde *A. pateri* subsp. *prostratum* bitkisinin kök, toprak üstü ve çiçek kısımlarının kütle azaltma ve molar-yok olma katsayıları sırasıyla Eşitlik (2) ve (4) yardımı ile belirlenmiştir. Eşitlik (3) kullanılarak ise kütle azaltma katsayılarının teorik değerleri elde edilmiştir. Çizelge 2'de kök, toprak üstü ve çiçek numunelerinin kütle azaltma katsayılarının deneysel ve teorik sonuçları verilmiştir. Ayrıca, kütle azaltma katsayısının enerjiye olan bağlılığını daha iyi görmek için kütle azaltma katsayısının enerjiye bağlı grafiği Şekil 3'te verilmiştir.

Çizelge 2. Kök, toprak üstü ve çiçek kısımlarının deneysel ve teorik kütle azaltma katsayıları (cm²/g)

Kullanılan kısım	13.92 keV		17.75 keV		20.78 keV		26.34 keV		59.54 keV	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
Kök	1.330±0.047	1.346	0.724±0.038	0.739	0.522±0.009	0.530	0.339±0.013	0.355	0.181±0.006	0.189
T. üstü	1.434±0.094	1.380	0.732±0.123	0.755	0.545±0.022	0.539	0.352±0.033	0.359	0.198±0.015	0.189
Çiçek	1.420±0.119	1.379	0.766±0.020	0.754	0.555±0.028	0.539	0.369±0.040	0.359	0.189±0.017	0.188



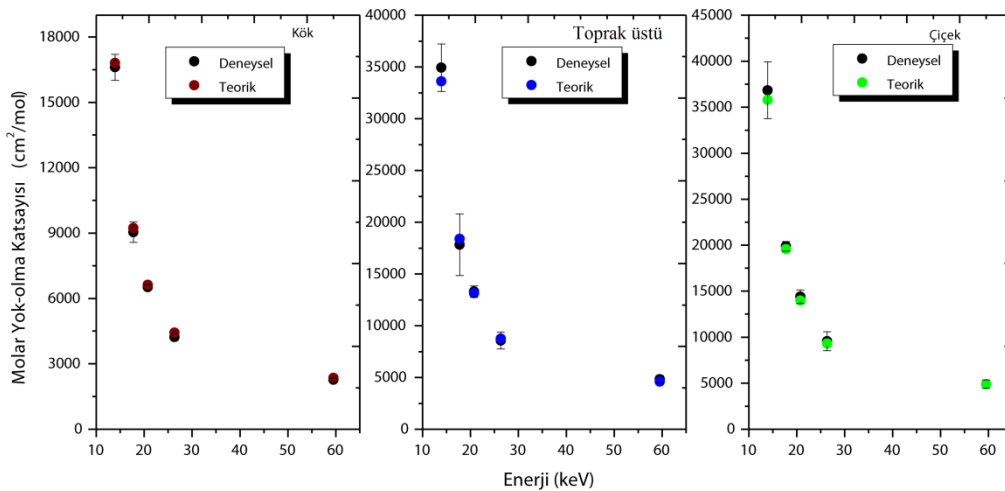
Şekil 3. Kütle azaltma katsayısının enerjiye karşı grafiği

A. pateri subsp. *prostratum* bitkisinin kök, toprak üstü ve çiçek kısımlarının molar yok-olma katsayıları 13.92 ile 59.54 keV aralığında beş farklı foton enerjisinde Eşitlik (4) içinde elde edilen kütle azaltma katsayıları kullanılarak elde

edilmiştir. Bu numuneler için elde edilen deneysel ve teorik molar yok-olma katsayıları Çizelge 3'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Ayrıca, molar yok-olma katsayılarının enerjiye bağlılığı Şekil 4'te görülmektedir.

Çizelge 3. Kök, toprak üstü ve çiçek kısımlarının deneysel ve teorik molar yok-olma katsayıları (cm²/mol)

Kullanılan kısım	13.92 keV		17.75 keV		20.78 keV		26.34 keV		59.54 keV	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
Kök	16611±590	16810	9043±472	9235	6515±110	6621	4228±161	4435	2264±71	2359
T. üstü	34930±2300	33616	17826±2989	18390	13285±543	13139	8576±814	8750	4814±367	4596
Çiçek	36834±3093	35782	19879±526	19572	14404±731	13981	9561±1028	9309	4893±452	4887



Şekil 4. Molar yok-olma katsayısının enerjiye karşı grafiği

Çizelge 2-3 ve Şekil 3-4 incelendiğinde, kök, toprak üstü ve çiçek numunelerinin hem kütle azaltma katsayılarının hem de molar yok-olma katsayılarının deneysel ve teorik değerleri arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Deneysel kütle azaltma ve molar yok-olma katsayılarının WinXCOM teorik değerlerinden farkı 13.92 keV için $\leq\%3.91$, 17.75 keV için $\leq\%3.05$, 20.78 keV için $\leq\%2.97$, 26.34 keV için $\leq\%4.51$ ve 59.54 keV için $\leq\%4.76$ şeklindedir. Bu iki parametrenin belirlenmesindeki deneysel belirsizlikler %1.72 ile %8.99 aralığında değişmektedir (toprak üstü 17.75 keV, toprak üstü ve çiçek 26.34 keV hariç). Deneysel belirsizliklerin elde edilmesi süreçleri önceki çalışmalarımızda bulunmaktadır (Akman ve ark., 2017; Akman ve ark., 2016).

Çizelge 2-3 ve Şekil 3-4 incelendiğinde her bir numune için kütle azaltma katsayısının ve molar yok-olma katsayısının artan enerji ile eksponansiyel azaldığı görülmektedir. Bilindiği gibi kütle azaltma katsayısı ağırlıklı olarak fotoelektrik etki, Compton saçılma ve çift oluşum süreçlerinin toplamından oluşmaktadır. Çalışılan enerji aralığında baskın etki fotoelektrik olaydır ve bu olay $E^{3.5}$ ile ters orantılıdır. Molar yok-olma katsayısı da direkt olarak kütle azaltma katsayısına bağlı olduğundan, bu parametrelerde gözlemlenen eksponansiyel azalma gayet normaldir. Bu yorumlardan kütle azaltma katsayısının ve molar yok-olma katsayısının artan enerji ile azaldığını söyleyebiliriz. Yani, düşük foton enerjilerinde mevcut numunelerin radyasyon soğurma kabiliyetleri beklenildiği gibi daha iyidir.

Çizelge 2'de 13.92 keV foton enerjisindeki teorik kütle azaltma katsayıları incelenecek olursa, kök için $1.346 \text{ cm}^2/\text{g}$, toprak üstü için $1.380 \text{ cm}^2/\text{g}$ ve çiçek için $1.379 \text{ cm}^2/\text{g}$ şeklindedir. Yani, toprak üstü numunesinin kütle azaltma katsayısı kök numunesinden %2.46 ve çiçek numunesinden %0.07 daha fazladır. Toprak üstü ve çiçek numunesinin radyasyon soğurma kabiliyeti kök numunesinden daha

iyidir. Aynı incelemeyi molar yok-olma katsayılarında yaparsak (Çizelge 3), toprak üstü ve çiçek numunelerinin molar yok-olma katsayıları kök numunesinin iki katından daha fazladır. Bu durum Eşitlik (4) ile açıklanabilir. Molar yok-olma katsayısı, kütle azaltma katsayısı ve moleküler ağırlık ile doğru orantılıdır. Toprak üstü ve çiçek numunelerinin kütle azaltma katsayılarının yanında moleküler ağırlıkları da kök numunesinden büyük olduğundan, gözlemlenen bu fark mantıklıdır. Kütle azaltma katsayılarındaki ve molar yok-olma katsayılarındaki farklılık asıl olarak içerdikleri elementlerin yüzde bollukları ile alakalıdır. Çizelge 1 incelendiğinde, toprak üstü ve çiçek numunelerindeki yüzde oksijen miktarının kök numunesinden daha fazla olduğu görülmektedir. Kükürt elementindeki yüzde bolluklar düşük olduğundan bu elementin fazla bir katkısı olmayacaktır. Oksijen elementinin atom numarası diğer elementlerden daha büyük olduğundan, kütle azaltma katsayısının numune içindeki elementin atom numarasına ve yüzde konsantrasyonuna bağlı olduğunu söyleyebiliriz. *A. pateri* subsp. *prostratum* bitkisinin kütle azaltma ve molar yok-olma katsayıları ile ilgili çalışmalara literatürde rastlanmadığından mevcut deneysel sonuçlar diğer deneysel sonuçlar ile karşılaştırılamamıştır.

SONUÇ

Bu çalışmada, *Alyssum* cinsi bitkinin bir türü olan *A. pateri* subsp. *prostratum* bitkisinin kök, toprak üstü ve çiçek kısımlarının kütle azaltma katsayıları ve molar yok-olma katsayıları incelenmiştir. Numunelerin ^{241}Am nokta kaynağından yayımlanan beş farklı enerjide belirtilen parametreleri deneysel ve teorik olarak elde edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar, WinXCOM programı yardımı ile hesaplanan teorik sonuçlar ile karşılaştırılmıştır ve deneysel belirsizlikler sınırları içinde deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar arasında uyum olduğu

görülmüştür. Toprak üstü ve çiçek numunelerinin kök numunesinden daha iyi bir radyasyon soğurma kabiliyetinin olduğu bulunmuştur. Belirlenen parametrelerin artan enerji ile azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, belirlenen parametrelerin numune içindeki elementin atom numarasına ve yüzde konsantrasyonuna bağlı olduğu görülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen verilerin medikal, endüstri, ziraat, farmakoloji, uygulamalı bilimler gibi birçok alanda kullanılabilirliği açısından bilime katkı sağlayacağını söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

- Akman F, Durak R, Kacal MR, Bezgin F, 2016. Study of absorption parameters around the K edge for selected compounds of Gd. X-ray Spectrometry, 45: 103-110.
- Akman F, Durak R, Turhan MF, Kaçal MR, 2015. Studies on effective atomic numbers, electron densities from mass attenuation coefficients near the K edge in some samarium compounds. Applied Radiation and Isotopes, 101: 107-113.
- Akman F, Kaçal MR, Akman F, Soylu MS, 2017. Determination of effective atomic numbers and electron densities from mass attenuation coefficients for some selected complexes containing lanthanides. Canadian Journal of Physics, 95: 1005-1011.
- Bayramoğlu G, Ersoy G, Adıgüzel N, Arıca MY, 2012. Modifiye *Alyssum discolor* (A. discolor) Biyokütlesinin Boya Gideriminde Kullanılması Ve Spektroskopik Özelliklerinin Belirlenmesi. VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 3-7 Eylül 2012, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay.
- Chaudhari LM, 2013. Study of attenuation coefficients of leaves of Asoka plant by using Cs and Tl sources. Research Journal of Physical Sciences, 1(2): 1-8.
- Erdogan MK, Geçibesler İH, Behçet L, 2015. Composition and antioxidant capacity of the essential oils of *Alyssum pateri* Nyár subsp. prostratum (Nyár) Dudley (Brassicaceae). Türk Doğa ve Fen Dergisi, 4(2): 25-29.
- Gerward L, Guilbert N, Jensen KB, Levring H, 2001. X-ray absorption in matter, reengineering XCOM. Radiation Physics and Chemistry, 60: 23-24.
- Ghosh S, Das MK, 2014. Attenuation coefficients and absorbed gamma radiation energy of different varieties of potato, mango and prawn at different storage time and physiological condition. Food Chemistry, 145: 694-700.
- Hamed A, Ghanbari A, Razavipour R, Saeidi V, Zarshenas MM, Sohrabpour M, Azari H, 2015. *Alyssum homolocarpum* seeds: phytochemical analysis and effects of the seed oil on neural stem cell proliferation and differentiation. Journal of Natural Medicines, 69(3): 387-396.
- Kurşat M, Civelek Ş, Kandil A, 2008. *Alyssum harputicum* Dudley'in (Brassicaceae) Morfolojik, Anatomik ve Polen Özellikleri ile Kromozom Sayısı Bakımından Araştırılması. Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi 20 (2) 205-215.
- Morabad RB, Kerur BR, 2010. Mass attenuation coefficients of X-rays in different medicinal plants. Applied Radiation and Isotopes, 68: 271-274.
- Teerthe SS, Kerur BR, 2016. X-ray mass attenuation coefficient of medicinal plant using different energies 32.890 keV to 13.596 keV. Materials Today: Proceedings, 3: 3925-3929.
- Trunova V, Sidorina A, Kriventsov V, 2015. Measurement of X-ray mass attenuation coefficients in biological and geological samples in the energy range of 7-12 keV. Applied Radiation and Isotopes, 95: 48-52.

Yeme Çakşır Otu (*Ferula elaeochytris* K. 1947) İlavesinin Japon Balığının (*Carassius auratus* L. 1758) Büyüme ve Gonad Gelişimi Üzerine Etkisi

Beytullah Ahmet BALCI^{1*}

Yusuf AKTOP²

ÖZET: Bu çalışmada, Japon balığı (*Carassius auratus* L. 1758)'nın büyüme, yem değerlendirme ve gonadların gelişimi üzerine çakşır otu (*Ferula elaeochytris* K. 1947) kökü tozunun etkileri araştırılmıştır. Ham protein (%36), ham yağ (%8) ve enerji (3650 kcal/kg sindirilebilir enerji) değerleri eşit olacak şekilde 4 farklı deneme yemi hazırlanmıştır. Hazırlanan yemlere çakşır otu (*Ferula elaeochytris*) kökü tozu 0 (Kontrol), 1, 5 ve 10 g kg⁻¹ oranında ilave edilmiştir. Deneme, her grupta 30 balık olacak şekilde 2 tekerrürlü tesadüf parselleri deneme desenine göre planlanarak 105 lt'lik akvaryumlarda 84 gün süre ile yürütülmüştür. Başlangıç ağırlıkları 7.55± 0.02 g ve boyları 7.51±0.130 cm olan japon balıkları, günde 2 kez doyuncaya kadar beslenmiştir. Deneme yeminin canlı ağırlık artışı, boyca büyüme, kondüsyon faktörü, ortalama canlı ağırlık artışı, yüzde canlı ağırlık artışı, spesifik büyüme oranı, yem değerlendirme oranı, hepatosomatik indeks, viserosomatik indeks ve gonadosomatik indeks bakımından gruplar arasında istatistiki olarak önemli bir farklılık bulunmamıştır (P>0.05). Gruplara ait yem tüketim değerlerinin farklı olduğu tespit edilmiştir (P<0.05). Deneme sonu dışı japon balığı gonad histolojik özelliklerinin farklı olduğu tespit edilmiştir. Deneme süresince gruplarda ölüm görülmemiştir. Sonuç olarak, yeme çakşır otu kökü tozu eklenmesinin japon balıklarında büyüme ve yem değerlendirme oranı üzerine önemli bir etkisi tespit edilememiştir.

Anahtar kelimeler: Japon balığı, *Ferula elaeochytris*, yem değerlendirme, gonad histolojisi

The Effect on Growth and Gonadal Development of *Ferula elaeochytris* Root Powder addition on Gold Fish (*Carassius auratus* L. 1758)

ABSTRACT: In this study, the effects of *Ferula elaeochytris* (Korovin 1947) root powder on growth, feed evaluation and development of gonads in diets for goldfish (*Carassius auratus* L. 1758) was investigated. Four different experimental diets were prepared, with crude protein (36%), crude fat (8%) and energy (3650 kcal/kg digestible energy) being equal. *Ferula elaeochytris* root powder was supplemented by 0 (Control group), 1, 5 and 10 g kg⁻¹. Goldfish were reared in 105 lt aquarium maintained in stagnant water. Each dietary treatment was tested in duplicated groups of 30 fish per aquarium in a completely randomized design. Initial weight of 7.55±0.02 g and length 7.51±0.13 cm were feed the diets twice per daily to apparent satiation for 84 days. There was no statistically difference between groups in terms of live weight gain, length growth, condition factor, mean live weight gain, feed conversion ratio, hepatosomatic index, viscerosomatic index and gonadosomatic index (P>0.05). Feed intake values were found to be different in groups (P<0.05). It was determined that the gonadal histology of the female gold fish was different at the end of trials. No deaths occurred in the groups during the trial. As a result, there was no significant effect on the growth and feed conversion ratio of gold fish to be added to the diet.

Keywords: Goldfish, *Ferula elaeochytris*, feed efficiency, gonad histology

¹ Beytullah Ahmet BALCI (Orcid ID: 0000-0002-6762-3259), Akdeniz Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Antalya, Türkiye

² Yusuf AKTOP (Orcid ID: 0000-0002-3648-7186), Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Beytullah Ahmet BALCI, abalci@akdeniz.edu.tr

* Bu çalışma Yusuf AKTOP'un Yüksek Lisans tez çalışmasıdır.

GİRİŞ

Son yıllarda akvaryum sektörü, hızla gelişerek çok sayıda insanın geçimini sağladığı önemli bir iş kolu haline gelmiştir. Talep edilen balıklar arasında en büyük payı, bakımının kolay ve renklerinin cezbedici olmasından dolayı japon balıkları yer almaktadır. Bir akvaryum balığı ne kadar büyük ve gösterişli olursa değeri de o kadar yüksek olmaktadır. Ancak japon balıklarının pazar büyüklüğüne ve istenilen büyüklüğe geç ulaşması bu balığın pazarlanmasında önemli sorun teşkil etmektedir (Yanar ve Tekelioğlu, 1999; Türkmen ve Alpbaz, 2001; Arslan, 2012).

Yetiştiricilikte, maliyetleri düşürüp kaliteli ürünleri mümkün olan kısa sürelerde almak için yemler üzerine yapılan besleme çalışmaları her geçen gün artmaktadır (Arslan, 2012). Tıbbi ve aromatik bitkiler içerisinde yer alan, çakşır yöresel ismiyle bilinen *Ferula elaeochytris* (Korovin 1947) çok yıllık, parçalı yapraklı bir bitkidir. Bu bitkilerin yapısında tanen, saponin, terpen, nişastanın yanı sıra reçine, uçucu yağ ve alkaloid gibi maddeleri buldukları yapılan çalışma ve analizlerle bildirilmektedir (Duru ve Şahin, 2015). Çiftlik hayvanlarında çakşır bitkisinin de içerdiği saponinlerin amonyak bağlayıcı, üreaz aktivitesini ve yumurtalarda kolesterol içeriğini düşürücü etkilerinin yanı sıra mide ve bağırsak gibi organlarda yüzey gerilimini azaltıcı, güçlü anti protozoal, antibakteriyel, antifungal, anti-oksidan etkilerinin olduğu, organizmada hormonal sistemi uyarıcı etkisi nedeni ile hayvanlarda verimi, ürün kalitesini, hayvanların yaşama gücünü ve çevre koşullarını iyileştirici özelliklerinin bulunduğu yapılan çalışmalarla ortaya koyulmuştur (Kutlu, 2001; Nazeer ve ark., 2002; Peris ve Calafat, 2003; Duru ve Şahin, 2015). Japon balığının kullanılma nedeni olarak sadece model canlı olarak tercih edilmiştir. Bu nedenle araştırmamızda,

akvaryum balığı olarak en çok tercih edilen japon balığı (*Carassius auratus* L. 1758) yemlerine çakşır (*F. elaeochytris* K. 1947) kökü tozu ilave edilerek balıkların büyüme, yem değerlendirme ve gonad gelişimi üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Balık materyali

Balık yemine ilave edilen çakşır otu (*F. elaeochytris*) kökü tozu ile yürütülen araştırmanın besleme denemesi, 70x30x50 cm boyutlarında, hacmi 105 lt olan 8 adet cam akvaryumlarda 84 gün süreyle japon balıklarında (*Carassius auratus* L. 1758) gerçekleştirilmiştir. Denemede kullanılan balıklar, Reyhan Süs Balıkçılığı Tesisi'nden (Kepez/ANTALYA) yaklaşık 8 aylık iken temin edilmiştir.

Deneme Deseni

Araştırma, tesadüf parselleri deneme desenine göre 2 tekerrürlü olacak şekilde planlanmıştır. Ortalama canlı ağırlıkları 7.55 ± 0.02 g ve boyları 7.51 ± 0.13 cm olan japon balıkları, her akvaryumda tesadüfi olarak seçilen 30'ar balık olmak üzere tesadüfi olarak akvaryumlara aktarılmıştır.

Büyüme ve Yem Parametreleri

Deneme yemine ilave edilecek çakşır otu kökü Hatay İli, Kel Dağı eteklerinden ve yakın civarından (1000-1500 m rakımdan), Eylül (2016) ayında toplanmıştır. Çakşır köklerinin genel temizliği yapıldıktan sonra temiz ve kuru bir zeminde kurutulmuştur. Kurutulan çakşır kökleri kahve öğütücü kullanılarak uygun partikül büyüklüğüne getirilip, 595 µm göz açıklığına sahip elek yardımıyla elenerek yemlere deneme yemi formülasyonuna göre ilave edilmiştir. Deneme yemleri, 0 (Kontrol), 1, 5 ve 10 g kg⁻¹ oranlarında çakşır otu kökü tozu ilave edilerek 4 farklı şekilde formüle edilerek

hazırlanmıştır. Denemede kullanılacak olan kontrol yemi, japon balığının besin madde ihtiyaçlarını karşılayacak şekilde %36 ham protein, %8 ham yağ ve 3650 kcal kg⁻¹ sindirilebilir enerji olacak şekilde hazırlanmıştır (NRC, 1993). Hazırlanan deneme yemlerinin

kimyasal analizleri yapılarak besinsel içerik doğrulaması yapılmış olup (Çizelge 1) kullanılıncaya kadar hava geçirmez plastik torbalar içerisinde, +4 °C 'de muhafaza edilmiştir. Deneme yemlerinde kullanılan rasyonların genel yapısı Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deneme yemlerinin besin madde içerikleri (% , yağ ağırlık)

Parametre	Kontrol	Çakşır 1	Çakşır 5	Çakşır 10
Ham protein (%)	35.96±0.25	35.56±0.44	35.76±0.30	35.78±0.22
Ham yağ (%)	8.15±0.30	8.17±0.21	8.21±0.17	8.25±0.27
Ham kül (%)	5.10±0.11	5.09±0.26	5.12±0.23	5.15±0.21
Nem (%)	9.35±0.20	9.34±0.17	9.30±0.22	9.25±0.25
SE (kcal kg ⁻¹)	3663	3660	3647	3632

*Değerler üç analizin ortalamalarıdır SE: Sindirilebilir enerji (Ort. ± Ss).

Çizelge 2. Deneme yemlerinin formülasyonu (%)

Hammadde	Kontrol	Çakşır 1	Çakşır 5	Çakşır 10
Balık unu	36	36	36	36
Çakşır kökü	0	0.1	0.5	1
Soya küspesi	20	20	20	20
Mısır nişastası	20	19.9	19.5	19
Buğday unu	13	13	13	13
Balık yağı	4	4	4	4
Mineral karışımı ¹	2.75	2.75	2.75	2.75
Vitamin karışımı ²	2.75	2.75	2.75	2.75
NaCl ³	0.5	0.5	0.5	0.5
Bağlayıcı madde (CMC) ⁴	1	1	1	1
Toplam	100	100	100	100

¹Mineral karması (Her kg'da; manganez 60 000 mg, demir 10.000 mg çinko 75 000 mg, bakır 5 000 mg, kobalt 1 000 mg, iyot 2 500 mg, selenyum 100 mg ve magnezyum 65 000 mg içermektedir)

²Vitamin karması (Her kg'da; Vit-A: 4 000 000 IU, Vit-D3: 600 000 UI, Vit-E: 40 000 mg, Vit-K3: 2 400 mg, Vit-B1: 5 000 mg, Vit-B2: 8 000 mg, Vit-B6: 4 000 mg, Vit-B12: 12 mg, Vit-C: 40 000 mg, Niasin: 50 000 mg, Folik asit: 1 400 mg, Kalsiyum D-Pantothenate: 8 000 mg, D-Biyotin: 50 mg, İnositol: 40 000 mg içermektedir)

³Sodyum klorür

⁴Karboksi-metil selüloz

Balıkların yemlenmesi 84 gün boyunca sabah ve akşam olmak üzere günde iki kez elle doyuncaya kadar yapılmıştır. Denemede, japon balıklarının ağırlık ölçümleri, bireysel olarak 21 günde bir olarak 0,001 g hassasiyetli dijital terazi ile ve boy ölçümleri ise 1 mm bölmeli ölçüm cetveli ile ölçülmüştür. Ölçümler sırasında anestezi olarak karanfil yağı (75-150 mg/L) uygulanmıştır. Ortalama canlı ağırlık artışı değerleri; dönem sonu canlı ağırlık ortalamaları ile dönem başı canlı ağırlık ortalamalarının

farlıları alınarak (Çetinkaya, 1995; Arslan, 2012), Spesifik büyüme oranı; deneme sonu balıkların canlı ağırlık ortalamasının logaritmasından, deneme başı balıkların canlı ağırlık ortalamasının logaritması çıkarılıp, deneme süresi (gün) ln=e tabanına göre logaritmasına bölünüp 100 ile çarpılması (De Silva ve Anderson, 1995; Çetinkaya, 1995; Hoşsu ve ark., 2003; Arslan, 2012), Kondüsyon faktörü; bireysel ağırlıkları, 100 ile çarpılıp, toplam boylarının küpüne bölünmesinden

(Çetinkaya, 1995; Hoşsu ve ark., 2003; Arslan, 2012), Yem değerlendirme oranı; kuru madde esasına göre tüketilen yem miktarının, balıkların bir sonraki grup ağırlığı ve iki tartım arasında ölen veya deneme dışı kalan balıkların ağırlığının toplamından, balıkların bir önceki grup ağırlığından çıkarılması sonucuna bölünmesi (Çetinkaya, 1995; Hoşsu ve ark., 2003; Aydın, 2010; Arslan, 2012), Hepatosomatik indeks; karaciğer ağırlığının balık ağırlığına bölünüp 100 ile çarpımı (Wooten, 1990; Çetinkaya, 1995; Zhou ve ark., 2005), Visserosomatik indeks; balığın toplam iç organ ağırlığının balığın toplam vücut ağırlığına bölünüp 100 ile çarpımı (Zhou ve ark., 2005), Gonadosomatik indeks; toplam gonad kütesinin, vücut kütesinden gonad kütesi çıkarıldıktan sonraki kütesine bölünüp bulunan değerinin 100 ile çarpılması (Arslan, 2012) formüllerinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

Histolojik Analiz

Deneme başı (0. Gün), deneme ortası (42. Gün) ve deneme sonu (84. Gün) anestezi (Karanfil yağı 75-150 mg L⁻¹) uygulandıktan sonra her gruptan bu periyotlar için rastgele seçilen 5'er balığın gonadı histolojik inceleme için alınmıştır. Bu gonad örneklerin her birinden hassas terazi ile 0.002 gr ağırlığında yumurta örneği alınarak stereo mikroskop (Olympus Stereo Mikroskop DM30 MSSHOT Stereo Görüntüleme) ile yumurta çapları ölçülmüştür. Balıklardan alınan gonad örnekleri nötralize %10'luk formalin çözeltisi içiren örnekleme kabında 24-48 saat süre ile tespit edilmiştir. Dokular rutin işleme alkol serilerinden geçirilerek paraffin bloklara alınmış ve parafine gömülen gonad dokularından rotary mikrotom (Leica RM2135, Leica Microsystems Nussloch GmbH, Nussloch, Almanya) yardımıyla 5 µm

kalınlığında kesilerek genel histolojik görünüm için haematoksilen-eosin ile boyanmışlardır (Demir, 2001). Kanada balsamı ile kapatılan preparatlar, Nikon marka Eclipse Ci model mikroskop ve Imaging Source DFK 72 Kamera Yazılım Sistemi ile fotoğrafları çekilen preparatlar bilgisayar ortamına aktarılmış ve fotoğraflar arasındaki farklar değerlendirilerek yorumlanmıştır.

İstatistikî analizler

Çakşır otu kökü tozu ilave edilerek kurulan besleme denemesi ile elde edilen verilerin istatistikî analizleri SPSS 22.0 istatistik paket programı kullanılarak yapılmıştır. Bütün verilere varyans homojenlik testleri uygulandıktan sonra varyans analizi (ANOVA) yapılmış ve grup ortalamaları arasındaki farklılıklar Duncan'ın çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir. Gruplar arasındaki farklılık %5 (P=0.05) önem seviyesinde test edilmiştir (Duncan, 1955). Sonuçlar ortalama ± standart sapma (Ort. ± Ss) şeklinde verilmiştir (Düzgüneş ve ark., 1993, Sümbüloğlu ve Sümbüloğlu 2000).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Büyüme Parametreleri

Canlı ağırlık olarak büyüme

Çakşır ile beslenmiş deneme gruplarının bütün periyotlarda, canlı ağırlık ortalamaları arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemsiz (P>0.05) bulunmuştur (Çizelge 3). Denemenin 84. günündeki canlı ağırlık ortalamaları arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemsiz olduğu bulunsada, Çakşır 5 grubunda sırayla 13.00 değerleri ile en yüksek olduğu, Kontrol grubunun ise 12.70 değerleri ile en düşük değerde olduğu bulunmuştur (P<0.05) (Çizelge 3).

Çizelge 3. Deneme grubu balıkların canlı ağırlık ortalamaları

Periyotlar	Deneme grupları			
	Kontrol	Çakşır 1	Çakşır 5	Çakşır 10
0. gün (DB)	7.58±0.01	7.55±0.02	7.54±0.02	7.54±0.01
42. gün (DO)	9.69±0.05	9.98±0.24	9.98±0.24	9.91±0.16
84. gün (DS)	12.70±0.19	12.81±0.01	13.00±0.14	12.89±0.16

farklılıkların istatistiksel olarak önemsiz olduğu bulunmuştur ($P>0.05$) (Çizelge 4).

Spesifik büyüme oranı

Ortalama canlı ağırlık artışı

Deneme ortası ve deneme sonu balıklardaki canlı ağırlık artışları belirlenmiş ve Çizelge 4'de verilmiştir. Ortalama canlı ağırlık artışı deneme periyotlarında ortalamalar arasındaki

Spesifik büyüme oranları Çizelge 5'de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda grupların spesifik büyüme oranları arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemsiz ($P>0.05$) olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4. Deneme grubu balıkların canlı ağırlık ortalamaları (g balık⁻¹)

Periyotlar	Deneme grupları			
	Kontrol	Çakşır 1	Çakşır 5	Çakşır 10
42. gün (DO)	2.10±0.07	2.43±0.27	2.30±0.26	2.37±0.18
84. gün (DS)	3.01±0.14	2.83±0.22	3.31±0.09	2.99±0.14

Çizelge 5. Deneme grubu balıkların spesifik büyüme oranları

Periyotlar	Deneme grupları			
	Kontrol	Çakşır 1	Çakşır 5	Çakşır 10
42. gün (DO)	0.58±0.02	0.66±0.06	0.63±0.06	0.65±0.04
84. gün (DS)	0.64±0.02	0.59±0.05	0.66±0.02	0.63±0.01

DO: Deneme ortası, DS: Deneme sonu, deneme periyotlarında farklılıklar istatistiksel olarak önemsiz olduğu bulunmuştur ($P>0.05$).

Boyca büyüme

Deneme yemleri ile beslenen japon balıklarının periyotlara ait boy ortalamaları Çizelge 6'de verilmiştir. Uygulanan varyans analizi sonucunda gruplar arası boy ortalamaları arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemsiz ($P>0.05$) olduğu tespit edilmiştir.

Kondüsyon faktörü

Deneme başı, ortası ve deneme sonu balıkların kondüsyon faktörleri belirlenmiş ve Çizelge 7'de verilmiştir. Tek yönlü varyans analizi (Anova) uygulanarak gruplar arasındaki kondüsyon faktörü ortalamalarında farklılığın istatistiksel olarak önemsiz olduğu ($P>0.05$) bulunmuştur.

Çizelge 6. Deneme grubu balıkların boy ortalamaları

Periyotlar	Deneme grupları			
	Kontrol	Çakşır 1	Çakşır 5	Çakşır 10
0. gün (DB)	7.59±0.14	7.61±0.16	7.44±0.09	7.44±0.13
42. gün (DO)	8.61±0.15	8.60±0.21	8.61±0.25	8.54±0.19
84. gün (DS)	9.57±0.12	9.51±0.15	9.47±0.32	9.48±0.12

Çizelge 7. Deneme grubu balıkların kondüsyon faktörleri

Periyotlar	Deneme grupları			
	Kontrol	Çakşır 1	Çakşır 5	Çakşır 10
0. gün (DB)	1.78±0.09	1.75±0.12	1.86±0.06	1.87±0.11
42. gün (DO)	1.51±0.02	1.57±0.03	1.59±0.11	1.61±0.09
84. gün (DS)	1.45±0.01	1.51±0.07	1.54±0.16	1.51±0.05

Yem Değerlendirme Parametreleri
Yem tüketimi

Deneme ortası ve deneme sonunda ortalama yem tüketim oranları belirlenmiş ve Çizelge 8’de verilmiştir. Varyans analizi sonucunda grupların ortalama yem tüketimleri arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu ($P<0.05$) tespit

edilmiştir. Deneme ortasında 7.10 ile Çakşır 10 grubunun en yüksek, 6.15 ile Kontrol grubunun en düşük olduğu tespit edilmiştir. Deneme sonunda ise Kontrol ile Çakşır 1’in 7.35 ve 7.50 değerleriyle, Çakşır 5 ve Çakşır 10 gruplarının 8.55 ile 8.45 değerlerinden istatistiksel olarak farklı olduğu bulunmuştur ($P<0.05$).

Çizelge 8. Deneme grubu balıkların yem tüketim oranları (g balık⁻¹ 84 gün⁻¹, kuru ağırlık)

Periyotlar	Deneme grupları			
	Kontrol	Çakşır 1	Çakşır 5	Çakşır 10
42. gün (DO)	6.15±0.35 ^b	6.95±0.07 ^{ab}	6.80±0.28 ^{ab}	7.10±0.42 ^a
84. gün (DS)	7.35±0.07 ^b	7.50±0.14 ^b	8.55±0.07 ^a	8.45±0.21 ^a

Yem değerlendirme oranı

Denemede balıkların deneme ortası ve deneme sonunda ortalama yem değerlendirme oranları belirlenmiş ve Çizelge 9’da verilmiştir. Varyans analizi sonucunda grupların ortalama

yem değerlendirme oranları arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemsiz ($P>0.05$) olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 9. Deneme grubu balıkların yem değerlendirme oranları

Periyotlar	Deneme grupları			
	Kontrol	Çakşır 1	Çakşır 5	Çakşır 10
42. gün (DO)	2.93±0.05	2.87±0.26	2.97±0.20	2.98±0.06
84. gün (DS)	2.52±0.05	2.66±0.16	2.70±0.12	2.78±0.04

İndeks Değerleri

Deneme yemleriyle 84 gün beslenen japon balıklarının deneme sonunda elde edilen hepatosomatik indeks, visserosomatik indeks ve gonadosomatik indeks değerleri Çizelge 10’da verilmiştir. Deneme sonunda grupların

indekslerine ilişkin gruplar arasında bir farklılık olup olmadığını belirlemek amacıyla uygulanan varyans analizi sonucunda grupların ortalama indeks oranları arasında farklılığın istatistiksel olarak önemsiz ($P>0.05$) olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 10. Deneme sonu balıkların hepatosomatik indeks, visserosomatik indeks ve gonadosomatik indeks değerleri

İndeks	Deneme grupları			
	Kontrol	Çakşır 1	Çakşır 5	Çakşır 10
HSI	0.77±0.04	0.79±0.06	0.82±0.04	0.83±0.03
VSI	12.97±0.21	12.86±0.02	12.67±0.13	12.51±0.76
GSI	3.08±0.04	3.10±0.07	3.21±0.10	3.10±0.05

Yumurta Çapı

Deneme periyotlarında balıklardan toplamda 85 adet gonad alınmıştır. Bu gonadlardan 51 tanesinin dişi olduğu tespit edilmiştir. Aynı noktadan olacak şekilde her gonaddan 0.002 g yumurta örneği alınmış ve stereo mikroskopla bu yumurtaların çapları ölçülmüştür. Ölçüm sonucu

elde edilen bulgular gruplarda ortalama değerler olup sonuçlar Çizelge 11’de verilmiştir. Analizi sonucu çakşır ile beslenmiş deneme gruplarının bütün periyotlarında, ortalama oosit çapları arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli ($P<0.05$) olduğu tespit edilmiştir.

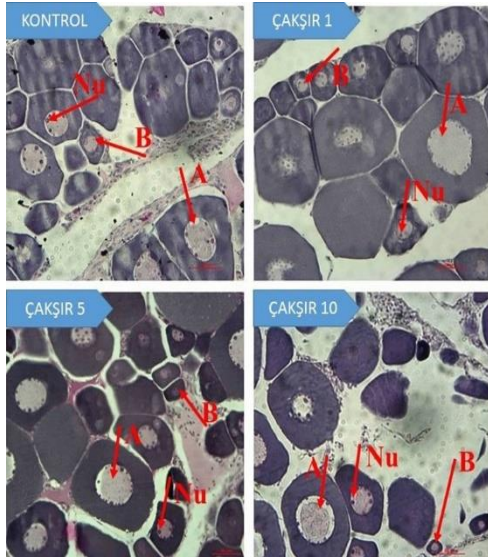
Çizelge 11. Deneme grubu balıkların yumurta çapları

Periyotlar	Deneme grupları			
	Kontrol	Çakşır 1	Çakşır 5	Çakşır 10
0. gün (DB)	0.15±0.00	0.15±0.00	0.15±0.00	0.15±0.00
42. gün (DO)	0.21±0.01 ^b	0.219±0.01 ^{ab}	0.25±0.01 ^a	0.22±0.01 ^{ab}
84. gün (DS)	0.34±0.00 ^c	0.359±0.01 ^{bc}	0.39±0.01 ^a	0.38±0.00 ^{ab}

Histolojik Bulgular**Dişi balıklar**

Deneme yemleri ile beslenen japon balıklarının denemenin ortasında grupların gonad histolojileri arasında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Grupların protoplazmik evrede olduğu tespit edilmiştir. Nükleolus ve küçük oositler belirlenmiştir (Şekil 1). Denemenin

sonunda, yemine çakşır 5 ve 10 grupların protoplazmik ve previtellogenez evrelerinin yanı sıra vitellonez evresinde olduğu, kontrol ve çakşır 1 gruplarında ise protoplazmik ve previtellogenez evrelerine devam ettiği tespit edilmiştir. Zona radiata, yağ globülleri, yumurta sarısı granülleri görüntülenmiştir (Şekil 2).

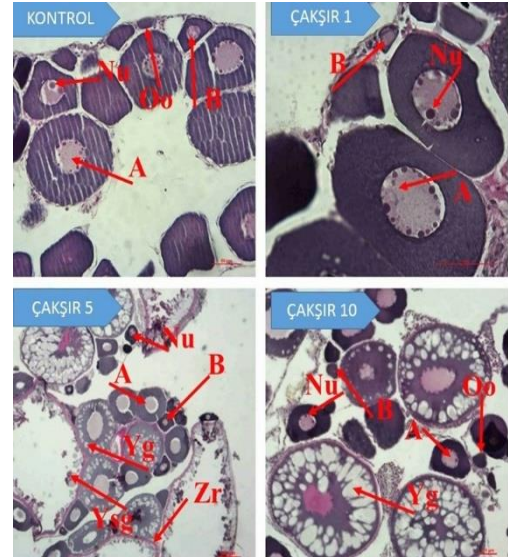


Şekil 1. Deneme ortası deneme yemleriyle beslenen gruplara ait balıkların gonad görünümü (Ovaryum) H+E

Nu: Nükleolus, **A:** Protoplazmik evre, **B:** Küçük Oosit, **Oo:** Oogonium, **Yg:** Yağ globülleri, **Ysg:** Yumurta sarısı granülleri, **Zr:** Zona radiata

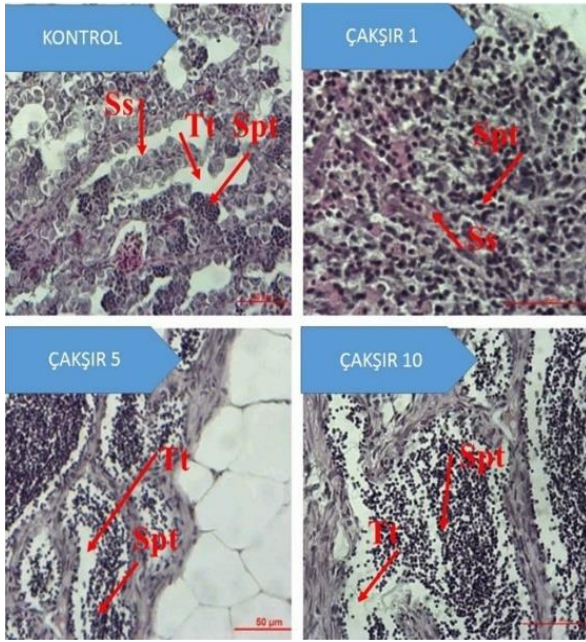
Erkek balıklar

Çakşır ile besleme çalışmasında, deneme ortasında erkeklerden alınan gonadlardan hazırlanan histolojik preparatlardan çekilen fotoğraflar karşılaştırılmıştır. Gruplar arasında önemli bir farklılık gözlenmemiştir ($p > 0.05$). Fotoğraflamada tam dolmamış yarı boş testis tübüleri gözlemlenmiştir. Spermatidlerin sayısının ve yoğunluğunun artmaya başladığı gözlemlenmiştir. Deneme başı çekilen fotoğraflarla karşılaştırıldığında spermatidlerin daha yoğun olduğu testis tübüllerinin dolmaya başladığı gözlemlenmiştir. Gruplar arasında



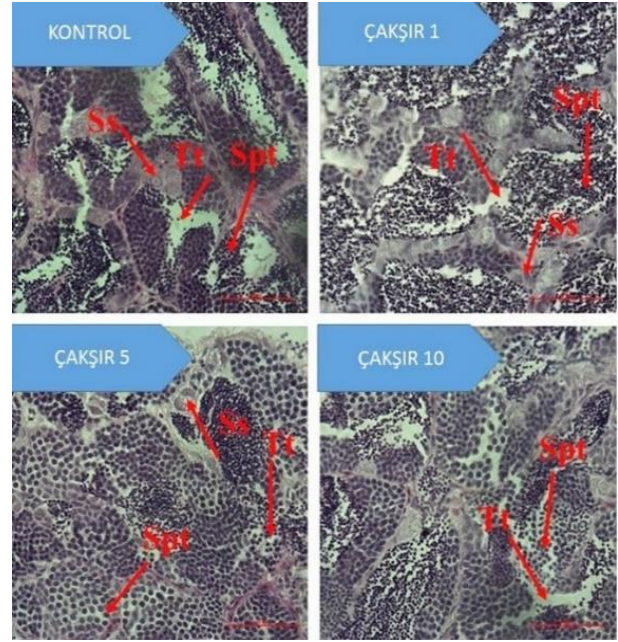
Şekil 2. Deneme sonu deneme yemleriyle beslenen gruplara ait dişi japon balığı gonadı (Ovaryum) H+E

farklı ve önemli sayılabilecek bir evreye rastlanılmamıştır (Şekil 3). Çakşır ile yürütülen çalışmanın deneme sonunda erkeklerden alınan gonadlardan hazırlanan histolojik preparatlardan çekilen fotoğraflarda deneme grupları arasında önemli bir histolojik farklılık gözlemlenmemiştir. Deneme sonunda spermatidlerin, deneme başı ve ortasına göre daha yoğun ve testis tübüllerinin de daha dolu olduğu gözlemlenmiştir. Gruplar arasında farklı ve önemli sayılabilecek bir evreye rastlanılmamıştır (Şekil 4).



Şekil 3. Deneme ortası gruplarda görüntülenen erkek balık gonadı H+E

Tt: Testis tübülleri, Spt: Spermatid, Ss: Sekonder spermatozit



Şekil 4. Deneme sonu gruplarda görüntülenen erkek balık gonadı H+E

Yılmaz ve ark., (2006), sazan balığı (*C. carpio*) ile yürüttükleri çalışmada *Ferula coskunii* türünü 0, 1.5, 3 ve 4.5 g kg⁻¹ oranlarında, Filik (2009) Nick Brow yumurtacılarında *F. elaeochytris* kökü tozunu yeme 0, 2, 4 ve 8 g kg⁻¹ düzeylerinde kullanırlarken, çalışmamızda ise *F. elaeochytris* türünü japon balığı yemlerine 0, 1, 5 ve 10 g kg⁻¹ oranlarında katılmıştır. Yılmaz ve ark., (2006), sazan balığı (*C. carpio*) ile yürüttükleri çalışmada *F. coskunii* türünün deneme sonu canlı ağırlık ortalamalarına negatif yönde etki ettiğini ve deneme grupları arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğunu tespit etmişlerdir (P<0.05). Deneme sonuçlarında en yüksek canlı ağırlığın 57.90 ile kontrol grubunda olduğunu bulmuşlardır. *F. coskunii* ilaveli deneme gruplarının deneme sonu ağırlıkları arasında istatistiksel farklılıklar benzer bulunmasına rağmen en düşük değer 51.64 ile 3 g kg⁻¹ oranında çakşır ilave edilmiş grupta olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmada ise canlı ağırlık ortalamalarına göre deneme sonu Çakşır 5 grubunda 13.00 ile en yüksek büyüme

olduğu, 12.70 ile kontrol grubunun en düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak istatistiksel olarak grupların Yılmaz ve ark., (2006)'dan farklı olarak deneme sonu canlı ağırlık artışları arasında önemli bir farklılık tespit edilememiştir (p>0.05). Yılmaz ve ark., (2006), deneme sonu gruplar arasındaki ortalama canlı ağırlık artışının istatistiksel olarak önemli olduğunu bulmuşlardır (P<0.05). Deneme sonunda 31.77 ile en fazla ortalama ağırlık artışının 0 (Kontrol) grubunda olduğu belirtilmektedir. Ama bu çalışmada çakşır kökü tozunun deneme gruplarında ortalama canlı ağırlık artışı arasındaki farkın önemsiz olduğu bulunsada (P>0.05), deneme sonu ortalama canlı ağırlık artışı en fazla 5.62 ile Çakşır 5 grubunda olduğu tespit edilmiştir. Yılmaz vd (2006), *F. coskunii* türünü sazan balığı (*C. carpio*) yemine ilave ettikleri çalışmada spesifik büyüme oranı arasındaki farkların deneme gruplarında önemli olduğu bulunsada (P<0.05), Çakşır ilaveli bu çalışmada spesifik büyüme oranı arasındaki farkların önemsiz olduğu bulunmuştur (P>0.05). Yılmaz ve ark., (2006), çalışmasında 1.32 ile en yüksek

spesifik büyüme oranının Kontrol grubunda olduğu tespit ederken, bu çalışmada 0.660 ile deneme sonu en yüksek spesifik büyüme oranın Çakşır 5 grubunda olduğu tespit edilmiştir. Filik (2009), yaptığı çalışma sonunda grupların yem tüketimleri arasında istatistiksel farklılığın önemsiz olduğunu ($P>0.05$) tespit etmiştir. 4. haftada; 2 ve 8 g kg⁻¹ çakşır verilen gruplarda kontrol grubuna göre sayısal olarak artış görüldüğünü 4 g kg⁻¹ çakşır kökü tozu ilave edilen grupta azalış (kübik etki; $P<0.05$) olduğunu tespit etmiştir. Deneme ortası ve deneme sonu ortalama yem tüketimleri arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli ($P<0.05$) olduğu tespit edilmiştir. Deneme ortasında 7.10 ile Çakşır 10 grubunun en yüksek, 6.15 ile kontrol grubunun en düşük olduğu tespit edilmiştir. Deneme sonunda ise kontrol ile Çakşır 1'in 7.35 ve 7.50 değerleriyle, Çakşır 5 ve Çakşır 10 gruplarının 8.55 ile 8.45 değerlerinden istatistiksel olarak farklı olduğu bulunmuştur ($P<0.05$). Bu farklılığın çakşır kökünün balık yemine katmış olduğu aromatik tat ve kokudan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Yılmaz ve ark., (2006), çalışmalarında yem değerlendirme oranının en iyi 1.71 ile 0 grubunda (Kontrol) olduğunu ve istatistiksel farklılığın önemli olduğunu tespit etmişlerdir ($P<0.05$). Bu çalışmada ise en iyi yem dönüşüm oranı deneme ortasında Çakşır 1 grubunda tespit edilirken, deneme sonu 2.52 değeri ile en iyi yem değerlendirme oranı Kontrol grubunda olduğu tespit edilmiştir. Ama deneme grupları arasında deneme ortası ve deneme sonu yem değerlendirme oranlarında istatistiksel farkın önemsiz olduğu bulunmuştur ($P>0.05$). Yılmaz ve ark., (2006), çalışmalarında gruplar arası hepatosomatik indeksler (HSI) arası farkın istatistiksel olarak önemli olduğunu bulmuşlar ve en düşük hepatosomatik indeksler değerinin 2.06 ile Kontrol grubunda olduğunu tespit etmişlerdir. En yüksek HSI ise 2.92 ile 4.5 g kg⁻¹ ilave ettikleri *F. coskunii* grubunda olduğunu bulmuşlardır ($P<0.05$). Bu çalışmada

hepatosomatik indeksler arasındaki farkın istatistiksel olarak önemsiz olduğu tespit edilmiştir ($P>0.05$). Bu durumun karaciğer ağırlığının balık ağırlığına orantılı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü, depolanan yağ miktarı arttıkça karaciğer ağırlığında da artış olmakta ve buda HSI arttırmaktadır. Yemleme düzeyinin karaciğer büyüklüğüne etki ettiği, balık büyüklüğüne bağlı olmaksızın, balıklarda büyümüş karaciğerlerin görülebileceği bildirilmektedir (Storebakken ve Austreng, 1987). Karaciğer büyüklüğünün özellikle yemdeki besin maddeleri dengesi ve miktarı ile yakın ilişkili olduğu farklı araştırmalarda saptanmıştır (Phillips ve ark., 1966; Lee ve Putnam, 1973). Yılmaz ve ark., (2006), deneme gruplarının visserosomatik indeksler (VSI) arası farkın istatistiksel olarak önemli olduğunu bulmuşlar ($P<0.05$) ve en düşük VSI değerinin 11.23 ile Kontrol grubunda olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmamızda gruplar arası VSI değerlerinin istatistiksel olarak önemsiz olduğu tespit edilmiştir ($P>0.05$). VSI iç organların ağırlığının tüm vücut ağırlığına oranıdır. Genellikle verilen besinin visceral organlar üzerine etkisini saptamak için kullanılır. Özellikle balıkların yüksek yağlı besinlerle beslenmesi yada n-3 PUFA'ları düşük oranda içeren yağlarla oluşturulmuş diyetlerle beslenmeleri durumunda iç organlarda bir yağ birikimi söz konusu olmaktadır. Böyle bir durumda iç organlarda yağ birikiminin bir sonucu olarak VSI değeri artmaktadır (Cheng ve ark., 2005; Korkut ve ark., 2007). Yılmaz ve ark., (2006), çalışmada, deneme gruplarının gonadosomatik indeksler arası farkın önemli olduğunu bulmuşlardır ($P<0.05$). Bizim çalışmamızda ise gruplar arası GSI farkının önemsiz olduğu tespit edilmiştir ($P>0.05$). Bu bağlamda gruplar arasında ovaryumda hacimsel bir artışın olmamasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. GSI, gonad gelişiminin olduğu dönemlerde artış göstermektedir. Gonadosomatik indeksin yükselmesi gonad

ağırlığının artmasıyla doğru orantılı olduğu belirtilmektedir (Martinez ve Vasquez, 2001). Karslı ve ark., (2007), kırmızıbaş oranda japon balığının (*Carassius auratus* L., 1758) üremesini embriyo ve larva gelişmesini araştırmışlardır. Yeni bırakılmış yumurta çapının ortalama 0.55 ± 0.01 mm olduğunu belirlemişlerdir. Çakşır otu kökü tozu kattığımız bu çalışmada Çakşır 5 grubunda ortalama yumurta çapını 0.394 ile deneme sonu en yüksek değer olarak bulunmuştur. Nadzialek ve ark., (2008) yüksek dozda adrazinin dişi japon balığı gonadlarına etkilerini araştırmışlardır. Japon balığı gonadlarından hazırlanan preparatlarda deneme boyunca balıkların protoplazmik ve previtellogenez evrelerinde olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmamızda deneme başı, deneme ortası protoplazmik ve previtellogenez evrelerinin yanı sıra Çakşır 5 ve Çakşır 10 gruplarında vitellogenez evresinde görüntülenmiştir. Bu durumun Çakşır otunun içermiş olduğu ferutin etken maddesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ferutin etken maddesinin fitoöstrejenik olduğu bitkiler tarafından üretilen bazı fitoöstrojenlerin endokrin sistemini etkiledikleri bildirilmiştir (Appendino, 1997; Çek ve ark., 2007; Tero-Vescan ve ark., 2009; Çek ve Sarıhan, 2010). Erkeklerden alınan gonadlardan hazırlanan histolojik preparatlardan karşılaştırılan fotoğraflarda deneme grupları arasında önemli bir histolojik farklılık gözlemlenmemiştir.

SONUÇ

Bu çalışma sonucunda elde edilen bilgiler doğrultusunda çakşır (*F. elaeochytris*) kökünün 1, 5 ve 10 g kg⁻¹ oranlarda japon balığı yemine ilavesinin büyüme parametrelerinden canlı ağırlık olarak büyümeye, ortalama canlı ağırlık artışına, yüzde canlı ağırlık artışına ve spesifik büyüme oranına olumlu bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Çakşırın 5 ve 10 g kg⁻¹ oranında eklenmesinin yem tüketimini artırdığı tespit edilmesine rağmen balık yemine çakşır kökü

ilavesinin yem dönüşüm oranına ve yem değerlendirme parametrelerine olumlu yönde etki etmediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca yeme çakşır kökü ilavesinin hepatosomatik indeks, visserosomatik indeks ve gonadosomatik indeks gibi değerler üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Histopatolojik bulguların karşılaştırılması ile çakşır kökü ilavesinin erkek balıklarda önemli bir etkisi gözlemlenmezken, deneme sonu dişi japon balığı gonadlarında çakşır kökünün 5 ve 10 g kg⁻¹ oranlarında ilave edilmesinin renk ve deseninde olgunlaşan yumurtalardan dolayı etkisinin olduğu ve yumurtaların olgunlaşmasına etki ettiği gözlemlenmiştir. Ayrıca ölçülen yumurta çapları ile 5 ve 10 g kg⁻¹ oranında çakşır kökü ilavesinin yumurta çapı artışında etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Çakşır ilaveli yemlerle yürütülen deneme sonunda elde edilen histolojik bulgular doğrultusunda deneme ortası ve deneme sonu erkek balık gonadları üzerine etkisi gözlemlenmesede, deneme sonu yeme 5 ve 10 g kg⁻¹ oranında çakşır kökü ilavesinin dişi japon balıklarında yumurta olgunlaşması üzerinde etkisinin olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak japon balığı üretim zamanında balıklara verilecek olan yemlere çakşır otu (*F. elaeochytris*) kökünün 5 g kg⁻¹ oranında ilave eklenebileceği düşünülmektedir. Çakşır bitkisi kökünün toz olarak ilavesinin yanında ekstratının çıkartılarak yeme ilavesi yapılarak japon balığı büyüme ve gonad gelişimi üzerine etkileri araştırılabilir. Çakşır bitkisinin balıklarda etkisi konusunda kesin ve net sonuçlara varabilmek için bu bitkiyle ilgili çalışmaların genişletilmesi, değişik parametreler üzerine etkisinin araştırılmasının gerekli olduğu düşünülmektedir. Tıbbi ve aromatik bitkilerle yapılan çalışmalar son zamanlarda ilgi çekmekte ve bu çalışmaların alanları giderek genişlemektedir. Su ürünleri yetiştiriciliği alanında maliyetleri düşürüp, verimi artırmak ve balıkları erken pazar boyutuna ulaştırabilmek için, ülkemizde büyük alanlarda yetişen ve çoğu

endemik olan tıbbi ve aromatik bitkilerden alternatif yem katkı maddeleri için daha çok besleme çalışmalarının yapılmasına gereksinim vardır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (FYL-2017-1976).

KAYNAKLAR

- Appendino G, 1997. The toxin of *Ferula communis* L. virtual activity. Real Pharmacology, 1-15.
- Arslan NM, 2012. Farklı oranlarda L-Karnitin ilave edilen yemlerle beslenen japon balığı (*Carassius auratus* L. 1758) yavrularının büyüme performanslarının belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, Akdeniz Üniversitesi, 47s, 2012.
- Aydın B, 2010. Tilapia (*Oreochromis niloticus* L.) yavru yeminde tavuk kesim atıkları ununun balık unu yerine kullanım olanakları. Yüksek lisans tezi, Akdeniz Üniversitesi, 72s.
- Çek Ş, Sarıhan F, 2010. Endokrin sistemi bozan kimyasallardan cinsiyet steroidlerinin balıklardaki etkileri. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi. 27, 1: 41-46, 2010.
- Çek Ş, Turan F, Atik E, 2007. The effects of Gokshura, *Tribulus terrestris* on sex reversal of Guppy, *Poecilia reticulata*. Pakistan Journal of Biological Sciences, 10(5): 718-725.
- Çetinkaya O, 1995. Balık Besleme. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, Van, 129 s.
- Cheng Chang A, Chen Yung C, Liou Hwa C, Chang Fing C, 2005. Effect of Dietary Protein and Lipids on Blood Parameters and Superoxide Anion Production in the Grouper, *Epinephelus coioides* (Serranidae: Epinephalinae), Pg. 2- 23, Department of Aquaculture, National Taiwan Ocean University, Keelung, Taiwan.
- De Silva SS, Anderson TA, 1995. Fish Nutrition in Aquaculture. St. Edmundsbury Press, Great Britain, 1-319 p.
- Demir R, 2001. Histolojik Boyama Teknikleri. Palme Yayınları:180 I. Baskı, Ankara, 320 s.
- Duncan DB, 1955. Multiple range and multiple F test. Biometrics, 11: 1-42.
- Duru M, Şahin A, 2015. Erkek ve dişi çakşır (*Ferula eleaocytris*) kökü tozunun etlik piliçlerde büyüme performansı ve karkas özellikleri üzerine etkisi. Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 3(6) 413-417.
- Filik G, 2009. Rasyona ilave edilen çakşır kökü tozunun (*Ferula eleaocytris*) yumurtacı tavuklarda yumurta verimi ve kalite özellikleri üzerine etkileri. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, 52s.
- Hoşsu B, Korkut AY, Fırat A, 2003. Balık Besleme ve Yem Teknolojisi I. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları No: 50, Bornova-İzmir, 265 s.
- Karlı Z, Aral O, Şahin D, Doğan G, 2007. Kırmızıbaş oranda japon (*Carassius auratus* L., 1758) balığının üremesi, embriyo ve larva gelişimi. <http://www.akuademi.net/USG/USG2007/Y/y02.pdf>, 8s.

- Korkut AY, Kop A, Demirtaş N, Cihaner A, 2007. Determination methods of growth performance in fish feeding (In Turkish). E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences, 24(1), 201-5.
- Kutlu HR, 2001. Yemler Bilgisi ve Yem Teknolojisi. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü (Hayvansal Üretim Lisans Programı), Ders Notu, Basım Yeri: Adana.
- Lee DJ, Putnam GB, 1973. The response of rainbow trout to varying protein/energy ratios in a test diet. J Nutr. 103:916-922.
- Martínez AM, Vázquez BPC, 2001. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas, México, Reproductive activity and condition index of *Holacanthus passer* (Teleostei:Pomacanthidae) in the Gulf of California, Mexico, Pg.1-3, Centro Interdisciplinario De Ciencias Marinas, Mexico.
- Nadzialek S, Spanò L, Mandiki SNM, Kestemont P, 2008. High doses of atrazine do not disrupt activity and expression of aromatase in female gonads of juvenile goldfish (*Carassius auratus* L.). Ecotoxicology, 17: 464-470, doi:10.1007/s10646-008-0198-9
- Nazeer MS, Pahsa TN, Abbass AZ, 2002. Effect of yucca saponin on urease activity and development of ascites in broiler chickens. International Journal of Poultry Science, 1: 174-178.
- NRC, 1993. Nutritional Requirements of Fish. National Academy Press, Washington, DC, USA.
- Peris S, Calafat F, 2003. Acidification and other physiological additives. <http://ressources.ciheam.org/om/pdf/c54/01600012.pdf> (Erişim:08.12.2003).
- Phillips AM, Livingston DL, Poston HA, 1966. The effect of changes in protein quality, calorie sources and calorie levels upon the growth and chemical composition of brook trout. Fish. Res. Bull., N.Y., 29:6-14
- Storebakken T, Austreng E, 1987. Ration level for salmonids, 1. growth, survival, body composition and feed conversion in Atlantic salmon fry and fingerlings. Aquaculture, 60(3-4), 189-206.
- Tero-Vescan A, Imre S, Vari CE, Oşan A, Dogaru MT, Csdö C, 2009. Determination of some isoflavonoids and flavonoids from *Genista tinctoria* L by HPLC-UV. Farmacia, 1: 20-28.
- Türkmen G, Albaz A, 2001. Türkiye'ye ithal edilen akvaryum balıkları ve sonuçları üzerine araştırmalar. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, 18(3-4): 483-493.
- Wooten RJ, 1990. Ecology of teleost fishes. Chapman & Hall Fish and Fisheries Series I, Chapman & Hall, London, 404 p.
- Yanar M, Tekelioğlu N, 1999. Balık büyüklüğünün japon balıklarında (*Carassius auratus*) pigmentasyon üzerine etkisi. Turkish Journal of Biology, (23): 101-105.
- Yılmaz E, Genç AM, Çek S, Mazlum Y, Genç E, 2006. Effects of orally administered *Ferula coskunii* (Apiaceae) on growth, body composition and histology of common carp, *Cyprinus carpio*. Journal of Animal and Veterinary Advances, 5 (12): 1236-1238.
- Zhou QC, Mai KS, Tan BP Liu YJ, 2005. Partial replacement of fishmeal by soybean meal in diets for juvenile cobia (*Rachycentron canadum*). Aquaculture Nutrition, 11: 175-182.

Attosaniye Bilimi ve Gelecekteki Eğilimler

Dilan ALP^{1*}

ÖZET: Elektronik bilgi işleme, manyetik bilgi depolama alanlarının nihai boyut ve hız sınırları nedir ve bu sınırlara nasıl yaklaşabiliriz soruları ile mikroskobik düzeyde elektron hareketinin anlaşılması ve kontrolü üzerinde yapılan birçok bilimsel çalışma, attosaniye biliminin doğmasına ve ilerlemesine neden olmuştur. Son yıllardaki ultra-hız lazer teknolojisinin ilerlemesi, enerji ve yükün sadece atomlarla değil, aynı zamanda daha karmaşık katı ve moleküler sistemlerde de nasıl taşındığını anlamak için madde ile yoğun alan arasındaki etkileşme süreci anahtar rol görevi görür. Derleme olarak hazırlanan bu çalışmada, elektronların atomik ölçekli hareketini gerçek zamanlı olarak gözleme ve kontrol etme olanağı sağlayan temel kavramlar ve deneysel araçlar, deneysel gözlenebilirliğin mikroskobik değişkenlerle birleştirilmesi için kritik rol oynayan teorik modeller ve bunun beklenen teknolojik etkileri ele alınmıştır. Bu amaçla, atom ve moleküler fiziği ile yoğun-madde fiziğinde nano ve attosaniye teknolojisinin rolü araştırılarak, attosaniyelik atımların birkaç önemli ve son güncel uygulama alanları hakkında yerel literatüre kaynak niteliğinde bilgi sunacaktır.

Anahtar kelimeler: Attosaniye bilimi, attosaat, güçlü lazer alanı, multifoton süreçler, ultra-hız lazer teknolojisi, ultra-kısa lazer atımları.

Attosecond Science and Future Trends

ABSTRACT: What are the final size and velocity limits of electronic data processing and magnetic information storage areas, and how can we approach these boundaries questions and the understanding and control of microscopic electron motion along with many scientific studies have led to the birth and progress of Attosecond Science. The progress of ultrafast laser technology in recent years, the interaction process between the matter and the intense field play a key role in understanding how energy and charge are carried in atoms as well as in more complex solid and molecular systems. This review study will focus on the basic concepts and experimental tools that allow to observe and control the atomic scale motion of electrons in real time, understand the theoretical models that are critical for combining experimental observability with microscopic variables, and the expected technological effects. For this purpose, the role of nano and attosecond technologies in atomic and molecular physics, and condensed matter physics will be investigated and local literature sources will be presented about several important and recent current application areas of attosecond pulses.

Keywords: Attosecond science, attoclock, strong laser field, multiphoton processes, ultra-fast laser technology, ultra-short laser pulses.

¹ Dilan ALP (Orcid ID: 0000-0001-7385-2659), Şırnak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Şırnak, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Dilan Alp, dalp@sirnak.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 09.08.2018
Kabul tarihi / Accepted: 19.10.2018

GİRİŞ

İnsanoğlunun ateşi kontrol edebildiği tarihten bu yana ışık, geniş mesafelerde bilgi transferi için bir sinyal aracı olarak kullanıldı ve bu sebeple optik haberleşme ihtiyaçları, kısa ve ultra kısa darbeleri lazerlerin evrimini önemli ölçüde harekete geçirdi. Atom, moleküler ve optik fizik alanları ile ilgilenen bilim insanları, bu alanın hızlı gelişimine büyük katkılar sağlamıştır. Almanya'daki Max Planck Biyofizik Kimya Enstitüsü Müdürü Manfred Eigen, 1967 Nobel kimya ödülünü 'ölçülemez hızlı reaksiyonlar' üzerine yaptığı bir çalışma ile aldı. Kimya alanındaki 1999 Nobel ödülünün sahibi Ahmed Zewail ise zaman çizelgelerindeki reaksiyonları, Eigen'den milyar kat daha kısa sürede analiz etti (Zewail, 1994) ve daha sonra bu başlık hakkında atıfta bulunarak; eğer attosaniye teknikleri gerçek olursa, 'ölçülemezliğin yeniden tanımlanması gerekecek' dedi ve bu cümleler, Ağustos 2001 Nature dergisinde Yudhijit Bhattacharjee' nin "Ölçülemez Ölçümler" başlıklı makalesinde yayınlandı (Hentschel ve ark., 2001; Bhattacharjee, 2001). Darbe süresinde pikosaniye sınırı aşıldıktan sonra ultra-hız dinamiği farkındalık kazandı ve birkaç hafta sonra ilk izole attosaniye atımlar gözlendi (Bhattacharjee, 2001). Bu önemli buluştan sonra araştırmacılar, atomların güçlü lazer alanındaki etkileri üzerine bir dizi çalışmalar yürüttü. Atom ve güçlü alan etkileşmesinde yürütülen son bilimsel çalışmalarda, kısa atımların üretilmesi ve şiddetlerinin de 10^{19} W/cm^2 mertebesine ulaşması sağlandı. Bu atımların kısa olması nedeniyle atomların, iyonlaşmadan önce yüksek şiddetlerde var olabilecekleri üzerine çalışmalar yürütülmüş ve multifoton etkileri için genellikle optik elektrik alanların atomik alanlarla karşılaştırılabilir büyüklükte olduğu ve odaklanmış lazer demetlerine ihtiyaç duyulduğu saptanmıştır (Burnett ve ark., 1993).

Lazer atımlarının oluşması için geçen süre 10^{-9} nanosaniye şeklinde ölçülmesi ve "mode-

locked" lazer sisteminin keşfinin ardından bu süre 10^{-12} pikosaniye şeklinde ölçüldü (De Maria ve ark., 1966). Daha sonra Fork ve ark. dye-lazer sistemi kullanarak (Fork ve ark., 1987), femtosaniye (10^{-15} saniye) zaman aralığında üretilmiş ultra kısa lazer atımlarının, prizma üzerinden kırınım olayını gözlemledi. Böylece ultra-hız elektron dinamiği hakkında birçok deneysel ve teorik çalışmalar eş zamanlı üretilmeye başladı. Ayna-dispersiyon kontrollü Ti-safir lazer sistemleri kullanılarak, 700-800 nm dalgaboyuna sahip yaklaşık 10 femtosaniye civarında atımlar üretildi ve bu atımların enerjileri nano-joule olarak ölçüldü (Moulton, 1986). Bu başarılı çalışmalar ışığında, öncü deneylere ilham olan Anne L'Huillier ve ark. (Li ve ark., 1989; L'Huillier ve Li, 1990; L'Huillier ve ark., 1991; L'Huillier ve ark., 1992; L'Huillier ve Lompré, 1992) ve Rhodes ve ark. eserlerinde (McPherson, 1987), güçlü ultra-kısa lazer darbelerinden, yüksek harmonik üretim (HHG) yöntemleriyle harmonik radyasyon jenerasyonunu VIS/IR spektral aralıktan daha büyük dalga boyları XUV' ye doğru genişletmenin fizibilitesini ve üretilen atımların femtosaniye süresinde basit kuramsal ve deneysel çalışmalarıyla göstermiştir. Yine aynı yıllarda Krausz ve ark., yüksek mertebeden harmonik üretimi ve iyonlaşma süreçlerinde üretilen spektrumların özelliklerini anlamaya çalıştı (Schnnrrer ve ark., 1998; Schnnrrer ve ark., 1999). Bu durum, hem kısa atım teknolojisinin gelişmesine neden olurken, hem de atom fiziği açısından atom ile yoğun alan etkileşme sürecinin temelleri atılmış oldu (Kulander ve ark., 1992; DiMauro ve ark., 1995; Salieres ve ark., 1999). Özetle, attosaniye bilimi, 1990'lı yılların başında konu olan yoğun ultra kısa-atım araştırmaları sonucunda ortaya çıkmıştır.

Teorik olarak atomun, güçlü lazer alanına maruz kalması kuantum mekaniksel bir sistemin problemi. Dış salınım alanının yokluğunda elektronun sadece bilinen bazı limit halleri için Schrödinger dalga denklemi analitik olarak

çözümlenir (Volkov fonksiyonları). Kuantum mekanik sistemlerde kullanılan standart yöntemler ile tedirginme kuramı göz önüne alındığında daha zor bir sisteme dönüşür. Buna rağmen güçlü alanda uygulanabilirlik koşulu, tedirginmesiz çözümlerde ve zayıf tedirginme çözümlerde dikkate alınır. Bu durumu açıklamak için

$$E[V/cm] = 27.4\sqrt{I[W/cm^2]}, \quad (1)$$

yukarıda verilen denklem kullanılır. Burada, E elektrik alan ve I yoğunluk olarak tanımlanır. Bu yoğunluk $10^{19} W/cm^2$ mertebesinde olduğu için lazer alanı zayıf bir tedirginme olarak algılanmamalıdır.

Lazer alanı ile atom etkileşmelerinde görülen bir diğer durum da fotonun alanı tarafından son seviyelere uyarılma sonucunda gerçekleşen soğurma ve yayma olayıdır. Bu etki, salınım alanında uyarılan fotonların enerjilerinde ac Stark yarılmalarına sebep olur. Foton dalga boyunun uzun olması nedeniyle taban enerji seviyelerinde ac Stark yarılmaları küçük olur ve sürekli enerji seviyelerinin güçlü alanlar tarafından yarılmaları taban enerji seviyelerine göre daha belirgindir. Serbest elektronlar, salınan elektromanyetik alanda hızlanırken, salınma hareketinden kaynaklanan ortalama kinetik enerjileri güçlü lazer alan fizikinde Ponderomotive Enerji;

$$U_p = \frac{m_e}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{m_e}{2} \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} v^2 dt = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega^2} \quad (2)$$

olarak tanımlanır (Kulander ve ark., 1992).

Elektrik alan yoğunluğuna bağlı bir eşitlik yazılırsa,

$$I = \epsilon_0 c \langle |E(t)|^2 \rangle = \epsilon_0 c \frac{E_0^2}{2} \quad (3)$$

dir. Eşitlik 2' nin, Eşitlik 3' e oranı frekansın karesi ω^2 ile ters orantılıdır. Bu yoğunluk

W/cm^2 biriminde ve dalga boyu da μm boyutunda ise,

$$U_p = 9.33 \times 10^{-14} I \lambda^2 \quad (4)$$

olarak elde edilir (Salieres ve ark., 1999). Elektronların ponderomotive enerji değerlerinin elde edilmesi (Eşitlik 4), alanda salınan elektronlarla ilişkilidir. Eğer elektronun ilk hızı iyonlaşmadan sonraki hızından küçükse, alan tarafından çekirdeğe doğru dönerken elektron hızlanır, bu sırada elektronların enerjileri ve açısal dağılımları değişir. Fotonların yüksek enerji seviyelerine uyarılmasına izin veren bu basit anlayış, güçlü alanda multifoton süreçleri olarak tanımlanır (L'Huillier ve Lompré, 1992).

Attosaniye ($1 as = 10^{-18} s$) araştırma alanı, ultra kısa-atım ışığının (hassas ultraviyole veya XUV ışığı) femtosaniye süresi ile ilk başarılı jenerasyonu doğdu ve oluşan bu atımların zamana bağlı ilişkisi incelendi (Chirila ve ark., 2002; Ciappina ve ark., 2017). Ancak atom ile etkileşen alanda var olan dinamikler, attosaniye zaman ölçeğinde nasıl yer alıyor sorusu, bu güncel araştırma alanını anlamamıza ve hakkında araştırma yapma olanağı sunmaktadır. Özet olarak Attosaniye, atomik ölçekte elektron hareketi için tipik zaman ölçeğidir. Bütün araştırmalar sırasında bilim insanları, attosaniyelik (femtosaniyenin binde biri) atımlara sahip lazerleri geliştirdi ve bu süreçleri takip ve kontrol etmesini sağlayan ultra kısa lazer teknolojisini "attosaniye metodoloji" olarak adlandırdı (Ciappina ve ark., 2017).

Günümüzde elektron hareketini gözlemek ve kontrol etmek için attosaniye optik atımların üretimi, hızlı ilerleyen araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. Bu lazerlerle, hızlı ilerleyen kimyasal tepkimelerin hücresel boyutta izlenmesi ve incelenmesi, hastalığa neden olan moleküllerin yapısını çözümlenmesi gibi birçok uygulamalı ve teorik bilim alanlarına ışık tutması, bu alana multidisipliner nitelik kazandırmıştır.

Lazer teknolojisinin dört genel yönü olan ileri teknoloji projeksiyonu -daha enerjik atımlar, daha yüksek ortalama güç, daha uzun dalga boyu sürücüleri ve daha iyi kontrol- attosaniye teknolojisindeki araştırmaların sürekliliğine neden olacaktır. Son yıllarda hızla gelişen bu araştırma alanı için en güncel ilgi alanı ise nano-fotonikler olmuştur. Attosaniye ve nano-fotonik araştırmaları birbirinden büyük ölçüde bağımsız olarak gelişmesine rağmen hızla büyüyen bu alanların karşılıklı olarak birbirlerinin gelişimine fayda sağlamaktadır. Salınım alanının ölçümü ve kontrolü petahertz frekanslarındaki ışık, doğrusal olmayan nano ölçekteki ışık-madde etkileşmesi ile değerli bilgiler sağlamaktadır. Tersine, en kısa atımları sentezleyerek yüksek harmonik üretimi gibi doğrusal olmayan optik biliminin içinde var olan nanoskopik hacimlerde sınırlamak da mümkündür. Nanofotonik ve attosaniye tekniklerinin kombinasyonu, nanometrelik -attosaniye skalasında- optik alanların manipüle edilmesine olanak tanımaktadır. Attosaniye teknolojisi, yakın gelecekteki optiksel sinyal süreçlerini anlamamızda ve uygulanmasında büyük vaatler sunmaktadır. Derleme olarak hazırlanan bu makalede, attosaniye spektrum teknikleri ile var olan teknolojideki son gelişmeler ve gelecekteki eğilimler tanımlanarak, attosaniye bilimi hakkında farkındalık oluşturması amaçlanmaktadır.

Attosaniye Spektroskopik Teknikler

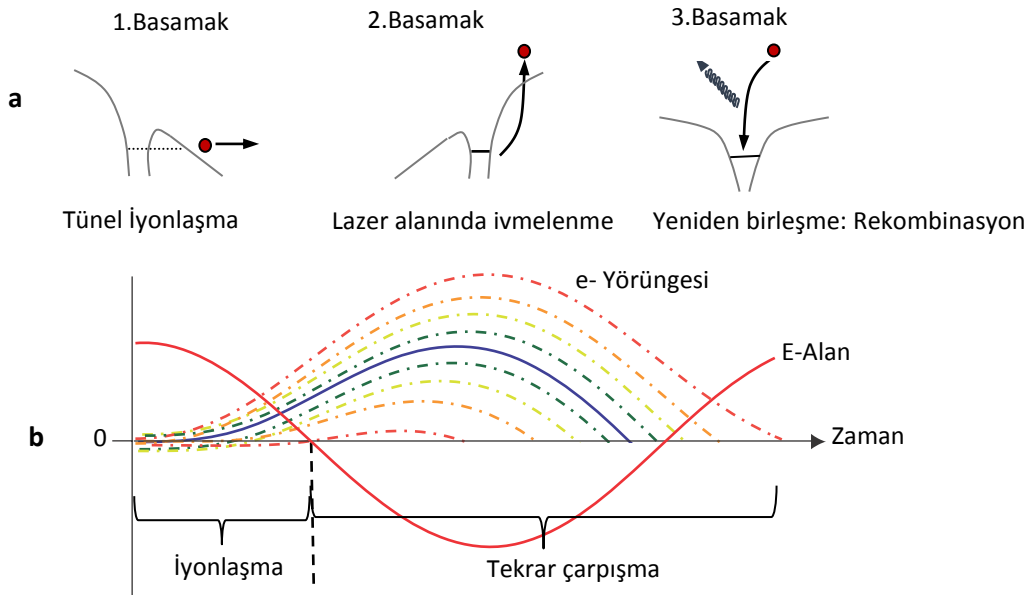
Attosaniye bilimini anlamak için yapılan her teorik ve deneysel çalışmanın odağında güçlü lazer alanı ile madde etkileşmesi vardır. Bu etkileşme ile gerçekleşen süreçler doğrusal olmayan (non-linear) etkiler ile değerlendirilir (Chirila ve ark., 2002; Joachain ve ark., 2003;

Alp, 2017). Lazer ışığının ilk bilimsel uygulamalarından biri olan doğrusal olmayan etkiler, lazerin keşfinden önce ışık şiddetinin ve dolayısıyla buna karşılık gelen E optik elektrik alanının, madde içinde var olan elektrik alanları yanında zayıf olduğu kabul edilir. Böylece, ışığın bir atom üzerindeki etkisinin, optik elektrik alan ile orantılı olduğu kabul edilmiş olur. K dielektrik sabitidir ve maddenin kutuplanmasıdır. Eşitlik 5' de E elektrik alan kuvvet serisi şeklinde ifade edilerek çok daha genel bir denklem yazılır:

$$P = K_1E + K_2E^2 + K_3E^3. \quad (5)$$

Güçlü alan genellikle $10^{13} - 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ düzeyinde lazer atım yoğunlukları anlamına gelir. Bu yoğunluklar elektrik alanına karşılık gelen, atom içindeki alanlara göre nispeten daha şiddetli olan ultra kısa atımlı lazer alanlarını temsil eder. Sonuç olarak lazer alanı, foton enerjisi iyonlaşma potansiyelinin yalnızca küçük bir bölümüne sahip olsa bile atomları iyonlaşma seviyesine getirebilir (Gallmann ve ark., 2012).

Yoğun lazer alanında iyonlaşma sürecini tanımlamak için çok basit ve kullanışlı bir yöntem olan yarı klasik model kullanılır. “Üç Basamak Model” olarak tanımlanan bu modelde, lazer alanındaki elektronun hareketi klasik şekilde hesaplanırken atomik davranışlar, kuantum mekaniksel sistemlerle açıklanır. Bu model, güçlü alan olgusu için yapılan hesaplamalarda kuantum ve klasik görüşü birleştirici bir model niteliği taşımaktadır. Şekil 1' de tanımlanan klasik yaklaşım, harmonik üretim sürecini kontrol edebilmek amacıyla, lazer alanındaki serbest elektronların hareketini kontrol etmenin gerekliliğini göstermektedir.



Şekil 1. a) HHG yarı-klasik üç basamak modeli. **b)** Dış lazer alanında serbest elektronun klasik yörüngesidir. Mavi olarak tanımlanan çizgi, elektronun tekrar çarpışma enerjisini (kesinti bölgesi) temsil eder (Gallmann ve ark., 2012).

Birinci basamak sürecinde elektron, tünel iyonlaşma süreci ile iyonlaşır. Elektrik alan zayıf olduğu durumda elektron, tünel boyunca atomun bağlı potansiyelinden kaçar. Lazer elektrik alanı, fotonun Coulomb potansiyeline karşı $e\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r}$ şeklinde etkin bir potansiyel üretir:

$$V(r, t) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + e\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r}. \quad (6)$$

İkinci basamakta ise, elektrik alandaki kuvveti atomdan uzaktaki elektronu hızlandırır. Elektrik alan değiştiğinde, zıt yönde bir kuvvet oluşur ve elektron büyük olasılıkla atom yakınına tekrar döner. İyonlaşma sürecinden sonra, sadece doğrusal olarak kutuplanmış lazer alanı ile etkileşme davranışı gösterir. Elektronun

bu davranışını anlamak için başlangıçta serbest elektronun klasik olarak yazılan lazer alanı $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ kullanılarak hızı,

$$\mathcal{G}(t) = \int_0^t -\frac{e}{n} E(t) dt + \mathcal{G}_0 \quad (7)$$

şeklinde yazılır. Elektronun bu durumdaki sürüklenme hızı ϑ_0 dir ve ortalama kinetik enerjisi ponderomotive enerji olarak tanımlanır. Bu ortalama enerjide yüksek harmonik üretime (HHG) büyük katkısı vardır.

Son basamak sürecinde elektron atoma yakın olduğu zaman, taban enerji seviyeye doğru yeniden birleşme için kesin bir olasılık taşır. Yakalanan elektron kendi enerjisini foton olarak salar. Elektron ve iyon tekrar birleşmesiyle, elektron fazla olan enerjisini yayar ve lazer

alanında elektron, yüksek harmonik fotonlar yayar. Bu enerji,

$$\hbar\omega_n = E_{kin} + I_p \quad (8)$$

denkleminle tanımlanır. Eşitlik 8' de, E_{kin} lazer alanında, elektronun elde edilen kinetik enerjisi ve I_p iyonlaşma potansiyelidir.

$$E_{max} = \frac{3U_p + I_p}{\omega} \quad (9)$$

Yarı klasik yaklaşım ile yazılan Eşitlik 9, Kulander ve ark. (Krause ve ark., 1992; Kulander ve ark., 1993) ve Corkum (Corkum, 1993) tarafından, deneysel ve kuramsal olarak üretilmiştir. Bu modelde elektronlar, lazer alanı ve atomik potansiyel (Reiss, 1980; Van Linden, 1988) tarafından oluşturulan engelde, tünel boyunca ilerleyerek geçer ve sıfır sürüklenme hızı ile sürekli seviyelerde gözlenir. Dolayısıyla, bu alandaki salınımlar klasik bir davranış sergiler ve sadece çekirdeğe dönen elektronlar nötr durumda yeniden birleşerek harmonik salınım yapabilir. Elektronlar çekirdeğe döndüğü durumda, alandaki serbest elektronlar tarafından maksimum kinetik enerjiye sahip olacağı gösterilmiştir. Böylece, salınan elektronlar maksimumu kinetik enerjisi $3.17U_p$ değerine sahip olur. Bu yaklaşımla üretilen karakteristik spektrumun gözlenebilir en temel özelliğindeki düzlüğün sonundaki maksimum enerji, bu bağıntı ile tanımlanır. Bir önceki kısımda da tanımladığımız U_p ponderomotive enerji, yani lazer alanındaki serbest elektron tarafından elde edilen kinetik enerji ve I_p ifadesi de iyonlaşma potansiyelidir. Şekil 2. (a)' da belirtilen harmonik spektrumun kesinti noktasında, yüksek mertebeden harmonik üretim meydana gelir. Yüksek mertebeden harmonik üretiminde, spektrumda elde edilen düzlük bölgelerde attosaniye 'atım trenleri' oluşurken, düzlüklerin sonunda oluşan ani şiddet azalmasındaki kesinti noktası için 'tek attosaniye atımlar' üretilir.

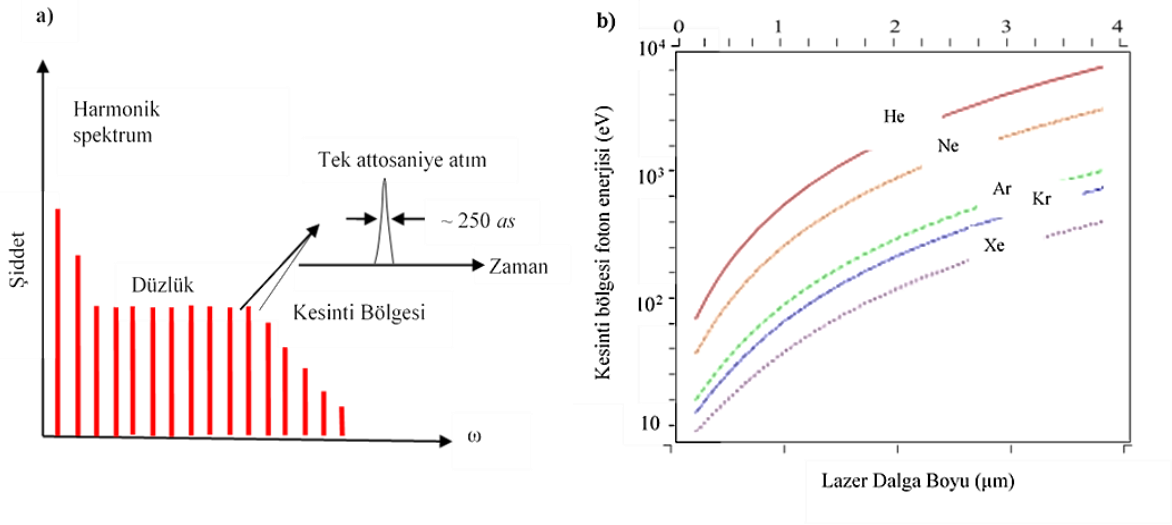
Attosaniye bilimi, günümüzde daha temel sorular sormaya başladı. Kısa bir süre önce dikkat çeken bir soru da elektronu bir atomdan çıkarmak ne kadar sürüyor? Son zamanlarda ultra-hız dinamiklerini inceleyen bilim toplulukları tarafından elektronun tünelleme zamanının, örtülü bir biçimde deterministik olduğu kabul edilir ve aslında çoğu kez anlık veya hayali olduğu düşünülür. Bu nedenle, atom ve moleküllerdeki değerlik elektron dinamikleri için en iyi görüntüleme tekniklerinde var olan iyonlaşma süreci deterministik bir zaman üzerine kurulmuştur (Smirnova ve ark., 2009; Goulielmakis ve ark., 2010; Wirth ve ark., 2011; Shafir ve ark., 2012; Lein, 2012). Bu durum çeşitli iyonlaşma teknikleri ile; Eşik Üzeri İyonlaşma (ATI), Multifoton iyonlaşma (MPI) ve Yüksek Harmonik Üretim (HHG) süreçleri için karakteristik özelliklere sahip spektrumlar ile tanımlanır.

Güçlü alan rejimini tanımlayan yoğunluk aralığının üst sınırı, genellikle lazer-madde etkileşiminde rölativistik etkilerin başlangıcıyla tanımlanır. Rölativistik rejim için oldukça enerjik attosaniyelik atımların oluşumu öngörülmesine rağmen (Pukhov ve ark., 2002; Mikhailova ve ark., 2005; Naumova ve ark., 20014) makalemizdeki teoriyi rölativistik olmayan davranışlarla sınırlandırıyoruz.

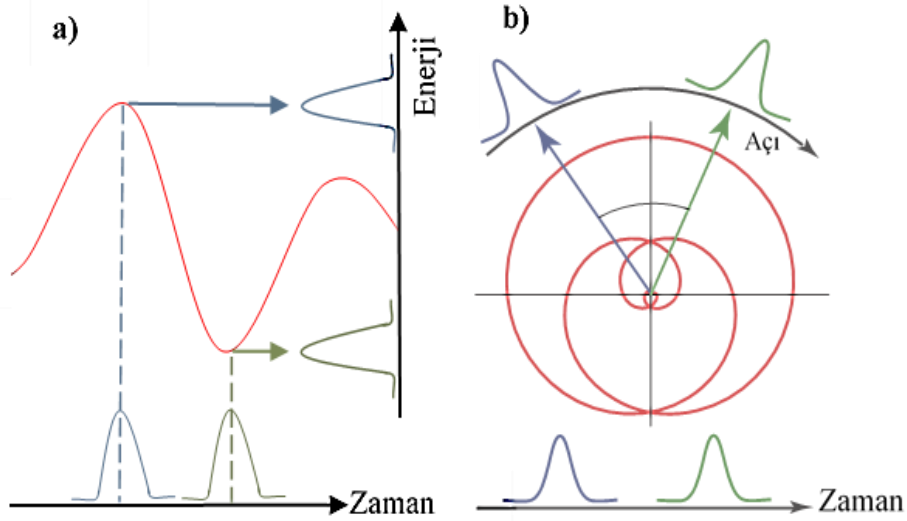
Attosaniye spektroskopik teknikleri tanıttıktan sonra, bir sonraki kısımda, en güncel konularla ilgili son gelişmeler hakkında bilgi sunulacaktır.

Attoclock (Attosaat)

Bir önceki kısımda adı geçen, "Yarı Klasik Üç Basamak Model'de, atom ve güçlü alan etkileşmesi ile gerçekleşen iyonlaşma süreçlerinin bir sonucu olarak Attoclock tekniği, attosaniye zamansal çözünürlüğü elde etmek için yoğun ve yaklaşık olarak dairesel polarize lazer atımlarını görüntülenmesi için kullanılan bir ölçüm tekniğidir (Şekil 3 (b)).



Şekil 2. Yüksek harmonik spektrum (Becker ve ark., 1996) b) Lazer dalga boyunun bir fonksiyonu olarak hesaplanan maksimum foton enerjisi (Chang, 2011).

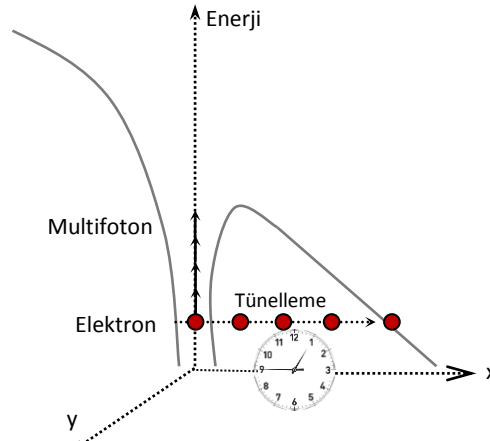


Şekil 3. Attosaniye spektroskopik teknik. a) Attosaniye çizgi kamerası. b) Attoclock, yani yaklaşık dairesel kutuplanmış bir lazer alanı ile etkileşim yoluyla, son momentum dağılımında farklı açılarla eşlenmesi (Galmann ve ark., 2012).

Attoclock, güçlü alan ve ultra-hız biliminin paradigmalarından biri olan lazer kaynaklı tünelleme süreci için son derece hassas bir tekniktir. Elektronun tünelleme sürecinde, dalga paketinden klasik olarak hareketli bir parçacığa geçişi yoğun tartışmaların konusu olmayı sürdürmektedir. Tünel çıkışında elektronun ilk dalga boyu yayılımıyla ilgili soru ve cevaplar gelecekteki çalışmalara da kaynak niteliğindedir. Ayrıca attoclock ölçümlerinin, genel olarak zaman ölçüm tekniklerinde önemli etkileri olacak yeni bir anlayışa işaret ettiği görüşündeyim. Bu durum, attosaniye zaman çözümlemesi ile yeni ölçüm tekniklerinin geliştirilmesini gerektirmektedir. "Attoclock", attosaniye atımlarına açıkça ihtiyaç duymadan attosaniye zaman aralıklarını ölçmeyi sağlayan nispeten basit bir tekniktir. Kısaca, attoclock, güçlü alan rejiminde iyonlaşma sürelerini kodlayan, zarif bir yaklaşım olarak nitelendirilebilir. Son yıllarda elektron tünel dinamiğini araştırmak ve güçlü alanda tek ve çift iyonizasyona uğrayan elektronun kinematiğini incelemek için kullanılmış olan bu teknikte, iki çevrimli rejimde dairesel polarize olan yoğun lazer alanının tam zamanlamasında kullanılır (Eckle ve ark., 2008). Dairesel polarize atıma

yakın elektrik alan vektörü, iyonlaşma anı polarizasyon düzlemindeki momentum vektörünün son açısına eşlenerek, foto-iyonlaştırılmış elektronları (veya iyonları) radyal uzamsal yönde saptırmak için kullanılır. Bir saatin dakika koluna benzer. Bu "attoclock" için iki optik döngü rejiminde ultra hızlı bir Ti-Safir lazer kullanmak, saatin dakika kolunun, yaklaşık 2.4 fs ' lik bir elektrik alanının 360° lik bir dönüşünde ilerlediği anlamına gelmektedir.

Attoclock tekniği tarafından sunulan mükemmel zamansal lokalizasyon doğruluğu, kuantum mekaniğinin bir başka temel yönünü inceleme imkanını açtı: Parçacıkların bariyer yoluyla tünellenerek klasik yasak bölgeleri geçme kabiliyetini ortaya koydu. Şekil 4'de atomik Coulomb potansiyeli güçlü lazer alanı ile büküldüğünü ve bağlı bir elektronun klasik yasak bölge boyunca tünellenerek serbest hale geldiğini göstermektedir. Kısaca şimdiye kadar elektronun tünelleme dinamiği ve kinematiği hakkında yeterince bilgi sahibiyiz, bilmediğimiz şey ise elektronun tünelleme sürecinin ne kadarlık bir zaman ölçeğinde gelişmesiydi. Bu teknik ile, atom, molekül ve hatta katılarda bile hızlı hareket eden elektronların görüntülerini yakalama yeteneğini ortaya koymuştur.



Şekil 4. Attosaniye sürede gerçekleşen tünelleme olayı (Landsman ve ark., 2014).

Bu durumu Keldysh tünelleme zamanı olarak ölçülmektedir. $\gamma = \frac{\omega_0 \sqrt{2I_p}}{E_0} = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}}$ Keldysh parametresi olarak tanımlanır, burada I_p iyonlaşma potansiyeli, U_p pendormative enerji $U_p = \frac{E_0^2}{4\omega_0^2}$, E_0 lazer elektrik alanını ve ω_0 ise lazer taşıyıcı frekansıdır (Keldysh, 1965), ve tünelleme zamanı (T_t):

$$\gamma = \omega_0 T_t \quad (10)$$

şeklinde hesaplanır (Gallmann ve ark., 2012). Örneğin 800 nm de He atomunun tünellenme süresi attosaniye cinsinden;

$$\gamma = 1 \text{ için } 4 \times 10^{14} \frac{W}{cm^2} \text{ yoğunlukta } T_t \\ = 430 \text{ as}$$

$$\gamma = 0.55 \text{ için } 1.6 \times 10^{15} \frac{W}{cm^2} \text{ yoğunlukta } T_t \\ = 215 \text{ as}$$

gibi hesaplanır. Kısaca 735 nm dalgaboyuna sahip bir ışığın da 1° açıyla polarize olma süresi 7 as ($7 \times 10^{-18} s$) olarak hesaplanır. Adyabatik tünelleme bölgesinde $\gamma \ll 1$ tanımlanırken, multifoton rejiminde ise $\gamma \gg 1$ şeklinde tanımlanır (Ciappina ve ark., 2017). Bu bölgelerde, güçlü lazer alanı atomun bağlanma potansiyelini bükerek nüfuz edici bir potansiyel bariyer oluşturur. Bu potansiyel bariyeri boyunca tünellenen elektron daha sonra ana iyonun uzaktaki güçlü lazer alanı ile etkileşime girerek yönetilir. (Corkum, 1993; Schafer ve ark., 1993; Lewenstein ve ark., 2009).

Atto ve Nano-Fizik

Son zamanlarda en güncel iki araştırma konusu olan attosaniye ve nano-skala fiziği birlikte gelişmeye başlamıştır. Attosaniye fiziği, femtosaniye zaman skalasındaki sürede, ultra-kısa lazer atımların, atomlar, moleküller ya da katılarla etkileşime girdiğinde meydana gelen fenomenleri ele alır. Diğer taraftan nanoteknoloji ise, nanometrik incelikteki katılar, metaller ve dielektrikler gibi mezoskopik sistemlerin manipülasyonunu ve mühendisliğini

içerir. Nano-mühendislik geniş ve köklü bir araştırma geçmişi olmasına rağmen yoğun lazer fiziğiyle birleşmesi nispeten yeni bir olgudur (Vampa ve ark., 2017). Ultra kısa güçlü lazer atımların dinamiği yakın zamanda çok ilgi görmesi ile femtosaniye elektronuğu ve nükleer dinamikler için attosaniye anlayışımızı ilerletti. Bu yeni olgu, metalik ve dielektriksel nanoyapıların kısa ve yoğun lazer atımları ile etkileşimlerini inceleyen geniş kapsamlı birçok teorik ve deneysel çalışmaya kaynaklık etmiştir. İlginç bir şekilde, fenomen haline gelen, plasmonik güçlendirilmiş alanlar tarafından indüklenen güçlü alan etkileşim süreçleri bilim insanları arasında popülerliğini korumaktadır. Kim ve ark.'nın tartışmalı çalışması konu ile ilgili diğer çalışmalara da kaynak niteliği taşımaktadır (Kim ve ark., 2012). Örneğin, güçlü ultra hızlı lazer alanlarıyla etkileşen kümeler, uzun yük lokalizasyonu ve çok hızlı dinamiklerin yüksek derecede var olduğu nanoplasma oluşumuna yol açtığı (Shao ve ark., 1996; Ditmire, Smith ve ark., 1997; Ditmire, Tisch ve ark., 1997; Tisch ve ark., 1997) ve benzer şekilde yoğun lazerlerin mikron ölçekli sıvı damlacıklar gibi nano parçacıklarla etkileşimleri sıcak plazma oluşumuna neden olduğu bilinmektedir (Symes ve ark., 2004; Sumeruk ve ark., 2007). Ayrıca, grafen benzeri yapılarda kolektif elektron dinamiği (Yakovlev ve ark., 2015), hidrokarbon moleküllerinde proton göçü (Kübel ve ark., 2016), proteinlerde yük göçü ve biyo-moleküller süreçler gibi daha büyük moleküllerde bağlı ve serbest yüklerin uyarılma ve iyonlaşma süreçlerine yönelik çalışmalar da bu kategoriye dahil edilebilir (Belshaw ve ark., 2012; Calegari ve ark., 2016).

Atto-nanofizikteki biyolojik uygulamalara örnek bilimsel çalışmalar arasında, canlı hücrelerin çözümlerindeki DNA-protein etkileşimlerini açıklanması (Altucci ve ark., 2012), aromatik amino asitlerle peptidler arasındaki kovalent bağlantının (Leo ve ark., 2013) ve protein-protein etkileşimlerini

karakterize eden canlı hücrelerin araştırılması (Itri ve ark., 2016) gibi birçok uygulama alanı mevcuttur.

Işık-nanoyapı etkileşiminin anahtar bir özelliği de elektrik alanını farklı seviyelerdeki büyüklüklerini artırmak ve dalga boyu ölçeğinde yerel olarak sınırlandırmaktır (Stockman ve ark., 2007). Bu süreçlerin bir sonucu olarak, güçlü alanda iyonlaşmanın tüm standart teorik araçları (genellikle sıkça kullanılan klasik modelden yarı-klasik modele kadar) tekrar test edilmek zorundadır. Bu nedenle, HHG ve ATI gibi güçlü alan fiziğindeki en önemli ve temel süreçlerin dinamiği, nano ölçeğe dayanan güçlü alan ultra-hız olgusu için nasıl gerçekleştiği önem arz etmektedir.

SONUÇ

Derleme olarak hazırlanan bu çalışma hem deneysel hem de teorik bir yaklaşım ile, attofiziği alanındaki son gelişmeler ve diğer bilim dalları ile olan ilişkileri geniş bir bakış açısı ile değerlendirmiştir. Attosaniye atımlar, atomlar, moleküller, nano yapılar ve katılardaki çok hızlı elektronik süreçlerin incelenmesi için benzersiz bir araçtır. Bu anlamda, nanofotonik ve attosaniye tekniklerinin kombinasyonu, nanometre-attosaniye skalasında optik alanların manipülasyonu için yapılan en güncel çalışma alanları ile farkındalık oluşturması amaçlanmıştır. Ülkemizde Atto-Fizik alanında yerli bilimsel çalışmaların yokluğu nedeni ile özgün bir kaynak araştırması niteliği taşımaktadır.

Güçlü lazer alanları ve atomik sistemlerin etkileşmesi ile elde edilen spektroskopik teknikler yardımıyla üretilen yüksek enerji son yıllarda ilgi çeken araştırma konuları arasındadır. Bu yöntemle attosaniye sürecinde oluşan ultra kısa atımların oluşması ile yüksek enerjili lazerler elde edilmiştir. Attosaniyelik atımlar genel olarak mikrokozmosda bilinen en hızlı işlemlerin anlık görüntüsünü çekmeye izin vermektedir. Şimdiye kadar sadece tahmin

edilen süreçleri gerçek zamanlı olarak çözme izni verildi ve fiziksel kökenlerine ilişkin henüz tam olarak anlaşılamayan ultra hızlı mekanizmaların keşfedilmesini kolaylaştırdı. Böylece mikroskopik yapılarda ultra-hızlı ilerleyen dinamikler, daha önce hiç elde edilemediği ölçüde insan kontrolüne tabi olmuştur.

Attoclock gibi iyonlaşma süreçleri üzerinde yapılan hemen hemen tüm araştırma sonuçları, tünelleme süresinin olası yoğunluk dağılımının güçlü alan iyonlaşma sonrasında, attosaniye elektron dinamiklerinin yeniden yapılandırılmasında bilime önemli kazanımlar sunmaktadır.

Atomlardaki, moleküldeki ve hatta katılardaki elektron hareketlerini attosaniyelik zaman ölçeğinde gerçekleştirmesi, ultra hızlı fiziksel süreçlerin araştırılması ve gelişmesine neden olmuş ve böylece saniyede on milyarlarca yüksek güçte atım üretme yeteneğine sahip yeni nesil lazerler üretilmiştir. Attosaniyelik zaman diliminde üretilen bu lazer atımları, elektron hareketinin görüntüsünü yakalamasına imkân sağlamakta ve bu durum, atomik fotoğrafçılık alanının gelişmesi gibi birçok uygulama alanlarının gelişmesine de olanak sunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Alp D, 2017. Super Intensity Laser Field Interacted with atomic System in Multiphoton Process: Non-dipole and non-relativistic effects, *Int. Journal Pure and Applied Science*, 3(2):1-9.
- Altucci C, Nebbioso A, Benedetti R, Esposito R, Carafa V, Conte M, Micciarelli M, Altucci L, Velotta R, 2012. Nonlinear protein-nucleic acid crosslinking induced by femtosecond uv laser pulses in living cells, *Laser Phys. Lett.*, 9, 234.

- Becker W, Lohr A, Kleber MA, 1996. Unified theory of high-harmonic generation: Application to polarization properties of the harmonic, *Phys. Rev. A.*, 56, 645.
- Belshaw L, Calegari F, Duffy MJ, Trabattoni A, Poletto L, Nisoli M, Greenwood JB, 2012. Observation of ultrafast charge migration in an amino acid, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 3751–4.
- Bhattacharjee Y, 2001. Measuring the immeasurable, *Nature*, 412:474-476.
- Burnett K, Reed VC, Knight PL, 1993. Atoms in ultra-intense laser fields, *Journal Physics B.*, 26, 571.
- Calegari F, Trabattoni A, Palacio A, Ayuso D, Castrovilli MC, Greenwood JB, Decleva P, Martín F, Nisoli M, 2016. Charge migration induced by attosecond pulses in bio-relevant molecules, *J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49, 142001.
- Chang Z, 2011. *Fundamentals of Attosecond Optics*, CRC Press. Vol. 1., USA, 519s.
- Chirila CC, Kylstra NJ, Potvliege RM, 2002. Nondipole effects in photon emission by laser-driven ions, *Phys. Rev. A.*, 66: 063411.
- Ciappina MF, Pérez-Hernández JA, Landsman AS, Okell WA, Zherebtsov S, Förg B, Schötz J, Seiffert L, Fennel T, Shaaran T, Zimmermann T, Chacón A, Guichard R, Zaïr A, Tisch JW, Marangos JP, Witting T, Braun A, Maier SA, Roso L, Krüger M, Hommelhoff P, Kling MF, Krausz F, Lewenstein M., 2017. Attosecond physics at the nanoscale, *Report on Prog. Phys.*, 80, 054401 (50pp).
- Corkum PB, 1993. Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization, *Phys. Rev. Letter*, 71, 13.
- De Maria AJ, Stester DA, Heynau H, 1996. Self mode-locking of lasers with saturable absorbers. *App. Phy. Lett.*, 8, 174.
- DiMauro LF, Agostini P, 1995. Ionization dynamics in strong laser fields. In *Advances in Atomic, Opt. Phys.*, 35, 79.
- Ditmire T, Smith RA, Tisch JW, Hutchinson MHR, 1997. High intensity laser absorption by gases of atomic clusters, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 3121.
- Ditmire T, Tisch JW, Springate E, Mason MB, Hay N, Smith RA, Marangos J, Hutchinson MHR. 1997. Highenergy ions produced in explosions of superheated atomic clusters, *Nature*, 386, 54.
- Eckle P, Smolarski M, Schlup P, Biegert J, Staudte S, Schoffler M, Müller HG, Dorner R, Keller U, 2008. Attosecond angular streaking, *Nature Phys.*, 4, 565–70.
- Fork RL, Cruz CH, Becker PC, Shank CH, 1987. Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compression, *Opt. Lett.*, 12, 433.
- Gallmann L, Cirelli C, Keller U, 2012. Attosecond science: Recent Highlight and Future Trends, *Ann. Rev. of Phys. Chem.*, 63, 447-469.
- Goulielmakis E, Loh ZH, Wirth A, Santra R, Rohringer N, Yakovlev VS, Zherebtsov S, Pfeifer T, Azzeer AM, Kling MF, Leone SR, Krausz F, 2010. Real-time observation of valence electron motion, *Nature*, 466, 739–743.
- Hentschel M, Keinberger R, Spielman Ch, Reider GA, Milosevic N, Brabec T, Corkum P, Heinzmann U, Drescher, Krausz F, 2001. Attosecond metrology, *Nature*, 414, 509.

- Itri F, Monti DM, Della VB, Vinciguerra R, Chino M, Gesuele F, Lombardi A, Velotta R, Altucci C, Birolo L, Piccoli R, Arciello A, 2016. Femtosecond uv-laser pulses to unveil protein-protein interactions in living cells, *Cellular and Molecular Life Science*, 73, 637.
- Joachain CJ, Kylstra NJ, Potvliege RM, 2003. Atoms in intense, ultrashort laser pulses: non-dipole and relativistic effects, *Journal of Modern Optics*, 50:3-4, 313-329.
- Kim S, Jin J, Kim YJ, Park IY, Kim Y, Kim SW, 2012. Nanostructure-enhanced atomic line emission, *Nature*, 485: E1-3.
- Krause JL, Schafer KJ, Kulander KC, 1992. High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 3535.
- Keldysh LV, 1965. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Soviet Physics-Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 20, 1307-14.
- Kulander KC, Schafer KJ, Krause JL, 1992. Time-dependent studies multiphoton processes, Academic Press, in *Atoms in Intense Laser Fields*, San Diego.
- Kulander KC, Schafer KJ, Krause JL, 1993. Super Intense Laser Atom Physics, (SILAP)III, in *Proceedings of the Workshop*, Plenum, New York, 25s.
- Kübel R, Siemering C, Burger C, Kling NG, Li H, Alnaser AS, Bergues B, Zherebtsov S, Azzeer AM, Ben-Itzhak I, Moshhammer R, de Vivie-Riedle R, Kling MF, 2016. Steering proton migration in hydrocarbons using intense few-cycle laser fields, *Phys. Rev. Lett.*, 116, 19300.
- Landsman AS, Weger M, Maurer J, Boge R, Ludwing A, Heuser S, Cirelli C, Lukas G., Keller U, 2014. Ultrafast resolution of tunneling delay time, *Optica*, 1, 343-349.
- Lein M, 2012. Atomic physics: Electrons get real. *Nature*, 485, 313-314.
- Leo G, Altucci C, Bourgoin-Voillard S, Gravagnuolo AM, Esposito R, Marino, Costello CE, Velotta R, Birolo L, 2013. Ultraviolet laser-induced cross-linking in peptides, *Rap. Com. Mass Spec.*, 27, 1660.
- Lewenstein M, L'Huillier A, 2009. Principles of single atom physics: high-order harmonic generation, above-threshold ionization and non-sequential ionization, *Strong Field Laser Physics*. (Ed.) Brabec, T. New York: Springer, 147-83s.
- L'Huillier A, Li XF, Lompré LA, 1990. Propagation effects in high-order harmonic generation in rare gases, *J. Opt. Soc. Amer. B.*, 7, 527.
- L'Huillier A, Schafer KJ, Kulander KC, 1991. Higher-order harmonic generation in xenon at 1064 nm: The role of phase matching, *Phys. Rev. Lett.*, 66, 2200.
- L'Huillier A, Balcou P, Candel S, Schafer KJ, Kulander KC, 1992. Calculations of HHG processes in Xe at 1064 nm, *Phys. Rev. A.*, 46, 2778.
- L'Huillier A, Lompré LA, Mainfray G, Manus C, 1992. *Atoms in Intense Laser Fields*, (Ed.) Gavril. M., New York: Academic, 139s.
- Li XF, L'Huillier A, Ferray M, Lompré LA, Mainfray G, 1989. Multi harmonic generation in rare gases at high laser intensity, *Phys. Rev. A.*, 39, 575.
- McPherson A, Gibson G, Jara H, Johann U, Luk TS, McIntyre IA, Boyer K, Rhodes CK, 1987. Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases, *J. Opt. Soc. Am. B.*, 4, 595.

- Mikhailova YM, Platonenko VT, Rykovanov SG, 2005. Generation of an attosecond X-ray pulse in a thin film irradiated by an ultrashort ultrarelativistic laser pulse, *J. Exp. and Th. Phys. Lett.*, 81, 571–74.
- Moulton PF, 1986. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃, *J. of Opt. Soc. Amer. B.*, 3, 125.
- Naumova N, Sokolov I, Nees J, Maksimchuk A, Yanovsky V, Mourou G, 2004. Attosecond electron bunches, *Phys. Rev. Lett.*, 93, 195003.
- Pukhov A, Meyer-ter-Vehn J, 2002. Laser wake field acceleration: the highly non-linear broken-wave regime. *App. Phys. B.*, 74, 355–6.
- Reiss HR, 1980. Effect of an intense electroma field on a weakly bound system, *Phys. Rev. A.*, 22, 1786.
- Salieres P, L'Huillier A, Antoin P, Lewenstein M, 1999. In *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics.* edited by Bederson, B. and Walther, H., Academic Press, New York, 41, 83s.
- Schafer KJ, Yang B, DiMauro LF, Kulander KC, 1993. ATI beyond the high harmonic cutoff, *Phys. Rev. Lett.*, 70, 1599.
- Schnrner M, Speilmann Ch, Wobrauschek P, Streltsov C, Burnett NH, Kan C, Ferencz K, Koppitsch R, Cheng Z, Brabec T, Krausz F, 1998. Coherent 0.5-keV x-ray emission from helium driven by a sub-10-fs laser, *Phys. Rev. Lett.*, 80, 3236.
- Schnrner M, Cheng Z, Hentschel M, Tempea G, Kálmán P, Brabec T, Krausz F, 1999. Absorption-limited generation of coherent ultrashort soft-x-ray pulses, *Phys. Rev. Lett.*, 83, 722.
- Shafir D, Soifer H, Bruner BD, Dagan M, Mairesse Y, Patchkovskii S, Ivanov MY, Smirnova O, Dudovich N, 2012. Resolve the time when an electron exits a tunnelling barrier, *Nature*, 485, 343–346.
- Shao YL, Ditmire T, Tisch JWG, Springate E, Marangos JP, Hutchinson MHR, 1996. Multi-keV electron generation in the interaction of intense laser pulses with Xe clusters, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3343.
- Smirnova O, Mairesse Y, Patchkovskii S, Dudovich N, Villeneuve D, Corkum P, Ivanov MY, 2009. High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules, *Nature*, 460, 972–977.
- Stockman MI, Kling MF, Kleineberg U, Krausz F, 2007. Attosecond nanoplasmonic-field microscope, *Nature Pho.*, 1, 539–44.
- Sumeruk HA, Kneip S, Symes DR, Churina IV, Belolipetski AV, Donnelly, TD, Ditmire T, 2007. Control of strong-laserfield coupling to electrons in solid targets with wavelengthscale spheres, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 045001.
- Symes DR, Comley AJ, Smith RA, 2004. Fast-ion production from short-pulse irradiation of ethanol microdroplets, *Phys. Rev. Lett.*, 93, 145004.
- Tisch JWG, Ditmire T, Fraser DJ, Hay N, Mason MB, Springate, Marangos JP, Hutchinson, MHR, 1997. Investigation of high-harmonic generation from xenon atom clusters, *Jour. Phys. B: Atomic, Molecular and Opt. Phys.*, 30, L709.
- Vampa G, Fattahi H, Vuckovic J, Krausz F, 2017. Attosecond nanophotonics. *Nature Photonics*, 11, 210.

- Van Linden HB, van den Heuvel, Muller HG, 1988. In multiphoton processes, Cambridge Studies in Modern Optics Vol. 8, ed. Smith, S., J., Knight, P., L., Cambridge University Pres., New York.
- Wirth A, Hassan MT, Grguras I, Gagnon J, Moulet, Luu TT, Pabst S, Santra R, Alahmed ZA, Azzeer AM, Yakovlev VS, Pervak V, Krausz F, Goulielmakis E, 2011. Synthesized light transients, Science, 334, 195–200.
- Yakovlev V, Stockman MI, Krausz F, Baum P, 2015. Atomic scale diffractive imaging of sub-cycle electron dynamics in condensed matter, Scientific Reports, 5, 14581.
- Zewail AH, 1994. Femtochemistry: Ultrafast dynamics of the chemical bond, Vol. I, World Scientific, Sigapore 341.

Determination of the Optical Properties of ppTh Nanostructured Films Obtained by RF Plasma Polymerisation Technique

Özkan BAYRAM^{1*}

ABSTRACT: In this study, it is aimed to obtain plasma polymerized Thiophene (ppTh) thin films by Radio Frequency (RF) plasma polymerization technique and to determine optical, chemical and morphological properties of these films. ppTh thin films were fabricated at 25, 50, 75 and 100 W RF power, 15 minutes coating duration and 500 mTorr base pressure. ppTh thin films were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), FTIR and Uv-Vis spectroscopy. Functional groups of thin films were determined by FTIR spectroscopy, and it was investigated how coating parameters affect the chemical structure of these films. Optical properties such as absorbance, transmittance and optical band gap were determined by Uv-Vis spectroscopy. The optical band gaps of the ppTh thin films were determined to be 2.97 eV, 3.13 eV, 3.17 eV and 3.68 eV with increasing RF power, respectively. In addition, all thin films were highly transparent in the visible region (500 nm), and this transparency tended to increase with increasing RF power. SEM analysis showed that the thin films had nanosphere structure and the radius of these spheres was about 90 nm.

Keywords: Thiophene, FTIR, RF, optical properties, organic semiconductors.

¹ Özkan BAYRAM (Orcid ID: 0000-0002-0741-3129), Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Bölümü, Bayburt, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Özkan Bayram, obayram@bayburt.edu.tr

Geliş tarihi / *Received*: 18.09.2018

Kabul tarihi / *Accepted*: 19.10.2018

INTRODUCTION

Recently, the synthesis of organic based conductive polymers has become one of the most important applications in the polymer field due to its applications in various fields such as electronic devices, electrochromic displays, biosensors and modified electrodes (Macdiarmid et al., 1985; MacDiarmid, 1997). The most common applications are panel displays in automotive and cockpit, mobile phones, light emitting devices and audio equipment (Kausar, 2016). In the literature, such polymers are attributed to conductive polymers such as polypyrrole, polyaniline and polyThiophene (Lakshmi et al., 2015). The conductivity of such polymers can be increased by controlling the coating parameters of the polymers obtained by chemical, electrochemical, photochemical and plasma polymerisation (Bayram, 2018; Bayram and Simsek, 2018). PolyThiophene is the most preferred conductive polymer in electronic applications due to both its electrical properties and conductivity control (Kausar, 2016). In addition, conductive polymers such as ppTh are used in polymer-doped solar cells due to their distinctive layered structure, and are also used in gas sensor applications because it can be applied to large surface areas. In the literature, there are a few studies of PolyThiophene nanostructure. In the study by Kausar (Kausar, 2016), PolyThiophene-doped composite films were fabricated with the sol-gel technique and the electrical properties of the composite structure were found to be influenced by temperature. The electrical properties of the composite nanostructure increased from 10^{-2} to 1 Scm^{-1} at room temperature. On the other hand, it is noted that the PolyThiophene polymer thin films are in the form of nanospheres. Several researchers have reported that plasma polymerized conductive polymer films are of high quality and therefore can be used as adhesives, and also that

they have a high degree of cross-linking and homogeneous morphology.

The literature studies show that polymer conductive materials are extremely important alternative products (Ameen et al., 2007; Lakshmi et al., 2009). These polymer films are obtained by a number of techniques such as electrochemical, conventional polymerisation and plasma polymerisation (Bayram and Simsek, 2018). Plasma polymerization, which is the most important of these techniques, is generally preferred because of some advantages such as cost, application to large surfaces and coating in a single cycle. Because of these advantages, RF plasma polymerisation technique was used in this study. It is noted by some researchers that various polymers have been obtained using plasma polymerisation technique. Given these studies, it is understood that there is not enough study of the production of PolyThiophene thin films using the plasma polymerisation technique. However, the studies investigating the morphological, chemical and optical properties of the polymer films obtained by the use of organic volatile molecules were also carried out by us (Bayram, 2018; Bayram and Simsek, 2018; Bayram and Simsek 2018). In one study, it was determined that the aniline-doped cineole thin films have an optical refractive indices ranging from 1.24-1.57 as increased the RF power (Bayram, 2018). In another study conducted by us, we have obtained polymer thin films from the terpene molecules at various RF powers, and found that these films had strongly antibacterial activity against *S. Aureus* bacteria (Bayram and Simsek, 2018). In our last study, we found that plasma polymerised Cinnamaldehyde (PPCIN) thin films were again available for various RF powers, and that the morphological structure of these films was non-porous and almost smooth. With AFM these roughness values were determined between 0.18 nm and 0.88 nm. For the first time, we obtained

polymer films at various RF powers and investigated the effect of RF power on the morphological and optical properties of thin films (Bayram and Simsek, 2018). In this study, the PolyThiophene thin films were obtained at a coating duration of 15 minutes, at a pressure of 500 mTorr and at 25, 50, 75 and 100 W RF power respectively. Thin films were characterized by FTIR, SEM and Uv-Vis spectroscopy.

MATERIALS AND METHODS

Thiophene, used as precursor material, was purchased from Sigma Aldrich. Substrates and cleaning materials such as ethanol, propanol and acetone were purchased from Tekkim Laboratory Chemicals, Turkey. In this work, RF plasma polymerisation technique was used to obtain thin films. Using the RF plasma polymerisation system, thin films were fabricated at 25, 50, 75 and 100 W RF power. The coating duration was set to 15 minutes, the pressure was 500 mTorr, and the distance between the electrodes was set to 13 cm, respectively. Prior to the coating operation, firstly the glass substrates used as substrates were washed by ethanol and acetone, respectively, and then washed with distilled water and finally dried. The cleaned substrates

were placed in the monomer holder section of the RF plasma system. In addition to the wet surface cleaning process, an argon gas plasma was obtained and the surfaces of the glass substrate were removed from the impurities. This process is important both in terms of stability and purity of the coatings. After the surface cleaning process, the precursor monomer (Thiophene), which was placed in the monomer section of the RF plasma polymerization system, was sent to the vacuum chamber by means of a sensitive valve. The coating duration, the distance between the electrodes and the pressure were fixed and the RF power was set to 25, 50, 75 and 100 W respectively and the coatings were obtained in accordance with these parameters. The polymerization steps of PolyThiophene can be explained as shown in Fig 1 (Macgregor-Ramiasa et al., 2015). Here, Thiophene, which is sent to the vacuum chamber via a sensitive valve, is exposed to RF power in this vacuum environment, and then ions and radicals are formed. These fragmented molecules form large molecules by bonding on a substrate. This event is described as deposition. FTIR spectroscopy, SEM analysis and Uv-Vis spectroscopy were used to characterize plasma polymerized Thiophene thin films.

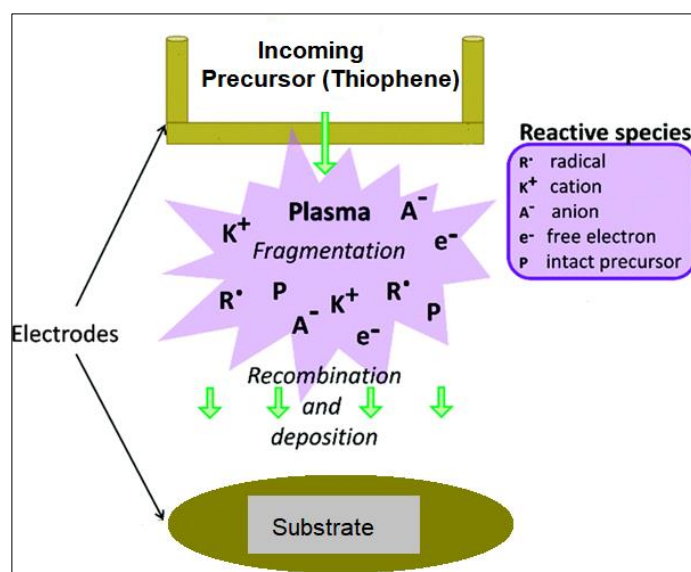


Figure 1. Polymerisation mechanism of Thiophene.

RESULTS AND DISCUSSION

Surface morphology analyses

SEM analysis was performed to determine the surface morphology of the thin films, and these analyzes were shown in Fig 2. These analyzes show that nanospheres (Kausar, 2016) were formed on the surface of thin films. The radius of the nanospheres was approximately 90 nm (Kausar, 2016). To speak of nanostructured for thin films, the particle size must be around 100 nm or smaller, which means that all of the thin films are nanoscale according to our SEM analysis. The RF power cannot be said to have a

significant effect on morphological structures of thin films. All thin films have similar morphology. It can also be said that the polymer thin films are homogeneous. In all the regions scanned, it was determined that these nanospheres were uniformly present on the surface, and thus the existence of a homogeneous structure is claimed by us. The homogeneous structure is slightly differentiated by RF power, however, the polymer film obtained by using 25 W RF power is more distinctive than other thin films.

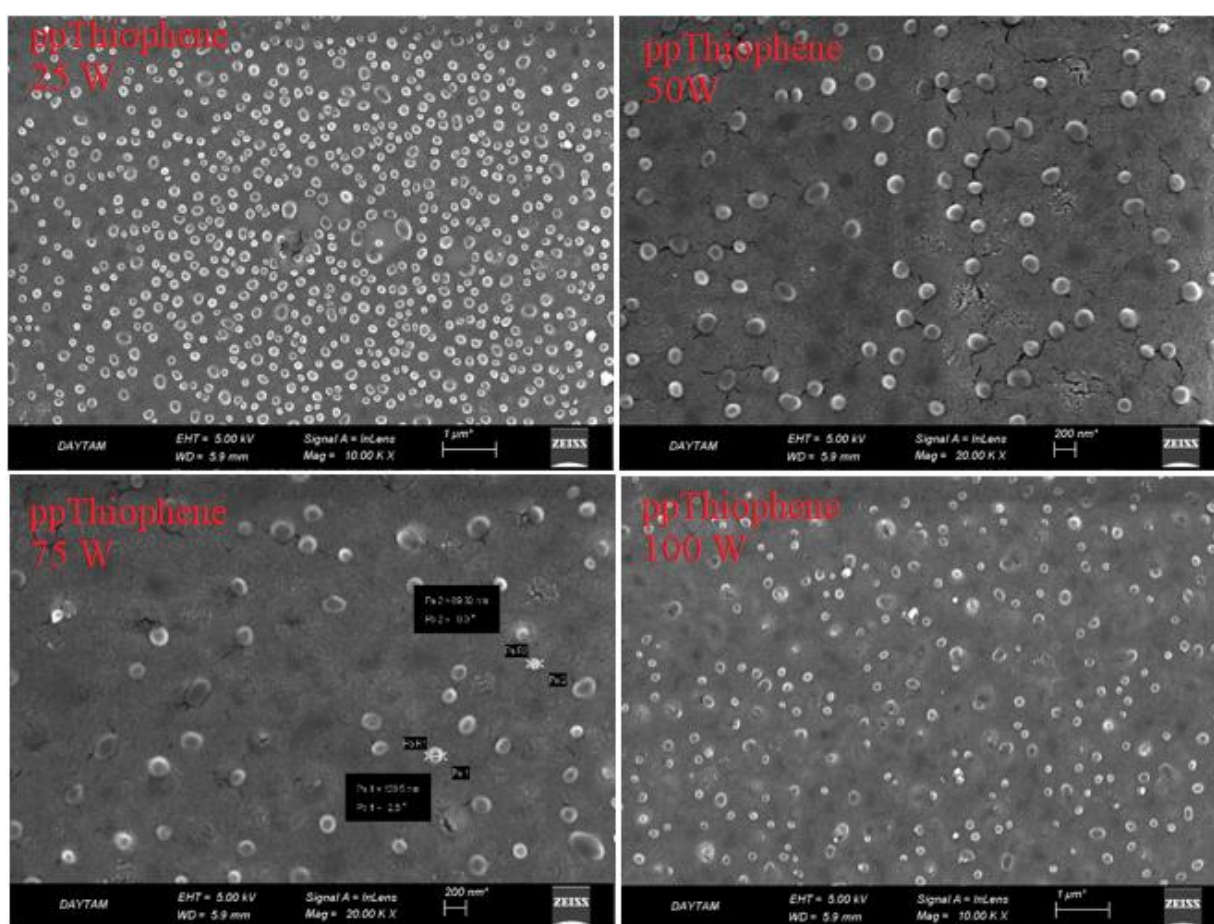


Figure 2. SEM images of ppTh thin films.

Optical properties of ppTh thin films

Uv-Vis spectroscopy was used to determine the optical properties of thin films. With this Uv-Vis spectroscopy, absorbance, transmittance and optical band gap of thin films were determined. The absorption edges of thin films were as shown in Fig 3. A significant increase in the wavelength of 350 nm was detected in the absorbance edges and a maximum peak was observed in all thin films. As the RF power increased in thin films, the decrease in these peak values was determined. A decrease in both peak intensities and wavelengths was observed with increasing RF power. It is analyzed that RF power is an important factor for the absorption value. It is thought to be related to this sharp peak π - π transition (Easton and Jacob, 2009; Bazaka et al., 2011; Alancherry et al., 2018), which is detected at approximately 350 nm. The π - π transitions are attributed to the presence of

unsaturated functional groups. The FTIR spectra of thin films confirm this situation. In the FTIR spectra, the presence of functional groups that are detected in the polymer material by the increased RF power, i.e., the intensity, is decreasing. The transmittance spectra of thin films were given in Figure 4 and it is understood from these graphs that these films have a very high transmittance value. The transmittance of thin films in the visible region, especially at increasing wavelength, is around 98%. This is a sign that thin films are quite transparent. The transparency of thin films increases with increasing RF power. For all thin films in the visible region, the transmittance of the films in the range of 300-850 nm increased from 15% to 98%. Thin films are thought to be an alternative potential material for electronic circuit elements in terms of optical properties such as absorbance and transmittance.

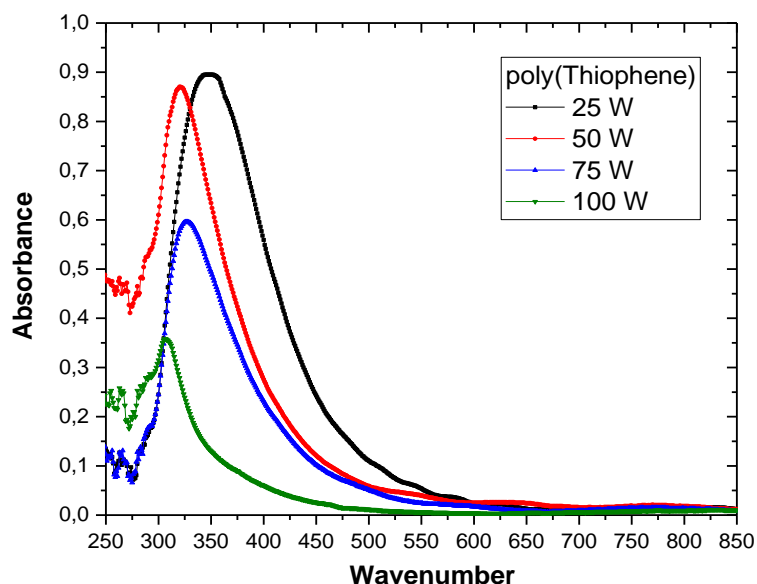


Figure 3. Absorbance spectra of ppTh thin films .

The optical band gap of all films was determined using the following equation. This equality is known as Tauc relationship (Tauc et al., 1966; Elangovan and Ramamurthi, 2005),

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

where $h\nu$ and C and are photon energy and constant, respectively. Figure 5. shows plot $(\alpha h\nu)^2$ against photon energy ($h\nu$) of thin films obtained at 25, 50,75 and 100 W RF powers. The optical band gap was calculated based on Tauc

equality and was found at a range of 2.97 eV to 3.68 eV. In thin films, a linear change was detected with increasing RF power in optical band gap. As the RF power increases, the optical

band gap also increases. Thus, these optical band values imply that thin films are almost semiconductor and can be used as an alternative material for organic electronics.

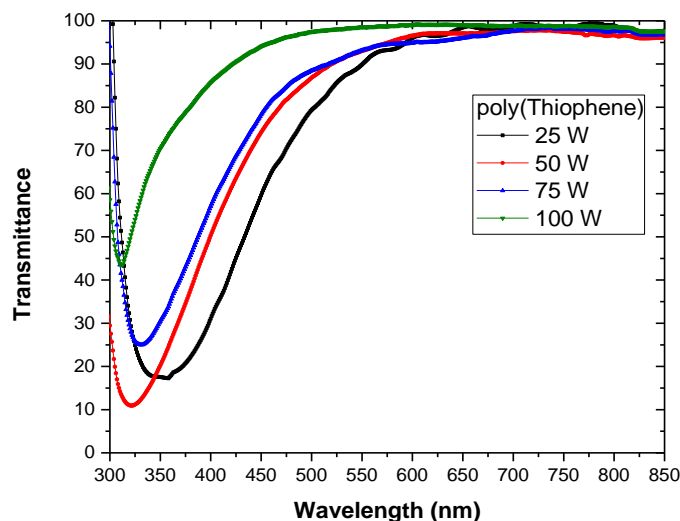


Figure 4. Transmittance spectra of ppTh thin films.

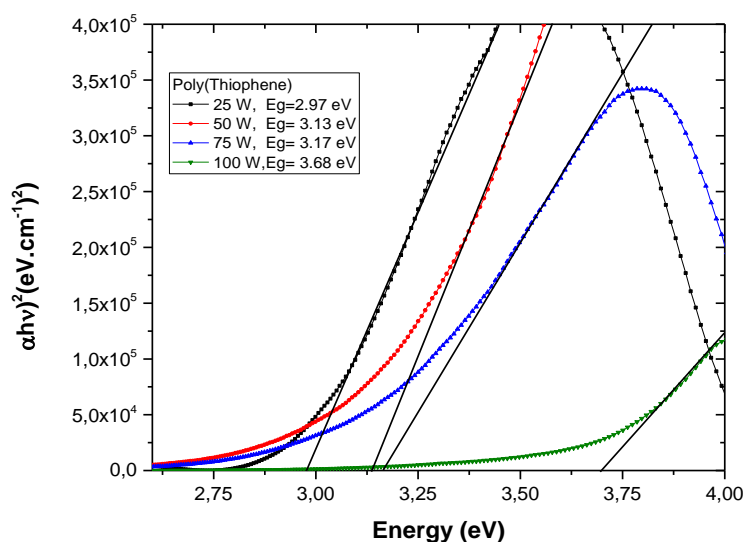


Figure 5. The plot $(ah\nu)^2$ against photon energy ($h\nu$) of ppTh thin films.

FTIR spectra of polymer thin films

The chemical structures and functional groups of the polymer thin films were determined by FTIR spectroscopy and also compared with the chemical structure of the initiator (precursor) monomer. The FTIR spectra of both polymer

and monomer were given in Figure 6. The O-H stretching for the precursor material was determined at about 3256 cm^{-1} (Bazaka et al., 2011; Kausar, 2016). In polymer thin films, a decrease in the O-H peak intensity and a shift toward the wavenumber of 3000 cm^{-1} to 3400 cm^{-1} were observed. In the precursor monomer,

there are methyl groups representing C-H vibration modes at 2970 and 2858 cm^{-1} (Kausar, 2016). In polymer thin films, this vibration mode was detected at 2973 cm^{-1} and 2865 cm^{-1} (Easton and Jacob, 2009; Kausar, 2016). However, the density of the peaks in the polymer thin films is reduced. For the precursor monomer, these peaks are quite sharp but the peak intensities of the polymer thin films are reduced. Also, with increasing RF power, these peaks disappear, especially at 75 W and 100 W. For the precursor material, a peak at about 1641 cm^{-1} (Kausar, 2016) due to C-C stretching vibration was detected (Easton and Jacob, 2009; Kausar, 2016). However, this C-C stretching vibration peak was also favored in all the polymer films,

but a reduction in peak intensities was detected with increased RF power. The rather sharp peaks at 1452 cm^{-1} (Kausar, 2016) and 1375 cm^{-1} correspond to C-H asymmetric and symmetric bending vibrations, respectively. In polymer thin films, these bending vibration bands were observed at 1454 cm^{-1} and 1346 cm^{-1} , respectively. Sequential peaks at 995 cm^{-1} and 792 cm^{-1} in the fingerprint region of the precursor monomer were observed. In polymer thin films, an increase in the intensity of these peaks was observed interestingly in the density of the peaks of the peaks. These peaks are attributed to C-S bending, which is the characteristic peak for polyThiophene (Ong et al., 2005; Kausar, 2016).

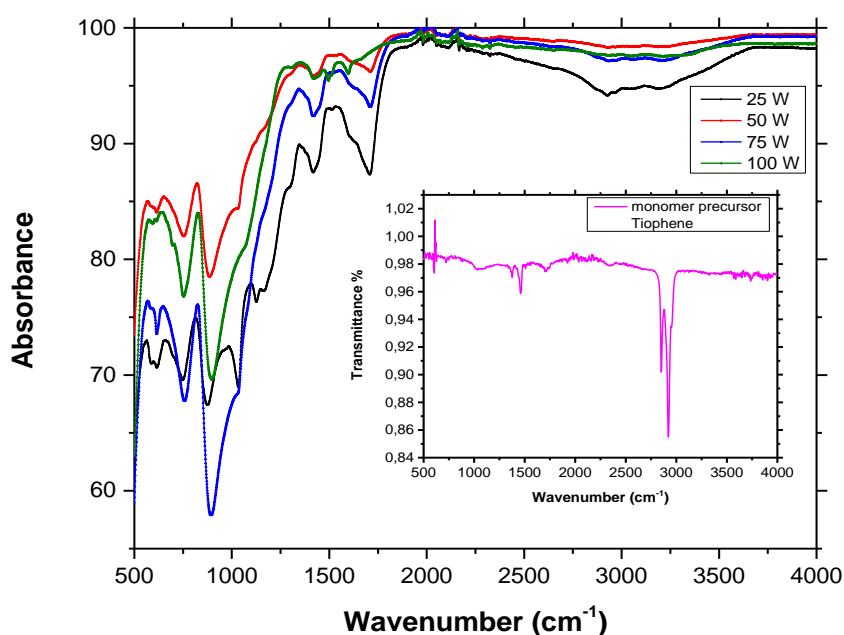


Figure 6. FTIR spectra of ppTh thin films.

CONCLUSION

The ppTh thin films were produced seamlessly on glass substrates. ppTh's were analyzed using FTIR, SEM and Uv-Vis spectroscopy. The functional groups of the polymer thin films were compared with those of the monomer and the presence of many functional groups was determined for polymer

films. However, RF power was found to significantly affect the chemical structure of these ppTh thin films because the peaks of the functional groups of the polymer thin films tended to decrease with increasing RF power. SEM images of the ppTh films showed that the films were composed of nano-spheres having a particle size of 90 nm. In particular, Uv-Vis

spectroscopy revealed that the thin films had a very high optical transparency and that the optical transmittance changed from 15% to 98% in the visible region with increasing wavelength. Considering the optical band gap, it was found that nanostructured ppTh thin films had semiconductor properties and these properties changed slightly with the increase of RF power.

REFERENCES

- Alancherry S, Bazaka K, Jacob MV, 2018. RF Plasma Polymerization of Orange Oil and Characterization of the Polymer Thin Films. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(7): 2925-2933.
- Ameen S, Ali V, Zulfequar M, Haq MM, Husain M, 2007. Electrical conductivity and dielectric properties of sulfamic acid doped polyaniline. *Current Applied Physics*, 7(2): 215-219.
- Bayram O, 2018. Determination of the optical and chemical properties of aniline doped plasma polymerized cineole thin films synthesized at various RF powers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(10): 8564-8570.
- Bayram O, Simsek O, 2018. Investigation of the effect of RF energy on optical, morphological, chemical and antibacterial properties of PolyTerpenol thin films obtained by RF-PECVD technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(8): 6586-6593.
- Bayram O, Simsek O, 2018. A study on the optical, chemical and dielectric properties of PPCIN thin films derived from essential oil compounds using RF plasma polymerisation technique. *Vacuum*, 156 (10): 198-204.
- Bazaka K, Jacob MV, Truong VK, Crawford RJ, IvanovaEP, 2011. The effect of polyterpenol thin film surfaces on bacterial viability and adhesion. *Polymers*, 3(1): 388-404.
- Easton CD, Jacob MV, 2009. Optical characterisation of radio frequency plasma polymerised *Lavandula angustifolia* essential oil thin films. *Thin Solid Films*, 517(15): 4402-4407.
- Elangovan E, Ramamurthi K, 2005. A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films. *Applied surface science*, 249(1-4): 183-196.
- Islam S, Lakshmi G, Zulfequar M, Husain M, Siddiqui AM, 2015. Comparative studies of chemically synthesized and RF plasma-polymerized poly (o-toluidine). *Pramana*, 84(4): 653-665.
- Kausar A, 2016. Synthesis and electrical property of polythiophene/sol-gel silver nanoparticle-based polyethylene composite. *International Journal of Composite Materials*, 6(2): 43-47.
- Lakshmi G, Dhillon A, Siddiqui AM, Zulfequar M, AvasthiD, 2009. RF-plasma polymerization and characterization of polyaniline. *European Polymer Journal*, 45(10): 2873-2877.
- MacDiarmid A, 1997. Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?. *Synthetic Metals*, 84(1-3): 27-34.
- Macdiarmid AG, Chiang JC, Halpern M, Huang WS, Mu SL, Nanaxakkara L, Wu SW, Yaniger SI, 1985. Polyaniline: interconversion of metallic and insulating forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121(1-4): 173-180.
- Macgregor-Ramiasa MN, Cavallaro AA, Vasilev K, 2015. Properties and reactivity of polyoxazoline plasma polymer films. *Journal of Materials Chemistry B*, 3(30), 6327-6337.
- Ong BS, Wu Y, Liu P, Gardner S, 2005. Structurally ordered polythiophene nanoparticles for high-performance organic thin-film transistors. *Advanced Materials*, 17(9): 1141-1144.
- Tauc J, Grigorovici R, Vancu A, 1966. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica status solidi (b)*, 15(2): 627-637.

Determination of the Expression Rate of Ethyl Acetate Hydrolysis Reaction Depending on the Temperature

Alime ÇITAK^{1*}

Arif KIVRAK²

ABSTRACT: In this scientific study, the hydrolysis reaction was carried out in a batch reactor to test which order of the reaction is, the rate constant at different temperatures and also, activation energy, and frequency factor. For this purpose, this hydrolysis reaction was experimentally performed the time-dependent NaOH consumption in a batch reactor in the different temperature range (283 K-313 K). The results show that hydrolysis of the ethyl acetate is a forward one-way second order reaction. The analysis of the experimental data showed that the activation energy is 29.775 kJ mol⁻¹ and frequency factor 27038.

Keywords: Activation energy, arrhenius equation, ethyl acetate, hydrolysis reaction, batch reactor

Sıcaklığa Bağlı Olarak Etil Asetat Hidroliz Tepkimesi Hız İfadesinin Belirlenmesi

ÖZET: Bu bilimsel çalışmada, etilasetatın hidroliz reaksiyonu tepkime mertebesinde ne olduğunu, farklı sıcaklıklarda hız sabitini ve aynı zamanda aktivasyon enerjisini ve frekans faktörünü kesikli bir reaktörde test etmek için gerçekleştirildi. Bu amaçla, bu hidroliz reaksiyonu, kesikli bir reaktörde farklı sıcaklık aralığında (283-313 K) zamana bağlı NaOH tüketimi ile deneysel olarak gerçekleştirildi. Sonuçlar etil asetatın hidrolizinin tersinmez ikinci dereceden bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Deneysel verilerin analizi, aktivasyon enerjisinin 29.775 kJ mol⁻¹ ve frekans faktörünün 27038 olduğunu gösterdi.

Anahtar kelimeler: Aktivasyon enerjisi, arhenius eşitliği, etilasetat, hidroliz tepkimesi, kesikli reaktör

¹ Alime ÇITAK (Orcid ID: 0000-0002-3143-6646), Department of Chemical Engineering, Eskisehir Osmangazi University, Eskisehir, Turkey

² Arif KIVRAK (Orcid ID: 0000-0003-4770-2686), Department of Chemistry, Van Yuzuncu Yil University, 65080 Van, Turkey

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Alime ÇITAK, citakalime@gmail.com

Geliş tarihi / Received: 28.03.2018
Kabul tarihi / Accepted: 19.10.2018

INTRODUCTION

Zia-ul-Haq et al define the saponification reaction is the hydrolysis of an ester with basic conditions to produce an alcohol and the sodium salt of carboxylic acid. This term is mostly used in order to identify reaction which occurs in the alkaline condition with a fat to convert into soap. So, the hydrolysis of ethyl acetate to produce the sodium salt of acetic acid (NaOAc), and ethyl alcohol with caustic soda is called as saponification reaction, but even though the final

product was not soap in the (Zia-ul-Haq et al., 2014).

The most used reactions in engineering laboratories is hydrolysis reactions and the theory of reactors used can be explained in a simple way. The effect is the second-order reaction of the hydrolysis of acetate (Kapoor, 2004). As a result of the reaction, such as, sodium salt of acetic acid (NaOAc), and alcohol are generated as shown below (Figure 1), making the one-way reaction (Kuheli et al., 2011; Paul and Daniel, 2014).

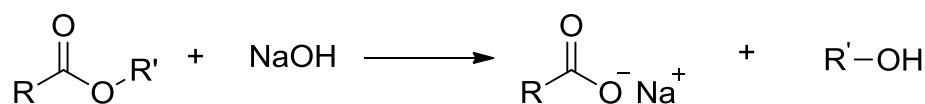


Figure 1. The hydrolysis reaction of acetate

In another study, It has been found that hydrolysis of ethyl acetate with caustic soda has a reaction order 1.3118 and can not be expressed satisfactorily as a 2nd order reaction specially when same concentrations of both reactants are reacted (Mukhtar et al., 2017).

Kim and Baird mentioned that in the saponification of ethyl acetate, the value of electrical conductance can be used to measure the progress of the reaction when the reactants in the reactor are intense electrolytes. Also, they explained that the rate of hydrolysis of ethyl acetate with caustic soda was measured close the cloud point of the liquid mixture (Kim and Baird, 2004).

Mukhtar et al. determined the parameters of Arrhenius equation which are frequency factor and activation energy. They found that activation energy as 43.094 kJ mole⁻¹ for ethyl acetate saponification. They were experimentally performed in a Batch Reactor for the parameters of the saponification reaction rate and used the Electrical Conductivity (Mukhtar et al., 2015)

DAS et al. used an conductometric measurement which is a non-traditional technique. They observed the kinetic behavior of

the reaction of ethyl acetate with caustic soda. Additionally, they studied the use of conductivity meter for a fast kinetic measurement. They determined rate constants of the hydrolysis reaction at the various temperatures. Also, they evaluated some parameters that kinetic and thermodynamic (Das et al., 2011).

Some authors mentioned that the reaction products, sodium acetate and ethanol, have not only an commercial importance for cleaning purposes. They explained that they have a wide industrial application areas. For example, in pharmaceutical and electroplating industries, paint in the area (Malik et al., 2015; Ullah and Ahmad, 2015).

Fat acids are an undesirable concept in the oil industry. It is an important place in the quality of oils. The lower the oil level in an oil, the better the oil quality. The hydrolysis reactions can be used to remove the free fatty acids in the industrial oil. The soap residue obtained in this stage is evaluated in the soap industry (Zia-ul-Haq et al., 2014).

In small-scale pilot plants, disconnected reactors that is, batch reactor can be used to

obtain preliminary information. Intermittent reactors are also the reason for preference for new product production in small quantities developed in higher purity yield. These reactors include excellent mixer systems and some internal cleaning units (Levenspiel, 1999).

The hypothesis of this study is to show the suitability of the hydrolysis reaction to the second-order reaction model in the batch reactor. For this reason in this study; it was determined the reaction order, the forward rate constant, activation energy, and frequency factor for the saponification reaction of ethylacetate by NaOH by means of a batch reactor in the temperature range (283 K-313 K).

MATERIAL AND METHOD

Chemicals

Sodium Hydroxide (NaOH) (Merck), Ethyl Acetate (CH₃COOC₂H₅) (Merck)

The Experimental Setup and Method

The hydrolysis reaction was attempted in a batch apparatus. The reactor used is a glass cylinder with a stainless steel base in which allows the reactants in the reactor to react at the desired rate and the desired temperature. By means of the agitator motor it is ensured that the concentration of liquid in the reactor is the same at every point.

For batch reactor experiments, the equal volume of reactants was used. Ethyl acetate was added severally into the 500 ml reactor which contains caustic soda and then, mixed at constant stirring speed. Before starting of the experiment in the study, the solution temperature in the reactor should be close to the same temperature as much as possible. 10 ml of each of the samples were withdrawn into a 10 ml conical flask containing 0.1 N HCl, and titrated against 0.1N NaOH solution using phenolphthalein as indicator. Concentrations of both reactants in the reactor were determined. At specific time interval, the procedure was continued until

limiting reactant (ethyl acetate) depletion. The experiments were repeated with agitation at different temperatures.

Reaction Kinetics

Basic hydrolysis of an ester (ethyl acetate) with a caustic soda, also called saponification, is a nonreversible second-order reaction (TsujiKawa and Inoue, 1966; Kuheli et al., 2011; Ikhazuangbe et al., 2015).

The reaction mechanism for the saponification reaction is given as follows

$$\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

As before, the rate at which A and B decrease can be expressed using the differential rate equation:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B \quad (1)$$

when integrated, after rearrangement, the final result is

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_B}\right) = \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_{B0}}\right) + (C_{A0} - C_{B0})k \cdot t \quad (2)$$

where subscripts A, B refer to alkali (sodium hydroxide), ester (ethyl acetate), respectively, k is forward reaction rate constant.

According to reaction kinetics; $\ln(C_A / C_B)$ graphs are plotted against the time, t from the experimental data. By using the obtained linear equation, the reaction rate constant is found for the working temperature. In this plot, $\ln(C_{A0} / C_{B0})$ slip value and k (C_{A0} - C_{B0}) slope are given (Levenspiel, 1999).

Determination of the Activation Energy

The temperature dependent term (k; the rate constant of the reaction) is measured by using the Arrhenius Equation (Ahmad et al., 2013).

Further experiments were held at the desired reaction temperatures to determine the rate constant of the reaction at different temperatures. On the other hand, the activation energy (E_a), which is the kinetic variable of the reaction, is found in the Arrhenius equation. Logarithmic

expression of the Arrhenius equation; So, it can be written as

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

where E_a , activation energy; A, frequency factor. By plotting the graph between $1/T$ against $(-\ln k)$; the slope of straight-line obtained from the graph will give the value of E_a/R and A, frequency factor will be obtained from the cut point, respectively (Figure 6).

RESULTS AND DISCUSSION

The hydrolysis reaction of ethyl acetate is an one-way second order (Wijayarathne and Wasalathilake, 2014), 1st order according to both reactants. This reaction was carried out in non-catalytic and a liquid system. This reaction was a non-heterogeneous phase (liquid/liquid) reaction and slightly exothermic. The rate of a

chemical reaction is usually depend upon the temperature and composition (Das et al., 2011).

Reaction Kinetics

The time-dependent NaOH consumption at the range of temperatures (283 K- 313 K) in the batch reactor was obtained from the experimental studies. Some graphical results are shown in Figure (2-5), where the concentration change was plotted as $\ln(C_A/C_B)$ against the reaction time, t for the hydrolysis reaction at different solution temperatures. A linear line was obtained from the graphs. It was proven to be an irreversible second order reaction occurs as a result of experimental data. The slopes of straight-line will give the values of $(C_{A0} - C_{B0})k$ in Figure (2-5) when we draw the graph between $\ln(C_A/C_B)$ on the ordinate and t (time) on the axis,

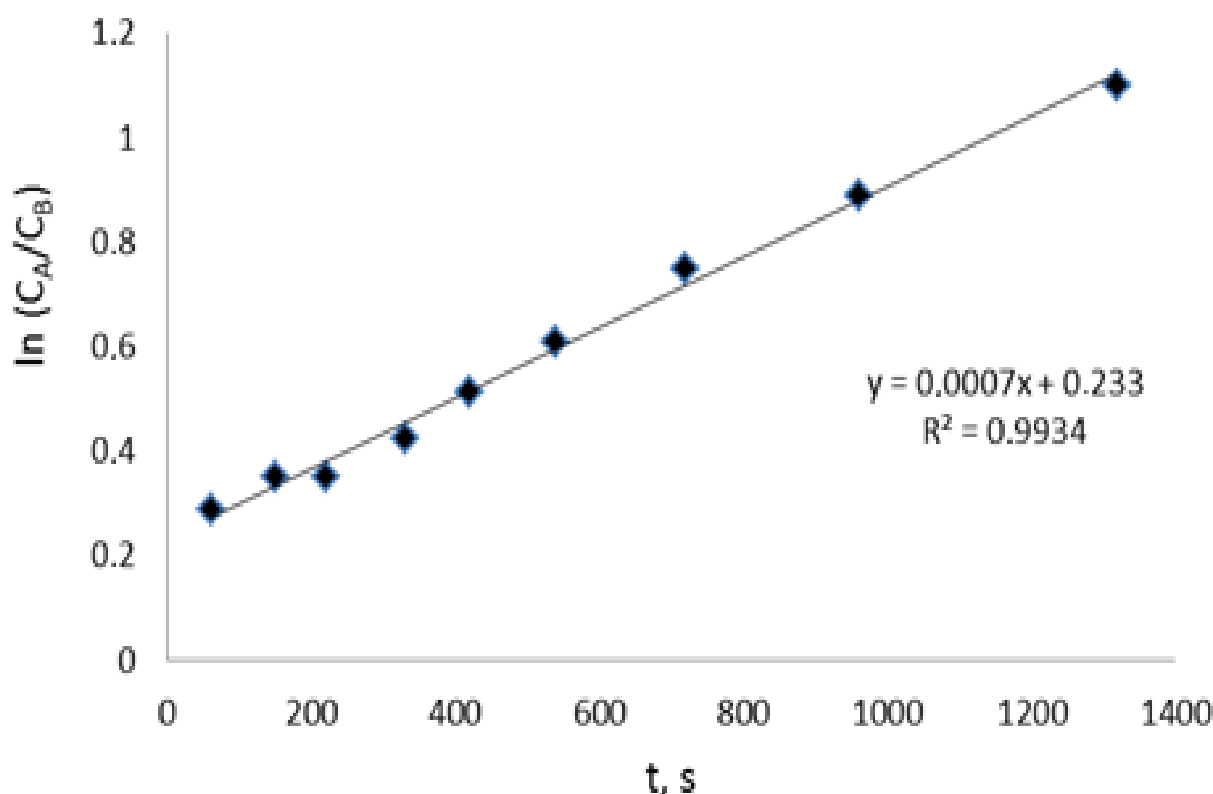


Figure 2. $\ln(C_A/C_B)$ versus time for the hydrolysis reaction at a constant reactor temperature ($T= 283$ K, $C_{A0}= 0.05146$ M, $C_{B0}= 0.04115$ M)

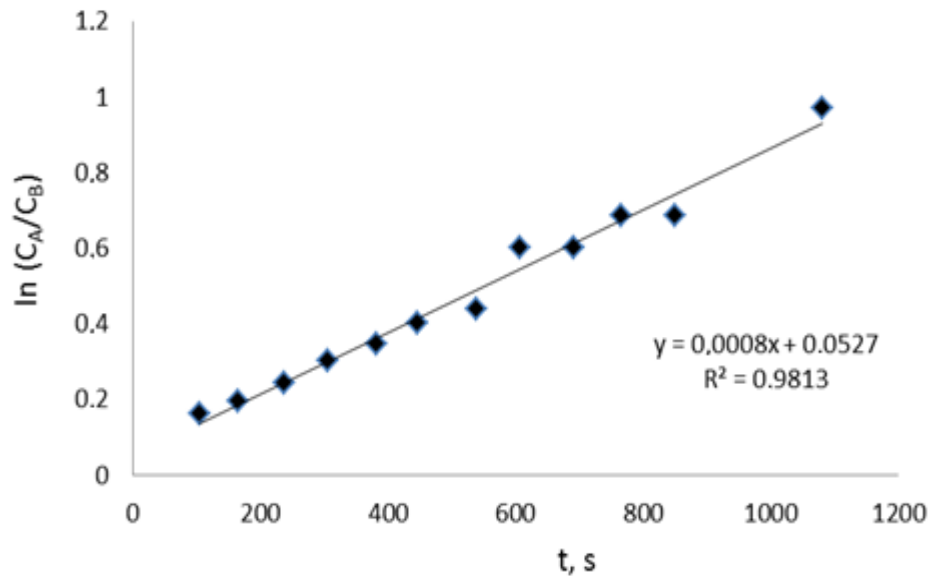


Figure 3. $\ln(C_A/C_B)$ versus time for the hydrolysis reaction at a constant reactor temperature ($T= 293$ K, $C_{A0} = 0.05146$ M, $C_{B0} = 0.04115$ M)

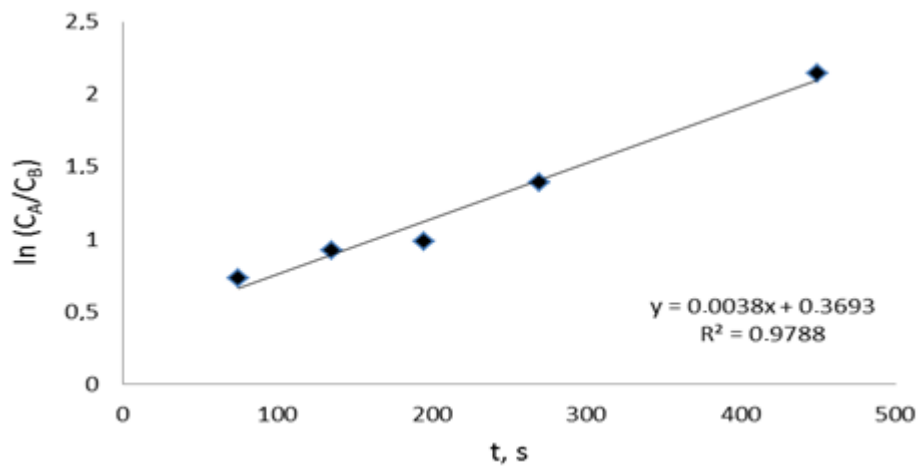


Figure 4. $\ln(C_A/C_B)$ versus time for the hydrolysis reaction at a constant reactor temperature ($T= 303$ K, $C_{A0} = 0.05146$ M, $C_{B0} = 0.04115$ M)

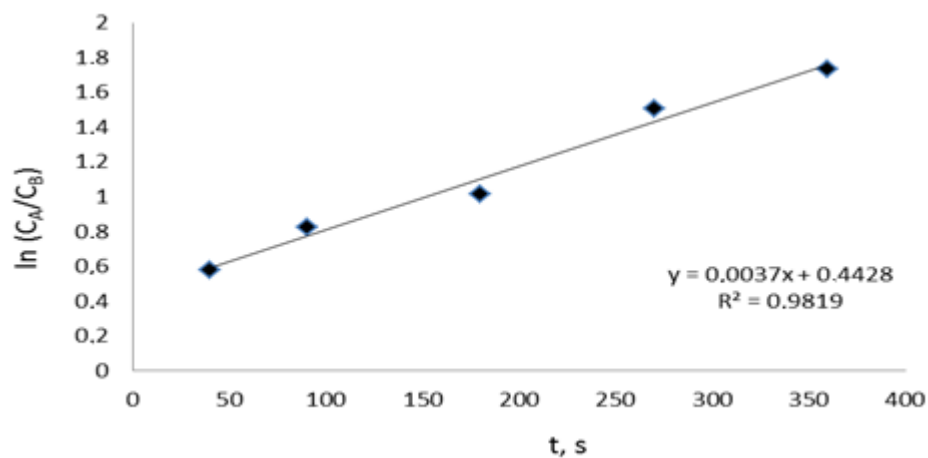


Figure 5. $\ln(C_A/C_B)$ versus time for the hydrolysis reaction at a constant reactor temperature ($T= 313$ K)

Effect of Temperature on the Reaction

The values of rate constant (k) determined are given below in Table 1 at the range of temperatures (283 K- 313 K). Where, k is the forward rate constant and calculated by means of the Arrhenius equation for four different temperatures. Arrhenius equation to express the

temperature dependence of the reaction rate constant plays an active role in studies of chemical kinetics. When we draw the graph between $1/T$ on the axis and $-\ln k$ on the ordinate, the slope of straight-line obtained from the graph will give the value of E_a/R (Figure 6).

Table 1. Forward rate constants of the hydrolysis reaction at different temperatures

Temperature (K):	283	293	303	313
k , forward rate constant (L mol ⁻¹ s ⁻¹):	0.0776	0.1515	0.237	0.2566

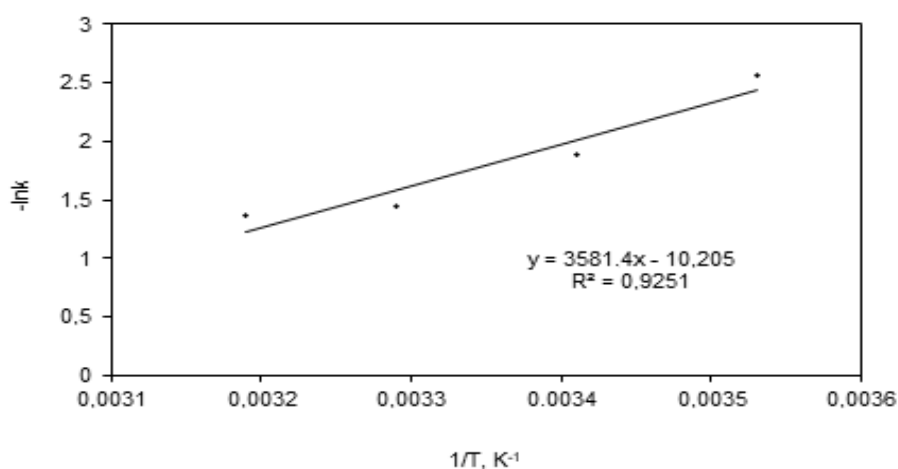


Figure 6. Arrhenius' law of the second-order rate coefficient for the ethyl acetate hydrolysis reaction

CONCLUSION

The experimental results shows that the hydrolysis of ethyl acetate are the second order reaction. The hypothesis supposed was experimentally confirmed. As a result of the reaction, sodium acetate and ethanol were obtained. Reaction order can only be calculated in experiment and can only be predicted if the reaction mechanism. As seen in Figure (2-5), a linear line was obtained from the graphs plotted to test for a homogeneous second order. This proved, experimentally that the hydrolysis reaction of ethyl acetate is an one-way second order.

The hydrolysis reaction is a reaction which depends on the temperature and the reaction rate

increases as the temperature increases. This situation can also be seen from the data (Table 1) due to the decrease of the reaction time. The Activation Energy, E_a , and frequency factor, A , were calculated by taking advantage of the Arrhenius equation, which gives rise to a change in reaction rate constant with temperature. The results show that the value of activation energy that ensures to make the hydrolysis reaction progressed is 29.775 kJ mol⁻¹ and frequency factor is 27038.

The various studies on the forward rate constants at the different temperatures and activation energy of the hydrolysis reaction ethyl acetate and sodium hydroxyde have been conducted by several investigators. So, there are many data at various intervals (Schneider et al.,

2005; Das et al., 2011). Das et al. reported that the rate constant is $0.16 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ and the amount of the activation energy is 41.4 kJmol^{-1} in their work. In the present work, it was found that the rate constant is $0.237 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ and the amount of activation energy is $29.775 \text{ kJmol}^{-1}$, which was about 28% lower than the value submitted by Das et al. (Das et

al., 2011). So, it was possible to obtain the rate constant of a familiar method at the studied temperatures in a much simpler way.

Consequently, in the present study, the rate expression of the hydrolysis reaction of ethylacetate with sodium hydroxide in the batch reactor can be given by

$$-r = \exp\left(10.2 - \frac{3581}{T}\right) C_{NaOH} C_{CH_3COOC_2H_5} ; \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REFERENCES

- Ahmad A, Ahmad MI, Younas M, Khan H, Shah MH, 2013. A comparative study of alkaline hydrolysis of ethyl acetate using design of experiments. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 32: 33-47.
- Das K, Sahoo P, Sai Baba M, Murali N, Swaminathan P, 2011. Kinetic studies on saponification of ethyl acetate using an innovative conductivity-monitoring instrument with a pulsating sensor. *International Journal of Chemical Kinetics*, 43: 648-656.
- Ikhazuangbe PMO, Oni AB, 2015. Reaction rate and rate constant of the hydrolysis of ethyl acetate with sodium hydroxide. *American Journal of Scientific and Industrial Research*, 6: 1-4.
- Kapoor, KL, 2004. *A Textbook of Physical Chemistry*; McMillan: New Delhi, Vol. 5, 116 p, India.
- Kim YW, Baird JK, 2004. Reaction kinetics and critical phenomena: saponification of ethyl acetate at the consolute point of 2-butoxyethanol + water. *International Journal of Thermophysics*, 25: 1025-1036.
- Levenspiel O, 1999. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley, Third Edition, NY. 668 p, New York.
- Malik SR, Awan BA, Shafiq U, Mukhtar A, 2015. Investigation of the Agitation Effect on the Conversion of Saponification Reaction in a Batch Reactor at STP Conditions. *International Journal of Applied Sciences and Engineering Research*, 4: 461-466.
- Mukhtar A, Shafiq U, Khan AF, Qadir HA, Qizilbash M, 2015. Estimation of parameters of arrhenius equation for ethyl acetate saponification reaction. *Research Journal of Chemical Sciences*, 5: 46-50.
- Mukhtar A, Shafiq U, Qazi MO, Qadir HA, Qizilbash M, Awan BA, 2017. Kinetics of alkaline hydrolysis of ethyl acetate by conductometric measurement approach over temperature ranges (298.15-343.15 K). *Austin Chemical Engineering*, 4: 1-11.
- Paul OC, Daniel EC, 2014. Optimization of A Soap Production Mix Using Response Surface Modeling: A Case Of Niger Bar Soap Manufacturing Industry Onitsha, Anambra State, Nigeria Iwenofu Chinwe Onyedika, Sinebe Jude Ebieladoh, *International Journal of Scientific & Technology Research*, 3: 346-352.
- Schneider, MA, Stoessel F, 2005. Determination of the kinetic parameters of fast exothermal reactions using a novel microreactor-based calorimeter. *Chemical Engineering Journal*, 115: 73-83.

Kotanjant Demette Modified Riemannian Extension'a Göre Projektif Vektör Alanları

Lokman BİLEN^{1*}

ÖZET: T^*M , n –boyutlu M Riemannian manifoldunun kotanjant demeti olsun. Bu çalışmadaki amacımız kotanjant demette modifiye edilmiş Riemann genişlemesine göre fibre koruyan projektif vektör alanlarının karakterizasyonunu yapmaktır.

Anahtar kelimeler: Fibre-koruyan vektör alanları, infinitesimal projektif dönüşümler, Riemannian metriği, modified Riemannian extension, adapte olmuş çatı

Projective Vector Fields on the Cotangent Bundle with Modified Riemannian Extension

ABSTRACT: Let T^*M be the cotangent bundle of an n –dimensional Riemannian manifold M . The purpose of the present paper is give a characterization of fibre-preserving projective vector fields with respect to modified Riemannian extension.

Keywords: Fibre-preserving vector fields, infinitesimal projective transformations, Riemannian metric, modified Riemannian extension, adapted frame.

¹ Lokman BİLEN (Orcid ID: 0000-0001-8240-5359), Iğdır Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Iğdır, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Lokman BİLEN, lokman.bilen@igdir.edu.tr

Geliş tarihi / *Received:* 21.09.2018
Kabul tarihi / *Accepted:* 25.10.2018

INTRODUCTION

Let $T^*(M)$ be the cotangent bundle over M and Φ be a transformation of $T^*(M)$. If the transformation Φ preserves the fibres, it is called a fibre-preserving transformation. Consider a vector field \tilde{X} on $T^*(M)$ and the local one-parameter group $\{\Phi_t\}$ of local transformations of $T^*(M)$ generated by \tilde{X} . The vector field \tilde{X} is called an infinitesimal fibre-preserving transformation if each Φ_t is a local fibre-preserving transformation of $T^*(M)$. A transformation Φ of M is called a projective transformation if it preserves the geodesics, where each geodesic should be confounded with a subset of M by neglecting its affine parameter. Furthermore, Φ is called an affine transformation if it preserves the connection.

We then remark that an affine transformation may be characterized as a projective transformation which preserves the affine parameter together with the geodesics. An infinitesimal fibre-preserving transformation \tilde{X} on $T^*(M)$ is called an infinitesimal fibre-preserving projective transformation if each Φ_t is a local fibre-preserving projective transformation of $T^*(M)$. Let \tilde{g} be a Riemannian or a pseudo-Riemannian metric on $T^*(M)$. It is well known that \tilde{X} is an infinitesimal projective transformation of $T^*(M)$ if and only if there exist a 1-form θ such that $(L_{\tilde{X}}\nabla)(\tilde{Y}, \tilde{Z}) = \theta(\tilde{Y})\tilde{Z} + \theta(\tilde{Z})\tilde{Y}$ for any $\tilde{X}, \tilde{Y} \in \mathfrak{X}_0^1(T^*M)$. Where $L_{\tilde{X}}$ denotes the Lie derivation with respect to \tilde{X} .

Infinitesimal projective transformations on tangent and cotangent bundles have been researched by some authors {for example see (Gezer, 2011; Hasegawa and Yamauchi, 2003; Yamauchi, 1998; Yamauchi, 1999.)}. In this paper, we aim to research infinitesimal projective transformations on the cotangent bundle with modified Riemann extension over Riemannian manifolds.

MATERIALS AND METHODS

Let M be an n -dimensional smooth manifold and denote by $\pi: T^*M \rightarrow M$ its cotangent bundle whose fibres are cotangent spaces to M . Then T^*M is a $2n$ -dimensional smooth manifold and some local charts induced naturally from local charts on M can be used. Namely, a system of local coordinates $(U, x^i), i = 1, \dots, n$ in M induces on T^*M a system of local coordinates $(\pi^{-1}(U), x^i, x^{\bar{i}} = p_i), \bar{i} = n + 1, \dots, 2n$, where $x^{\bar{i}} = p_i$ are the components of covectors p in each cotangent space $T_x^*M, x \in U$ with respect to the natural coframe $\{dx^i\}$. Let $\tilde{X} = X^i \frac{\partial}{\partial x^i}$ and $w = w_i dx^i$ be the local expressions in U of a vector field \tilde{X} and a covector (1-form) field w on M , respectively. Then the vertical lift ${}^V w$ of w , the horizontal lift ${}^H \tilde{X}$ and the complete lift ${}^C \tilde{X}$ of \tilde{X} are given, with respect to the induced coordinates, by (Yano and Ishihara, 1973).

$${}^V w = w_i \partial_{\bar{i}}, \quad (2.1)$$

$${}^H \tilde{X} = X^i \partial_i + p_h \Gamma_{ij}^h X^j \partial_{\bar{i}}, \quad (2.2)$$

and ${}^C \tilde{X} = X^j \partial_j - p_h \partial_i X^h \partial_{\bar{i}}$ where $\partial_i = \frac{\partial}{\partial x^i}, \partial_{\bar{i}} = \frac{\partial}{\partial x^{\bar{i}}}$ and Γ_{ij}^h are the coefficients of a symmetric (torsion-free) affine connection ∇ on M . The Lie bracket operation of vertical and horizontal vector fields on T^*M is given by the formulas: (Yano and Ishihara, 1973).

$$\begin{cases} [{}^H \tilde{X}, {}^H \tilde{Y}] = {}^H [\tilde{X}, \tilde{Y}] + {}^V (p_o R(\tilde{X}, \tilde{Y})) \\ [{}^H \tilde{X}, {}^V w] = {}^V (\nabla_{\tilde{X}} w) \\ [{}^V \theta, {}^V w] = 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

for any $\tilde{X}, \tilde{Y} \in \mathfrak{S}_0^1(M)$ and $\theta, w \in \mathfrak{S}_1^0(M)$, where R is the curvature tensor of the symmetric connection ∇ defined by $R(\tilde{X}, \tilde{Y}) = [\nabla_{\tilde{X}}, \nabla_{\tilde{Y}}] - \nabla_{[\tilde{X}, \tilde{Y}]}$.

The adapted frames $\{E_\alpha\} = \{E_j, E_{\bar{j}}\}$ on each induced coordinate neighbourhood $\pi^{-1}(U)$ of T^*M is given by (Yano and Ishihara, 1973).

$$\left. \begin{aligned} E_j &= {}^H \tilde{X}_{(j)} = \partial_j + p_a \Gamma_{hj}^a \partial_{\bar{h}} \\ E_{\bar{j}} &= {}^V \theta_{(j)} = \partial_{\bar{j}} \end{aligned} \right\} \quad (2.4)$$

The indices $\alpha, \beta, \gamma, \dots = 1, \dots, 2n$ indicate the indices with respect to the adapted frame.

It follows from (2.1), (2.2) and (2.4) that

$${}^V w = \begin{pmatrix} 0 \\ w_j \end{pmatrix}$$

and

$${}^H \tilde{X} = \begin{pmatrix} X^j \\ 0 \end{pmatrix}$$

with respect to the adapted frame $\{E_\alpha\}$. The straightforward calculations give:

Lemma 2.1: (Yano and Ishihara, 1973). The Lie bracket of the adapted frame of T^*M satisfies the following identities:

$$\begin{aligned} [E_i, E_j] &= p_s R_{ijl}^s E_{\bar{l}} \\ [E_i, E_{\bar{j}}] &= -\Gamma_{i\bar{l}}^j E_{\bar{l}} \\ [E_{\bar{i}}, E_{\bar{j}}] &= 0 \end{aligned}$$

where $R = R_{ijl}^s$ denotes the Riemannian curvature tensor of (M, g) defined by

- i. $L_{\tilde{X}} E_i = -(E_i v^k) E_k - (v^a p_s R_{iak}^s + E_i v^{\bar{k}} - v^{\bar{a}} \Gamma_{ik}^a) E_{\bar{k}}$,
- ii. $L_{\tilde{X}} E_{\bar{i}} = -(v^a \Gamma_{ak}^i + E_{\bar{i}} v^{\bar{k}}) E_{\bar{k}}$,
- iii. $L_{\tilde{X}} dx^h = (E_m v^h) dx^m$,
- iv. $L_{\tilde{X}} \delta p_h = (v^a p_s R_{mah}^s - v^{\bar{a}} \Gamma_{mh}^a + (E_m v^{\bar{k}}) \delta_h^k) dx^m + (v^a \Gamma_{ah}^m + (E_{\bar{m}} v^{\bar{k}}) \delta_h^k) \delta p_m$.

{For tangent bundles see (Gezer, 2011; Hasegawa and Yamauchi, 2003; Yamauchi, 1998; Yamauchi, 1999)}.

$$R_{ijl}^s = \partial_i \Gamma_{jl}^s - \partial_j \Gamma_{il}^s + \Gamma_{ik}^s \Gamma_{jl}^k - \Gamma_{jk}^s \Gamma_{il}^k.$$

Let us consider T^*M equipped with the modified Riemannian extension $(\tilde{g}_{\nabla, c})$ for a given torsion-free connection ∇ on M . In adapted frame $\{E_\beta\}$, the modified Riemannian extension $(\tilde{g}_{\nabla, c})_{\beta\gamma}$ and its inverse $(\tilde{g}_{\nabla, c})^{\beta\gamma}$ have in the following forms: (Gezer et al., 2015).

$$\begin{aligned} (\tilde{g}_{\nabla, c})_{\beta\gamma} &= \begin{pmatrix} c_{ij} & \delta_i^j \\ \delta_j^i & 0 \end{pmatrix} \\ (\tilde{g}_{\nabla, c})^{\beta\gamma} &= \begin{pmatrix} 0 & \delta_j^i \\ \delta_i^j & -c_{ij} \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

where c_{ij} are the components of the symmetric (0,2) tensor field c on (M, ∇) . Then the quadratic differential form of this metric is $(\tilde{g}_{\nabla, c}) = c_{ij} dx^i dx^j + 2\delta_i^j dx^i \delta y_j$.

Lemma 2.2: (Gezer et al., 2015). The Levi-Civita connection $\tilde{\nabla}$ of the modified Riemannian extension $\tilde{g}_{\nabla, c}$ is given by;

- i. $\tilde{\nabla}_{E_i} E_j = 0$
- ii. $\tilde{\nabla}_{E_{\bar{i}}} E_j = 0$
- iii. $\tilde{\nabla}_{E_i} E_{\bar{j}} = -\Gamma_{ih}^j E_{\bar{h}}$
- iv. $\tilde{\nabla}_{E_{\bar{i}}} E_j = \Gamma_{ij}^h E_h + \left\{ p_s R_{hji}^s + \frac{1}{2} (\nabla_i c_{jh} + \nabla_j c_{ih} - \nabla_h c_{ij}) \right\} E_{\bar{h}}$.

Lemma 2.3: Let \tilde{X} be a fibre-preserving vector field of T^*M with the components $(v^h, v^{\bar{h}})$. Then, the Lie derivatives of the adapted frame and the dual basis are given as follows:

RESULTS AND DISCUSSION

Theorem 3.1: Let (M, g) be a Riemannian manifold and T^*M its cotangent bundle with the modified Riemannian extension. Then \tilde{X} is an infinitesimal projective transformation with the

associated 1- form θ on T^*M if and only if there exist

$$A = A_i^j \in \mathfrak{S}_1^1(M),$$

$$M = M_{ijk} \in \mathfrak{S}_3^0(M),$$

$$B = B_h \in \mathfrak{S}_1^0(M) \text{ satisfying}$$

$$1) \theta = (\theta_i, \theta_{\bar{i}}) = \left(\frac{1}{n+1} \nabla_i (\nabla_j v^j), 0 \right)$$

$$2) v^{\bar{k}} = p_s A_k^s + B_k$$

$$3) v^a R_{iak}^j + \nabla_i A_k^j = \theta_i \delta_j^k$$

$$4) \nabla_i (\theta_j \delta_s^k) + v^h (\nabla_h R_{kji}^s) + (\nabla_j v^h) R_{khi}^s + (\nabla_i v^h) R_{kjh}^s + A_h^s R_{kji}^h - A_k^h R_{hji}^s = 0$$

$$5) v^h \nabla_h M_{ijk} + (\nabla_j v^h) M_{ihk} + (\nabla_i v^h) M_{hjk} + 2 \nabla_i \nabla_j B_k + 2 B_h R_{kji}^h - A_k^h M_{ijh} = 0$$

where $\tilde{X} = v^h E_h + v^{\bar{h}} E_{\bar{h}}$, $A_k^j = E_j v^{\bar{k}}$ and $M_{ijh} = \nabla_i c_{jh} + \nabla_j c_{ih} - \nabla_h c_{ij}$.

Proof:

$$\begin{aligned} 1) (L_X \tilde{\nabla})(E_{\bar{i}}, E_j) &= L_X (\tilde{\nabla}_{E_{\bar{i}}} E_j) - \tilde{\nabla}_{E_{\bar{i}}} (L_X E_j) - \tilde{\nabla}_{(L_X E_{\bar{i}})} E_j = \theta(E_{\bar{i}}) E_j + \theta(E_j) E_{\bar{i}} \\ &\Rightarrow \tilde{\nabla}_{E_{\bar{i}}} (v^a \Gamma_{ak}^j + E_j v^{\bar{k}}) E_{\bar{k}} - \tilde{\nabla}_{(v^a \Gamma_{ak}^j + E_j v^{\bar{k}}) E_{\bar{k}}} E_j = \theta_{\bar{i}} E_j + \theta_j E_{\bar{i}} \\ &\Rightarrow E_{\bar{i}} (E_j v^{\bar{k}}) E_{\bar{k}} = (\theta_{\bar{i}} \delta_j^k + \theta_j \delta_{\bar{i}}^k) E_{\bar{k}} \\ &\Rightarrow E_{\bar{i}} (E_j v^{\bar{k}}) = \theta_{\bar{i}} \delta_j^k + \theta_j \delta_{\bar{i}}^k \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} 2) (L_X \tilde{\nabla})(E_i, E_j) &= L_X (\tilde{\nabla}_{E_i} E_j) - \tilde{\nabla}_{E_i} (L_X E_j) - \tilde{\nabla}_{(L_X E_i)} E_j = \theta(E_i) E_j + \theta(E_j) E_i \\ &\Rightarrow L_X (-\Gamma_{ih}^j E_{\bar{h}}) - \tilde{\nabla}_{E_i} [-(v^a \Gamma_{ak}^j + E_j v^{\bar{k}}) E_{\bar{k}}] - \tilde{\nabla}_{[-(E_i v^k) E_k - (v^a p_s R_{iak}^s + E_i v^{\bar{k}} - v^{\bar{a}} \Gamma_{ik}^a) E_{\bar{k}}]} E_j = \theta_i E_j + \theta_j E_i \\ &\Rightarrow [-L_X \Gamma_{ik}^j + v^a \Gamma_{ak}^h \Gamma_{ih}^j + (E_{\bar{h}} v^{\bar{k}}) \Gamma_{ih}^j + (E_i v^a) \Gamma_{ak}^j + v^a (E_i \Gamma_{ak}^j) + E_i (E_j v^{\bar{k}}) - v^a \Gamma_{ah}^j \Gamma_{ik}^h \\ &\quad - (E_j v^{\bar{h}}) \Gamma_{ik}^h - (E_i v^h) \Gamma_{hk}^j] E_{\bar{k}} = (\theta_i \delta_j^k) E_{\bar{k}} + (\theta_j \delta_i^k) E_k \end{aligned}$$

from which we get

$$\theta_j \delta_i^k = 0 \Rightarrow \theta_j = 0 \quad (3.2)$$

and

$$-L_X \Gamma_{ik}^j + v^a \Gamma_{ak}^h \Gamma_{ih}^j + (E_{\bar{h}} v^{\bar{k}}) \Gamma_{ih}^j + v^a (E_i \Gamma_{ak}^j) + E_i (E_j v^{\bar{k}}) - v^a \Gamma_{ah}^j \Gamma_{ik}^h - (E_j v^{\bar{h}}) \Gamma_{ik}^h = \theta_i \delta_j^k$$

$$\Rightarrow -v^a E_a \Gamma_{ik}^j - v^{\bar{a}} E_{\bar{a}} \Gamma_{ik}^j + v^a \Gamma_{ak}^h \Gamma_{ih}^j + (E_{\bar{h}} v^{\bar{k}}) \Gamma_{ih}^j + v^a (E_i \Gamma_{ak}^j) + E_i (E_j v^{\bar{k}}) - v^a \Gamma_{ah}^j \Gamma_{ik}^h -$$

$$(E_j v^{\bar{h}}) \Gamma_{ik}^h = \theta_i \delta_j^k$$

$$\Rightarrow [v^a R_{iak}^j + \nabla_i (E_j v^{\bar{k}})] E_{\bar{k}} = (\theta_i \delta_j^k) E_{\bar{k}}$$

$$\Rightarrow v^a R_{iak}^j + \nabla_i (E_j v^{\bar{k}}) = \theta_i \delta_j^k$$

where $E_j v^{\bar{k}} = A_k^j$. In this case,

$$v^a R_{iak}^j + \nabla_i A_k^j = \theta_i \delta_j^k \quad (3.3)$$

substituting the equation (3.2) into the equation (3.1) it follows that,

$$E_{\bar{i}} (E_j v^{\bar{k}}) = 0$$

$$v^{\bar{k}} = p_s A_k^s + B_k \quad (3.4)$$

substituting the equation (3.4) into the equation (3.3), we have;

$$v^a R_{iak}^j + \nabla_i (E_j (p_s A_k^s + B_k)) = \theta_i \delta_j^k$$

$$v^a R_{iak}^j + \nabla_i A_k^j = \theta_i \delta_j^k \quad (3.5)$$

contracting j and k in (3.5),

$$v^a R_{iak}^k + \nabla_i A_j^j = \theta_i \delta_j^j$$

from which, we obtain;

$$\theta_i = \frac{1}{n} (\nabla_i A_j^j) \quad (3.6)$$

$$3) (L_X \tilde{\nabla})(E_i, E_j) = L_X (\tilde{\nabla}_{E_i} E_j) - \tilde{\nabla}_{E_i} (L_X E_j) - \tilde{\nabla}_{(L_X E_i)} E_j = \theta(E_i) E_j + \theta(E_j) E_i$$

$$\Rightarrow L_X \left[\Gamma_{ij}^h E_h + \left\{ p_s R_{hji}^s + \frac{1}{2} (\nabla_i c_{jh} + \nabla_j c_{ih} - \nabla_h c_{ij}) \right\} E_{\bar{h}} \right] - \tilde{\nabla}_{E_i} \left[-(E_j v^k) E_k - (v^a p_s R_{jak}^s + E_j v^{\bar{k}} - v^{\bar{a}} \Gamma_{jk}^a) E_{\bar{k}} \right] - \tilde{\nabla}_{[-(E_i v^k) E_k - (v^a p_s R_{iak}^s + E_i v^{\bar{k}} - v^{\bar{a}} \Gamma_{ik}^a) E_{\bar{k}}]} E_j = \theta_i E_j + \theta_j E_i$$

from which; if writing,

$$M_{ijh} = \nabla_i c_{jh} + \nabla_j c_{ih} - \nabla_h c_{ij}$$

if necessary actions are taken,

$$v^h E_h \Gamma_{ij}^k - (E_h v^k) \Gamma_{ij}^h + E_i (E_j v^k) + (E_j v^h) \Gamma_{ih}^k + (E_i v^h) \Gamma_{hj}^k = \theta_i \delta_j^k + \theta_j \delta_i^k \quad (3.7)$$

and

$$\begin{aligned}
 & -v^a p_s R_{hak}{}^s \Gamma_{ij}^h - E_h v^{\bar{k}} \Gamma_{ij}^h + v^{\bar{a}} \Gamma_{hk}^a \Gamma_{ij}^h + v^h E_h (p_s R_{kji}{}^s) + \frac{1}{2} v^h E_h M_{ijk} + v^{\bar{h}} R_{kji}{}^h - v^a p_s R_{hji}{}^s \Gamma_{ak}^h - \\
 & (E_{\bar{h}} v^{\bar{k}}) p_s R_{hji}{}^s - \frac{1}{2} v^a \Gamma_{ak}^h M_{ijh} - \frac{1}{2} (E_{\bar{h}} v^{\bar{k}}) M_{ijh} + (E_j v^h) p_s R_{khi}{}^s + \frac{1}{2} (E_j v^h) M_{inh} + (E_i v^a) p_s R_{jak}{}^s + \\
 & v^a p_s E_i R_{jak}{}^s + E_i (E_j v^{\bar{k}}) - (E_i v^{\bar{a}}) \Gamma_{jk}^a - v^{\bar{a}} (E_i \Gamma_{jk}^a) - v^a p_s R_{jah}{}^s \Gamma_{ik}^h - (E_j v^{\bar{h}}) \Gamma_{ik}^h + v^{\bar{a}} \Gamma_{jh}^a \Gamma_{ik}^h + \\
 & (E_i v^h) p_s R_{kjh}{}^s + \frac{1}{2} (E_i v^h) M_{hjk} = 0
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

From this formula: $E_k v^h = \nabla_k v^h - \Gamma_{ks}^h v^s$, we can write in (3.7),

$$\begin{aligned}
 & v^h E_h \Gamma_{ij}^k - \Gamma_{ij}^h (\nabla_h v^k - \Gamma_{hs}^k v^s) + E_i (\nabla_j v^k - \Gamma_{js}^k v^s) + \Gamma_{ih}^k (\nabla_j v^h - \Gamma_{js}^h v^s) + \Gamma_{hj}^k (\nabla_i v^h - \Gamma_{is}^h v^s) = \\
 & \theta_i \delta_j^k + \theta_j \delta_i^k \\
 & \Rightarrow v^h E_h \Gamma_{ij}^k - \Gamma_{ij}^h (\nabla_h v^k) + \Gamma_{ij}^h (\Gamma_{hs}^k v^s) + E_i (\nabla_j v^k) - v^s E_i \Gamma_{js}^k - \Gamma_{js}^k (E_i v^s) + \Gamma_{ih}^k (\nabla_j v^h) - \Gamma_{ih}^k \Gamma_{js}^h v^s \\
 & + \Gamma_{hj}^k (\nabla_i v^h) - \Gamma_{hj}^k \Gamma_{is}^h v^s = \theta_i \delta_j^k + \theta_j \delta_i^k \\
 & \Rightarrow \underbrace{[v^h E_h \Gamma_{ij}^k + \Gamma_{ij}^h \Gamma_{hs}^k v^s - v^s E_i \Gamma_{js}^k - \Gamma_{ih}^k \Gamma_{js}^h v^s]}_{v^h R_{hij}{}^k} + \underbrace{[E_i (\nabla_j v^k) - \Gamma_{ij}^h (\nabla_h v^k) + \Gamma_{ih}^k (\nabla_j v^h)]}_{\nabla_i (\nabla_j v^k)} = \theta_i \delta_j^k + \theta_j \delta_i^k \\
 & \Rightarrow v^h R_{hij}{}^k + \nabla_i (\nabla_j v^k) = \theta_i \delta_j^k + \theta_j \delta_i^k
 \end{aligned}$$

where, we contracting both sides with δ_k^j ,

$$\begin{aligned}
 & \Rightarrow \underbrace{v^h R_{hij}{}^j}_0 + \nabla_i (\nabla_j v^j) = \theta_i n + \underbrace{\theta_j \delta_i^j}_{\theta_i} \\
 & \Rightarrow \nabla_i (\nabla_j v^j) = (n+1) \theta_i \\
 & \Rightarrow \theta_i = \frac{1}{(n+1)} \nabla_i (\nabla_j v^j)
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

from (3.6) and (3.9), we have

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{n} (\nabla_i A_j^j) = \frac{1}{n+1} \nabla_i (\nabla_j v^j) \\
 & \nabla_i A_j^j = \frac{n}{n+1} \nabla_i (\nabla_j v^j)
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

from (3.8) we obtain,

$$\begin{aligned}
& \underbrace{-v^a p_s R_{hak}^s \Gamma_{ij}^h}_{2} - \underbrace{E_{\bar{h}} v^{\bar{k}} \Gamma_{ij}^h + v^{\bar{a}} \Gamma_{hk}^a \Gamma_{ij}^h}_{1} + v^h E_h (p_s R_{kji}^s) + \frac{1}{2} v^h E_h M_{ijk} + v^{\bar{h}} R_{kji}^h - v^a p_s R_{hji}^s \Gamma_{ak}^h - \\
& (E_{\bar{h}} v^{\bar{k}}) p_s R_{hji}^s - \frac{1}{2} v^a \Gamma_{ak}^h M_{ijh} - \frac{1}{2} (E_{\bar{h}} v^{\bar{k}}) M_{ijh} + (E_j v^h) p_s R_{khi}^s + \frac{1}{2} (E_j v^h) M_{ihk} + \\
& (E_i v^a) p_s R_{jak}^s + \underbrace{v^a p_s E_i R_{jak}^s}_{2} + \underbrace{E_i (E_j v^{\bar{k}}) - (E_i v^{\bar{a}}) \Gamma_{jk}^a - v^{\bar{a}} (E_i \Gamma_{jk}^a)}_1 \\
& \underbrace{-v^a p_s R_{jah}^s \Gamma_{ik}^h}_{2} - \underbrace{(E_j v^{\bar{h}}) \Gamma_{ik}^h + v^{\bar{a}} \Gamma_{jh}^a \Gamma_{ik}^h}_{1} + (E_i v^h) p_s R_{kjh}^s + \frac{1}{2} (E_i v^h) M_{hjk} = 0
\end{aligned}$$

if these expressions are used; 1 $\rightarrow \nabla_i (\nabla_j v^{\bar{k}})$, 2 $\rightarrow v^a p_s (\nabla_i R_{jak}^s)$

$$\begin{aligned}
& \nabla_i (\nabla_j v^{\bar{k}}) + v^a p_s (\nabla_i R_{jak}^s) + v^h E_h (p_s R_{kji}^s) + \frac{1}{2} v^h E_h M_{ijk} + v^{\bar{h}} R_{kji}^h - v^a p_s R_{hji}^s \Gamma_{ak}^h - \\
& (E_{\bar{h}} v^{\bar{k}}) p_s R_{hji}^s - \frac{1}{2} v^a \Gamma_{ak}^h M_{ijh} - \frac{1}{2} (E_{\bar{h}} v^{\bar{k}}) M_{ijh} + (E_j v^h) p_s R_{khi}^s \\
& + \frac{1}{2} (E_j v^h) M_{ihk} + (E_i v^a) p_s R_{jak}^s + (E_i v^h) p_s R_{kjh}^s + \frac{1}{2} (E_i v^h) M_{hjk} = 0
\end{aligned}$$

From this formula: $E_k v^h = \nabla_k v^h - \Gamma_{ks}^h v^s$

$$\begin{aligned}
& \nabla_i (\nabla_j v^{\bar{k}}) + v^a p_s (\nabla_i R_{jak}^s) + \underbrace{v^h E_h (p_s R_{kji}^s)}_4 + \underbrace{\frac{1}{2} v^h E_h M_{ijk}}_3 + v^{\bar{h}} R_{kji}^h - \underbrace{v^a p_s R_{hji}^s \Gamma_{ak}^h}_{4} - \\
& (E_{\bar{h}} v^{\bar{k}}) p_s R_{hji}^s - \underbrace{\frac{1}{2} v^a \Gamma_{ak}^h M_{ijh}}_3 - \frac{1}{2} (E_{\bar{h}} v^{\bar{k}}) M_{ijh} + (\nabla_j v^h) p_s R_{khi}^s - \underbrace{(\Gamma_{ja}^h v^a) p_s R_{khi}^s}_4 \\
& + \underbrace{\frac{1}{2} (\nabla_j v^h) M_{ihk} - \frac{1}{2} (\Gamma_{js}^h v^s) M_{ihk}}_3 + (\nabla_i v^a) p_s R_{jak}^s - (\Gamma_{it}^a v^t) p_s R_{jak}^s + \\
& (\nabla_i v^h) p_s R_{kjh}^s - \underbrace{(\Gamma_{ia}^h v^a) p_s R_{kjh}^s}_4 + \underbrace{\frac{1}{2} (\nabla_i v^h) M_{hjk}}_3 - \frac{1}{2} (\Gamma_{is}^h v^s) M_{hjk} = 0
\end{aligned}$$

then necessary index changes are made and these expressions are used;

$$3 \rightarrow \frac{1}{2} (v^h \nabla_h M_{ijk} + (\nabla_j v^h) M_{ihk} + (\nabla_i v^h) M_{hjk}), \quad 4 \rightarrow v^h p_s (\nabla_h R_{kji}^s)$$

$$\begin{aligned} & \nabla_i(\nabla_j v^{\bar{k}}) + v^a p_s(\nabla_i R_{jak}^s) + v^h p_s(\nabla_h R_{kji}^s) + \frac{1}{2}[v^h \nabla_h M_{ijk} + (\nabla_j v^h)M_{ihk} + (\nabla_i v^h)M_{hjk}] + \\ & (\nabla_j v^h)p_s R_{khi}^s + (\nabla_i v^a)p_s R_{jak}^s + (\nabla_i v^h)p_s R_{kjh}^s - (\Gamma_{ih}^a v^h)p_s R_{jak}^s + v^{\bar{h}} R_{kji}^h - (E_{\bar{h}} v^{\bar{k}})p_s R_{hji}^s - \\ & \frac{1}{2}(E_{\bar{h}} v^{\bar{k}})M_{ijh} = 0 \end{aligned}$$

where equation (3.4) is used and if necessary actions are taken,

$$\begin{aligned} & p_s \nabla_i \nabla_j A_k^s + \nabla_i \nabla_j B_k + v^a p_s(\nabla_i R_{jak}^s) + v^h p_s(\nabla_h R_{kji}^s) + \\ & \frac{1}{2}[v^h \nabla_h M_{ijk} + (\nabla_j v^h)M_{ihk} + (\nabla_i v^h)M_{hjk}] + (\nabla_j v^h)p_s R_{khi}^s + (\nabla_i v^a)p_s R_{jak}^s + (\nabla_i v^h)p_s R_{kjh}^s - \\ & (\Gamma_{ih}^a v^h)p_s R_{jak}^s + p_s A_h^s R_{kji}^h + B_h R_{kji}^h - A_k^h p_s R_{hji}^s - \frac{1}{2}A_k^h M_{ijh} = 0 \\ & \Rightarrow p_s[\nabla_i(\nabla_j A_k^s + v^a R_{jak}^s) + v^h(\nabla_h R_{kji}^s) + (\nabla_j v^h)R_{khi}^s + (\nabla_i v^h)R_{kjh}^s - (\Gamma_{ih}^a v^h)R_{jak}^s + A_h^s R_{kji}^h - \\ & A_k^h R_{hji}^s] + \frac{1}{2}[v^h \nabla_h M_{ijk} + (\nabla_j v^h)M_{ihk} + (\nabla_i v^h)M_{hjk} + 2\nabla_i \nabla_j B_k + 2B_h R_{kji}^h - A_k^h M_{ijh}] = 0 \end{aligned}$$

if we used equation (3.3) we get;

$$\nabla_i(\theta_j \delta_s^k) + v^h(\nabla_h R_{kji}^s) + (\nabla_j v^h)R_{khi}^s + (\nabla_i v^h)R_{kjh}^s + A_h^s R_{kji}^h - A_k^h R_{hji}^s = 0$$

and

$$v^h \nabla_h M_{ijk} + (\nabla_j v^h)M_{ihk} + (\nabla_i v^h)M_{hjk} + 2\nabla_i \nabla_j B_k + 2B_h R_{kji}^h - A_k^h M_{ijh} = 0$$

CONCLUSION

Let T^*M be the cotangent bundle of an n -dimensional Riemannian manifold M . We give a characterization of fibre-preserving projective vector fields with respect to modified Riemannian extension $\tilde{g}_{\nabla, c}$.

REFERENCES

- Gezer A, 2011. On infinitesimal holomorphically projective transformations on the tangent bundles with respect to the Sasaki metric, Proc. Est. Acad. Sci., 60(3): 149–157.
- Gezer A, Bilen L, Çakmak A, 2015. Properties of modified Riemannian extensions, Zh. Mat. Fiz. Anal. Geom., 11(2): 159–173.

- Hasegawa I, Yamauchi K, 2003. Infinitesimal projective transformations on tangent bundles with lift connection, Scientiae Mathematicae Japonicae., 57(3): 469-483, e7, 489-503.
- Yamauchi K, 1998. On infinitesimal projective transformations of the tangent bundles with the complete lift metric over Riemannian manifolds, Ann Rep. Asahikawa. Med. Coll., 19: 49-55.
- Yamauchi K, 1999. On infinitesimal projective transformations of the tangent bundles with the metric II+III, Ann Rep. Asahikawa. Med. Coll., (20): 67-72.
- Yano K, Ishihara S, 1973. Tangent and Cotangent Bundles, Marcel Dekker, Inc, New York.

Farklı Oranlarda Karıştırılan Mürdümük (*Lathrus sativus* L.) ve Arpa (*Hordeum vulgare* L.) Hâsıllarının Silaj Özellikleri Üzerinde Bir Araştırma

Seyithan SEYDOŞOĞLU^{1*}

Gökhan GELİR²

ÖZET: Bu çalışma, farklı oranlarda karıştırılan mürdümük (*Lathrus sativus* L.) ile arpa (*Hordeum vulgare* L.) hâsıllarının silaj özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla yapılmıştır. GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü deneme tarlasında iki yıl süreyle (2015-2016 ve 2016-2017) yetiştirme mevsiminde yürütülen bu çalışmada materyal olarak mürdümük bitkisinin GAP Mavisî çeşidi ile arpa bitkisinin Samyeli çeşidi kullanılmıştır. Deneme de mürdümük ve arpa yalın olarak üretim için yetiştirilmiştir. Çalışmada; %100 mürdümük, %100 arpa, %75 mürdümük + %25 arpa, %50 mürdümük + %50 arpa, %25 mürdümük + %75 arpa karışım sistemleri kullanılmıştır. Silajlar, ağzı kapaklı hava almayacak şekilde uniform olarak karıştırılıp sıkıştırılan plastik kavanozlarda 3'er lt 4 tekerrürlü olarak hazırlanmıştır. Plastik kavanozlar 45 gün sonra açılarak fiziksel muayeneleri (renk, koku, strüktür) ve kimyasal özellikleri (silaj pH değeri, ADF, NDF, ham protein, ham kül, laktik asit oranları) tespit edilmiştir. Silajların fiziksel özellikleri yönünden incelendiğinde; nitelik sınıfı en yüksek %100 arpa silajından elde edilmiş olup, karışımdaki arpa oranı arttıkça silaj kalitesi de artmıştır. Silajların kimyasal özellikleri açısından bakıldığında; pH değeri için %25 mürdümük + %75 arpa silajı, kuru madde oranı %100 arpa silajı, ADF oranı %50 mürdümük + %50 arpa silajı, NDF oranı %100 mürdümük silajı, ham protein oranı %100 mürdümük silajı, laktik asit oranı %100 arpa silajı, flieg puanı ise %25 mürdümük + %75 arpa silajından elde edilmiştir. Tüm özellikler yönünden incelendiğinde; farklı oranlarda karıştırılan mürdümük + arpa silajı için %75 mürdümük + %25 arpa silajı uygun bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Silaj kalitesi, karışım oranı, ham protein, mürdümük, arpa

A Research on the Silage Properties of Grasspea (*Lathrus sativus* L.) and Barley (*Hordeum vulgare* L.) Herbages Mixed at Different Rates

ABSTRACT: This study was aimed to investigate the silage properties of different mixture proportions of grasspea (*Lathrus sativus* L.) and barley (*Hordeum vulgare* L.) herbage. Research was carried out during two years (2015-2016 and 2016-2017) in the experimental field of GAP International Agricultural Research and Training Center and "GAP Blue" grasspea variety and "Samyeli" barley variety was used as material. 100% grasspea, 100% barley, 75% grasspea + 25% barley, 50% grasspea + 50% barley, 25% grasspea + 75% barley mixtures were tested in the study. The silages were uniformly mixed, pressed in 3 L plastic jars and sealed tightly with 4 replications. The jars were opened after 45 days to analyze for physical properties (color, odor and structure) and chemical properties (silage pH value, ADF, NDF, crude protein, crude ash, lactic acid ratios). In terms of physical properties of silages; quality class was obtained from the highest 100% barley silage and the quality of silage increased as the barley ratio of the mixture increased. In terms of chemical properties of silages; For the pH value 25% grasspea + 75% barley silage, dry matter ratio 100% barley silage, ADF ratio 50% grasspea + 50% barley silage, NDF ratio 100% grasspea silage, crude protein ratio 100% grasspea silage, lactic acid ratio 100% barley silage, flieg score was obtained from 25% grasspea + 75% barley silage. When examined in terms of all features; 75% grasspea + 25% barley silage mixture was found to be suitable for the mixture of grasspea + barley silage mixed in different proportions.

Keywords: Silage quality, mixture ratio, crude protein, grasspea, barley

¹ Seyithan SEYDOŞOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-3711-3733), Siirt Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Siirt, Türkiye

² Gökhan GELİR (Orcid ID: 0000-0003-2191-5237), GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü, Diyarbakır, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Seyithan SEYDOŞOĞLU, seyithanseydosoglu@siirt.edu.tr

GİRİŞ

Doğal mürdümük türleri Türkiye'nin hemen her bölgesinde yetişmekte ve daha çok Fabaceae üyelerinin gen merkezi olarak bilinen Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yayılış göstermektedir. Ülkemizde çok dar alanlarda ve sınırlı miktarda sadece yaygın mürdümük (*Lathyrus sativus* L.) tarımı yapılmaktadır (Genç ve Şahin, 2001). Yaygın mürdümük, yeşil yem veya kuru ot olarak koyunlar tarafından istekle yenmektedir. Diğer çiftlik hayvanları beslenmesinde de kullanılmaktadır. Yeterli ve dengeli olarak hayvanlarımızın beslenmesi için çok önemli bir kriter olan enerji/protein dengesinin sağlanabilmesi için ya tek başına silolan yemlere katkı ilave edilecek ya da baklagillerle buğdaygiller birlikte silolanmalıdır. Baklagiller protein bakımından zengin olmakla birlikte, tek başlarına silolanma güçlüğü söz konusudur. Buğdaygiller ise, kolay hazım olabilen karbonhidrat içerikleri bakımından iyi durumda olmasına karşın protein bakımından yetersizlerdir. Bu nedenle bu iki grup bitkinin fermantasyonu garanti altına alacak oranlarda karıştırılarak silolanması daha uygundur.

Baklagiller ile buğdaygillerden yalın ve farklı oranlarda karıştırılan silaj çalışmaları mevcuttur. Örneğin; Demirel ve ark. (2010)'nın farklı oranlarda ak üçgül ile arpa silaj karışımı, Aykan (2018)'in farklı oranlarda yem bezelyesi ile arpa silaj karışımı, Gelir (2018)'in farklı oranlarda yem bezelyesi ile tritikale silaj karışımlarının silaj kalite özelliklerini incelemiştir.

Bu çalışmada, farklı oranlarda karıştırılan mürdümük (*Lathyrus sativus* L.) ile arpa (*Hordeum vulgare* L.) hâsıllarından yapılan silajın, silaj özelliklerinin araştırılması amaçlanmaktadır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Araştırma, 2015-2016 (1.yıl) ve 2016-2017 (2.yıl) yılları arasında, GAP Uluslararası

Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü deneme tarlasında iki yıl süreyle yürütülmüştür. Denemede bitki materyalleri olarak, Samyeli arpa (*Hordeum vulgare* L.) çeşidi, GAP Mavisi mürdümük (*Lathyrus sativus* L.) çeşidi kullanılmıştır. Arpa'nın özelliklerine bakıldığında, bitki boyu orta olup, bayrak yaprak kıvrılma oranı orta, yaprak kını mumsu, yapraklar orta mumsu, iki sıralı, yarı dik gelişme tabiatına sahip parlak beyaz renkte uzun ve gittikçe incelen, yazlık, orta erkenci, sağlam bir sapa sahiptir. Mürdümük, yeşil ve kuru ot olarak değerlendirilen, bitki boyu orta, çiçek rengi mavi, tek yıllık bir bitkidir. Her iki çeşitte GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü tarafından tescil edilmiştir.

Yöntem

Mürdümük (M) ve arpa (A) saf olarak, GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü Üretim ve İşletme Bölümü tarafından ekilmiştir. Her iki bitkide hububat mibzeri ile ekilmiş olup, arpa 2 dekarlık alanda, yem bezelyesi de 1 dekarlık alanda ekimi yapılmıştır. Arpa her iki yılda da, dekara 22 kg tohum gelecek şekilde ekimi yapılmış ve ekimle birlikte 2.7 kg da⁻¹ N, 6.9 kg da⁻¹ P₂O₅ ve üst gübre olarak da 4 kg da⁻¹ N verilmiştir (Aydoğan ve ark., 2011). Mürdümük' ise dekara 10 kg tohum gelecek şekilde ekimi yapılmış ve ekimle birlikte 3 kg da⁻¹ N ve 6 kg da⁻¹ P₂O₅ (DAP) gübresi yapılmıştır (Tan ve Serin, 2013).

Her iki yılda da mürdümük çiçeklenme döneminde, arpa süt olum döneminde hasat edilmiştir. Üretim ve işletme alanından arpa ve mürdümük ayrı ayrı el orakları yardımıyla aynı günde hasat edilip, bitki materyalleri demet halinde ambara taşınmıştır. İdeal silaj için gerekli kuru madde içeriği sağlanması için 3-4 saat ambarda gölgede tutulmuştur. Daha sonra tüm yeşil bitkiler traktörün kuyruk mili ile çalışan silaj parçalayıcı makinasıyla 0.5-1 cm'lik boyutlarda kıyılmıştır. Kıyılma işlemi bittikten

sonra karışım oranları homojen bir şekilde belirtilen miktarda mürdümük ve arpa çeşitleri tartılarak hazırlanıp 3 kg plastik bidonlara eşit miktarda örnek konulmuştur. Her biri dört tekerrürlü olup toplam 20 plastik bidona eşit miktarda homojen bir şekilde doldurulmuştur. Karışım oranları (KO) %100 A, %100 M, %75 M + % 25 A, %50 M +% A, %25 M + %75 A'dan oluşmuştur. Ardışık dolum tekniğine uygun olarak (Pettersen, 1988) presle iyice sıkıştırılan ve ağzları hava izolasyonu sağlamak üzere, içine sıcak silikon sürülmüş plastik kapaklarla sıkıca kapatılan plastik bidonların üzerine de 2-3 tur kalın koli bantları yapııştırılmış ve karanlık ortamda 45 gün süreyle (Comberg, 1974) mayalanmaya bırakılmıştır. Bu süre sonunda olgunlaşan silajlar açılmış ve bidonların ağız seviyelerinden 4-5 cm'lik kısım atıldıktan sonra geriye kalan silaj örnekleri analiz için alınmıştır.

Fiziksel gözlemler

Çalışma sonunda plastik kavanozlar açılarak örneği temsil edecek şekilde alınan numuneler fiziksel analizler yapılmış ve sübjektif değerlendirmelere göre puantajların; renk (0-2 puan), yapı (0-4 puan), koku (0-14 puan) üzerinden yapılmıştır. Fiziksel değerlendirmeler için açılan her bir kavanozdan örneği temsil edecek şekilde alınan numuneler GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Kalite Laboratuvarında çalışan 5 kişi tarafından incelenmiş ve daha sonra bu verilere ait ortalama puanlar hesaplanmıştır (Çizelge 1). Fiziksel analizlerin değerlendirilmesinde Alman Tarım Örgütü (DLG) tarafından geliştirilen puanlama yöntemi esas alınmıştır (Akyıldız, 1984; Anonim, 1987; Ergün ve ark. 2013). Daha sonra laboratuvarında elde edilen kuru madde ve pH değerleri kullanılarak, aşağıdaki formül yardımıyla yemlerin Fleig puanları saptanmıştır (Anonim, 1987).

Fleig Puanı= 220+ (2 x %Kuru Madde-15)-40 x pH

Çizelge 1. Alman Tarım Örgütü (DLG) tarafından geliştirilen fiziksel değerlendirme anahtarı

1.Koku	Puan
Tereyağ asidi kokusu yok, hafif ekşimsi, meyvamsı ve aromatik koku	14
Az miktarda tereyağ asidi, kuvvetli ekşi ve hafif kızışma	8
Orta derecede tereyağ asidi kokusu, kuvvetli kızışma-küf kokusu	4
Kuvvetli tereyağ asidi veya amonyak kokusu, çok hafif ekşi koku	2
Kuvvetli çürük, amonyak veya küf kokusu	0
2.Dış görünüş (yapı)	
Yaprak ve saplarının yapısı bozulmamış	4
Yaprakların yapısı biraz bozulmuş	2
Yaprak ve sapların yapısı bozulmuş, küflü ve kirli	1
Yaprak ve sap çürümüş	0
3.Renk	
Silolandığı andaki rengini koruyor (soldurulmuş silajda kahverengi)	2
Renk çok az eğişmiş (sarıdan kahverengiye)	1
Renk tamamen eğişmiş (küflü yeşili)	0
Nitelik sınıfı: 18-20 puan (çok iyi) 14-17 puan (iyi)	
10-13 puan (orta) 5-9 puan (düşük) 0-4 puan (bozulmuş)	

Kimyasal işlemler

Silajların pH'larının ölçülmesi amacıyla, plastik kavanozların dibindeki sulu kısımlardan örnekler alınarak blender ile karıştırıldıktan sonra elde edilen sıvının pH'sı dijital pH metreyle ölçülmüştür (Anonim, 1993). Daha sonra örneği temsil edecek şekilde alınan 500 g silaj örnekleri kurutma dolabında 70 °C'de 12 saat ön kurutmaya tabi tutularak silaj kuru madde oranı hesaplanmıştır (Bulgurlu ve Ergül, 1978). Örneklerin kuru maddelerinin sabitlenmesi amacıyla kurutma dolabında bekletildikten sonra; öğütülme işlemini yapılmıştır. Ham kül tayini (Weender Analiz yöntemi) için; öğütülen silaj örneklerden 3 g alınarak porselen kroze konulmuş ve silaj örnekleri 550-650 °C'de 4-5 saat süreyle kül fırınında yakılmıştır. Daha sonra hassas terazide tartılarak ham kül oranı hesaplanmıştır. Aynı şekilde öğütülen silaj örneklerinden 1'er g alınarak ADF ile NDF için ANKOM Fiber teknoloji yöntemine göre analizler yapılmış ve ADF ve NDF oranları ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Ham protein içinde, öğütülmüş silaj örneklerinden 2 g alınarak Kjeldahl yöntemine göre yapılarak ham protein oranı hesaplanmıştır. Laktik asit oranı için de HPLC yöntemine göre yapılmıştır.

İstatistiksel Analizler

Araştırmada elde edilen verilerin istatistiksel değerlendirmesinde Tesadüf Parselleri Deneme Deseni 'ne göre varyans analizi JUMP istatistik paket programı kullanılmıştır (Kalaycı, 2005).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Mürdümük ve arpanın yalın ve farklı oranlarda karıştırılması sonucu elde edilen silaj örneklerinin fiziksel gözlem değerleri (renk, koku, strüktür), bunlara ait puanlar ve nitelik sınıflarına ait değerler Çizelge 2'de verilmiştir. Her iki yılda da toplam puanlar dikkate alındığında en yüksek değer, %100 arpa (20 puan) silajından elde edilirken, karışımdaki arpa oranı artıkça toplam puan da artmaktadır.

Çizelge 2. Silajların fiziksel özellikleri, puanlaması ve kalite sınıfları

KO	1.yıl							
	Koku	Puan	Strüktür	Puan	Renk	Puan	Top.	Nitelik sınıfı
%100 M	10	Kuvvetli ekşi	1	Hafif küflü	1	Kahve- yeşil	12	Orta
%100 A	14	Kuvvetli ekşi	4	Değişmemiş	2	Zeytin yeşili	20	Çok iyi
%75M + %25A	10	Kuvvetli ekşi	2	Hafif küflü	1	Kahve- yeşil	13	Orta
%50M+ %50A	12	Kuvvetli ekşi	2	Değişmemiş	2	Zeytin yeşili	16	İyi
%25M+ %75A	14	Kuvvetli ekşi	3	Değişmemiş	2	Zeytin yeşili	19	Çok iyi
2.yıl								
%100 M	10	Kuvvetli ekşi	1	Hafif küflü	1	Kahve- yeşil	12	Orta
%100 A	14	Kuvvetli ekşi	4	Değişmemiş	2	Zeytin yeşili	20	Çok iyi
%75M + %25A	10	Kuvvetli ekşi	2	Hafif küflü	1	Kahve yeşil	13	Orta
%50M+ %50A	11	Kuvvetli ekşi	2	Değişmemiş	2	Zeytin yeşili	15	İyi
%25M+ %75A	13	Kuvvetli ekşi	3	Değişmemiş	2	Zeytin yeşili	18	Çok iyi

En düşük toplam puan ise her iki yılda da %100 mürdümük (12 puan) silajından elde edilmiştir. Bu durum baklagil olan mürdümüğün kolay fermente olan karbonhidrat içeriğinin arpayla kıyasla düşük olması nedeniyle beklenen bir sonuçtur. Arpa oranı azaltılıp, mürdümük oranı artırıldıkça, kuvvetli ekşi koku giderek azalırken, strüktür hafif bozulmaya uğramış, renk ise iyi bir silajda arzulanan zeytin

yeşilinden hafif kahverengiye doğru değişmiştir. Bu durum baklagil-buğdaygil karışım silajında daha narin yapıya sahip olan baklagillerin gerek renk ve gerekse strüktür olarak kolaylıkla bozulmasından kaynaklanmaktadır. Bu bozulma, silolama süresi arttıkça daha belirgin hale gelecektir. Silo yemlerinin niteliklerinin saptanmasında koku, renk ve strüktür gibi fiziksel özelliklerin de dikkate alınmasının pratik

açından önemli yararlar sağlayacağı bildirilmektedir (Bulgurlu ve Ergül, 1978).

Fiziksel özellikler açısından elde ettiğimiz sonuçlar birçok araştırmacının çalışmalarıyla

benzer bulunmuştur (Altınok, 2002; Yılmaz ve ark., 2007; Güney ve ark., 2007; Demirel ve ark., 2010; Aykan, 2018; Gelir, 2018).

Çizelge 3. Silaj pH değeri ile kuru madde oranları

KO	Silaj pH Değeri			Silaj Kuru Madde Oranı (%)		
	1.yıl	2.yıl	Ortalama	1.yıl	2.yıl	Ortalama
%100 M	3.95	4.03	3.99b	27.80	28.75	28.28c
%100 A	4.06	4.13	4.09a	32.39	33.58	32.98a
%75M + %25A	3.92	4.00	3.96c	26.28	28.70	27.49d
%50M+ %50A	3.90	3.99	3.95c	29.84	30.93	30.38b
%25M+ %75A	3.89	3.98	3.94c	30.33	31.40	30.86b
Ortalama	3.95b	4.02a		29.33b	30.67a	
CV(%)		0.48			2.36	
LSD (KO)		0.01*			0.73**	
LSD (Yıl)		0.01*			0.50**	
LSD (KO x Yıl)		Ö.D			Ö.D	

* P<0.05, ** P<0.01, istatistikî olarak önemlidir, Ö.D: İstatistikî olarak fark önemli değildir.

Yemlerin yeteri kadar ekşiyip-ekşimediklerinin belirleyen önemli özelliklerden olan silajın pH değeri, fermantasyon kalitesini belirleyen özelliklerdendir (İptaş ve Avcıoğlu, 1996). Yem bitkilerinde hasat ve sonrasında hücreler canlı oldukları için solunum ve birçok enzim aktiftir. Yüksek bir silaj kalitesi için etkili bir unsur olan silo yeminin uygun miktarda kuru madde içeriği bitkinin hasat edildiği olgunluk dönemlerine göre değişmektedir. Silolanacak bitkinin çok yüksek seviyedeki nem içeriği silo içi laktik asit fermantasyonunu negatif etkilemekte ve tereyağı asidi oluşumunu arttırmaktadır (Filya, 2002).

Silaj pH değeri ile kuru madde oranı değerleri incelendiğinde (Çizelge 3), iki yıllık ortalama verilerine göre; karışım oranları ve yıllar arasında istatistiksel olarak farklılık elde edilirken, karışım oranı x yıl interaksyonu ise istatistiksel olarak farklılık elde edilmemiştir. İki yıllık birleştirilmiş ortalamaya göre en yüksek silaj pH değeri 4.09 ile %100 arpa silajından

elde edilirken, en düşük silaj pH değeri ise 3.94 ile %25 M + %75 A karışım silajından elde edilmiştir (Çizelge 3). En yüksek silaj kuru madde oranı %100 A silajından elde edilirken, karışımındaki arpa oranı azaldıkça silajların kuru madde içerikleri azalmış, en düşük silaj kuru madde oranı ise %75M + %25A karışım silajından elde edilmiştir. Silaj kuru madde oranları ilave edilen arpayla birlikte artmıştır.

Kuru madde artışı ile pH değeri arasında ters bir ilişki bulunmaktadır. Mürdümük ile arpanın kombinasyonlarına bakıldığında, mürdümük miktarı artıkça silaj pH'sı yükselme eğilimi göstermiştir. Bu durum, laktik asit bakteri fermantasyonu için gerekli kolay fermente edilebilir karbonhidrat kapsamının düşük olması ve ham protein içeriğinin yüksek olması ile fermantasyon esnasında proteinlerin amonyağa dönüşümleri sonucu silo ortamında pH'nın düşmesini engellemesinden kaynaklanmaktadır (Kılıç, 1986).

Yalın ve farklı oranlarda karıştırılan silaj pH değeri ve kuru madde oranı ile ilgili yapılan farklı çalışmalar mevcuttur (Geren ve Kavut 2009; Korkmaz ve ark., 2016; Varoğlu ve ark., 2016; Tantekin, 2016; Gelir, 2018). Örneğin; Aykan (2018)'ın yem bezeysi + arpa karışımında silaj pH değerini 3.92-4.12, silaj kuru madde oranının ise 19.23-30.98 arasında değiştiğini

rapor etmiştir. Elde edilen bulgular ile literatürlerdeki sonuçlar arasında benzerlik ve farklılıklar vardır. Bu farklılık, karışıma dahil olan tahıl ve tek yıllık olan baklagil yem bitkisinin farklı olması, silaj için biçilen dönemlerin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4. Silaj ADF ve NDF oranları

KO	Silaj ADF Oranı (%)			Silaj NDF Oranı (%)		
	1.yıl	2.yıl	Ortalama	1.yıl	2.yıl	Ortalama
%100 M	32.54bc	30.11de	31.32bc	45.37d	45.95d	45.66d
%100 A	31.02cd	33.53ab	32.27ab	47.86bc	46.31cd	47.09c
%75M + %25A	32.77a-c	28.59ef	30.68bc	46.12d	47.85bc	46.99c
%50M+ %50A	33.51ab	27.81f	30.66c	48.04b	50.52a	49.28b
%25M+ %75A	34.90a	31.59b-d	33.25a	50.12a	51.47a	50.79a
Ort.	32.95a	30.32b		47.50b	48.42a	
CV(%)		4.9			2.36	
LSD (KO)		1.59**			1.16**	
LSD (Yıl)		0.93**			0.67**	
LSD (KO X Yıl)		2.27**			1.65**	

** P<0.01, istatistikî olarak önemlidir.

ADF oranı, bitki hücre duvarının yapısında selüloz, lignin ve çözülme protein miktarını ifade etmektedir. ADF oranı yemin sindirilebilirliği hakkında ve hayvanın enerji alımı hakkında fikir veren iyi bir göstergedir. NDF oranı ise hem selüloz ve lif dâhil olmak üzere bitkideki tüm lifi ifade eder.

Silaj ADF ve NDF oranları yönünden Çizelge 4 incelendiğinde, iki yıllık ortalama verilerine göre; karışım oranı, yıllar ve karışım oranı x yıl etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. İki yıllık birleştirilmiş ortalamaya göre en düşük silaj ADF oranı %30.66 ile %50M + %50A karışım silajından elde edilmiştir. En düşük silaj NDF oranı ise %45.99 ile %100 mürdümük silajından elde edilmiştir (Çizelge 4). Baklagil oranı arttıkça ADF oranı düşmektedir. Baklagil yem bitkilerinin protein oranı bakımından yüksek değere sahip olmaları bu durumu açıklamaktadır. Çünkü oransal olarak hücre içi içeriğinin artışına bağlı olarak hücre

duvarını oluşturan maddelerin oranı düşmektedir. ADF otun lif oranının bir bölümüdür ve oranı arttıkça otun sindirilebilirliği ve besin alımı düşer. Bu nedenle ot kalitesinde önemli bir ölçüdür (Carr ve ark. 2004). Araştırmacılar karışımdaki tahıl oranının artmasıyla NDF oranının arttığını bildirmektedirler (Ross ve ark., 2004). Elde ettiğimiz veriler de buna benzerlik göstermiştir.

Yalın ve farklı oranlarda karıştırılan silaj ADF ve NDF oranlarıyla ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde (Demirel ve ark., 2013; Kökten ve ark., 2013; Geren 2014; Kaplan ve ark., 2014; Arslan ve ark., 2016; Aykan, 2018); elde edilen silaj ADF ile NDF oranları ile literatürler arasında benzer ve farklılıklar mevcuttur. Bunun sonucu olarak; karışımın içindeki tahıl ve baklagil yem bitkisinin farklı olması, kullanılan silaj tekniğinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5. Silaj ham protein ve ham kül oranları

KO	Ham Protein Oranı (%)			Ham Kül Oranı (%)		
	1.yıl	2.yıl	Ortalama	1.yıl	2.yıl	Ortalama
%100 M	22.52	21.06	21.79a	8.75	8.73	8.74
%100 A	13.07	12.35	12.71e	8.20	8.78	8.49
%75M + %25A	18.31	18.13	18.22b	8.32	8.74	8.53
%50M+ %50A	16.57	16.64	16.61c	8.70	8.79	8.74
%25M+ %75A	15.03	15.6	15.32d	8.44	8.51	8.48
Ort.	17.1	16.76		8.48b	8.71a	
CV (%)		4.43			3.14	
LSD (KO)		0.76*			Ö.D	
LSD (Yıl)		Ö.D			0.17*	
LSD (KO X Yıl)		Ö.D			Ö.D	

* P<0.05, istatistikî olarak önemlidir, Ö.D: İstatistikî olarak fark önemli değildir.

Çizelge 5'ten de görüldüğü üzere; silaj ham protein oranı yönünden karışım oranları istatistiki olarak farklı bulunurken, yıllar ve karışım oranı x yıl interaksyonu ise silaj ham protein oranı açısından istatistiki farklılık bulunmamıştır. Bununla birlikte, silaj ham kül oranı açısından incelendiğinde; yılların silaj ham kül oranına etkisi istatistiki olarak önemli bulunurken, karışım oranı ve karışım oranı x yıl interaksyonu silaj ham kül oranına etkisi istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. En yüksek silaj ham protein oranı %21.79 ile %100 mürdümük silajından elde edilirken, en düşük ham protein ise %12.71 ile %100 arpa silajından elde edilmiştir. Mürdümük silajında ham protein oranının yüksek olması nedeniyle bu durum beklentiler doğrultusunda gerçekleşmiştir. En yüksek ham kül oranı 1.yılıda %8.48 iken, 2.yılında %8.71 olarak bulunmuştur (Çizelge 5).

Silaj ham protein ve ham kül oranı yönünden, yapılan farklı birçok çalışma mevcuttur (Junior ve ark., 2010; Oliveria ve ark., 2010; Sulas ve ark., 2012). Örnek vermek gerekirse, Gelir (2018)'in yem bezelyesi + tritikale silaj çalışmasında ham protein oranını %9.72-15.40 ve ham kül oranını da %7.68-8.08 olarak rapor etmiştir. Elde edilen sonuçlar ile yukarıdaki araştırmacıların bulgularıyla yakın ve farklılıklar vardır. Bunu, kullanılan bitkisel materyallerinin

farklı olması, laboratuvar ortamında kullanılan yöntemlerin farklı olması ile açıklanabilir. Yalın ve farklı oranlarda karıştırılan silajda laktik asit oranı ve flieg puanı yönünden sonuçlar incelendiğinde (Çizelge 6); karışım oranlarının silaj laktik asit oranı ve flieg puanına etkisi istatistiksel olarak önemli bulunurken, yıllar ve karışım oranı x yıl interaksyonu ise her iki özellik yönünden istatistiki yönünden farklılık tespit edilmemiştir. İki yıllık birleştirilmiş ortalamaya göre en yüksek laktik asit oranı %1.99 ile %100A silajından elde edilirken, en düşük laktik asit oranı ise %1.56 ile %100 M silajından elde edilmiştir. En yüksek flieg puanı 109.23 puan ile %25M+ %75A karışımından elde edilirken, arpa oranı azaldıkça silajların flieg puanları azalmış, en düşük flieg puanı ise 101.73 puan ile %75M + %25A karışımından elde edilmiştir.

Elde edilen silaj laktik asit oranı ve flieg puanı değerleri, bazı araştırmacıların bulgularıyla benzerlik göstermiştir (Aykan, 2018; Gelir, 2018).

Çizelge 6. Silaj laktik asit oranı ve flieg puanı

KO	Laktik asit oranı (%)			Flieg (puan)		
	1.yıl	2.yıl	Ortalama	1.yıl	2.yıl	Ortalama
%100 M	1.57	1.56	1.56e	102.51	101.50	102.0c
%100 A	1.99	1.99	1.99a	107.47	107.16	107.32b
%75 M + %25 A	1.93	1.97	1.95b	100.87	102.59	101.73c
%50 M+ %50 A	1.84	1.85	1.85c	108.58	107.36	107.97ab
%25 M+ %75 A	1.69	1.71	1.70c	109.96	108.49	109.23a
Ortalama	1.80	1.82		105.88	105.42	
CV(%)		0.89			1.42	
LSD (KO)		0.02**			1.55**	
LSD (Yıl)		Ö.D			Ö.D	
LSD (KO X Yıl)		Ö.D			Ö.D	

** P<0.01, istatistikî olarak önemlidir, Ö.D: İstatistikî olarak fark önemli değildir.

SONUÇ

Silajların fiziksel özellikleri yönünden incelendiğinde; nitelik sınıfı en yüksek %100 arpa silajından elde edilmiş olup, karışımdaki arpa oranı artıkça silaj kalitesi de artmıştır. Silajın kimyasal özellikleri açısından bakıldığında; pH değeri için %25 mürdümük + %75 arpa silajı, kuru madde oranı %100 arpa silajı, ADF oranı %50 mürdümük + %50 arpa silajı, NDF oranı %100 mürdümük silajı, ham protein oranı %100 mürdümük silajı, laktik asit oranı %100 arpa silajı, flieg puanı ise %25 mürdümük + %75 arpa silajından elde edilmiştir.

Tüm özellikler yönünden incelendiğinde; farklı oranlarda karıştırılan mürdümük + arpa silajı için %75 mürdümük + %25 arpa silaj karışımı uygun bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Akyıldız A.R, 1984. Yemler Bilgisi Laboratuvar Kılavuzu. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları:893, Uygulama Kılavuzu: 213, Ankara.
- Altınok S, 2002. Farklı Karışım Oranlarındaki Arpa, Koca Fiğ Ve Tüylü Fiğın Silaj Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Tarım Bilimleri Dergisi, 8 (3): 232-237.

Anonim, 1987. Bewetung Von Grünfütter, Silage Und Heu. Dlg-Merkblatt, No.224. Dlg-Verlang, Frankfurt/M.

Anonim, 1993. Bestimmung des pH-Wertes. In: Die chemischen Untersuchungen von Futtermitteln. Teil 18 Silage. Abschnit 18.1 Bestimmung des pH-Wertes. Methodenbuch Bd. III., VDLUFAV Verlag, Darmstadt.

Arslan M, Erdurmuş C, Öten M, Aydınoğlu B, Çakmakçı S, 2016. Farklı Oranlarda Hazırlanan Mısır Ve Soya Karışım Silajlarının Karşılaştırılması Üzerine Bir Araştırma. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 31: 417-422.

Aydoğan S, Şahin M, Göçmen Akçacık A, Ayrancı R 2011. Konya Koşullarına Uygun Yüksek Verimli ve Kaliteli Arpa Genotiplerinin Belirlenmesi Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi 25 (1): 10-16

Aykan Y, 2018. Farklı Oranlarda Yem Bezelyesi (*Pisum sativum* L.) ve Arpa (*Hordeum vulgare* L.) Karışımlarının Silolama Ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

Bulgurlu Ş, Ergül M, 1978. Yemlerin Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Analiz Metotları. E Ü. Basımevi Yayın No: 127, İzmir. 176s.

- Carr P.M, Horsley R.D, Poland W.W, 2004. Barley, Oat And Cereal-Pea Mixtures As Dryland Forages In The Northern Great Plains. *Agronomy Journal*. 96(3): 677-684
- Comberg G, 1974. Gärfutter: Betriebswirtschaft, Erzeugung, Verfütterung, Verlag Eugen Ulmer Stuttgart, Gerokstraße 19, Printed in Germany, ISBN:3-8001-4321-6, 260s
- Demirel R, Saruhan V, Baran M.S, Andiç N, Demirel D.Ş, 2010. Farklı Karışım Oranlarda Ki Ak Üçgül Ve Arpanın Silolanma Özelliklerinin Tespit Edilmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 20 (1): 26-31.
- Demirel G, Pekel A.Y, Ekiz B, Biricik H, Kocabağlı N, Alp M, 2013. The Effects Of Barley/Triticale Silage On Performance, Carcass Characteristics, And Meat Quality Of Lambs. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences* 37: 727-733.
- Ergün A, Tuncer, Ş.D, Çolpan İ, Yalçın S, Yıldız G, Küçükersan M.K, Küçükersan S, Şehu A, Saçaklı P, 2013. Yemler, Yem Hijyeni ve Teknolojisi. Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Genişletilmiş 5. Baskı, Ankara.
- Filya İ, 2002. Mısır Ve Sorgum Silajlarına Uygulanan Laktik Asit Bakteri İnokulantlarının Fermantasyon, Aerobik Stabilite Ve İn Situ Rumen Parçalanabilirlik Özelliklerinin Belirlenmesi. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, (26): 815-823.
- Gelir G, 2018. Diyarbakır Koşullarında Yetiştirilen Yem Bezelyesi (*Pisum sativum* subs arvense L.), Triticale Ve Karışımların Silaj Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Genç H, Şahin A, 2001. Batı Akdeniz ve Güney Ege Bölgesinde yetişen Bazı *Lathyrus* L. Türleri Üzerinde Sitotaksonomik Araştırmalar. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, (5):1, s. 98-112.
- Geren H, Kavut Y.T, 2009. İkinci Ürün Koşullarında Yetiştirilen Bazı Sorgum (*Sorghum* spp.) Türlerinin Mısır (*Zea mays* L.) İle Verim ve Silaj Kalitesi Yönünden Karşılaştırılması Üzerine Bir Araştırma, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 46(1): 9-16.
- Geren H, 2014. Bazı Baklagil Yem Bitkileri ve Dev Kralotu 'nun Farklı Oranlarda Karışımlarıyla Hazırlanan Silajların Kalite Özelliklerinin Saptanması Üzerine Yapılan Bir Çalışma. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 51(2):209-217.
- Güney E, Tan M, Gül İ, 2007. Erzurum Şartlarında Silajlık Amacıyla Yetiştirilen Bazı Sorgum Çeşitlerinin Verim, Bitkisel Özellikler Ve Silaj Kalitesi Yönünden Değerlendirilmesi. Türkiye VII. Tarla Bitkileri Kongresi, 25-27 Haziran, Erzurum. 353-356.
- Junior V.H.B, Jobim C.C, Emile J, Roman J, Silva M.S, 2010. Aerobic Stability Of Triticale Silage In Single Culture Or In Mixtures With Oat Or Legumes. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 39 (11): 2349-2356.
- Kalaycı M, 2005. Örneklerle Jump Kullanımı ve Tarımsal Araştırma için Varyans Analizi Modelleri, Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, yayın no:21
- Kaplan M, Kökten K, Akçura M, 2014. Determination Of Silage Characteristics And Nutritional Values Of Some Triticale Genotypes. *Turkish Journal of Agricultural and Natural Sciences*, 1 (2): 102-107.
- Kılıç A, 1986. Silo Yemi Öğretim, Öğrenim ve Uygulama Önerileri. Bilgehan Basımevi, İzmir.
- Korkmaz Y, Aykanat S, Yücel H, Avcı M, Yücel C, Hatipoğlu R, 2016. Çukurova Koşullarında İkinci Ürün Olarak Yetiştirilebilecek Silajlık Mısır Çeşitlerinin Verim Ve Silaj Kaliteleri Üzerine Bir Araştırma. Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Sonuç Raporu, Adana.
- Kökten K, Boydak E, Kaplan M, Seydoşoğlu S, Kavurmacı Z, 2013. Bazı Soya Fasulyesi Çeşitleriyle Hazırlanan Silajların Kalite Parametrelerinin Saptanması Üzerine Bir Araştırma. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 2(2): 7-12.
- İptaş S, Avcıoğlu R, 1996. Silajda Fermantasyon Ürünleri İle Nitelik Belirleme Yöntemleri Arasındaki İlişkiler. Türkiye 3. Çayır-Mera Yem bitkileri Kongresi 17-19 Haziran 1996, Erzurum. S: 775-781.

- Oliveria J.S, Lanes E.C.M, Lopez F.C.F, Almeida E.J.D, Carno S.G, 2010. Nutritional Value Of The Forage, Fermentation Patterns And Silage Quality Of Triticale (X Triticosecale Wittmack) At Six Cutting Ages. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, 34(3): 765-772.
- Petterson K, 1988. Ensiling Of Forages: Factors Affecting Silage Fermentation And Quality. Swedish University Of Agricultural Sciences, Department Of Animal Nutrition And Management, Uppsala, 46p.
- Ross S.M, King J.R, O'Donovan J.T, Spaner D, 2004. Forage potential of intercropping berseem clover with barley, oat or triticale. *Agronomy Journal*. 96:1013-1020.
- Sulas C, Ruda P, Salis M, Atzori A.S, Correddu F, Cannas A, Carroni A.M, 2012. Legume-Cereal Mixtures Ensiling In Sardinia. *Options Meiterraneennes*, 102: 489-492.
- Tan M, Serin Y, 2013. Baklagil Yem Bitkileri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları No:190 222s
- Tantekin G, 2016. Diyarbakır Ekolojik Koşullarında Ana Ürün Olarak Yetiştirilen Bazı Silajlık Mısır Çeşitlerinin Verim ve Verim Unsurlarının Belirlenmesi. Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans (Basılmış)
- Varoğlu H, Değirmenci R, Korkmaz Y, İnal İ, Aykanat S, 2016. KKTC Koşullarında İkinci Ürün Olarak Yetiştirilebilecek Silajlık Mısır Çeşitlerinin, Verim Ve Bazı Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Araştırmalar. Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Sonuç Raporu, Kıbrıs.
- Yılmaz Ş, Şanverdi M, Kaya Ş, 2007. Silaj Sorgumxsudanotu Melezlerinde Ekim Zamanının Silaj Kalitesine Etkisi. Türkiye VII. Tarla Bitkileri Kongresi, 25-27 Haziran, 289-292. Erzurum.

(E)-2-((Fenilimino)metil) Fenol Molekülünün Teorik Olarak İncelenmesi

Erhan ÖZTÜRK¹

Zeynep TURHAN IRAK^{2*}

Selçuk GÜMÜŞ³

ÖZET: Bu çalışmada, (E)-2-((fenilimino)metil)fenol molekülünün 3D geometrisi ve elektronik yapısı hakkında bilgi edinmek için kuantum kimyasal hesaplamaları B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak taban durumunda hesaplandı. Optimize edilmiş moleküler yapının tek bağ etrafında dönerek toplam enerjinin taranmasıyla konformasyonları bulundu. En çok ve en az kararlı konformasyonların 3 boyutlu elektrostatik potansiyel haritaları çıkartıldı. Bu konformasyonel yapıların en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbitallerin (LUMO) enerjileri, elektronik ve moleküler özellikleri hesaplandı. Ek olarak, lineer olmayan optik özellikleri (NLO) incelendi.

Anahtar kelimeler: (E)-2-((Fenilimino)metil)fenol, yoğunluk fonksiyonel teorisi, HOMO-LUMO enerjileri, elektronik özellikler, konformasyon

Theoretical Investigation of (E)-2-((Phenylimino)methyl)phenol Molecules

ABSTRACT: In this work, quantum chemical calculations were computed in the base state using Density Functional Theory at the level of B3LYP/6-31++G(d,p) to obtain information about the 3D geometry and electronic structure of the (E)-2- ((phenylimino)methyl)phenol molecule. Conformations were found by scanning the total energy by rotating around the single bond of the optimized molecular structure. Three-dimensional electrostatic potential maps of the most and least stable conformation were deduced. These conformational structures have calculated the highest filled molecular orbital (HOMO), lowest empty molecular orbitals (LUMO) energies, electronic and molecular properties. In addition, nonlinear optical properties (NLO) were investigated.

Keywords: (E)-2-((Phenylimino)methyl)phenol, density functional theory, HOMO-LUMO energies, electronic properties, conformation

¹ Erhan ÖZTÜRK (Orcid ID: 0000-0003-4006-2428), Iğdır Üniversitesi, Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Iğdır, Türkiye

² Zeynep TURHAN IRAK (Orcid ID: 0000-0002-3587-2576), Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Iğdır, Türkiye

³ Selçuk GÜMÜŞ (Orcid ID: 0000-0002-8628-8943), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Zeynep TURHAN IRAK, zeynepilanturhan@hotmail.com

* Bu çalışmanın bir kısmı 26-27 Nisan 2018 tarihinde Ankara'da düzenlenen 1st International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018) poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Teorik hesaplama yöntemleri ile moleküllerin geometrik ve elektronik özellikleri gibi birçok özellik deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanmaya başlanabilmektedir. Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleriyle, elde edilmiş ve/veya elde edilmemiş/edilememiş hatta gerçek koşullarda oluşamayacak bileşikler için bile kolayca uygulanabilmekte ve istenen sonuçlar alınabilmektedir. Bazı çalışmalarda deneysel yöntemden daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Bilgisayarla yapılan teorik hesaplamalarda istenilen sonuçları almak oldukça kolaydır.

Gaussian 09W (Frisch ve ark., 2009) moleküler mekanik, yarı-denel ve ab initio yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir, enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime yolunu tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

Bir molekülde sadece sigma bağı (tek bağ) etrafında dönmeler vardır. Sigma bağı etrafında grupların dönmesinden meydana gelen geçici molekül şekillerine molekülün konformasyonları

denir. Grupların sigma bağı etrafında dönmeleri sonucu molekülün uğradığı enerji değişiminin analizine ise konformasyon analizi denir. Moleküllerin farklı konformasyonları onların farklı özellikler göstermesine sebep olabilir. Örneğin bir biyomolekülün bir fonksiyonu için o molekülün belirli bir konformasyonda bulunması gerekir. Bu da genellikle düşük enerjili konformasyonlarıdır. Molekülün birden çok tek bağ merkezli dihedral açığa sahip olmasından dolayı bu bağlar etrafında serbest dönmeler olabileceğinden, bu tür esnek moleküllerin en kararlı durumunu bulmak için konformasyon analizi yapılarak oluşan konformasyonların enerji ve geometrileri tespit edilir. Konformasyon analizi yapmanın amacı, molekülün potansiyel enerji yüzeyi (3D) ya da potansiyel enerji eğrisini (2D) belirleyerek, molekülün minimum enerjiye sahip olduğu kararlı denge durumunu belirlemektir.

Modern hesaplamalı simülasyon metodlarının gelişmesiyle orbital, optiksel ve yapısal özellikler doğru bir şekilde hesaplanır (Zhou ve ark., 2013; Sebastian ve ark., 2013). Bu nedenle, moleküllerin, nano-malzemeler ve yüzey alaşımlar gibi çeşitli formlardaki çeşitli malzemelerin fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri gibi özellikler, deneysel çalışmalar olmadan tahmin edilebilir (Guo ve ark., 2010).

Maddelerin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri iletişim teknolojisinde sinyal işleminde, optik düğmelerde ve optik bellek dizaynında önemli rol oynar (Zyss, 1994; Aggarwal ve ark., 2003). Moleküllerin NLO özellikleri molekül boyunca hareket eden delokalize π -elektronlarından ortaya çıkar. Konjugasyonun artması ve moleküle alıcı ve verici grupların katılması onun NLO özelliğinin değişmesine yol açar. Kuantum kimyasal hesaplamalar NLO özellikleri ile elektronik yapı arasındaki ilişkiyi tanımlamak için kullanılır.

Bu çalışmada Schiff bazlarının seçilme nedeni birçok alanda önemli derecede

kullanılabilen etkin bileşikler olmasıdır. Schiff bazlarının oldukça geniş çalışma alanları bulunmaktadır. Schiff bazları (azometin, iminler) ilaç ya da kauçuk katkı maddeleri üretimleri için yaygın olarak kullanılan organik ara ürünlerdir (Macho ve ark., 2004). Aynı zamanda Schiff bazları, boyarmaddelerin üretiminde özellikle tekstil endüstrisinde, plastik sanayinde, polimer üretiminde, analitik kimyada, sıvı kristal teknolojisinde, kozmetik ve ilaç üretiminde, korozyonun önlenmesinde ve elektronik endüstrisi gibi birçok alanda da kullanımı bulunmaktadır.

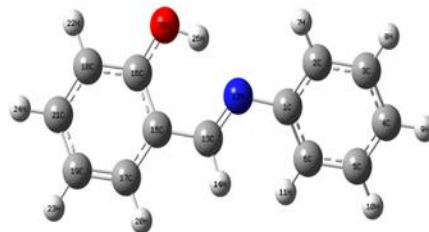
MATERYAL VE YÖNTEM

Hesaplamalar Gaussian 09W programında bulunan Becke'nin üç parametrelili enerji fonksiyoneli hibrid yaklaşımı (Becke, 1988) ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee ve ark., 1998) oluşan B3LYP teorisi kullanılarak yapıldı. Hesaplamalarda, kutuplanma etkisini gidermek için eklenen polarize fonksiyonları ve bunun yanında uyarılmış, iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunun molekülün temel durumuna göre daha dağınık olma durumunu modellemek için eklenen difüze fonksiyonları içeren 6-31++G(d,p) baz seti kullanıldı.

Hesaplamalar sonucunda, molekülün geometrik parametreleri, elektronik parametreleri (HOMO-LUMO enerjileri, HOMO-LUMO enerji farkı, moleküler sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ)), doğrusal olmayan optik özellikleri (kutuplanabilirlik, hiperkutuplanabilirlik) ayrıca moleküler elektrostatik yüzey (MEP) haritaları belirlendi ve bu başlıklar altında sonuçlar değerlendirildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

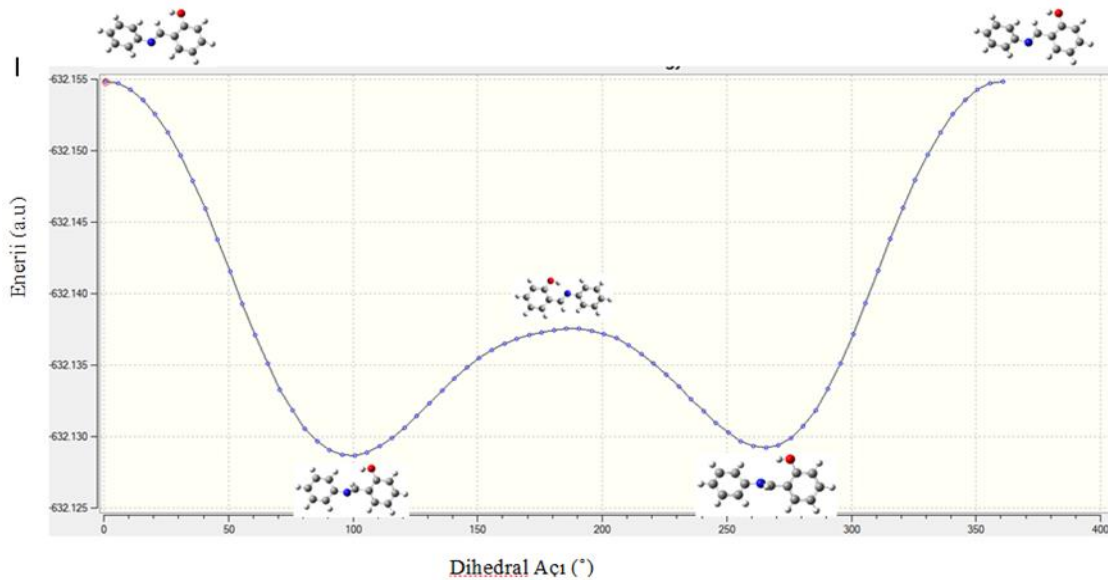
(E)-2-((Fenilimino)metil)fenol molekülünün üç boyutta yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 moleküler görüntüleme programında (Dennington ve ark., 2009) çizilerek, moleküldeki atomların uzay yerleşimleri belirlendi. Yapıların gaz fazı geometri optimizasyonu öncelikle MM2 yöntemi ve PM3 kendi içinde tutarlı moleküler orbital metodu kullanılarak gerçekleştirildi. İleri geometri optimizasyonları ise HF ve B3LYP/6-31++G(d,p) düzeyinde yapıldı. Yapı için hesaplama metodlarının hiçbirisi negatif frekansa rastlanmaması optimizasyon işleminin doğruluğunu göstermiştir (Turhan Irak ve Gümüş, 2017). Şekil 1'de (E)-2-((fenilimino)metil)fenol'un teorik olarak hesaplanan geometrik yapısı atomların numaralandırılmış şekliyle verildi.



Şekil 1. (E)-2-((Fenilimino)metil)fenol molekülünün 3D yaklaşık geometrisi

Konformasyonel analiz bir organik yapıda olası rotasyonlardan kaynaklanan konformasyonların kararlılıklarının belirlenmesi, kararlı konformasyonların kararlılık sebeplerinin araştırılması ve molekül içi etkileşimlerin incelenmesi için sıkça kullanılan bir yöntemdir. (E)-2-((Fenilimino)metil)fenol molekülünde fenolik halka ile imin halkası arasındaki bağ serbest dönüğe sahiptir. Bu nedenle, bu bağ enerji değişiminin rotasyon yoluyla gözlemlenmesi için her adımda kendi etrafında 5 derece döndürülerek en kararlı geometri optimize edilmiş yapıyı elde etmek için

B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde konformasyon analizine tabi tutuldu. Şekil 2' de, molekül için elde edilen enerji profili verildi. Dihedral açı-enerji grafiğinde minimum (kararlı) ve maksimum (kararsız) enerjili yapılar gösterildi. Grafiğe bakıldığında en kararsız yapı, fenolik halka ile imin halkasının hemen hemen dikey olarak hizalanmasında olduğunda gözlemlendi. Yaklaşık 180°'lik dihedral açıda enerji olarak olumlu bir yapıya neden olmuşsa da, en kararlı yapı dihedral açı 0° olduğunda elde edildi (Şekil 2).



Şekil 2. (E)-2-((Fenilimino)metil)fenol molekülünün fenolik halka ile imin halkası arasındaki tekli bağın etrafında dönmesiyle toplam enerjinin taranma grafiği

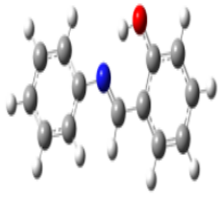
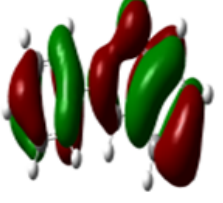
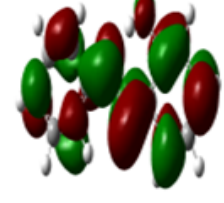
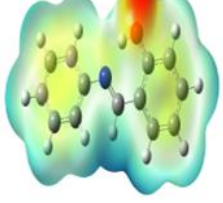
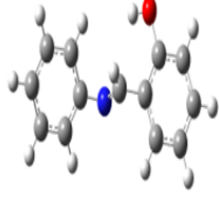
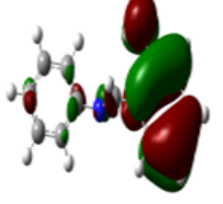
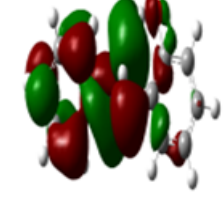
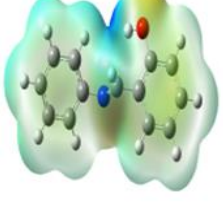
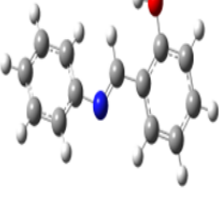
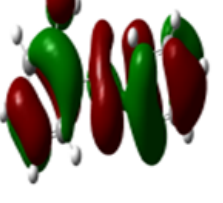
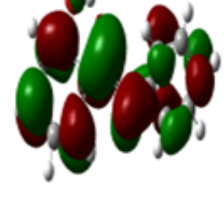
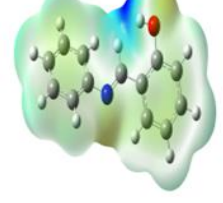
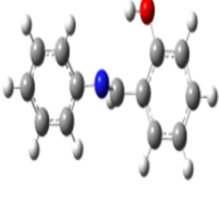
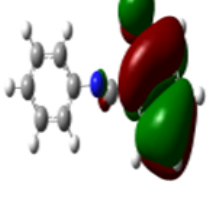
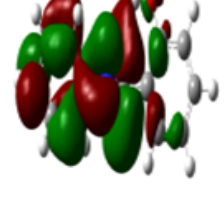
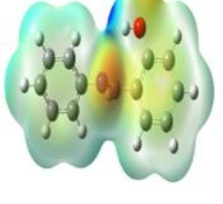
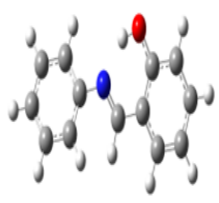

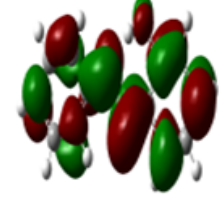
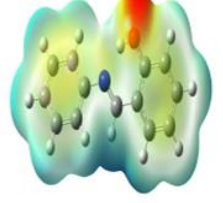
Optimizasyonu yapılan molekülün en kararlı ve en kararsız konformasyonları için HOMO-LUMO enerjileri, HOMO-LUMO enerji farkı ve doğrusal olmayan optik özellikleri tek nokta enerji hesabı yapılarak hesaplandı. Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu

yerler olarak düşünülebilir (Fleming, 1976). HOMO enerjisi bu kimyasal reaksiyonlarda elektron verme eğilimi (π -donör), LUMO enerjisi ise elektron alma eğilimi (π -akseptör) olarak tanımlanır (Fukui, 1982).

MEP birim pozitif yük ile moleküler sistemin yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanabilir. MEP haritası üzerinde en negatif potansiyel kırmızı renkle gösterilirken en pozitif potansiyel mavi renkle gösterilir (Cramer, 2004). Moleküller birbirine yaklaştığında her bir

molekülün MEP'inin, molekül etkileşimlerinde anahtar rol oynadığı göz önüne alındığında bir molekülün MEP'inin en negatif olduğu bölgeler elektrofilik atağa en yatkın bölgeyken; en pozitif olduğu bölgeler nükleofilik atağa en yatkın bölge olarak tanımlanabilir (Levine, 2000). Şekil 3'de

kararlı ve kararsız konformasyonel yapıların B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan HOMO-LUMO diyagramları ve MEP haritaları görülmektedir.

	GSG	HOMO	LUMO	MEP
1				
21				
38				
54				
73				

Şekil 3. Kararlı ve kararsız konformasyonel yapıların Temel Durum Geometrisi (GSG), HOMO-LUMO diyagramları ve MEP haritaları

Bu konformasyonel yapılar için MEP haritalarıyla molekül içi elektron dağılımı gösterilmiştir. Azot ve oksijen atomlarının birbirine yakın olduğu yapıların dihedral açı-enerji grafiğiyle uyumlu yani daha kararlı olduğunu görüldü.

HOMO-LUMO enerjileri, HOMO-LUMO enerji farkı (ΔE), HOMO-LUMO enerjilerinden hesaplanan konformasyonel yapıların elektronegatiflik (χ), sertlik (η) ve yumuşaklık (σ) değerleri aşağıdaki eşitliklerle hesaplandı (Isin ve Karakus, 2015), ve Çizelge 1’de verildi.

$$\chi = -1/2 (E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (1)$$

$$\eta = 1/2 (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (2)$$

$$\sigma = 1/\eta \quad (3)$$

Doğrusal olmayan optik özellikleri (NLO) hesapsal olarak öngörmek için kutuplanabilirlik (α) ve hiperkutuplanabilirlik (β) değerlerinden

faydalanılır (Govindarajan ve ark., 2012). Organik tabanlı maddelerde optik özellikler kutuplanabilirlik ile tanımlanmaktadır. Hiperkutuplanabilirlik ise maddenin doğrusal olmayan optik özelliklerinin performansını etkileyen bir niceliktir (Leszczynski, 2006). Bir molekülün NLO özellik gösterebilmesi için kutuplanabilirlik, hiperkutuplanabilirlik ve dipol momentinin yüksek, HOMO-LUMO enerji farkının küçük olması istenir. Kutuplanabilirlik maksimum olduğunda HOMO-LUMO enerji farkı minimum; hiperkutuplanabilirlik maksimum olduğu noktada dipol moment de maksimum olmalıdır.

Doğrusal olmayan optik özellikler hesaplanırken; ortalama lineer kutuplanabilirlik için,

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (4)$$

ve toplam statik hiperkutuplanabilirlik için,

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2]^{1/2} \quad (5)$$

eşitlikleri kullanılmıştır. Çizelge 1’de gaz fazında molekülün kullanılarak hesaplanan

kutuplanabilirlik (α) ve hiperkutuplanabilirlik (β) değerleri verildi.

Çizelge 1. Gaz fazında moleküllerin DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan toplam Enerji, HOMO-LUMO enerjileri, HOMO-LUMO enerjileri farkı, elektronik parametre ve NLO değerleri

	1	21	38	54	73
Toplam Enerji (a.u)	-632.1548602	-632.1286857	-632.1375639	-632.1292456	-632.1548602
μ (D)	2.3508	1.7028	0.6740	1.8521	2.3506
E_{HOMO} (eV)	-6.234	-6.505	-6.284	-6.483	-6.234
E_{LUMO} (eV)	-2.089	-1.722	-2.102	-1.713	-2.089
ΔE (eV)	4.145	4.783	4.182	4.770	4.145
χ (eV)	4.162	4.113	4.193	4.098	4.162
η (eV)	2.073	2.392	2.091	2.385	2.073
σ (eV)	0.4825	0.4182	0.4783	0.4193	0.4826
α ($\times 10^{-24}$ esu)	26.876	25.186	27.271	25.133	27.400
β ($\times 10^{-30}$ esu)	3.885	3.766	1.169	3.601	3.886

HOMO-LUMO bant aralığı önemli bir kararlılık indeksidir (Lewis at al.,1994). Büyük bir HOMO-LUMO boşluğu, kimyasal reaksiyonlarda düşük reaktivite anlamında olup, molekülün yüksek kararlılığını gösterir (Pearson, 1989; Zhou ve Parr, 1990). Çalışmada HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı ($\Delta E = E_{LUMO} -$

E_{HOMO}) sırasıyla 4.145, 4.783, 4.182, 4.770 ve 4.145 eV olarak hesaplanmıştır (Çizelge 1). Mevcut yapılar için HOMO-LUMO enerji boşlukları nispeten yüksektir, bu da asit baz tipi reaksiyonlar yoluyla yapıların stabilitesini önerebilir.

Çalışmada HOMO-LUMO enerji farklarından hesaplanan sertlik ve yumuşaklık moleküler parametreleri de molekülün kararlılığının göstergesidir. Tüm yapıların yüksek sertlik düşük yumuşaklık değerlerine sahip olduğu yapılan hesaplamalar sonucunda bulundu.

Kararlı konformasyonel yapıların kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerlerine bakıldığında, kutuplanabilirlik yüksek olduğunda HOMO-LUMO enerji farkının düşük; hiperkutuplanabilirlik yüksek olduğunda dipol momentinde maksimum olduğu görülmüştür. Kararsız konformasyonel yapılarda ise HOMO-LUMO enerji farkının artması, dipol momentin azalmasıyla kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değeri kararlı yapılarla kıyasla düştüğü gözlemlendi.

SONUÇ

Bileşik, üç boyutlu geometrisi ve elektronik yapısı hakkında bilgi elde etmek için hesaplamalı olarak incelendi. Bileşiğin iki ana parçasını birleştiren bağ çevresinde yapılan konformasyon analiz, 0° dihedral açının, oksijen ve azot atomları için en uygun hizalama olduğunu gösterdi. Konformasyonel yapılar için MEP haritalarındaki yapı içi elektron dağılımına bakıldığında elektron çekici azot ve oksijenin birbirine yakın olduğu yapıların kararlı öte yandan bu atomların birbirinden uzaklaştığı konformasyonların kararsız olduğu gözlemlendi.

HOMO-LUMO arasındaki enerji farkları hem kararlı hem de kararsız konformasyonlarda yüksektir. Bu enerji aralığı ile molekülün tüm konformasyonel yapılarının yüksek kinetik kararlılığa ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduğu da söylenebilir. Diğer taraftan hesaplanan elektronik parametrelere bakıldığında yüksek sertlik ve düşük yumuşaklık da yapıların kararlılığının diğer göstergesidir.

Doğrusal olmayan optik özellik gösteren bileşiklerde üre referans olarak kullanılmaktadır. Ürenin hiperkutuplanabilirlik değeri DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++G(d,p)

temel setinde hesaplandı ve 0.766×10^{-30} esu olarak bulundu. İlgili molekülün tüm konformasyonel yapılarının üreden daha yüksek hiperkutuplanabilirlik değerine sahip olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- Aggarwal MD, Stephens J, Batra AK, Lal RB, 2003. Bulk Growth and Characterization of Semiorganic Nonlinear Optical Materials. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(3): 555- 562.
- Becke AD, 1988. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A*, 38(6): 3098-3100.
- Cramer CJ, 2004. *Essentials of Computational Chemistry*. John Wiley and Sons, pp. 596, London.
- Denningto R, Keith T, Millam J, 2009. GaussView, Version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- Fleming I, 1976. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley Interscience, pp. 250, New York.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Vreven TJ, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli CJ, Ochterski W, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman

- JB, Ortiz JV, Cioslowski J and Fox DJ, 2009. Gaussian Inc., Wallingford, CT.
- Fukui K, 1982. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Science*, 218(4574): 747-754.
- Govindarajan M, Periandy S, Carthigayen K, 2012. FT-IR and FT-Raman Spectra, Thermo Dynamical Behavior, HOMO and LUMO, UV, NLO Properties, Computed Frequency Estimation Analysis and Electronic Structure Calculations on α -Bromotoluene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97: 411-422.
- Guo P, Ma R, Guo L, Yang L, Liu J, Zhang X, Pan X, Dai S, 2010. Theoretical Study on The Electronic Absorption Spectra and Molecular Orbitals of Ten Novel Ruthenium Sensitizers Derived From N3 And K8. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 29(3): 498-505.
- Isin DO, Karakus N, 2015. Quantum Chemical Study on The İnhibition Efficiencies of Some Sym-Triazines As İnhibitors for Mild Steel in Acidic Medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50: 306-313.
- Lee C, Yang W, Parr RG, 1998. Development of The Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into A Functional of The Electron Density. *Physical Review B*, 37(2): 785-789.
- Leszczynski J, 2006. Non-Linear Optical Properties of Matter. Springer, Dordrecht, pp. 676, The Netherlands.
- Levine IN, 2000. Many-Electron Atoms. *Quantum chemistry*, pp. 739, Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- Lewis DFV, Ioannides C, Parke DV, 1994. Interaction of A Series of Nitriles with The Alcohol-Inducible Isoform of P450: Computer Analysis of Structureactivity Relationships. *Xenobiotica*, 24: 401-408.
- Macho V, Králik M, Hudec J, Cingelova J, 2004. One Stage Preparation of Schiff's Bases from Nitroarenes Aldehydes and Carbon Monoxide at Presence of Water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209(1-2): 69-73.
- Pearson RG, 1989. Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry. *Journal of Organic Chemistry*, 54: 1423-1430.
- Sebastian S, Sylvestre S, Sundaraganesan N, Amalanathan M, Ayyapan S, Oudayakumar K, Karthikeyan B, 2013. Vibrational Spectra, Molecular Structure, Natural Bond Orbital, First Order Hyperpolarizability, TD-DFT and Thermodynamic Analysis of 4-Amino-3-Hydroxy-1-Naphthalenesulfonic Acid by DFT Approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 107: 167-178.
- Turhan Irak Z, Gumus S, 2017. Heterotricyclic Compounds via Click Reaction: A Computational Study. *Noble International Journal of Scientific Research*, 01 (07): 80-89.
- Zhou X, Cui J, Li ZH, Wang G, Liu Z, Zhou M, 2013. Carbonyl Bonding on Oxophilic Metal Centers: Infrared Photodissociation Spectroscopy of Mononuclear and Dinuclear Titanium Carbonyl Cation Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(7): 1514-1521.
- Zhou Z, Parr RG, 1990. Activation Hardness: New Index for Describing The Orientation of Electrophilic Aromatic Substitution. *Journal of the American Chemical Society*, 112: 5720-5724.
- Zyss J, 1994. *Molecular Non linear Optics: Materials, Physics and Devices Academic Press*. New York.

Glaucium flavum Crantz (Papaveraceae) Türünün Morfolojik Özellikleri ve Türkiye'deki Yayılış Alanları

Fatma MUNGAN KILIÇ^{1*}

Kemal YILDIZ²

Murat KILIÇ²

ÖZET: *Glaucium* Mill. cinsine ait genellikle parlak, dikkat çekici sarı renkte olup “sarı boynuzlu gelincik” olarak bilinmektedir. Farmasötik endüstrisinde alkaloid glaucine kaynağı olarak kullanılan tıbbi bir bitkidir. Tür deniz kenarlarında, nehir vadilerinde, kumlu toraklarda yayılış göstermektedir (0-50 m). Morfolojik inceleme sonucunda gövde 23-42 cm uzunluğunda, tüysüz, dallanmış, beyazımsı yeşil; yapraklar kalınca, çok mat yeşil. Çiçek tomurcukları tüysüz veya biraz sivri, yumurtamsı-dikdörtgensel (ovat-oblong), keskin (akut), petaller genellikle sarı renklidir. Yapılan morfolojik incelemeler sonucunda, elde edilen veriler ile Türkiye Florası'ndaki veriler arasında paralellik gözlemlenmiştir. Ayrıca türün yayılış alanları ve deskripsiyonu genişletilmiş, elde edilen veriler tablo haline getirilmiştir. Palinolojik inceleme sonunda polenlerin şekli genellikle sferoidal, apertür durumu üç kolpuslu, ornemantasyonu mikroekinat ve mikroperforat olarak tespit edilmiştir. Tohum şekillerinin böbreksi, yüzeylerinin alveolat-faveolat olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: *Glaucium*, morfoloji, palinoloji, tıbbi bitki, Türkiye Florası

Species of *Glaucium flavum* Crantz (Papaveraceae) Morphological Characteristics and Spreading Areas in Turkey

ABSTRACT: A bright, remarkable yellow color which belongs to the genus *Glaucium* Mill. it is known as "yellow horned poppy". It is a medicinal plant species used in the pharmaceutical industry as a source of the alkaloid glaucine. Species spread on the seaside, river valleys, sandy soils (0-50 m). As a result of morphological examination, the stem is 23-42 cm length, hairless, branched, whitish green; the leaves are thick, very green-matte. Flower buds are hairless or slightly acute, ovate -rectangular, acute, petals usually yellow. As a result of the morphological investigations, parallelism was observed between the obtained data and the Flora of Turkey. In addition, the spreading areas and description have been improved and the obtained data has been transformed into a table. At the end of the palynological investigation, pollen grains usually were spheroidal in shape and tricolpate aperture, ornamentation microecinate and mikroperforate. Seed features; reniform, that surfaces alveolate and faveolate was observed.

Keywords: *Glaucium*, morphology, palynology, medicinal plant, Flora of Turkey

¹ Fatma MUNGAN KILIÇ (Orcid ID: 0000-0001-6858-3458), Mardin Artuklu Üniversitesi Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Kızıltepe Meslek Yüksekokulu, Mardin/Türkiye

² Kemal YILDIZ (Orcid ID: 0000-0002-8943-4336), Murat KILIÇ (Orcid ID: 0000-0002-6408-9660), Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Muradiye, Manisa, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Fatma MUNGAN KILIÇ, fatmamungan4747@gmail.com

Bu çalışma Fatma MUNGAN KILIÇ'in Doktora tezinin bir bölümüdür. Makale 10-12 Mayıs 2017 tarihinde Konya'da düzenlenen Uluslararası Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Kongresi - "Tabii ve Sağlıklı Hayat" (TABKON'2017) Kongresinde poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Glaucium Mill. Türkiye'de 5 cins ve yaklaşık 102 tür ile temsil edilen Papaveraceae familyasının önemli cinslerinden birisidir. *Glaucium* cinsi bir, iki ya da çok yıllık otsulardır. Yapraklar elsi bölmeli ya da tüysü derin parçalı (pinnatifitli ya da pinnatisekt), segmentler genellikle loblu ya da dişlidir. Çiçekler tek ve gösterişlidir. Sepaller 2, erken dökülücüdür. Petaller 4, sarı, turuncu genellikle tabandan lekeli. Stamenler çok sayıdadır. Ovaryum doğrusal, yumuşak kılsı, yumru gibi ya da çıplak, tüsüzdür. Meyve tohumların içine gömülü olduğu süngerimsi bölme ile birlikte siliküva şeklinde, doğrusal, 10-20 (-25) cm'dir. Tohumlar çok sayıda, çıkıntılar mevcut değil. Cins taksonları genellikle kumlu, taşlık, kuru alanlarda, 0-2000 m yükseklikte yetişirler (Cullen ve Davis, 1965). Cins yeryüzünde 25 tür ile temsil edilmekte olup türlerinin çoğunluğu Güney-Batı Asya'da (İran-Türkiye ve Ortadoğu) yayılış göstermektedir. Türkiye'de ise son yıllarda yeni taksonların eklenmesi ile toplam 11 takson ile temsil edilmektedir (Seçmen ve ark., 1998; Yıldırım, 2012; Aykurt ve ark., 2017). *Glaucium* cinsine ait türlerin dünya üzerindeki dağılım çizelgesi oluşturulduğunda türlerin Avrupa, Afrika, Asya, Tropik Asya ve Avustralya'da yayılış gösterdiği görülür. En çok yayılışın görüldüğü ülke İran'dır ve burada 17 tür yayılış göstermektedir. Ülkemiz de ise cins, A1(A)-A2-5, A7-9, B1-9, C1-6 karelerinde yayılış göstermekte olup, Dünya'da yayılış gösteren türlerin yaklaşık üçte biri Türkiye'de yetişmektedir. Avrupa ve Kafkasya'da geniş yayılış alanına sahip olmasına rağmen doğal yaşam alanları kademeli olarak azalmaktadır. Mısır ve Hırvatistan'da nadir ve nesli tükenmekte olan bitki olarak kabul edilmektedir (Mohamed ve ark., 2013). Ayrıca Arnavutluk ve Norveç Floralarında kırmızı listeye dahil edilmiştir (Alban ve ark., 2016; K°al°as ve ark., 2010).

G. flavum Crantz. türü ise tamamen deniz kenarlarında, nehir vadilerinde yayılış göstermektedir (0-50 m). Cins ile ilgili yapılan revizyon çalışmasında *Glaucium* taksonlarının polenlerine ilişkin sadece polen boyu ve çapı, ekzin kalınlığı hakkında bilgi verilmiştir (Mory, 1979). Bu veriler doğrultusunda en büyük polen *G. flavum*, en küçük polen ise *G. haussknechtii* Bornm & Fedde olarak belirlenmiştir. *Glaucium* cinsi laksatif (kabız giderici), sedatif (sakinleştirici), anti-diabetik ve anti dermatit olarak kullanıldığı tespit edilmiştir (Zargari, 1991). *G. flavum* alkaloidlerinin kanser kemoterapisi için yeni umut verici bir ajan olabileceği kaydedilmiştir (Bournine ve ark., 2013). Yapılan Mikrobiyal inceleme sonucunda, *G. flavum* çiçeklerinden elde edilen alkaloidlerin özellikle stafilokoklar üzerinde antibakteriyel özellik gösterdiği belirlenmiştir (Çoşar ve ark., 1981). Yapılan sitotoksik çalışma sonucunda *G. flavum* türünün *G. grandiflorum* türünden daha toksik etki gösterdiği kaydedilmiştir (Hadjakhoondi ve ark., 2013).

MATERYAL VE YÖNTEM

Arazi çalışmaları 2011-2015 yılları arasında ve Mayıs-Ağustos aylarına denk gelen vejetasyon dönemlerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma konusunu oluşturan bitki örneğinin öncelikle literatür çalışması yapılmış, yurtiçinde; Gazi Üniversitesi Herbariumu (GAZI), Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Herbariumu (EGE), yurt dışında İngiltere'den Edinburgh Royal Botanik Bahçesi Herbariumu (E) ile Kew Royal Botanik Bahçesi Herbariumu (K) ziyaret edilmiş, tip örneğine ulaşılmıştır (Şekil 1). Mümkün olduğunca çok fazla lokaliteden örnek toplanılmış, ulaşılan örneklerin kayıtları tutulmuş (Çizelge 1), doğal yetişme ortamlarında fotoğrafları çekilmiş (Şekil 2) ve usulüne uygun olarak kurutularak herbarium örneği haline getirilmiş ve teşhisleri yapılmıştır. Bitkilerin

teşhisleri Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümünde yapılmıştır.

Araziden toplanan *Glaucium* örnekleri kurutulduktan sonra tohumlar incelenmeye hazır hale getirilmiştir. Toplam 30 örneğin tohum yüzeyi ışık mikroskopuyla incelenmiş ve ölçümleri yapılmıştır (Şekil 3., Çizelge 2). Tohumlar Leica dm 3000 kameralı ve motorize ışık mikroskopuyla incelenmiş, Leica microsystems CH.9435 kamerayla fotoğrafları çekilmiş ve fotoğraflar üzerinden Screen Calipers programıyla ölçüm yapılmıştır. Türün, fotoğraflarla birlikte tohum yüzeyi çalışması tohumların şekil, renk, en, boy ortalama değerleri, standart sapma (SD), yüzey süsleri ile ilgili bilgiler verilmiştir (Stearn, 1996). İncelenen tohumların genel görünüşleri ile ayrıntılı yüzey ornemantasyonlarını gösteren mikrofotoğrafları Dokuz Eylül Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde "LEO 440 Computer Controlled Digital" markalı elektron mikroskopunda çekilmiştir. Zarflarda depo edilmiş olan tohumlar, iki taraflı yapıştırıcı bant bulunan metal tohum taşıyıcısı olan staplar üzerine binoküler mikroskop yardımıyla yerleştirilmiştir. Püskürtme (Sputtering) cihazı ile iletken olmayan tohumlar, iletken bir tabaka POLARON SC7620 (Au) ile kaplanmıştır. Tohumlar bu aşamada vakum altına alınmış olup, kaplama işlemi ortalama 1.5 dakika sürmüş ve polenler SEM'de incelenecek hale getirilmiş ve incelemeye geçilmiştir (Şekil 4). SEM fotoğrafları <10 µm büyütme arasında genel görünüm, <200 µm büyütmede ise tohum yüzeyi ayrıntılı görünüm olacak şekilde çekilmiştir.

Palinolojik Gereç ve Yöntem

Polenlerin ışık mikroskobu ile incelenmesi

Yapmış olduğumuz arazi gezileri sonucunda türlere ait taze örneklerden alınan olgun polen taşıyan çiçekler zarflarda depo edilmiştir. Depo edilen çiçeklerin polenleri Wodehouse yöntemi (Wodehouse, 1935) ile preparat haline getirilmiştir. Bu preparatlardan türe ait polen tipi

belirlenip, ölçümleri yapılmıştır. Polenlerin incelenmesi Olympus CX21FS1 model mikroskop ile yapılmıştır. Yapılan çalışmada, polen çapı, ekzin kalınlığı, apertür (kolpus) ölçüleri 30 kez ölçülerek, biyometrik metod ile değerlendirilmiştir. Aritmetik ortalamalar ve standart sapmalar ayrıca hesaplanmıştır.

Wodehouse yöntemi

Temiz bir lam üzerine olgunlaşmış çiçeklerin anterlerinden alınan polenler konmuş, polenler üzerine bazik-fuksinli gliserin-jelatin eklenmiştir. Lam ısıtıcıda 30-40 °C'lik ısıtılarak, bazik-fuksinli gliserin-jelatin eritilmiştir. Erimiş bazik-fuksinli gliserin jelatin platin iğne ile karıştırılarak lam üzerine yapışmış polenler serbest hale getirilmiş ve üzerine lamel kapatılmıştır. Polenlerin lamel yüzeyine yaklaşması için preparatlar ters çevrilerek 24 saat bekletilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Morfolojik Bulgular

G. flavum türüne ait bireyler iki yıllık veya çok yıllıktır. Gövdeleri 23-42 cm uzunluğunda, tüysüz, dallanmış, beyazımsı yeşil; yapraklar kalınca, çok mat yeşil. Taban yapraklar 7-14x2.8-4 cm, geniş, yoğun kısa tüylü, anahtarsı, elsi bölmeli-tüysü derin parçalı, genellikle loblar birbirine örtünmüş şekilde; loblar üçgeni şekilden yumurtamsı şekle doğru, düzensiz keskin dişli; terminal loblar geniş ama kısa, tetragonlar dişli, nadiren loblar pinnatisekt; gövde yaprakları bolca, yuvarlak veya yuvarlağa yakın, bol segmentli, kalpsi-gövdeyi sarıcıdır; orta yapraklar geniş, taban yapraklarına benzer ama sapsız ve çok derin ve darca parçalara ayrılmış. Üst yapraklar 1.5-2.5 x 1.2-2 cm, gövdeyi saran, kısa, oval, tümüyle tüysüz alt kenar lobları ile nadiren damarlar boyunca sivri kıllara sahiptir. Çiçek tek ve gösterişli, tomurcukları tüysüz veya biraz sivri-kalın sert kıllı, yumurtamsı-dikdörtgeni, keskin, 1.7-3 cm uzunluğunda. Sepaller 1.7-2.5 cm, hirsut tüylü.

Petaller genellikle sarı, 2.2-3 x 1.2-4 cm, 4 petalli, tüysüz. Pedisel kısa ve dik. Ovaryum papillos-tuberkülat şeklindedir. Meyve 10-25 cm, dik bazen kıvrımlı, tüberküllü. Stamen 1.2-1.5 cm uzunluğunda. Stigma yaklaşık 4 mm genişliğinde. Tohum siyahımsı kahverengi, böbreksi-dikdörtgenimsi sıklıkla reniform tip görülür. Tohum yüzeyi alveolat, faveolat, ince çıkıntılı bölümler ile ayrılmış. Bölümler nadir üç köşeli, daha çok dört köşeli bulunmaktadır. Polen şekli sferoidal, üç kolpuslu, ornemantasyon mikroekinat şeklindedir.

Habitat: Deniz kenarlarında, nehir vadilerinde, kumlu, taşlı alanlar

Çiçeklenme: Mayıs-Temmuz

Yetiştigi yükseklikler: 0-50 m

Dünya'daki genel yayılışı: Akdeniz

Fitocoğrafik bölgesi: Avrupa, İran, N. W. Afrika, W. Kafkasya

Tehlike kategorisi: Yaygın

Türkiye'deki yayılışı: Türkiye'nin Kuzey ve Batı sahiller ve sahile yakın alanları

Çizelge 1. *G. flavum* türü için yapılan arazi çalışması

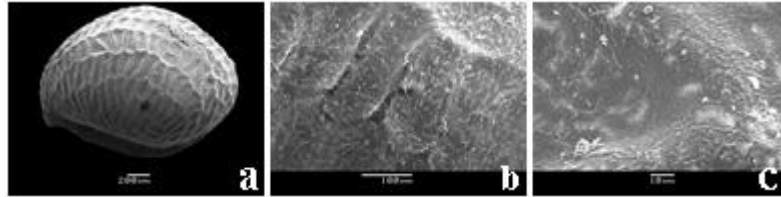
- A1(E) **Tekirdağ:** Tekirdağ: Şarköy, Hoşköy-Gaziköy arası, 0 m, 25.05.2014, K. Yıldız, M. Kuh, G. Ay, KY 497, Tekirdağ: Şarköy, Gaziköy çıkışı, 0 m, 25.05. 2014, K. Yıldız, M. Kuh, G. Ay, KY 498-2, Tekirdağ: Şarköy, Uçmakdere köyü-Naip arası, 250 m, taşlı topraklar, 25.05.2014, K. Yıldız, M. Kuh, G. Ay, KY 500, **Edirne:** Keşan, Mecidiye sahili, askeri kamp yanı, deniz seviyesi, kumluk alan, 28.05.2014, K. Yıldız, M. Kuh, KY 513-1, **Çanakkale:** Gelibolu, Eceabat şehitler abidesi yakınları, kumlu toprak, 50 m, 29.05.2014, K. Yıldız, M. Kuh, KY 514-1
- A2 **İstanbul:** Çilingöz, 16.08.1967, A. T. Baytop, Edinburgh E00402581!
- A3 **Zonguldak:** Ereğli, Kühne 3324, Bolu: Akçakoca 10 km, 14.07.1962, Davis, Coode. Edinburgh E0040257!
- A5 **Sinop:** 1 m kıyı veya çıkıntı, 25.07.1962, Davis, Coode, Yaltirik. Edinburgh E00402564!,
- A6 **Ordu:** Ordu-Fatsa karayolu, Fatsa doğal kumul sahilleri deniz seviyesi, kumluk alan, 29.05.2013, K. Yıldız, F. Mungan, M. Kılıç, KY 460
- B1 **İzmir:** İzmir, 10, İzmir: Eskifoça-Yenifoça karayolu, 3. km, 50 m, 13.03.2014, K. Yıldız, KY 490, **Balıkesir:** Ayvalık girişi, Tuzla, deniz seviyesi (0 m), kumluk alan, 24.05.2014, K. Yıldız, M. Kuh, G. Ay. KY 492, **Balıkesir:** Edremit içi, 80 m, 24.05.2014 K. Yıldız, M. Kuh, G. Ay. KY 493, **Balıkesir:** Altınoluk-Doyuran arası, 10 m, 24.05.2014, K. Yıldız, M. Kuh, G. Ay, KY 491-1 **İzmir:** Kuşadası, Samsundağ, Sarıkaya deresi-Ballıburun arası yol boyu, taşlı toprak, 08.05.1965, Kayacık, Yaltirik, Edinburgh E00402580!,
- C1 **Aydın:** Kuşadası, Merkez ada çıkışı, kayalıklar, 3 m, 05.05.2014, K. Yıldız, KY 491-2, **Muğla:** 10 m, 9.6.2012, K. Yıldız, KY390



Şekil 1. *G. flavum*, tip örneği (E00402565!)



Şekil 2. *G. flavum* a. Habitat b. Genel görünüş, c. Çiçek d. Meyve



Şekil 3. *G. flavum*. Tohum SEM görüntüleri: a. genel görünüş, b. c. yüzey görünüşü

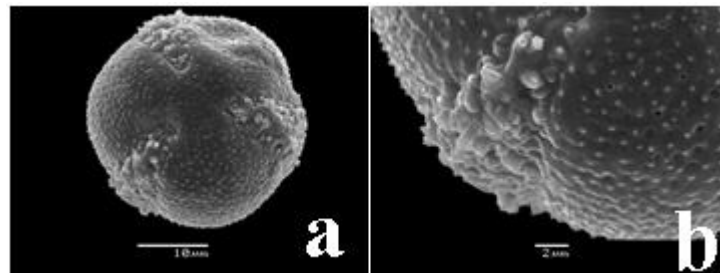
Çizelge 2. *G. flavum* tohumunun morfolojik özellikleri

Tohum karakterleri		mm
Tohum Boyu	Min-mak	0.82-.46
	Ort. (SD)	1.17(0.11)
Tohum Genişliği	Min-mak	1.42-2.05
	Ort. (SD)	1.74(0.02)
Hilum Uzunluğu	Min-mak	1.09-.65
	Ort. (SD)	1.29(0.15)
Tohum şekli	Oblong-Reniform	
Tohum rengi	Siyahımsı kahverengi	
Tohum yüzeyi	Alveolat-Faveolat	

Palinolojik Bulgular

Türün polen karakterleri, türlerin sistematik durumlarıyla ilgili değerlendirmelerde kullanılmaktadır. Bu değerlendirmelerde kullanmak amacıyla, polen mikromorfolojisi, ışık mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenmiştir. Polenlerin çapı, boyu, ekzin kalınlığı, apertür ölçüleri (kolpus) 30 kez ölçülerek biyometrik metod ile

değerlendirilmiştir (Şekil 4). Mikroskop çekiminden elde edilen fotoğraflardan (Şekil 5) ve mikroskop incelemelerinden yararlanılarak polenlere ait morfolojik özellikler Punt et al., 2007'e göre değerlendirilmiştir. Türün polen şekli sferoidal, apertür durumu trikolpat, ortalamaları; polen boyu 33,4, polen çapı 37,46 μ m olarak belirlenmiştir (Çizelge 3).



Şekil 4. *G. flavum*. Polen (SEM) a. Genel görünüş b. Ornemantasyon

Şekil 5. *G. flavum*. Polen (IM)Çizelge 3. *G. flavum* polenin morfolojik özellikleri

Polen karakterleri	µm	
Polen Boyu	Min-mak	31-37
	Ort. (SD)	33,4 (1.67)
Polen Çapı	Min-mak	33-40
	Ort. (SD)	37,46 (1.67)
P.boyu / P.çapı		0.89
Kolpus boyu	Min-mak	23-30
	Ort. (SD)	27,06 (1.46)
Kolpus genişliği	Min-mak	11-15
	Ort. (SD)	12,83 (1.11)
Ekzin kalınlığı	Min-mak	1,5-2,5
	Ort. (SD)	2,13 (0.31)
İntin kalınlığı	Min-mak	1
	Ort. (SD)	1(-)
Polen şekli		Sferoidal
Apertural durum		Trikolpat
Ornemanasyon		Mikroekinat-Mikroperforat

Çizelge 4. *G. flavum*, morfolojik bakımdan karşılaştırılması (cm)

Karakterler	Türkiye Florası'nda verilen ölçümler	Mory tarafından verilen ölçümler	Yaptığımız ölçümler
Bitki uzunluğu	30-50	30-60	23-42
Taban yaprak (boy-en)	-	6-30	7-14x2.8-4
Gövde yaprak (boy-en)	-	3-15	1.5-2.5x1-2.2
Petal (boy-en)	-	5	2.2-3x1-2.4
Sepal boyu	-	2-3.5	1.7-2.5
Meyve uzunluğu	15-25	10-25	10-16

SONUÇ

Bu çalışmada Türkiye Florası'nda yer alan *G. flavum* türü morfolojik ve palinolojik yönden ayrıntılı olarak incelenmiştir. Tablolardan da anlaşılacağı üzere, nicel olarak; bitki boyu, sepal, petal uzunluk-genişlikleri ve meyve uzunlukları verilmiştir. Mory'nin çalışmasına baktığımızda Türkiye Florası'ndan farklı olarak

taban yaprak ve gövde yaprak boyu ölçümleri verilmiştir. Çalışmada incelenen tür için tespit ettiğimiz morfolojik özellikler ve çiçeklenme zamanı ile Türkiye Florası'ndaki ve Mory'nin morfolojik verileri karşılaştırılmış, büyük oranda benzerlik görülmüştür. Sadece türün bitki uzunluğunda farklılık gözlemlenmiştir (Çizelge 4). Türkiye Florası'nda *G. flavum* taksonunun

petalleri için genellikle sarı, bazen kırmızımsı ya da kırmızımsı leylak renk olduğu kaydedilmiştir (Cullen ve Davis 1965). Bizim yaptığımız arazi çalışmalarının tümünde tür için sadece sarı renkli örnekler rastlanılmıştır.

Çizelge 3 ve 4'de minimum ve maximum değerlerinden anlaşılacağı üzere, farklı lokalitelerden toplanan örneklerde morfolojik ve palinolojik bakımdan belirgin, kayda değer farklar gözlemlenmemiştir. Bu yüzden türün

ortalama değerlerinin verilmesi uygun görülmüştür.

Bu çalışma sonucunda IUCN 2008 kriterlerine göre türün tehlike kategorisi değerlendirilmiş ve Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı'ndaki verilerle karşılaştırılmış ve sonuçlar Çizelge 5'te verilmiştir.

Glaucium cinsinin gen merkezi olan coğrafya, İran ve Anadolu'dur. Bu sebeple hem en çok tür çeşitliliği hem de mevcut türlerin popülasyonları da diğer coğrafyalara göre daha fazladır.

Çizelge 5. *G. flavum* türünün tehlike kategorisi

Tür	Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı	Elde ettiğimiz sonuçlar (IUCN 2008)
<i>G. flavum</i>	-	Yaygın

Mory yaptığı revizyon çalışmasında *G. flavum* türünün; polen boyunu 34.5 µm, polen çapını 31.7 µm ve ekzin kalınlığını 4.2 µm olarak belirlemiştir. Bizim yaptığımız çalışmada ise polen boyu 33.4 µm, polen çapı 37.46 µm ve ekzin kalınlığı 2.13 µm olarak ölçülmüştür. Bu iki çalışma arasındaki farklılıkların iklim koşullarından ve ekolojik farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak; Türkiye'nin *G. flavum* türü üzerinde kapsamlı morfolojik, palinolojik inceleme yapılmıştır. Türün morfolojik betimleri, habitat özellikleri, tehlike kategorisi, endemizm durumu, fitocoğrafik bölgesi, palinolojik özellikleri, tohum yüzeyi özellikleri verilmiştir. Ayrıca türün habitat-genel görünüş, çiçek, meyve, herbaryum, polen (SEM ve I.M), tohum (SEM) fotoğrafları verilmiştir.

Bu veriler ile genişletilen tür deskripsiyonu ve lokalitelerinin, yeni yazılacak olan Resimli Türkiye Florası adlı esere, katkı sağlayacağını düşünmekteyiz.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamızı 2013-018 nolu proje kapsamında destekleyen Celal Bayar

Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Alban I, Alfred M, Fetah E, Julian S, Belu G, 2016. Genetic resources of medicinal and aromatic plants of Albania – current status of the national collection of MAPs, Proceedings of the 8th Cmapseec.
- Altinkurt O, 1969. *Glaucium flavum* (sarı gelincik) ve *Glaucium rubrum* (kırmızı gelincik) un farmakolojik, insektisit ve antibiyotik vasıfları. Türk Hıjyen ve Tecrübi Biyoloji Dergisi, 29(2): 113-118.
- Aykurt C, Yıldız K, Özçandır A, Mungan F, Deniz G, 2017. *Glaucium alakirensis* (Papaveraceae), a new species from Southern Anatolia, Turkey. Phytotaxa, 295(3): 255-262.
- Bournine L, Bensalem S, Peixoto P, Gonzalez A, Maiza-Benabdesselam F, Bedjou F & Bellahcene A, 2013. Revealing the anti-tumoral effect of Algerian *Glaucium flavum* roots against human cancer cell. Phytomedicine, 20(13): 1211-1218.

- Bournine L, Bensalem S, Wauters J N, Iguer-Ouada M, Maiza-Benabdesselam F, Bedjou F, Frédéric M, 2013. Identification and quantification of the main active anticancer alkaloids from the root of *Glaucium flavum*. International journal of molecular sciences, 14(12): 23533-23544.
- Cabo J, Cabo MP, Jimenez J, Zarzuelo A, 2006. A pharmacological study of *Glaucium flavum* Crantz II: Central nervous system. Phytotherapy Research, 1(4): 169-172.
- Cabo J, Cabo MP, Jimenez J, Zarzuelo A, 2006. *Glaucium flavum* Crantz. part v: Hypoglycemic activity of the aqueous extract. Phytotherapy Research, 2(4): 198-200.
- Cullen J, and PH Davis, 1965. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Edinburgh Univ. Press, Edinburgh, 1: 219-236.
- Çoşar G, Bilgehan H ve Gözler T, 1981. *Glaucium flavum* Crantz Bitkisinden Elde Edilen Bazı Alkaloitlerin Antibakteriyel etkileri. Mikrobiyoloji Bülteni, 15(2): 105.
- Daskalova E, Iskrenova E, Kiryakov H G, Evstatieva L, 1988. Minor alkaloids of *Glaucium flavum*. Phytochemistry, 27(3): 953-955.
- Ekim T, Koyuncu M, Vural, Duman H, Aytaç Z, Adıgüzel N, 2000. Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı (Eğrelti ve Tohumlu Bitkiler), Barışcan Ofset. S. 124-181.
- Hadjiakhoondi F, Ostad SN, Khanavi M, Hadjiakhoondi A, Farahanikia B, Salarytabar A, 2013. Cytotoxicity of two species of *Glaucium* from Iran. Journal of Medicinal Plants, 1(45): 85-92.
- IUCN, 2008. IUCN Kırmızı Liste Sınıfları ve Ölçütleri, ver. 3.1. IUCN Species Survival Commission.
- Kålås JAA, Viken S, Henriksen S, Skjelseth, 2010. Norwegian Red List for Species, Norwegian Biodiversity Information Centre, Norway
- Lapa GB, Sheichenko OP, Serezhechkin AG and Tolkachev ON, 2004. HPLC determination of Glaucine in Yellow Horn Poppy Grass (*Glaucium flavum* Crantz). Pharmaceutical Chemistry Journal, 38(1): 441-442.
- Mohamed, ME, Arafa AM, Soliman SS, Eldahmy SI, 2014. Plant germination and production of callus from the yellow hornpoppy (*Glaucium flavum*): the first stage micropropagation. Pharmazie. 2014, 69 (9): 715-720.
- Mory B, 1979. Beiträge zur Kenntnis der Sippenstruktur der Gattung *Glaucium* Miller (Papaveraceae). Feddes Repertorium, 89: 499-544.
- Punt W, Hoen PP, Blackmore S, Nilsson S, Le Thomas A, 2007. Glossary of pollen and spore terminology. Review of Palaeobotany and Palynology, 143, 1-81.
- Seçmen Ö, Gemici Y, Görk G, Bekat L, Leblebici E, 1998. Tohumlu Bitkiler Sistematiği, Ege Üniv. Basımevi, s. 236-240, Bornova-İzmir.
- Skelin MI, Ljubičić I, Skelin, I, Vitasović Kosić, S, Bogdanović, 2014. The Flora of Zračvo (Hvar Archipelago, Croatia), Agric. Conspec. Sci.,79(2): 85-91.
- Shafiee A, Lalezari I, Lajevardi S, Khalafi F, 1977. Alkaloids of *Glaucium flavum* Crantz, populations İsfahan and Kazerun. Journal of Pharmaceutical Sciences. June, 66(6): 873-874.
- Stearn WT, 1996. Botanical Latin. David & Charles, fourth edit. pp 489- 491, London.
- Woodehouse RP, 1935. Pollen Grains, Mc. GrewHill, New York.
- Yıldırım Ş, 2012. Türkiye'nin jipizçin bitki çeşitliliği cenneti: Kepen, Sivrihisar, Eskişehir, 13 yeni üye, Türkiye. OT Sistemik Botanik Dergisi, 19: 34-38.
- Zargari A, 1991. Medicinal Plants, 4th Edition. Tahran University Publications, Nr: 1810/5.

Kızartılmış Hamurların Farklı Kızartma Koşullarında Renk Değerlerindeki Değişimin Belirlenmesi

Şule KESKİN^{1*}

Semra TURAN¹

Rukiye SOLAK¹

ÖZET: Bu çalışmada, farklı kızartma koşullarının kızartılmış hamurların renk değerleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla hazırlanan mayalı hamurlar açılmış ve küçük parçalara ayrılıp rafine ayçiçek yağında mutfak fritözü kullanılarak kızartılmıştır. Farklı kızartma koşullarında bir günde elli kez tekrarlanan kızartma işlemi yapılmıştır. Kızartma yağı sıcaklıkları 160, 180 ve 200 °C; hamur tuz içerikleri % 0, 1 ve 2; ve kızartma süreleri 1, 3 ve 5 dakika olarak uygulanmıştır. Yanıt yüzey tekniği kullanılarak merkezi karma tasarım yöntemine göre yirmi kızartma işlemi yapılmıştır. 50. kızartmada fritözden alınan kızartılmış hamurların renk değerleri (L*, a* ve b*) belirlenmiştir. Kızartmış hamurların L*, a* ve b* değerleri sırasıyla 46.84-74.73, -1.47-14.14 ve 21.18-34.52 aralığında bulunmuştur. Kızartılmış hamurların renk değerlerinde meydana gelen değişikliklerin kuadratik modele uygun olduğu belirlenmiştir. L*, a* ve b* renk değerleri için modellerin belirleme katsayıları sırasıyla 0.9232, 0.9036 ve 0.9065 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kızartma sıcaklığının kızartılmış hamurların L*, a* ve b* renk değerleri üzerine etkisi önemli bulunmuştur (p < 0.05). Diğer taraftan, kızartma süresinin b* değeri ve hamur tuz içeriğinin L* değeri üzerine etkisi önemsiz olmuştur (p > 0.05). İkili etkileşimler dikkate alındığında, kızartma sıcaklığı ve hamur tuz içeriği arasındaki etkileşim a* ve b* renk değerleri için önemli bulunmuştur (p < 0.05). Ayrıca, kızartma sıcaklığı ile kızartma süresi arasındaki etkileşim de a* ve L* renk değerleri üzerine etkili olmuştur (p < 0.05). Sonuç olarak, kızartma koşulları kızartılmış hamurların renk değerlerini etkilemiştir.

Anahtar kelimeler: Kızartma şartları, kızartılmış hamur, renk değerleri, yanıt yüzey tekniği

Change in Color Values of Fried Doughs at Different Frying Conditions

ABSTRACT: In this study, the effects of different frying conditions on the color values of fried doughs were investigated. Leavened doughs were rolled out and cut into pieces and fried in refined sunflower oil using kitchen fryer. Fifty repeated frying operation was applied in a day at different frying conditions. Frying oil temperatures were 160, 180 and 200 °C; dough salt contents were 0, 1 and 2%; and frying times were 1, 3 and 5 minutes. Twenty frying operations were done according to central composite design under response methodology. Color values (L*, a* and b*) of the fried doughs taken from fryer at 50th frying batch were determined. L*, a* and b* values of the fried doughs were in the ranges of 46.84–74.73, -1.47–14.14 and 21.18–34.52, respectively. It was determined that the changes in the color values of fried doughs were in conformity with the quadratic model. Determination coefficients of the models for L*, a* and b* color values were 0.9232, 0.9036 and 0.9065, respectively. According to the results, the effect of frying temperature on L*, a* and b* color values of fried doughs was significant (p < 0.05). On the other hand, the effect of frying time on b* value and the effect of dough salt content on L* value was not significant (p > 0.05). When binary interactions were taken in to consideration, the interaction between frying temperature and dough salt content was significant for a* and b* color values. In addition to this, the interaction between frying temperature and frying time for a* and L* color values was also found significant (p < 0.05). As a conclusion, frying conditions affected the color values of the fried doughs.

Keywords: Frying conditions, fried dough, color values, response surface methodology

Şule KESKİN (Orcid ID: 0000-0002-9957-3575), Semra TURAN (Orcid ID: 0000-0002-1005-3590), Rukiye SOLAK (Orcid ID: 0000-0001-5171-7587), Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bolu, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Şule KESKİN, sulekeskin@ibu.edu.tr

* Makalenin özeti 11-13 Nisan 2018 tarihinde Antalya’da düzenlenen “International Conference on Raw Materials to Processed Foods” da poster olarak sunulmuştur.

Geliş tarihi / Received: 04.06.2018
Kabul tarihi / Accepted: 02.11.2018

GİRİŞ

Kızartma, gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan pişirme yöntemlerinden biridir. Kızartma sırasında gıda, suyun kaynama sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıktaki yağa daldırılmaktadır. Bu sırada yağ, gıda ve ortam havası arasında eş zamanlı olarak bir ısı ve kütle transferi meydana gelmektedir. Bu durum kızartılmış ürünlerin rengini ve yüzeyini etkileyen fizikokimyasal değişikliklere neden olmaktadır. Bilinen en eski pişirme yöntemlerinden olan kızartma, kolay ve hızlı gıda hazırlama yöntemi olması ve son ürünün duyu özellikleri nedeniyle evlerde ve endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Bordin ve ark., 2013; Devseren ve ark., 2016; Oyedeji ve ark., 2017; Salahi, 2018).

Kızarmış hamur bazlı ürünler Asya ve Tayland'da popüler aperatifler arasındadır. Hamurun derin yağda kızartılması sırasında, hamur tamamen kızartma yağlarıyla çevrilmektedir. Kızartma yağları, atmosferik oksijen varlığında art arda ve yüksek sıcaklıkta kullanılmaktadır (Chotimarkorn ve Silalai, 2008).

Kızarmış ürünlerin en önemli kalite kriterlerinden biri olan renk üzerine kızartma süresi ve sıcaklığı etkili olmaktadır. Ancak kızarmış ürünlerin rengi yüzeyde bulunan indirgen şekerler ve amino asitler ya da proteinlerin miktarına bağlı olarak gerçekleşen Maillard reaksiyonundan da etkilenmektedir (Devseren ve ark., 2016). Yüksek sıcaklıkta işlenen gıdaların rengi, tüketicilerin satın alma noktasında gıdalar hakkındaki algılarında etkili olduğu için önemli bir kalite kriteridir. Parlaklık (L), kırmızılık (a) ve sarılık (b) gibi renk parametreleri hammadde ve son ürün arasındaki renk değişimlerini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Nourian ve Ramaswamy, 2003). Kızartılmış ürünlerin renk özellikleri üzerine yapılan araştırmalar yıllar önce başlamış olup, hala devam etmektedir.

Ölçülen renk değişiklikleri, bir gıdadaki hem kimyasal hem de kalite değişikliklerini tahmin etmek için kullanılabilir (Salahi, 2018). Yapılan bir çalışmada kızartma sırasında kanola yağının bozunmasının, kızarmış ürünün rengini nasıl etkilediği incelenmiştir. Kızartma sırasında renk parametreleri ile yağ bozunumu arasında yüksek korelasyonlar olduğu belirtilmiştir (Paul ve Mittal 1996).

Kızartma koşulları kızartılmış ürünlerin rengini önemli düzeyde etkilemektedir (Krokida ve ark., 2001a). Bu konuda yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Kızartma işleminin sarı etli manyok köklerinin tekstür ve renk parametreleri (L^* , a^* , b^* ve ΔE) üzerindeki etkilerini Oyedeji ve ark., (2017) incelemişlerdir. Renk değişimi vakum altında 118 °C ve 8 dk kızartılmış olanlarda, taze ve kurutulmuş olanlara göre çok daha az bulunmuştur. Kızartma sırasında eş zamanlı olarak gerçekleşen ısı ve kütle transferinin kızartılmış ürünlerin rengini etkileyen fizikokimyasal değişikliklere neden olduğu ifade edilmiştir (Krokida ve ark., 2001b; Bordin ve ark., 2013). Krokida ve ark. (2001b) derin yağda patates kızartılması sırasında kızartma koşullarının renk üzerine etkisini araştırmışlardır. Hunter renk skalası parametreleri (kırmızılık, sarılık ve parlaklık) kullanılarak kızartma sırasında yağ sıcaklığına, yağ tipine ve numune kalınlığına göre renk değişimleri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda yağ sıcaklığının ve patates kalınlığının renk üzerine etkisinin önemli olduğu, kızartmada hidrojenize yağ kullanılmasının ise önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Salahi (2018) havucun derin yağda kızartılması sırasında kızartma sıcaklığının renk değişimine etkisini araştırmıştır. Kızartılmış havuçların L^* değeri kızartma sırasında azalmıştır. a^* değeri ise kızartmanın ilk aşamalarında azalırken daha sonra artmıştır. Çalışmada kullanılan yağın sıcaklığının kızartma süresinin renk parametreleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir.

Yağ sıcaklığı, yağ tipi ve kızartılan gıdanın bileşimi, kızartma süresi gibi proses değişkenleri, kızartılmış ürünlerin rengini etkilemektedir. Bu konuda çeşitli gıdalar üzerinde çalışmalar da yapılmış ancak kızartılmış hamurların renklerindeki değişim ile ilgili detaylı çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada kızartılmış hamurların farklı kızartma koşullarında renk değerleri üzerindeki değişimler yanıt yüzey tekniği ile araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada kızartma yağı olarak kullanılan rafine ayçiçek yağı, mayalı hamurların hazırlanmasında kullanılan un, instant maya, tuz ve su yerel bir marketten temin edilmiştir.

Hamurun hazırlanması ve kızartılması

Mayalı hamurların hazırlanmasında 1 kg un, 20 g toz maya, 650 mL içme suyu ve farklı oranlarda (% 0, 1, 2) tuz kullanılmıştır. Hamur ev tipi hamur yoğurucu (Kitchen Aid, Belçika) kullanılarak hazırlanmış ve 35 °C’de %80 bağıl nemde 45 dakika fermentasyona bırakılmıştır. Fermentasyondan sonra hamur erişte kesme makinesinde (Shule, Almanya) 0.5 ± 0.2 mm’ye inceltildikten sonra rulo şekilli 6 cm çapındaki hamur bıçağı ile 3x3 cm boyutunda kesilmiştir.

Mutfak tipi fritöze 1200 mL ayçiçek yağı konulmuştur. % 0, 1 ve 2 tuz içeriğine sahip olan mayalı hamurlar 160, 180 ve 200 °C’lerde mutfak tipi fritözde 1, 3 ve 5 dakika kızartılmıştır. Yağ sıcaklığı bir termometre ile sürekli olarak ölçülmüştür. Kızartma işleminde 3x3 cm boyutunda kesilen hamurlardan 7 tanesi hamur fritöz sepeti üzerine yerleştirilmiş ve kızgın yağ içine daldırılmıştır. Kızartma işlemi

sırasında fritözün kapağı kapalı tutulmuştur. Pişirme süresinin ilk yarısı dolduğunda kapak açılıp bir kaşık yardımıyla hamur çevrilerek hamurun diğer yüzü de pişirilmiştir. Süre sonunda sepet sallanarak hamur üzerine yapışmış olan yağ uzaklaştırılmıştır. 4 dakika beklemeden sonra ikinci parti mayalı hamur fritözde aynı koşullarda kızartılmıştır. Bu şekilde aynı yağ kullanılarak günde 50 kızartma işlemi uygulanmıştır.

Renk değerlerinin belirlenmesi

50. kızartmadan alınan hamurlar oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra rengi Minolta renk tayin cihazı ile belirlenmiştir. Cihazda a* kırmızı-yeşil rengi verirken, b* sarı-mavi rengi, L* ise aydınlık ve karanlık değerini vermektedir.

Deney Tasarımının Oluşturulması

Bu çalışmada kızartma süresinin, kızartma yağı sıcaklığının ve hamurun tuz içeriğinin kızartılmış hamurların rengi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla “Yanıt yüzey tekniği” uygulanmıştır. Merkezi Karma Tasarım (Central Composite Design) yöntemine göre deney tasarımı oluşturulmuştur. Bu amaçla; Design Expert 10.0.5 (Statease Inc., Minneapolis, ABD) programı kullanılmıştır. Deney tasarımı, -1, 0, +1 olarak 3 düzeyde ve merkez noktasında 6 tekrar olacak şekilde yapılmıştır. Deney sayısı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır. Tasarımdaki deney sayısı ile “Yanıt yüzey tekniği” ne göre oluşturulan deneme planı Çizelge 1’de verilmiştir.

Deney sayısı: $2k + 2k + 6$ (k: bağımsız değişken; 6: merkezdeki tekrar sayısı)

Çizelge 1. Hamurların kızartılmasında yanıt yüzey tekniği ile belirlenen deney koşulları

	Kızartma sıcaklığı (°C)	Hamurun tuz içeriği (%)	Piştirme süresi (dakika)
1	180	2	3
2	200	2	5
3	200	0	5
4	180	1	3
5	180	1	3
6	180	1	1
7	180	1	3
8	160	0	1
9	200	2	1
10	200	1	3
11	180	1	3
12	180	1	3
13	180	1	3
14	160	2	5
15	180	1	5
16	160	2	1
17	160	0	5
18	200	0	1
19	160	1	3
20	180	0	3

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kızartma öncesi tuzsuz çığ hamurun L^* , a^* ve b^* değerleri 76.58, -0.13, 20.73, % 1 tuz içeren çığ hamurun 79.04, 0.31, 20.08, % 2 tuz içeren çığ hamurun ise 81.64, -0.09 ve 20.96 olarak belirlenmiştir. Tekrarlı kızartma sayısı arttıkça hamurun L^* , a^* ve b^* değerlerinde dalgalanmalar olmuştur. 50. kızartma sonunda ise hamurların L^* değeri 46.84 ile 74.73, a^* değeri -1.47 ile 14.14, b^* değeri ise 21.18 ile 34.52 arasında değişim göstermiştir.

Kızartılmış gıdalarda önemli bir renk parametresi olan parlaklık (L^*) değerinin genellikle bir kalite kontrol belirleyicisi olarak kullanıldığı ve bu nedenle de ürünün renk kalitesi açısından kontrolünün oldukça önemli olduğu belirtilmiştir (Oyedeji ve ark., 2017). Düşük L^* değerleri koyu rengin göstergesi olup bu durumun da enzimatik olmayan esmerleşme

reaksiyonları ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir (Salahi, 2018).

Yaptığımız çalışmada hamurun L^* değerindeki değişimin karesel modele uygunluk gösterdiği ve bu modelin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$, Çizelge 2). Modelden A^2 ($F=0.11$, $p=0.7491$), B^2 ($F=0.30$, $p=0.5973$) ve C^2 ($F=0.18$, $p=0.6802$) etkileşimleri çıkarıldığında modelin adj R^2 ve pred R^2 değerleri yükselmiştir. Kızartma yağı sıcaklığı, kızartma süresi ve hamurun tuz içeriğinin 50. kızartma sonunda hamurun L^* değeri üzerine etkisini gösteren modelin determinasyon katsayısı (R^2) 0.9232 olarak belirlenmiştir. Bu modele ilişkin eşitlik aşağıda, varyans analiz sonuçları ise Çizelge 2'de verilmiştir.

$$\text{Hamurun } L^* \text{ değeri} = 88.32 - 0.08A + 9.68B + 6.05C - 0.06AB - 0.05AC + 0.62BC \quad (1)$$

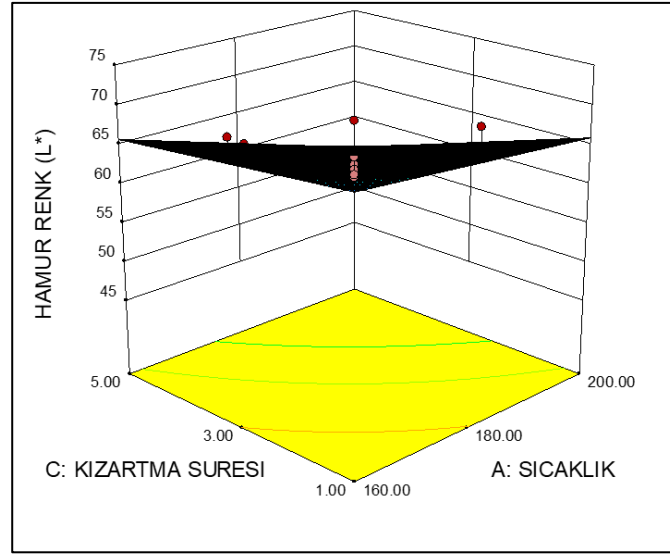
Çizelge 2. Kızartma yağı sıcaklığı, kızartma süresi ve hamurun tuz içeriğinin hamurun L* değeri üzerine etkisine ilişkin varyans analiz sonuçları

Varyans kaynağı	S.D.	K.O.	F	p
Model	9	135.43	26.06	< 0.0001*
A-sıcaklık	1	363.34	69.91	< 0.0001*
B-tuz	1	12.99	2.50	0.1379
C-kızartma süresi	1	375.80	72.31	< 0.0001*
AB	1	10.68	2.05	0.1753
AC	1	37.42	7.20	0.0188*
BC	1	12.32	2.37	0.1476
Uyum eksikliği	5	4.10	0.59	0.7595
Hata	5	6.96		
Genel	19			

S.D., Serbestlik derecesi; K.O., kareler ortalaması; *p<0.05

Kızartma yağı sıcaklığı (A) ve kızartma süresinin (C) hamurun L* değerini önemli (p<0.05) düzeyde etkilediği belirlenmiştir. Kızartma süresi ve sıcaklığı arttıkça kızartılmış hamurların L* değeri düşmüştür. Buna karşın, hamurdaki tuz içeriğinin (B) hamurun L* değerine etkisi önemsiz bulunmuştur (p>0.05). Kızartma sıcaklığı ile hamurun tuz içeriği (AB) ve kızartma süresi ile hamurun tuz içeriği (BC) etkileşimlerinin hamurun L* değerine etkisi önemsiz (p>0.05) bulunmuştur. Kızartma sıcaklığı ile kızartma süresinin (AC) birbirleriyle etkileşimi ise önemli olup (p<0.05), sıcaklık veya kızartma süresinin artmasıyla L* değerinde azalma görülmüştür (Şekil 1). Örneğin, % 1 tuz içeriğine sahip hamur 180 °C’de 1 dakika kızartıldığında hamurun L* değeri 71.65 iken, aynı koşullarda 5 dakika kızartılması sonucu bu değer 60.78’e düşmüştür. Aynı şekilde % 1 tuz içeriğine sahip hamur 160 °C’de 3 dakika kızartıldığında hamurun L* değeri 70.44 iken, sıcaklık aynı koşullarda 200 °C’ye çıkarıldığında hamurun L* değeri 59.71’e düşmüştür. Bordin ve ark. (2013) esmerleşmenin 150 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda daha hızlı olduğunu belirtmişlerdir. Benzer şekilde jalebi adı verilen ve kızartılarak hazırlanan bir Hint tatlısında yapılan çalışmada örnekler 150 °C ve 180 °C’de kızartılmış ve ölçülen parlaklık değerlerinin sıcaklık artışıyla düştüğü görülmüştür

(Chakkaravarthi ve ark., 2014). Patates ile ilgili yapılan bir çalışmada da yağ sıcaklığının, kızartılmış patateslerin parlaklık değeri üzerinde olumsuz bir etkisi olmuştur. Kızartma sıcaklığı arttıkça, aynı kızartma süresi için parlaklıkta azalma meydana geldiği belirtilmiştir (Krokida ve ark., 2001b). Hindistan’da yapılan gulabjamun adı verilen (kızartılarak hazırlanan sütlü hamur tatlısı) tatlı üzerinde yapılan bir çalışmada kızartma süresi arttıkça yine L* değeri azalmış ve 79.86 değerinden 23.48-29.25’e kadar düşmüştür. Bu durumun Maillard reaksiyonundan ve laktozun yüksek kızartma sıcaklıklarında karamelizasyonundan kaynaklanmış olabileceği belirtilmiştir (Kumar ve ark., 2006). Oyedeji ve ark., (2017) da manyok ile ilgili yaptıkları bir çalışmada kızartma işlemindeki sıcaklık ve süre artışının L* değerlerinde düşüşe neden olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar parlaklık çok önemli bir renk parametresi olduğundan, düşük kızartma sıcaklıklarının (özellikle vakum koşullarında), L* değerini ve dolayısıyla da kızarmış ürünlerin cazibesini korumak için tercih edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Salahi (2018) de yaptığı çalışmada yağ sıcaklığının artırılmasının kızarmış havuçların rengi üzerinde negatif etkiye sahip olduğunu ve istenmeyen koyu renkli ürünün oluşumuna neden olduğunu belirtmiştir.



Şekil 1. Kızartma sıcaklığı ile kızartma süresinin hamurun L* değeri üzerine etkisi

Kızartılmış gıdalarda istenmeyen bir parametre olan kırmızılıktaki artışın fazla kabuk oluşumunun göstergesi olduğu ve ürünün kabul edilebilirliğini düşürdüğü belirtilmiştir (Krokida ve ark., 2001a Oyedeji ve ark., 2017).

Hamurların, kırmızılığı belirten, a* değerindeki değişimin karesel modele uygunluk gösterdiği ve bu modelin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$, Çizelge 3). A² (F=0.68, $p=0.4284$), B² (F=0.12, $p=0.7401$)

etkileşimleri modelden çıkarıldığında adj R² değeri artmıştır. Kızartma yağı sıcaklığı, kızartma süresi ve hamurun tuz içeriğinin 50. kızartma sonunda hamurun a* değeri üzerine etkisini gösteren iyileştirilmiş modelin determinasyon katsayısı (R²) 0.9036 olup, modele ilişkin eşitlik ise eşitlik 2’de verilmiştir.

Hamurun a* değeri = $9.52 - 0.07A - 19.54B - 4.21C + 0.11AB - 0.04AC + 0.54BC - 0.36C^2$ (2)

Çizelge 3. Kızartma yağı sıcaklığı, kızartma süresi ve hamurun tuz içeriğinin hamurun a* değeri üzerine etkisine ilişkin varyans analiz sonuçları

Varyans kaynağı	S.D.	K.O.	F	p
Model	7	35.06	16.07	< 0.0001*
A-sıcaklık	1	91.48	41.94	< 0.0001*
B-tuz	1	49.25	22.58	0.0005*
C-kızartma süresi	1	27.07	12.41	0.0042*
C ²	1	10.63	4.87	0.0475*
AB	1	40.05	18.36	0.0011*
AC	1	17.60	8.07	0.0149*
BC	1	9.36	4.29	0.0606
Uyum eksikliği	7	2.80	2.12	0.2128
Hata	5	1.32		
Genel	19			

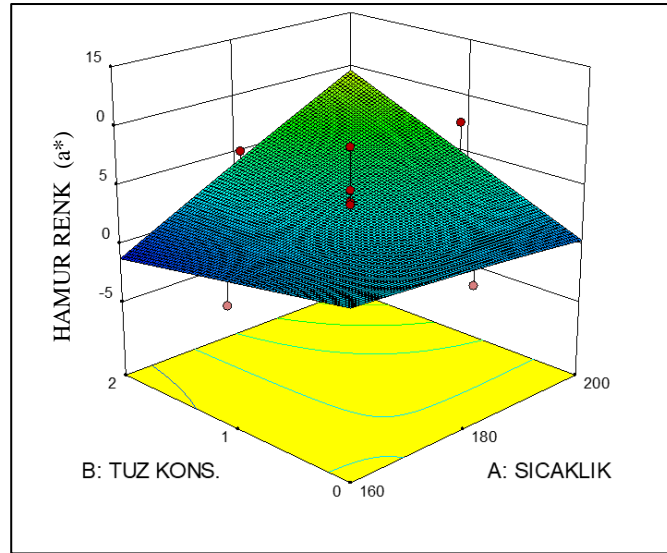
S.D., Serbestlik derecesi; K.O., kareler ortalaması; * $p < 0.05$

Kızartma yağı sıcaklığı (A), hamurun tuz içeriği (B) ve kızartma süresinin (C) tek başlarına hamurun a* renk değeri üzerine etkisi önemli ($p < 0.05$) olmuştur (Çizelge 3). Kızartma sıcaklığı ile hamurun tuz içeriği (AB) ve

kızartma sıcaklığı ile kızartma süresi (AC) etkileşimlerinin hamurun a* değeri üzerine etkisi önemli iken ($p < 0.05$), hamurun tuz içeriği ile kızartma süresi (BC) etkileşiminin önemsiz ($p > 0.05$) olduğu bulunmuştur. Kızartma sıcaklığı

ve hamurun tuz içeriğinin (AB), a^* değerine etkisi Şekil 2’de verilmiştir. Bu grafikte kızartma süresi 3 dakika olarak esas alınmıştır. Hamurun tuz içeriği arttıkça, yüksek sıcaklıklarda düşük sıcaklıklardakine kıyasla hamurun a^* değeri daha fazla artış göstermiştir. Örneğin, tuzsuz hamur 180 °C’de 3 dakika kızartıldığında

hamurun a^* değeri 0.20 iken, % 2 tuz içeren hamur aynı koşullarda kızartıldığında bu değer 5.03 olarak bulunmuştur. % 1 tuz içeren hamur 160 °C’de aynı süre kızartıldığında hamurun a^* değeri -1.47 olmasına karşın, 200 °C’de kızartıldığında hamurun a^* değeri 7.59 olmuştur.

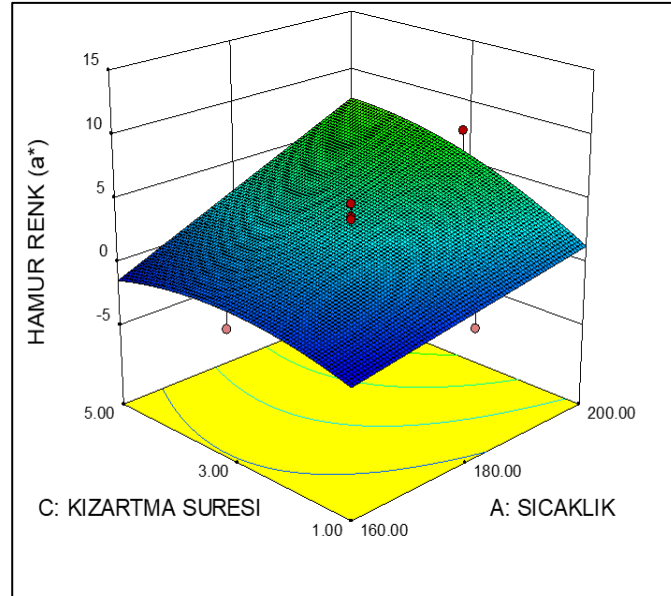


Şekil 2. Kızartma sıcaklığı ve hamurun tuz içeriğinin hamurun a^* değeri üzerine etkisi

Kızartma sıcaklığı ile kızartma süresinin (AC) hamurun a^* değeri üzerine etkisi Şekil 3’de verilmiştir. Görüldüğü gibi kızartma sıcaklığı ve süresi arttıkça hamurun a^* değeri artış göstermiştir. Örneğin 180 °C’de % 1 tuz içeren hamur 1 dakika kızartıldığında, hamurun a^* değeri -1.41, 5 dakika kızartıldığında ise bu değer 1.80 olmuştur. Krokida ve ark. (2001b) genel olarak kızartılmış patateslerde a^* değerinde artışın istenmediğini ifade etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada da kızartma sıcaklığı arttıkça a^* değerinin önemli ölçüde arttığını belirtmişlerdir. Oyedeji ve ark. (2017) da kızartılmış manyokda sıcaklık arttıkça ürünlerde kırmızılığın arttığı belirtmişlerdir. Kızartma işlemlerinde kırmızılık değerindeki artış kızartma sıcaklığının ve zamanının artmasıyla

esmerleşmede artış olduğunu göstermektedir. Tatlı patatesde yapılan bir çalışmada bu durumun mevcut indirgen şekerlerin kullanılmasından kaynaklanan Maillard reaksiyonuna bağlı olabileceği ifade edilmiştir (Odenigbo ve ark., 2012). Salahi (2018) de kızartma süresi ve sıcaklığının a^* değerini artırdığını belirtmiştir.

Mayalı hamurdan yapılan tatlı çörekler, ayçiçek yağında 180, 190 ve 200 °C’de kızartılmış ve sıcaklık artışıyla çöreklerin L^* değerinin azaldığı a^* değerinin ise arttığı bulunmuştur. a^* ve L^* değerlerindeki değişim yüksek sıcaklıklarda meydana gelen enzimatik olmayan esmerleşmeden ve kabuk oluşumundan kaynaklanmıştır (Vélez-Ruiz ve Sosa-Morales 2003).



Şekil 3. Kızartma sıcaklığı ile kızartma süresinin hamurun a* değeri üzerine etkisi

Hamurun b* değerindeki değişimin karesel modele uygunluk gösterdiği ve bu modelin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$, Çizelge 4). AC ($F=0.013$, $p=0.9111$) ve BC ($F=0.092$, $p=0.7673$) etkileşimleri modelden çıkarıldığında pred R^2 ve adj R^2 değerleri artmıştır. Kızartma yağı sıcaklığı, kızartma süresi ve hamurun tuz içeriğinin 50. kızartma

sonunda hamurun b* değeri üzerine etkisini gösteren modelin determinasyon katsayısı (R^2) 0.9065 olup, modele ilişkin eşitlik aşağıda eşitlik 3' de gösterilmiştir. Modele ilişkin varyans analiz sonuçları ise Çizelge 4' de verilmiştir.

$$\text{Hamurun b* değeri} = 90.27 - 0.87A - 15.15B + 8.30C + 0.11AB + 2.46 \cdot 10^{-3}A^2 - 1.21B^2 - 1.29C^2 \quad (3)$$

Çizelge 4. Kızartma yağı sıcaklığı, kızartma süresi ve hamurun tuz içeriğinin hamurun b* değeri üzerine etkisine ilişkin varyans analiz sonuçları

Varyans kaynağı	S.D.	K.O.	F	p
Model	7	44.36	16.52	<0.0001*
A-sıcaklık	1	60.58	22.56	0.0005*
B-tuz	1	53.40	19.88	0.0008*
C-kızartma süresi	1	11.66	4.34	0.0592
A ²	1	2.67	0.99	0.3387
B ²	1	4.05	1.51	0.2430
C ²	1	73.52	27.37	0.0002*
AB	1	39.07	14.55	0.0025*
Uyum eksikliği	7	2.74	1.05	0.4955
Hata	5	2.61		
Genel	19			

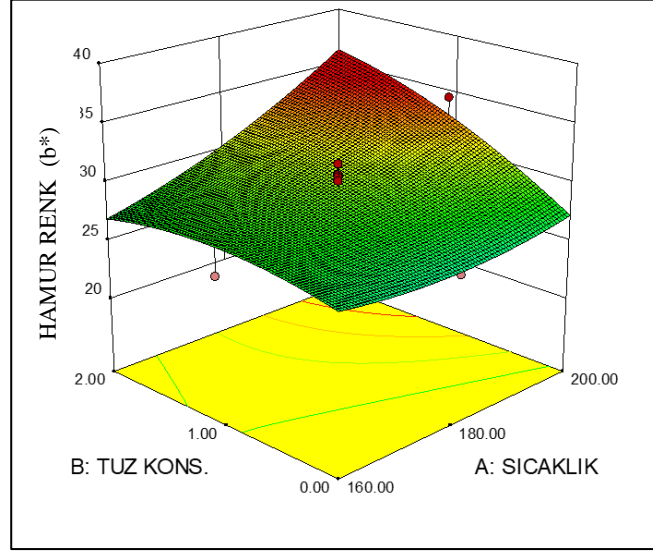
S.D., Serbestlik derecesi; K.O., kareler ortalaması; * $p < 0.05$

Kızartma yağı sıcaklığı (A) ve hamurun tuz içeriği (B) hamurun b* değerini önemli ($p < 0.05$) düzeyde etkilediği (Çizelge 4) görülmüştür. Kızartma süresinin (C) hamurun b* renk değeri

üzerine etkisi önemsiz ($p < 0.05$) iken, kızartma süresinin karesinin (C²) hamurun b* renk değeri üzerine etkisi önemli ($p < 0.05$) bulunmuştur. Diğer taraftan kızartma sıcaklığı ile hamurun tuz

içeriği (AB) etkileşimi (Şekil 4) de önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Sıcaklık ve tuz içeriği arttıkça hamurun b^* değeri artmıştır. Şekil 4'de pişirme süresi 3 dakika olarak alınmış olup, 180 °C'de kızartma süresi 3 dakika iken, tuz içeriğinin % 0'dan % 2'ye çıkarılmasıyla

hamurun b^* değeri 25.78'den 29.99'a yükselmiştir. % 1 tuz içeriğine sahip hamur 3 dakika kızartıldığında, sıcaklığın 160 °C'den 200 °C'ye yükselmesi hamurun b^* değerini 25.66'dan 34.52'ye artırmıştır.



Şekil 4. Kızartma sıcaklığı ve hamurun tuz içeriğinin kızarmış hamurun b^* değeri üzerine etkisi

Genel olarak, yüksek b^* değerlerinin, kızartılmış ürünler için arzu edilenden daha fazla sarı renk verdiği belirtilmiştir (Salahi, 2018). Krokida ve ark. (2001b) yaptıkları çalışmada patateslerde kızartma sırasında b^* değerinin sıcaklıkla artış gösterdiğini ifade etmişlerdir. Kızarmış patatesler için 170 °C'ye kadar daha düşük yağ sıcaklıklarının daha az kırmızı ve daha fazla sarı renk verdiğini, sonuçta da daha kabul edilebilir ürünler elde edildiğini bulmuşlardır. Kırmızı renk gelişiminin sadece yüksek sıcaklıklarda yoğun olduğu ifade etmişlerdir. Kızartılmış manyokda da kızartma sıcaklıklarında artış ile sarı renk değeri azalmıştır (Oyedjeji ve ark.,2017).

SONUÇ

Renk bir ürünün kalitesini etkileyen önemli özelliklerden biridir. Kızarmış hamurlarda da hamur rengi ürünün tüketici tarafından beğenilirliğini etkilemektedir. Yaptığımız

çalışmada yağ sıcaklığı hamur rengini en fazla etkileyen değişken olmuştur. Kızartılmış hamurların istenilen rengini elde etmek ve istenmeyen esmerleşmeyi önlemek için uygun kızartma koşulları sağlanmalıdır. Özellikle sıcaklık ve süre seçiminde dikkatli olunması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi tarafından 2015.09.04.921 projesi ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Bordin K, Kunitake MT, Aracava KK, Trindade CSF, 2013. Changes in Food Caused by Deep Fat Frying – A Review. Archivos Latinoamericanos de Nutrición, 63(1): 5-13.

- Chakkaravarthi A, Nagaprabha P, Punil Kumar H., Baby Latha R, Bhattacharya S, 2014. Jilebi 3: Effect of Frying Conditions on Physical Characteristics. *Journal of Food Science and Technology*, 51(5): 865-874.
- Chotimarkorn C, Silalai N, 2008. Oxidative Stability of Fried Dough From Rice Flour Containing Rice Bran Powder During Storage. *LWT-Food Science and Technology*, 41(4): 561-568.
- Devseren E, Tomruk D, Koç M, Kaymak Ertekin F, 2016. Vakum Altında Kızartma İşleminin Gıda ve Kızartma Yağı Kalitesi Üzerine Etkisi. *Akademik Gıda*, 14(1): 43-53.
- Kumar AJ, Singh RRB, Patel AA, Patil GR, 2006. Kinetics of Colour and Texture Changes in Gulabjamun Balls During Deep-Fat Frying. *LWT-Food Science and Technology*, 39(7): 827-833.
- Krokida MK, Oreopoulou V, Maroulis ZB, Marinos-Kouris D, 2001a. Deep Fat Frying of Potato Strips-Quality Issues. *Drying Technology*, 19(5): 879-935.
- Krokida MK, Oreopoulou V, Maroulis ZB, Marinos-Kouris D, 2001b. Colour Changes During Deep Fat Frying. *Journal of Food Engineering*, 48(3): 219-225.
- Nourian F, Ramaswamy HS, 2003. Kinetics of Quality Change During Cooking and Frying of Potatoes: Part II. Color. *Journal of Food Process Engineering*, 26(4): 395-411.
- Odenigbo A, Rahimi J, Ngadi M, Wees D, Mustafa A, Seguin P, 2012. Quality Changes in Different Cultivars of Sweet Potato During Deep-Fat Frying. *Journal of Food Processing and Technology*, 3(5): 156.
- Oyedeji A, Sobukola O, Henshaw F, Adegunwa M, Ijabadeniyi A, Sanni L, Tomlins K, 2017. Effect of Frying Treatments on Texture and Colour Parameters of Deep Fat Fried Yellow Fleshed Cassava Chips. *Journal of Food Quality*, 1–10.
- Paul S, Mittal G, 1996. Dynamics of Fat/Oil Degradation During Frying Based on Optical Properties. *Journal of food engineering*, 30(3-4): 389-403.
- Salahi F, 2018. Color Changes Kinetics During Deep Fat Frying of Carrot Slice. *Heat and Mass Transfer*, 54 (11): 3421-3426.
- Vélez-Ruiz JF, Sosa-Morales ME, 2003. Evaluation of Physical Properties of Dough of Donuts During Deep-Fat Frying at Different Temperatures. *International Journal of Food Properties*, 6(2): 341-353.

Farklı Güçlendirme Yöntemleri Kullanılarak 1/5 Ölçekli Betonarme Çerçevelerde Kısa Kolon Davranışlarının İncelenmesi

Fatih Süleyman BALIK^{1*}

Fatih BAHADIR¹

ÖZET: Bu deneysel çalışmadaki amaç, iki güçlendirme methodunda pencere boşluğunun kısa kolon davranışına etkilerini araştırmaktır. Bu çalışmada, iki katlı, 1/5 ölçekli ve tek açıklıklı yedi betonarme çerçeve üretilmiştir. Numuneler, Türkiye'de konut binalarında yaygın olarak görülen çeşitli eksiklikleri içermektedir. Bu numuneler, sabit düşey yük ve yatay yükleme altında test edilmiştir. Birinci numune referans boş çerçeve olarak üretilmiştir. İkinci ve üçüncü numuneler gaz beton bloklu dolgu duvarlı olarak üretilmiştir. Dördüncü ve beşinci numuneler betonarme dolgu duvarları ile güçlendirilmiştir. Altıncı ve yedinci numuneler ise dıştan betonarme duvarlı ve betonarme kolon mantolu olarak güçlendirilmiştir. Tüm numunelerin duvarları, kısa kolon davranışının etkilerini araştırmak için iki farklı pencere boşluğu ile üretilmiştir. Test sonuçları göstermiştir ki, uygulanan güçlendirme yöntemleri, betonarme çerçevenin, yatay yük taşıma kapasitesini, enerji tüketme kapasitesini ve başlangıç rijitliğini önemli derecede artırmıştır. Betonarme kolon mantosu sayesinde dıştan betonarme duvarlı numunelerde kısa kolon davranışı önlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Betonarme çerçeveler, tersinir tekrarlanır yatay yükleme, güçlendirme, pencere açıklıkları.

Investigation of Short Column Behaviors at 1/5 Scaled Reinforced Concrete Frames Using Different Strengthening Methods

ABSTRACT: The purpose of in this experimental study is to investigate the effects of short column behavior due to window opening at two strengthening methods. At this study, seven reinforced concrete frames as two stories, 1/5 scaled and one bay were produced. The specimens contained several deficiencies that were commonly observed in residential buildings in Turkey. These specimens were tested under lateral loading and constant vertical loading. First specimen was produced as the reference bare frame. Second and third specimens were produced with infill autoclaved aerated concrete blocks wall. Fourth and fifth specimens were strengthened with infill RC shear wall. Sixth and seventh specimens were strengthened with external RC shear wall and RC column jackets. The walls of all specimens were manufactured with two different windows opening to investigate the effects of short column behavior. The test results showed that these applied strengthening methods have significantly increased the lateral load carrying and energy dissipation capacities, initial stiffness of the RC frame. Thanks to RC column jackets, at specimens with the external RC shear wall was prevented to the short column behavior.

Keywords: RC frames, reversed cyclic lateral loading, strengthening, window openings.

¹ Fatih Süleyman BALIK (Orcid ID: 0000-0002-2421-5634), Fatih BAHADIR (Orcid ID: 0000-0001-8656-5624), Necmettin Erbakan Üniversitesi Ereğli Kemal Akman Meslek Yüksekokulu, Ereğli, Konya, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Fatih Süleyman BALIK, fsbalik@konya.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 17.07.2018
Kabul tarihi / Accepted: 02.11.2018

INTRODUCTION

Turkey is located on an active seismic region of world (Kaltakçı et al., 2011). Thus, most of the regions of Turkey are threatened by the possibility of a major earthquake. Lastly, more than 30 000 buildings were damaged during the Van-Ercis earthquake. At this earthquake, many columns were observed short column effect due to the band windows of infill walls where these columns were located (Erdik et al., 2012, Korkmaz, 2013). Besides, researches had shown that, a big majority of the existing reinforced concrete (RC) buildings in Van-Ercis earthquake are seismically deficient (EERC, 2011). These deficiencies were low-strength materials, no column stirrups at the beam-column joints, strong beam-weak column formation, no confinement zones at the end of the columns beams, and wide spacing of beam and column stirrups (EERC, 2011; Bahadır and Balık, 2017). Because of these deficiencies, these buildings had an insufficient lateral load carrying capacity, lateral stiffness, energy dissipation capacity and ductility. Also, many RC buildings in Turkey are known to have this deficiency (Sezen et al., 2003; Canbay et al. 2003, Erdem et al., 2006). Thus, these buildings must be rehabilitated with effective strengthening methods as economical, rapid and feasible (Altin et al., 2008; Bahadır et al., 2013). Large amount of experimental studies has been undertaken in the past to investigate the behavior of RC frames with structural deficiencies under reversed cyclic loads (Ersoy and Uzsoy, 1971; Lee and Woo, 2002; Kara and Altin, 2006; Surendran and Kaushik, 2012; Soltanzadeh et al., 2018). These studies are showed that the location and size of the openings in the infill walls significantly affect the formation of short column behavior in the frame. Especially, band window opening in the infill walls is known to cause short column problem. In most of the strengthening studies, filling the RC frame completely with RC shear

wall is widely applied in our country. However, in terms of architecture, it may sometimes be desirable to preserve the existing window openings of the buildings to be strengthened. For this reason, in this study, it is aimed to investigate the effect of window opening adjacent to the column on short column behavior at the strengthening application.

In this experimental study, seven reinforced concrete frames with a scale of 1/5, one bay and two stories were produced to reflect the seismically deficiencies of existing structures. Four of the RC frames were strengthened with external RC shear wall, RC column jackets and with infill RC shear wall. The other three RC frames were used as reference which one is bare frame and the others as autoclaved aerated concrete blocks walls. The walls of all specimens were manufactured with two different windows opening to investigate the effects of short column behavior. At the walls of these specimens, dimensions of the window openings were determined to reflect the window properties applied to existing structures. Therefore, strengthening method and the size of the window opening were determined as parameter in this study.

MATERIALS AND METHODS

Test Specimens

In the experimental study, seven reinforced concrete frames as two stories, 1/5 geometric scaled and one bay were produced. The RC frames were manufactured with the deficiencies observed in RC buildings. At these RC frames, the columns were 60x90 mm and the beams were 90x90 mm. While determining the dimensions of columns and beams in reinforced concrete frames, size details of 1/3 scale specimens in the literature were taken into consideration (Altin et al., 2008; Anil and Altin, 2007; Unal et al., 2014). The maximum size of aggregates used in the production of concrete of

RC frames was 6 mm. While determining the maximum aggregate diameter, the produced concrete could be easily placed in the formwork and geometric scaled of specimens were taken into account. Moreover, Water/Cement ratio of in the production of concrete was about 0.65. The average compressive strength of concrete of frames was evaluated from concrete samples cylinders and found as 13 MPa. According to the minimum longitudinal reinforcement ratio of TEC-2007, the longitudinal reinforcement ratios

of column and beam were determined. Thus, in the columns four 5 mm diameter deformed bars and in the beams six 5 mm diameter deformed bars were used as longitudinal reinforcement. For the beams and columns dimensions selected the diameter of the steel bars had to be smaller than that of standard rebars, so steel wires with the stirrups diameter of 2 mm were used (Ruiz et al., 1998). Dimensional and reinforcement details of the RC frames are given Figure 1.

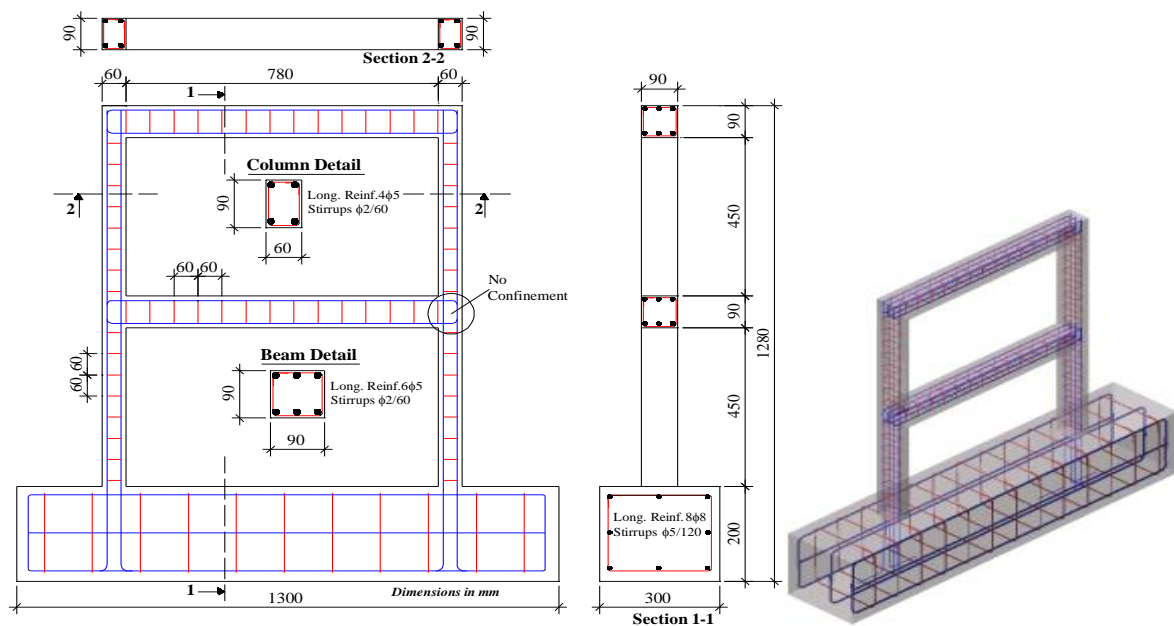


Figure 1. Details of the RC frames

Specimen 1 (RS) was reference bare frame. Specimen 2 and Specimen 3 were constructed with autoclaved aerated concrete blocks (AAC) infilled RC frame. These specimens were produced to represent existing RC structures with autoclaved aerated concrete blocks (AAC)

walls. Details of these specimens are given Figure 2. In infill walls which AAC blocks of specimens were tested under diagonal compression (Figure 3). The average diagonal compressive strength of infill autoclaved aerated concrete blocks walls is found as 0.28 MPa.

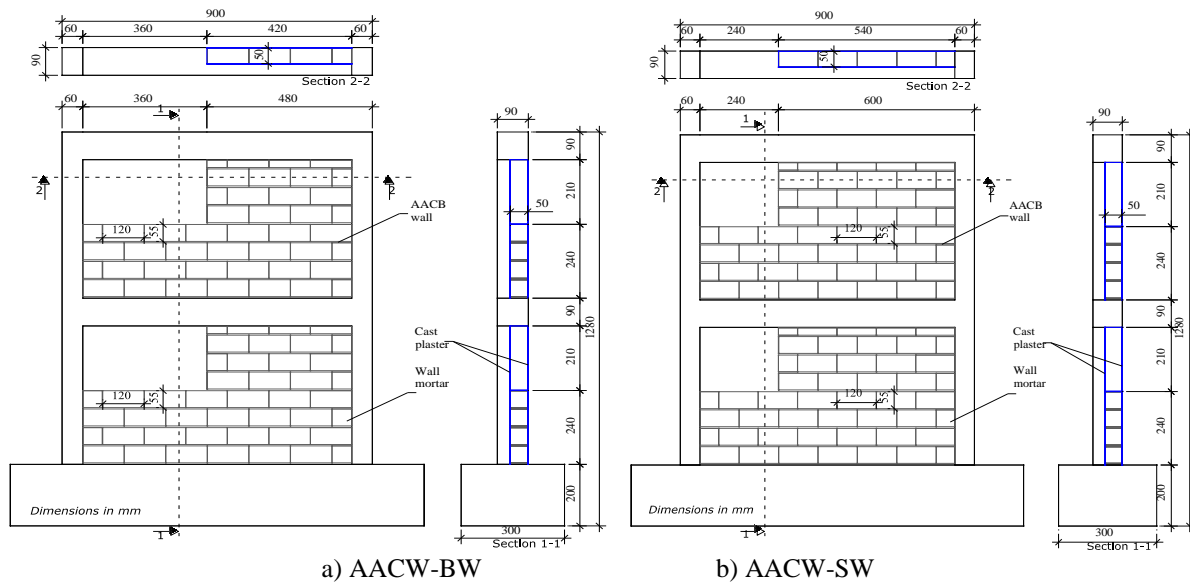


Figure 2. Details of Specimen 2 and Specimen 3

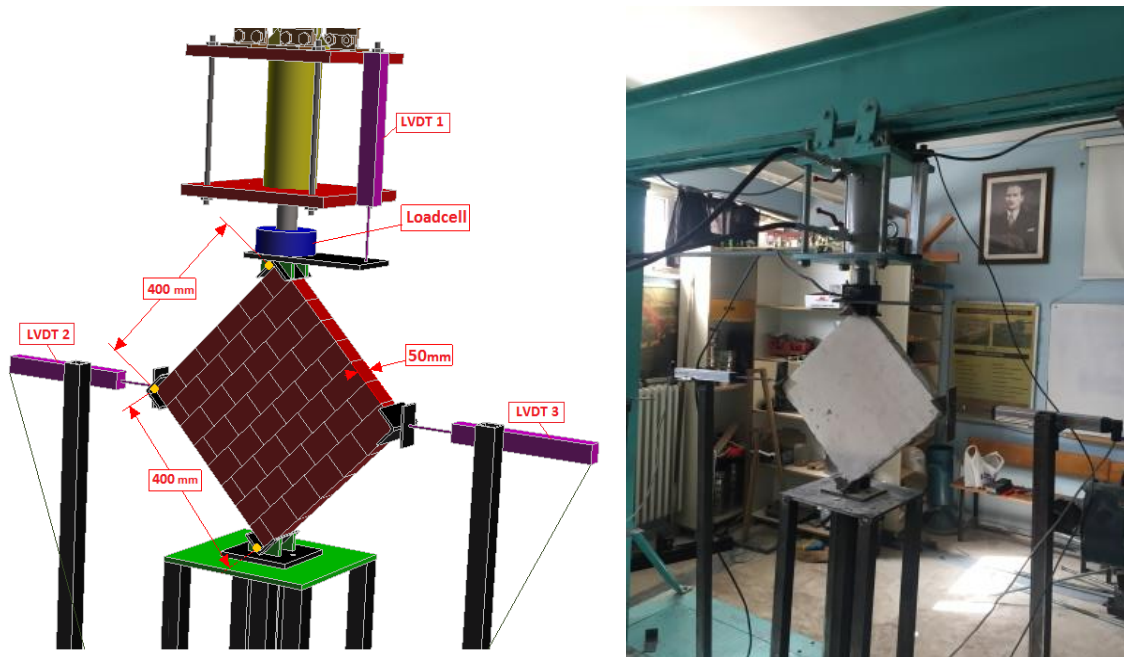


Figure 3. The test setup of the AAC wall

Specimen 4 and Specimen 5 were strengthened with infill RC shear wall. According to TEC-2007, the minimum compression strength of concrete should be 20 MPa. The target concrete compression strength of RC shear wall is aimed as 25 MPa (Kaltakçı et al., 2010). In the infill reinforced concrete (RC) shear wall, the average cylinder compressive strength of the concrete was

measured as 26.7 MPa on the 28th day of testing. The maximum size of aggregates used in the production of concrete was 6 mm. Moreover, Water/Cement ratio of in the production of concrete was about 0.45. Dowel details, reinforcing mesh and dimension details for Specimen 4 and Specimen 5 are given in Figure 4.

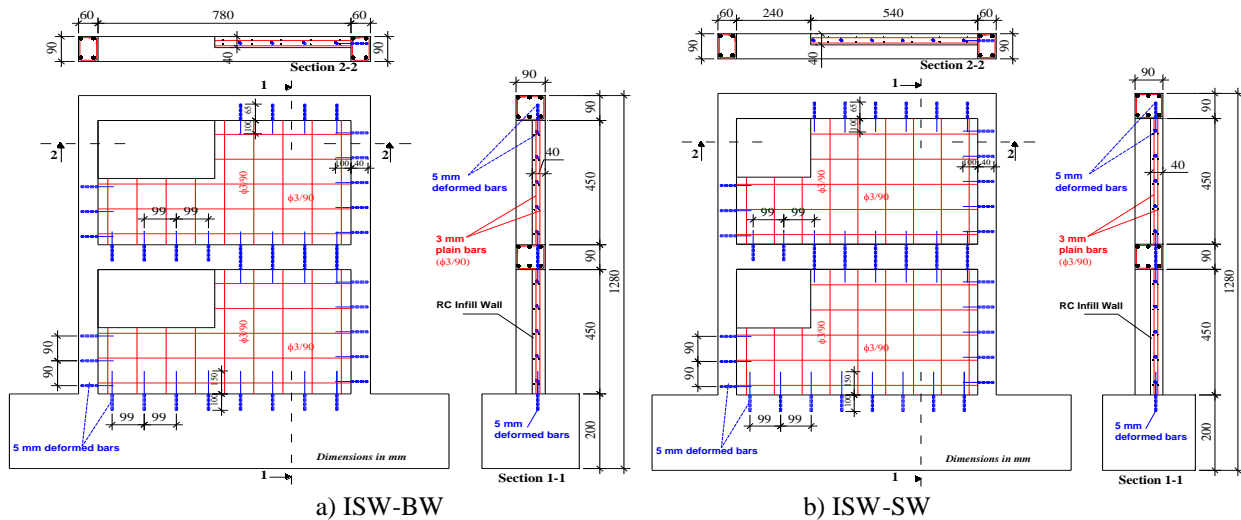


Figure 4. Details of Specimen 4 and Specimen 5

Specimen 6 and Specimen 7 were strengthened with external shear wall and RC column jacketing. In order to compare the Specimen 4 and Specimen 5, no brick infill wall had been applied in these specimens. Besides, the RC column jackets were added to provide the load-transfer of from the external shear wall to the columns. Dimension details and reinforcing

meshes for Specimen 6 and Specimen 7 are given in Figure 5. The average compressive strength of concrete of shear walls and RC jackets was found to be as 22 MPa. The maximum size of aggregates used in the production of concrete was 6 mm. Moreover, Water/Cement ratio of in the production of concrete was about 0.5.

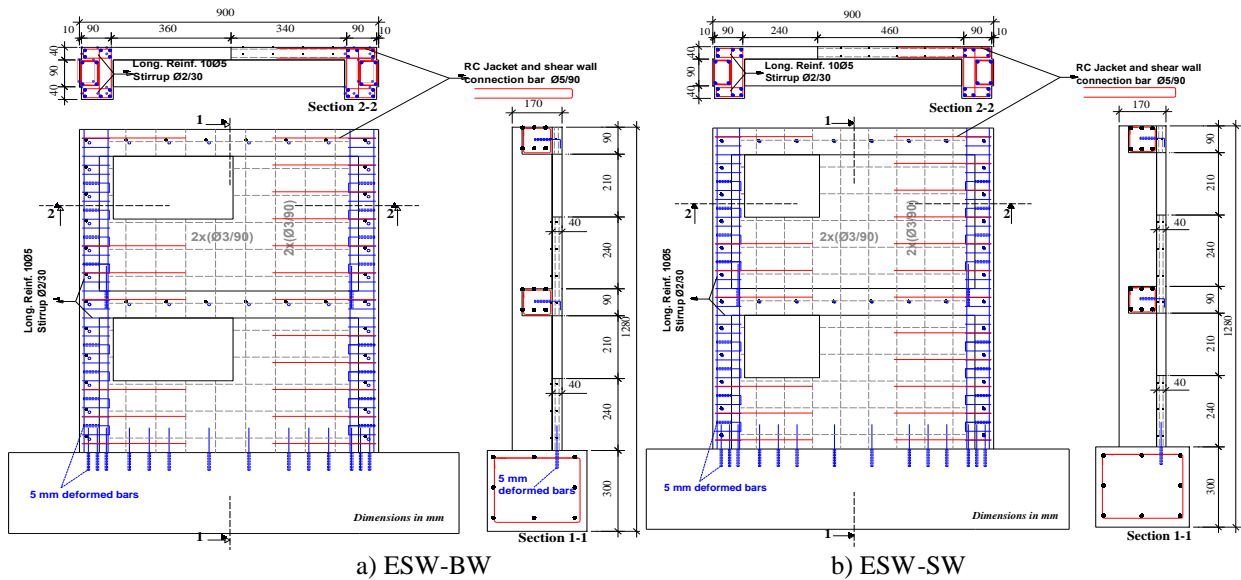


Figure 5. Details of Specimen 6 and Specimen 7

The reinforcements used in the test specimens were subjected to tensile testing and the

reinforcement properties are given in Table 1.

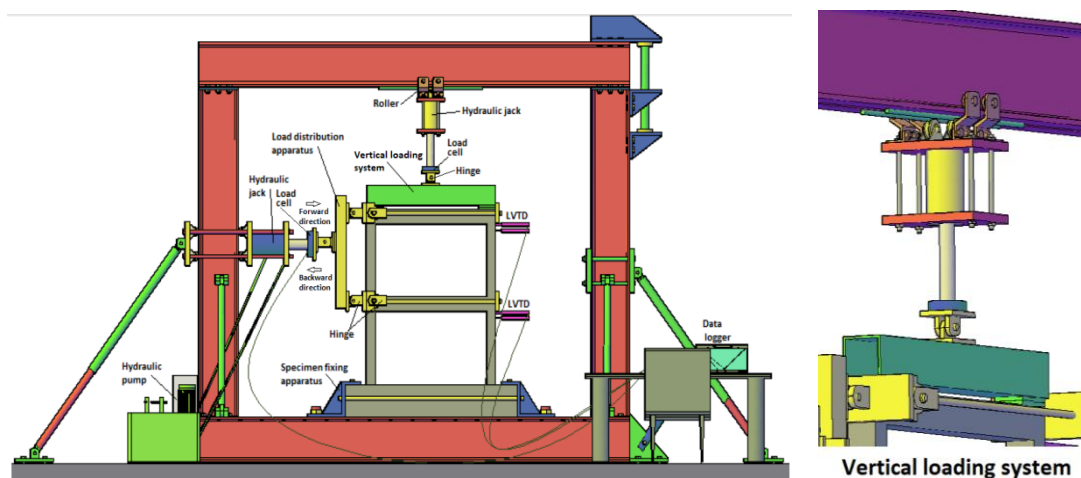
Table 1. Properties of reinforcing bars

Bar diameter (mm)	f_{sy} (MPa)	f_{su} (MPa)	Type
2	981	1242	Plain
3	760	962	Plain
5	639	809	Deformed

Test Setup

The tests of specimens were tested under lateral loading and constant vertical loading (Bahadır and Balık, 2017). The applied lateral loading was reversed cyclic loading that simulates the earthquake executions (Bahadır et al., 2013). The reversed cyclic loading was applied at both storey levels by a load distribution apparatus which was used to the disturbed lateral load such that to 2/3 of it was applied to second floor and 1/3 of it was applied to the first floor. The lateral loading was continued as load controlled until the yield point. After the lateral loading was reached the yield point, it was continued the experiment as displacement controlled (Unal et al., 2014). The experiments were terminated by applying a load cycle at both directions, after the maximum load level decreased by 20% ($0.8xV_{max}$). According to TEC-2007, at least 10% axial load of design compressive load should be applied for bearing

system members that will be dimensioned as a column (Unal et al., 2014). Furthermore, according to TEC-2007, the maximum axial load level for the columns is limited to 50%. In this study, a special vertical loading system was designed to apply vertical axial forces to the columns. The steel roller wheels were used between the top beam of the test setup and the hydraulic jack in this system. Thus, this system was able to perform the same displacement as the displacements in the specimens. Additionally, vertical load of 22 kN was applied on the top of each second story column prior to testing the specimen. This axial load corresponded to 20% of the axial load capacity of the column. The axial load was kept constant before lateral loading began for all test specimens. During the testing, story displacements and applied loadings were measured and recorded. The test setup and instrumentation was given Figure 6.

**Figure 6.** Test setup

RESULTS AND DISCUSSION

Experimental Results

Hysteretic curves for each test specimen were given in Figure 7. These hysteretic curves were used to expound the lateral strength, the stiffness, energy dissipation and general behaviors of specimens. After the shear cracks were occurred on the bottom corners of the windows at the experiments, there was more

displacement at the forward direction of the test specimens (except Specimen 1). At the backward directions (-x directions) of these experiments, because of the close of these cracks, the displacements of the specimens were occurred smaller. The cracks and damages of the test specimens were given in Figure 8 at the end of the test.

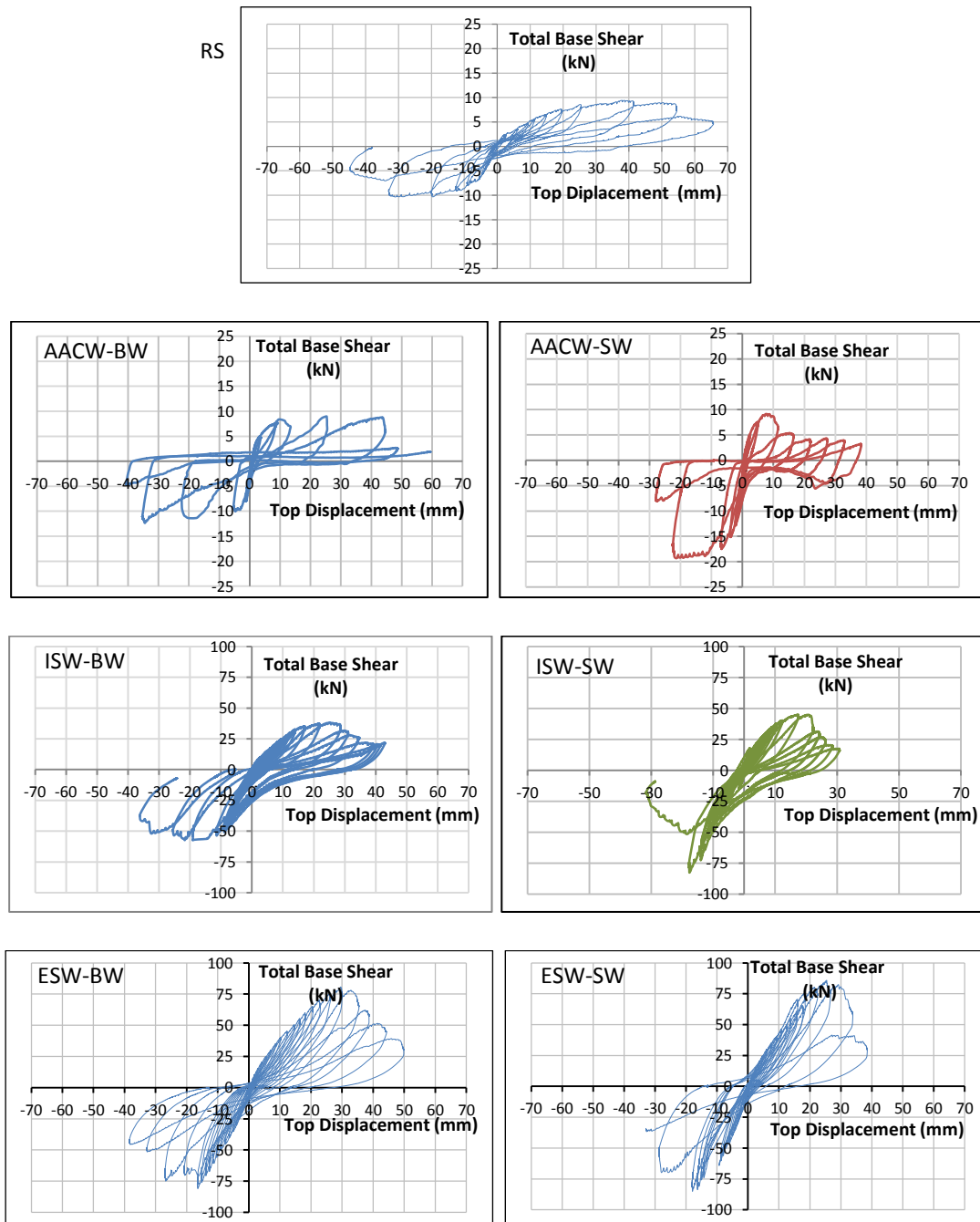


Figure 7. Base shear versus-second story displacement hysteresis curves of test specimens

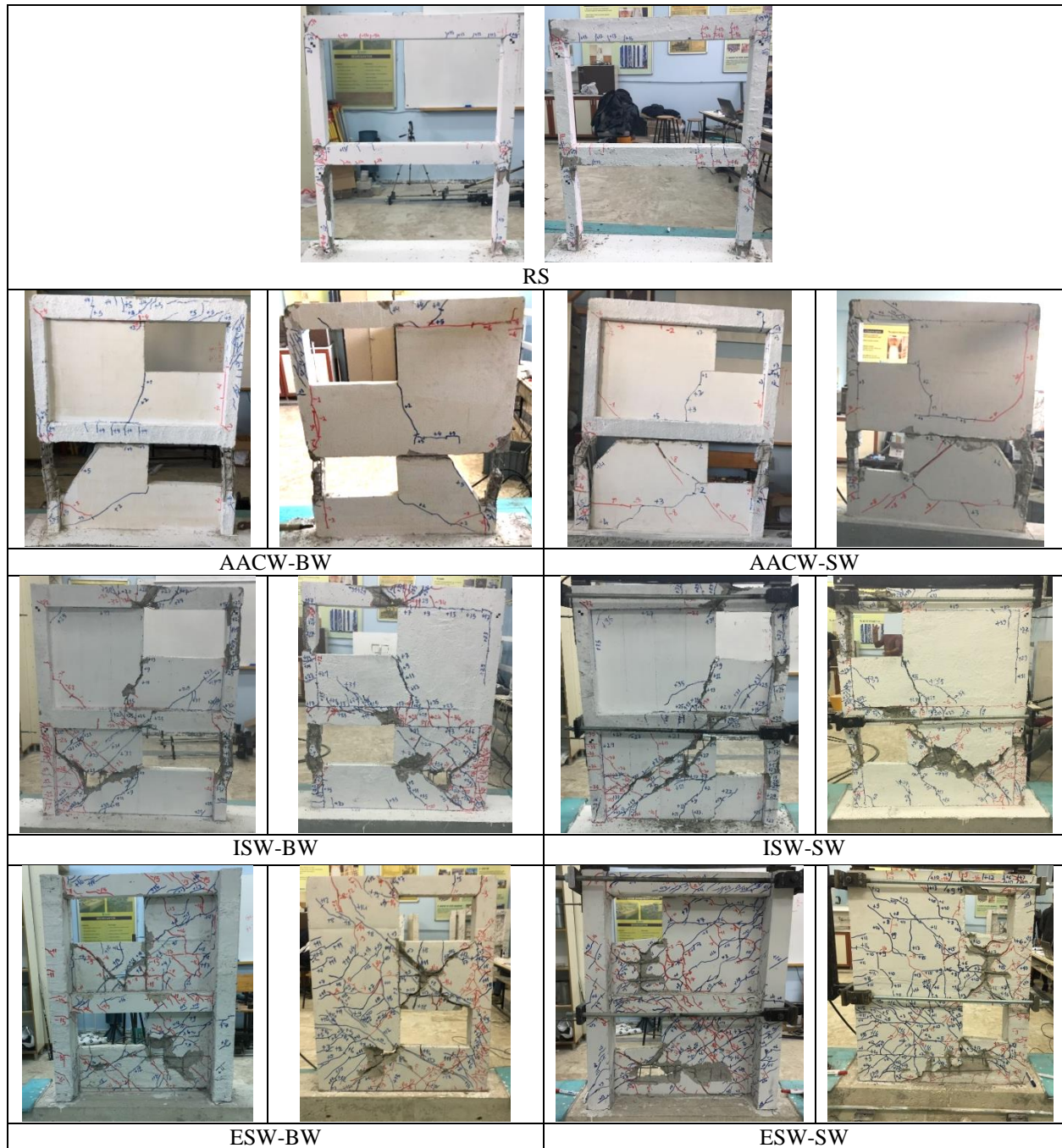


Figure 8. Photos of test specimens at the end of the test (front and back facades)

Specimen 1 (RS) tested was reference bare frame. Shear and bending cracks were observed on column-beam and column-base joints of Specimen 1. The plastic hinge formations occurred in the column-beam joints. Specimen 2 (AACW-BW) was constructed with AAC infilled RC frame and infill walls of Specimen 2 were produced as the big windows opening. *The short column effect* was clearly observed at the

columns of 1st story. At the load and displacement increases, the AAC walls separating from the base and beams tries to rotate in a plane because of a rigid body and eventually partially damaged at the corner region. In addition, the shear cracks were observed intensely on the column located next to the window opening at the 2nd story of Specimen 2. Specimen 3 (AACW-SW) was constructed

with AAC infilled RC frame and infill walls of Specimen 3 were produced as the small windows opening. *The short column effect* was observed at the columns of 1st story. Damage and behavior observed on AAC walls of Specimen 2 were also observed on the walls of Specimen 3. In addition, the shear cracks were intensely observed on a column located next to the window opening at the 2nd story of Specimen 3. Specimen 4 (ISW-BW) was strengthened with infill RC shear wall and the big window opening was located to the side of the one column. In the Specimen 4, the cracks were occurred intensely and these cracks were occurred as shear cracks at corners of the window opening of 1st and 2nd stories. The shear cracks were formed intensely on the part without a window opening of 1st story. *The short column effect* was observed in the columns where the window openings of 1st and 2nd storey were found. Shear cracks were also occurring intensely at the beams of Specimen 4. It has been observed that the beam of 2nd story contacts the vertical loading system in the forward cycles due to increased damage on the beam of 2nd story of this specimen. Therefore, the test was continued only in the backward cycle so that this specimen could reach its failure load. Specimen 5 (ISW-SW) was strengthened with infill RC shear wall and

the small window opening was located to the side of the one column. At Specimen 5, *the short column effect* was occurred in the columns where the window openings of 1st and 2nd storey were found. The shear cracks were formed intensely on the part without a window opening of 1st story. Specimen 6 (ESW-BW) and Specimen 7 (ESW-SW) were strengthened with external RC shear wall and RC jackets. The main damages at shear walls of Specimen 6 and Specimen 7 were occurred the cracks of X shape between the windows of the 1st and 2nd storey. In addition, shear cracks and other damages were formed in the corner of the window of the 1st story. *The short column effect* was not occurred at columns of these specimens.

Comparison of Strength

Response envelope curves were drawn to compare general behaviors of specimens. These envelope curves were drawn by connecting the peak points of each hysteretic curve for each specimen (Ha et al., 2018). Total base shear-top displacement response envelope curves were constructed to evaluate (Wasti and Özcebe, 2012) and given in Figure 9. In order to compare the effect of the applied strengthening technique on max lateral load calculated results are summarized in Table 2.

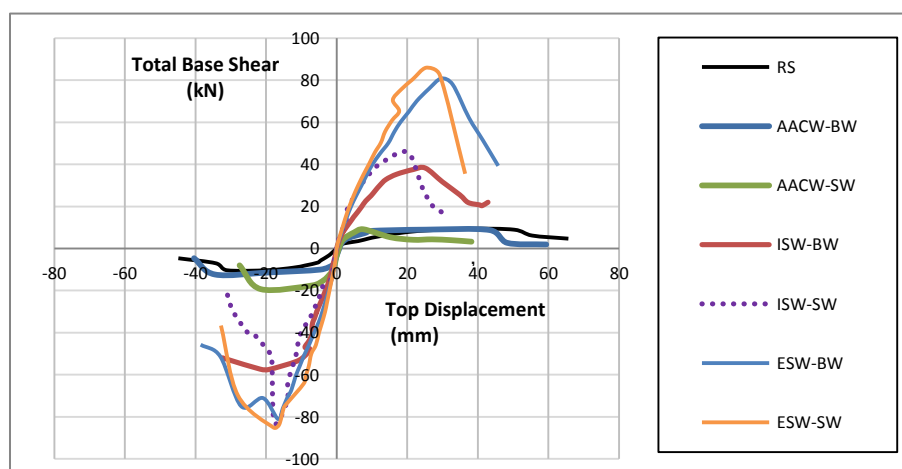


Figure 9. Total base shear-top displacement envelope curves of all specimens

Table 2. The lateral load carrying capacities of test specimens

Test Specimens	Top Displacement at Max. Lateral Load (mm)		Max. Lateral Load (kN)		Ratio*		Interstory Drift %	
	Forward	Backward	Forward	Backward	Forward	Backward	Forward	Backward
1 RS	38	-31	9	-10	1	1	3.3	2.5
2 AACW-BW	25.2	-34.5	9	-12.4	1	1.24	3	2.1
3 AACW-SW	7.56	-21.5	9.1	-19.3	1.02	1.93	0.7	3
4 ISW-BW	25.1	-19.1	38.3	-57.4	4.25	5.74	2.3	2.2
5 ISW-SW	17.3	-17.7	45.2	-82.7	5.02	4.52	1.5	1.5
6 ESW-BW	30	-17	81	-81	8.58	7.84	2.5	1.6
7 ESW-SW	25	-18	86	-85	9.12	8.23	2.1	1.6

*Ratio of maximum loads of infilled frames to Specimen 1 maximum load

In Figure 9, there was a sharp drop in total base shear carried by the strengthened specimens after reaching the max lateral load at both loading directions. From the inspection of Figure 9 and Table 2, it can be seen that, the lateral load carrying capacities of all strengthened frames were considerably greater than the lateral load carrying capacity of the bare frame. As expected, Specimen 7 (ESW-BW) was strengthened with external RC shear wall and RC column jacket had the highest lateral strength among all the other specimens. The lateral load carrying capacity of Specimen 6 and Specimen 7 were about between 8 and 9 times higher than the capacities of reference specimen at both forward and backward directions. Specimen 4 (ISW-BW) and Specimen 5 (ISW-SW) were strengthened with infill shear walls were about between 4 and 5 times higher than the capacities of reference specimen at both forward and backward directions. The lateral load carrying capacities of Specimen 2 and Specimen 3 were very close to the lateral load carrying capacity of Specimen 1 (RS) at both forward and backward directions. The lateral load carrying capacities of Specimen 2 and Specimen 3 are normally expected to be higher than Specimen 1. Because of the brittle behavior of the infill wall and the crushing of the wall, the strength of Specimen 2 and Specimen 3 were lower than expected due to the lack of load transfer from the frame to the infill wall. The test results showed that the size of the window opening has no significant effect on the lateral

load carrying capacities of the test specimens (Balik et al., 2013).

Comparison of Stiffness

Initial stiffness were measured as the initial slope of the load-displacement curves of test specimens (Anil et al., 2018). The stiffness values at initial and max lateral load of the test specimens were listed in Table 3. The highest initial stiffness was achieved at the Specimen 5. The initial stiffness and at max lateral load stiffness of Specimen 2 was very close to Specimen 1 (RS). Stiffness values of specimens infilled with AAC walls are normally expected to be higher than Specimen 1. However, the stiffness values of Specimen 2 were decreased due to the big window openings on the AAC wall. The initial stiffness of the strengthened specimens were about between 2.5 and 5 times higher than reference specimen. At max lateral load, the stiffness of these specimens was also found to be about between 6.7 to 11 times greater than the stiffness of the Specimen 1. The stiffness of Specimen 6 (ESW-BW) and of Specimen 7 (ESW-SW) were measured very close values at both forward and backward directions. The stiffness reductions of specimens infilled with AAC and RC shear walls were consisted due to the damages on the walls and columns of the 1st story. The most stiffness reduction was occurred at Specimen 2. The stiffness reductions of Specimen 6 and Specimen 7 were consisted due to damages on the walls of

the 1st story. From the inspection of Table 3, the specimens of the small windows were had higher than stiffness ratio of the average at max lateral

load compared to the specimens of the big windows.

Table 3. Stiffness values of test specimens at initial and max lateral load

Test Specimens	Initial Stiffness	Stiffness at Max. Lateral Load (kN/mm)			Ratio*	
		Forward	Backward	Average	Initial	Average at Max. Lateral Load
1 RS	1.53	0.34	0.33	0.34	1	1
2 AACW-BW	1.75	0.36	0.36	0.36	1.14	1.07
3 AACW-SW	2.15	1.21	0.90	1.05	1.41	3.09
4 ISW-BW	4.44	1.52	3.01	2.27	2.90	6.76
5 ISW-SW	7.08	2.61	4.68	3.65	4.63	10.88
6 ESW-BW	6.34	2.61	2.65	2.63	4.15	7.85
7 ESW-SW	3.93	2.74	2.82	2.78	2.57	8.29

*Ratio of stiffness values of infilled frames to Specimen 1 stiffness values

Comparison of the Energy Dissipation Capacities

The energy dissipation capacities values were determined by summing the areas enclosed by hysteretic lateral load displacement curves for each cycle (Anil and Altin, 2007). In order to compare the cumulative energy dissipation values of all specimens, these values at the failure load ($0.8xV_{max}$) of all specimens are

given in Table 4. The energy dissipations of strengthened specimens were occurred quite higher than other specimens. Because Specimen 2 and Specimen 3 were reached to maximum load carrying capacity without more displacement than from Specimen 1, the energy dissipation values of these specimens at the forward cycle were occurred lower than from Specimen 1.

Table 4. Energy dissipation values of test specimens

Test Specimens	Forward Cycles		Backward Cycles	
	Cumulative Energy Dissipation (J)		Cumulative Energy Dissipation (J)	
1 RS	567		422	
2 AACW-BW	369		430	
3 AACW-SW	97		680	
4 ISW-BW	1511		3718	
5 ISW-SW	1333		2252	
6 ESW-BW	2627		4180	
7 ESW-SW	3005		4666	

CONCLUSION

In the experimental study, seven reinforced concrete frames as two stories, 1/5 scaled and one bay were produced. These specimens tested under reversed cyclic lateral loading and constant vertical loading. The test results are summarized below:

The applied strengthening methods have significantly increased the strength, initial

stiffness and energy dissipation capacity of the RC frame. However, the short column behavior could not be prevented especially at the first storey of the strengthened specimens with RC infill walls. The RC column jackets were increased both the load carrying capacity of Specimen 6 and Specimen 7 and prevented the formation of short columns. Therefore, the external RC shear wall and RC jackets

application could be limited the structural damages and prevent the collapse of the entire structure of seismically deficient due to short column effect during earthquake. Further, the external RC shear wall and RC jackets application has several advantages from cost, construction time and owner-user satisfaction point of views. Since the added RC shear wall is intended to be constructed at the outer facades of the building, the destruction of existing infill walls are not required. Therefore, the buildings will not be affected negatively from heat insulation. Additionally, during the strengthening period, the evacuation of the building may not be required or evacuation period is shortened. Loss of function of the facility and corresponding economical loss may be limited. This advantage is more important for hospital or dormitory type, daily used public facilities.

ACKNOWLEDGEMENT

The project presented in this article was supported by Necmettin Erbakan University Scientific Research Projects Office (BAP).

REFERENCES

- Altın S, Anil Ö, Kara ME, Kaya M, 2008. An Experimental Study on Strengthening of Masonry Infilled RC Frames Using Diagonal CFRP Strips. *Composites Part B: Engineering*, 39(4), 680-693.
- Anil Ö, Altın S, 2007. An Experimental Study on Reinforced Concrete Partially Infilled Frames. *Engineering Structures*, 29(3), 449-460.
- Anil Ö, Togay A, İşleyen, ÜK, Döngel N, Söğütü C, 2018. Effect of Timber Type and Nail Spacing on the Hysteretic Behavior of Timber-Framed Shear Walls with Openings. *International Journal of Civil Engineering*, 16(6), 629-646.
- Bahadır F, Balık FS, 2017. Predicting Displacement Data of Three-Dimensional Reinforced Concrete Frames with Different Strengthening Applications Using ANN. *Periodica Polytechnica Civil Engineering*, 61(4), 843-856.
- Bahadır F, Kamanlı M, Korkmaz HH, Balık FS, Unal A, Korkmaz SZ, 2013. Strengthening of Gravity Load Designed Reinforced Concrete Frames with the External RC Shear Walls. In *Advanced Materials Research*, 747, 265-268, Trans Tech Publications.
- Balık FS, Korkmaz HH, Kamanlı M, Bahadır F, Korkmaz SZ, Unal A, 2013. An Experimental Study on Reinforced Concrete Infilled Frames with Openings. *Advanced Materials Research*, 747, 429-432.
- Canbay E, Ersoy U, Özcebe G, 2003. Contribution of Reinforced Concrete Infills to Seismic Behavior of Structural Systems. *ACI Structural Journal*, 100(5), 637-643.
- EERC, November 2011. Van Earthquake Report. METU, Ankara, Turkey.
- Erdem I, Akyuz U, Ersoy U, Özcebe G, 2006. An Experimental Study on Two Different Strengthening Techniques for RC Frames. *Engineering Structures*, 28(13), 1843-1851.
- Erdik M, Kamer Y, Demircioğlu M, Şeşetyan K, 2012. 23 October 2011 Van (Turkey) Earthquake. *Natural hazards*, 64(1), 651-665.
- Ersoy U, Uzsoy S, 1971. The Behavior and Strength of Infilled frame. TUBITAK MAG-205 report, Ankara Turkey.
- Ha SK, Yu SY, Kim JS, 2018. Experimental Study on Existing Reinforced Concrete Frames Strengthened by L-type Precast Concrete Wall Panels to Earthquake-Proof Buildings. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 1-13.

- Kaltakci MY, Arslan MH, Yilmaz US, Arslan HD, 2008. A New Approach on the Strengthening of Primary School Buildings in Turkey: An Application of External Shear Wall. *Building and Environment*, 43(6), 983-990.
- Kaltakci MY, Arslan MH, Yavuz G, 2010. Effect of Internal and External Shear Wall Location on Strengthening Weak RC Frames. *Scientia Iranica, Transaction A, Civil Engineering*, 17(4), 312.
- Kaltakci MY, Arslan MH, Yilmaz US, 2011. Experimental and Analytical Analysis of RC Frames Strengthened Using RC External Shear Walls. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 36(5), 721.
- Kara ME, Altin S, 2006. Behavior of Reinforced Concrete Frames with Reinforced Concrete Partial Infills. *ACI Structural Journal*, 103(2), 701-709.
- Korkmaz SZ, 2013. Observations on the Van Earthquake and Structural Failures. *Journal of Performance of Constructed Facilities*, 29(1), 04014033.
- Lee HS, Woo SW, 2002. Effect of masonry infills on seismic performance of a 3- storey R/C frame with non- seismic detailing. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, 31(2), 353-378.
- Ruiz G, Elices M, Planas J, 1998. Experimental Study of Fracture of Lightly Reinforced Concrete Beams. *Materials and Structures*, 31(10), 683-691.
- Sezen H, Whittaker AS, Elwood KJ, Mosalam KM, 2003. Performance of Reinforced Concrete Buildings During the August 17, 1999 Kocaeli, Turkey Earthquake, and Seismic Design and Construction Practise in Turkey. *Engineering Structures*, 25(1), 103-114.
- Soltanzadeh G, Osman HB, Vafaei M, Vahed YK, 2018. Seismic Retrofit of Masonry Wall Infilled RC Frames Through External Post-Tensioning. *Bulletin of Earthquake Engineering*, 16(3), 1487-1510.
- Surendran S, Kaushik HB, 2012. Masonry Infill RC Frames with Openings: Review of In-Plane Lateral Load Behaviour and Modeling Approaches. *The Open Construction and Building Technology Journal*, 6(Suppl. 1-M9), 126-154.
- Turkish Earthquake Code, 2007. Specification for Structures to be Built in Disaster Areas, Ministry of Public Works and Settlement Government of Republic of Turkey.
- Unal A, Balik FS, Bahadir F, Korkmaz HH, Kaltakci MY, Kamanli M, 2014. Experimental Study of Strengthening of RC Frames with Column Retrofitting. *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science*, 3(3), 39-54.
- Wasti ST, Özcebe G, (Eds.), 2012. *Seismic Assessment and Rehabilitation of Existing Buildings*. 29, Springer Science & Business Media.

Dairesel bir Mikrokanalda SiO₂ Nanoakışkanların Isı Transferi ve Basınç Düşümü Karakteristiklerinin İncelenmesi

Bayram ŞAHİN¹, Hourieh BAYRAMIAN², Emre MANDEV^{1*}, Eyüphan MANAY¹

ÖZET: Endüstriyel uygulamalarda ısı transferinin artırılması sıkça karşılaşılan ve sürekli geliştirme ihtiyacı duyulan bir mühendislik problemidir. Son yıllarda ısı transferi iyileştirmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntem de nanoakışkan kullanımıdır. İş yapan akışkan içerisine nanometre boyutlarında partiküllerin eklenmesi, akışkanın ısı transferi performansını artıran bir uygulamadır. Bu çalışmada, sabit ısı akısı sınır şartlarında, 700 µm çapında dairesel bir mikrokanalda SiO₂-saf su nanoakışkanlarının ısı performansları ve basınç düşümleri deneysel olarak incelenmiştir. Çalışmada %0.2, %0.4, %0.8 ve %1.2 hacimsel orandaki nanoakışkanlar, saf suya 15 nm partikül çapında SiO₂ nanopartikülleri ilave edilerek hazırlanmıştır. Sıcaklık, debi ve basınç ölçümleriyle ısı taşınım katsayısı, Nusselt sayısı, basınç düşümü ve sürtünme faktörü değerleri belirlenmiştir. Ayrıca ısı performans ve basınç düşümü analizleri için gerekli olan ısı iletkenlik ve viskozite özellikleri deneysel olarak saptanmıştır. Çalışma sonucunda Nusselt sayısının Reynolds sayısı ve partikülün hacimsel oranındaki artışla arttığı gözlenmiştir. Nanoakışkan kullanımıyla maksimum ısı transferi artışı Re = 2160 civarında ve %1.2 hacimsel oranda saf suya göre yaklaşık % 20 civarında olmuştur. Yüksek Reynolds sayılarında tüm akışkanların sürtünme faktörü değerleri birbirine çok yakın iken, Reynolds sayısı azaldıkça hacimsel partikül oranının sürtünme faktörün üzerindeki etkisi daha belirgin hale gelmiştir. Bütün hacimsel oranlarda nanoakışkanların sürtünme faktörü değerinin saf su sürtünme faktörü değerinden yüksek olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Nanoakışkan, SiO₂, mikrokanal, ısı transferi, basınç düşümü

Investigation of Heat Transfer and Pressure Drop Characteristics of SiO₂ Nanofluids in a Circular Microchannel

ABSTRACT: Increasing the heat transfer in industrial applications is a frequently encountered engineering problem that requires continuous improvement. In recent years, a commonly used method of heat transfer enhancement is the using nanofluids. Adding nanometer-sized particles into the working fluid is an application that improves the heat transfer performance of the fluid. In this work, thermal performance and pressure drops of SiO₂-pure water nanofluids in a circular microchannel with a diameter of 700 µm were investigated experimentally under constant heat flow boundary conditions. In the study, volumetric ratios of nanofluids were 0.2%, 0.4%, 0.8% and 1.2%. These nanofluids were prepared by adding SiO₂ nanoparticles of 15 nm particle diameter to purified water. The values of heat transfer coefficient, Nusselt number, pressure drop and friction factor were determined with temperature, flow rate and pressure measurements. In addition, the thermal conductivity and viscosity properties required for thermal performance and pressure drop analysis have been experimentally determined. As a result, it was observed that Nusselt number increased with increasing Reynolds number and volumetric ratio of particle. With the use of nanofluid, the maximum heat transfer enhancement was about 20% at Re = 2160 and 1.2% particle volume fraction compared to pure water. While the friction factor values of all fluids were very close to each other in the high Reynolds numbers, the effect of the volumetric particle ratio on the friction factor became more clear as the Reynolds number decreased. At all volume ratios it was determined that the friction factor value of the nanofluids is higher than the pure water friction factor value.

Keywords: Nanoparticle, SiO₂, microchannel, heat transfer, pressure drop

¹ Bayram ŞAHİN (Orcid ID: 0000-0002-7016-644X), Emre MANDEV (Orcid ID: 0000-0002-6791-4136), Eyüphan MANAY (Orcid ID: 0000-0002-5456-8756), Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

² Hourieh BAYRAMIAN (Orcid ID: 0000-0002-8424-9182), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Emre Mandev, emre.mandev@erzurum.edu.tr

GİRİŞ

Enerji tüketimindeki artış, kaynaklarının hızla tüketilmesine neden olmakta ve insanları alternatif enerji kaynakları arayışına yönlendirmektedir. Bu alternatif enerji kaynakları yalnızca yenilenebilir veya nükleer enerji kaynakları olarak düşünülmemelidir. Enerji tasarrufu, enerji kayıplarının önlenmesi, enerji atıklarının değerlendirilmesi, enerji kaynaklarının daha verimli kullanılması, vb. eylemler artık alternatif enerji kaynakları olarak gösterilmektedir.

Alternatif enerji kaynağı olarak görülen enerjinin verimli şekilde kullanımı konusunda, önemli çalışma alanlarından biri ısı transferi iyileştirme çalışmalarıdır. Isı transferi iyileştirmesi birçok teknik halen araştırılmakta ve tartışılmaktadır (Laohalertdecha ve ark., 2007; Sheikholeslami ve ark., 2018; Maradiya ve ark., 2018). Bu tekniklerden biri de klasik iş akışkanlarının yerine yüksek ısıl performanslı nanoakışkanların kullanımınıdır. Nanoakışkanlar, klasik iş akışkanları içerisinde içerisine nanometre boyutlarında yüksek ısıl iletkenlikte katı parçacıkların katılması ve uygun yöntemlerle dağıtılmasıyla elde edilir. (Daungthongsuk ve Wongwises, 2007; Li ve ark., 2009). Son yıllarda yeni nesil ısı transfer akışkanı olarak kullanılan nanoakışkanlar yüksek ısıl iletkenlikleri sebebiyle ısı transferinde büyük oranda iyileştirme sağlayabilirler.

Nanoakışkanlar ısıl performans artışının yayında, klasik iş akışkanlarına göre ek malzeme ve hazırlama maliyeti barındırır. Bu durum sebebiyle bu akışkanların makro sistemlerde kullanımı halen ekonomik görülmemektedir. Az miktarlarda iş akışkanı ile çalışabilmeleri ve yüksek ısı akıları sağlamaları nedeniyle nanoakışkan kullanımına en uygun sistemler mikrokanallar ve mikrokanallı ısı değiştiricilerdir. Mikrokanallarda ısı transferi üzerine çalışmalar Tuckerman ve Pease

tarafından başlatılmıştır ve daha sonra ısı transferini artırma konusunda önemli bir alternatif olarak görüldüğünden bu sistemler araştırmacıların ilgisini çekmeye devam etmiştir (Tuckerman ve Pease, 1981). Son yıllarda cihaz tasarımlarındaki minyatürleşme eğiliminin artması da mikrokanallar ve mikrokanallı ısı değiştiricilerine olan ilgiyi artırmaktadır. Mikrokanallarda nanoakışkanların kullanımı ısı transferi iyileştirmesi ve dolayısı ile enerji verimliliği açısından önemli bir çözüm olacaktır.

Bu konuda öncü deneysel çalışmalardan biri Chein ve Chuang tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada farklı hacimsel oranlarda CuO-Su nanoakışkanının mikrokanallı bir ısı değiştiricide ısı transferi ve basınç düşümü incelenmiştir. Çalışma sonucunda hacimsel oran ile basınç düşümü ve ısı transfer artışı arasında ilişki kurulmuştur (Chein ve Chuang, 2007). Wu vd. ise farklı hacimsel oranlarda Al₂O₃-Su nanoakışkanları ile trapez kesitli mikrokanallarda ısı transferi ve basınç düşümünü incelemiştir. Çalışma sonucunda yüksek hacimsel oranlarda nanoakışkan kullanımının ilave bir basınç düşümüne neden olmadan ısı transfer katsayısında artışa sebebiyet verdiği belirlenmiştir (Wu ve ark., 2009).

Konu ile ilgili diğer bir deneysel çalışma Ijam vd. tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada dikdörtgen kesitli bakır mikrokanallı ısı değiştiricide, laminer akış rejiminde farklı hacimsel oranlarda Al₂O₃-Su ve TiO₂-Su nanoakışkanları kullanılmıştır. Nanoakışkan kullanımının ısı transferinde %18'e kadar iyileştirme sağlamanın yanında pompa güç tüketiminde de artışa sebebiyet verdiği rapor edilmiştir (Ijam ve ark., 2012). Literatür incelendiğinde, mikrokanallarda nanoakışkanların ısı transferinin ve meydana getirdikleri ek basınç düşümünün anlaşılmasına yönelik dikkate değer bir ilgi olduğu açıktır. Fakat dairesel kesitli mikrokanallar ihmal

edilmiştir. Ayrıca bu çalışmaya konu olan SiO₂-saf su nanoakışkanı yüksek kararlılıkta bir nanoakışkandır ve geniş hacimsel partikül oranı aralığında incelenmesi de literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır. Bu çalışmada, sabit ısı akısı sınır şartlarında, 700 µm çapında dairesel bir mikrokanalda SiO₂-Saf su nanoakışkanlarının ısı performansları ve basınç düşümleri deneysel olarak incelenmiştir. Çalışmada %0.2, %0.4, %0.8 ve %1.2 hacimsel oranda nanoakışkanlar saf suya 15 nm partikül çapında SiO₂ nanopartikülleri ilave edilerek hazırlanmıştır. Sıcaklık, debi ve basınç ölçümleriyle ısı taşınım katsayısı, Nusselt sayısı, basınç düşümü ve sürtünme faktörü değerleri belirlenmiştir. Ayrıca Isıl performans ve basınç düşümü analizleri için gerekli olan ısı iletkenlik ve viskozite özellikleri de deneysel olarak saptanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Nanoakışkanların Hazırlanması ve Termofiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

$$\frac{k_e}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f + (k_p - k_f)\phi}{k_p + 2k_f - (k_p - k_f)\phi} \quad (6)$$

$$k_e = \frac{1}{4} \left[(3\phi - 1)k_p + (2 - 3\phi)k_f \right] + \frac{k_f}{4} \sqrt{\Delta} \quad (7)$$

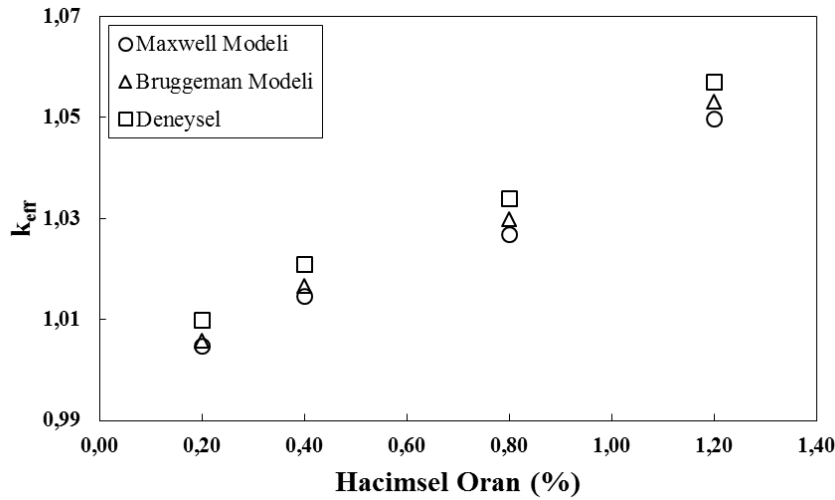
$$\Delta = \left[(3\phi - 1)^2 \left(\frac{k_p}{k_f} \right)^2 + (2 - 3\phi)^2 + 2(2 + 9\phi - 9\phi^2) \left(\frac{k_p}{k_f} \right) \right] \quad (8)$$

Isıl iletkenlik verilerinin literatürle karşılaştırılması Şekil 1.'de sunulmuştur. Grafikte deney verileri ile literatür modelleri arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Şekil 1.'de kullanılan veriler akışkanların

Nanoakışkanların hazırlanmasında iki adım metodu kullanılmıştır. Bu metodun ilk aşaması nanopartiküllerin üretimi, ikinci aşaması ise bu partiküllerin çeşitli yöntemler ile akışkan içerisine dağıtılmasıdır (Drzazga ve ark., 2012). Nanoakışkanlar için hacimsel partikül oranları %0.2, %0.4, %0.8 ve %1.2 olarak belirlenmiştir. Her bir hacimsel partikül oranı için hazırlanan karışım 8 saat süre ile Hielscher marka UP400S model ultrasonik homojenizatörde dağıtma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen nanoakışkanlarda herhangi bir stabilizasyon problemi gözlenmemiştir (çökme, topaklanma, vb.).

Nanoakışkanların ve saf suyun ısı iletkenlikleri Linseis marka THB-100 model ısı iletkenlik ölçüm cihazıyla sıcaklığa bağlı olarak belirlenmiştir. Ölçümler 20-60°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar literatürde sıklıkla kullanılan Maxwell ve Bruggeman ısı iletkenlik modelleri ile karşılaştırılmıştır. Maxwell modeli, Eşitlik 6.'da ve Bruggeman modeli, Eşitlik 7.'de verilmiştir (Angayarkanni ve Philip, 2015).

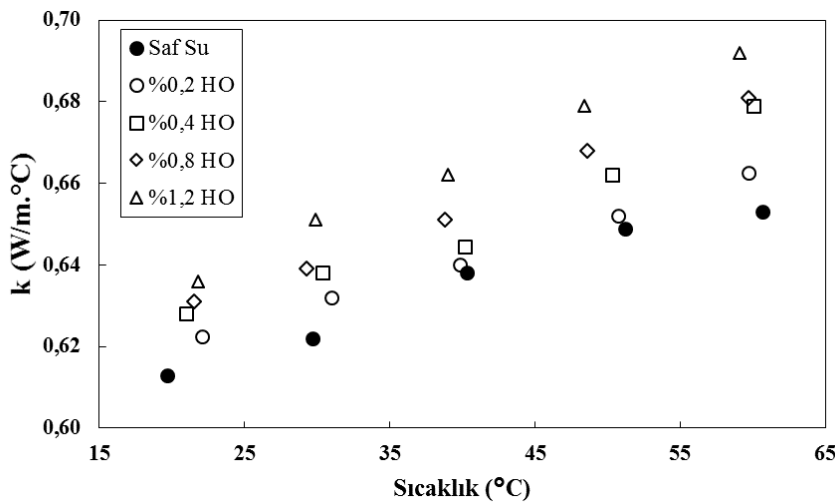
20°C'deki ısı iletkenlik özelliklerini içermektedir. Deneysel verilerin modellerden sapma oranların Maxwell eşitliğine göre %0.4-0.76 aralığındayken Bruggeman eşitliğinde bu oranlar %0.1-1.3 aralığında olmuştur.



Şekil 1. Isıl iletkenlik verilerinin literatürle karşılaştırılması

Farklı hacimsel oranlar için nanoakışkanların ısı iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 2’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, hacimsel partikül oranı arttıkça, nanoakışkanın ısı iletkenliği artmaktadır. Düşük sıcaklıklarda bu artış daha az miktarda iken yüksek sıcaklıklarda hacimsel oran arttıkça, ısı

iletkenlik artışı daha belirgin hale gelmiştir. Ayrıca sıcaklık arttıkça, ısı iletkenlikte artış görülmektedir. Saf suya göre minimum artış %1.6 oranında olmuş ve %0.2 hacimsel partikül oranında gözlenmiştir. Maksimum artış ise %1.2 hacimsel partikül oranında %6 civarında olmuştur.



Şekil 2. Farklı hacimsel oranlarda ısı iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

Tüm akışkanların viskozite ölçümleri ise A&D marka SV-10 model viskozimetre ile gerçekleştirilmiştir. Isıl iletkenliğe benzer şekilde viskozite özellikleri de sıcaklığa bağlı

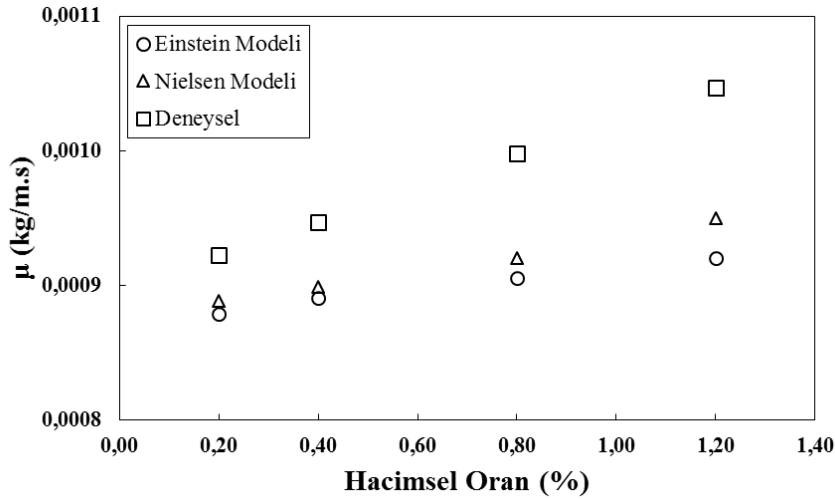
olarak belirlenmiştir (20-60°C). Viskozite verileri Eşitlik 9.’da verilen Einstein ve Eşitlik 10.’da verilen Nielsen modelleriyle karşılaştırılmıştır (Azmi ve ark., 2012).

$$\mu_n = \mu_f (1 \pm 2.5\phi) \quad (9)$$

$$\mu_n = \mu_f (1 + 1.5\phi) e^{\phi(1-\phi_m)} \quad (10)$$

DeneySEL viskozite değerlerinin farklı hacimsel oranlarda viskozite modelleri ile karşılaştırılması Şekil 3’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde düşük hacimsel partikül oranlarında deneySEL viskozite değerlerinin model tahminleri ile uyumlu olduğu

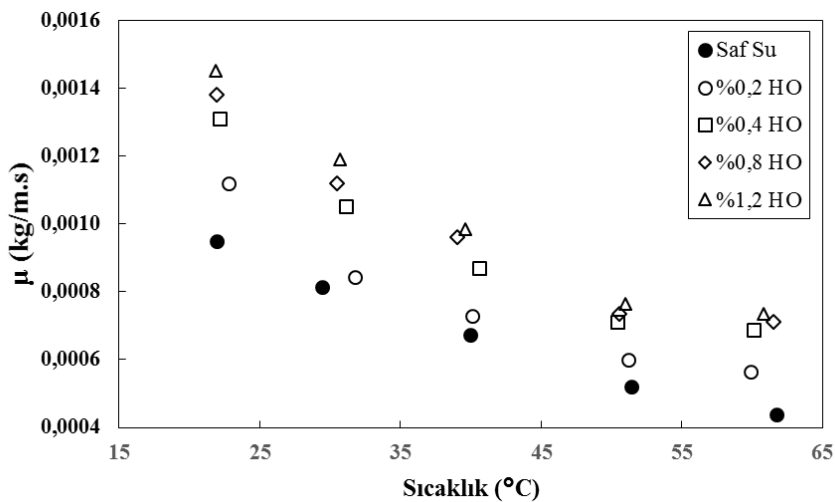
görülmektedir. Fakat hacimsel partikül oranının artmasıyla deneySEL verilerle modeller arasındaki fark belirgin şekilde artmıştır Einstein ve Nielsen modelleri düşük hacimsel partikül düşük hacimsel partikül oranları için önerildiğinden bu durum normaldir. (Mandev, 2017).



Şekil 3. Viskozite verilerinin literatürle karşılaştırılması

Nanoakışkan ve saf su viskozitelerinin farklı hacimsel oranlarda sıcaklıkla değişimleri Şekil 4’de sunulmuştur. Grafikte görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça, nanoakışkanın viskozitesi azalmaktadır. Nanoakışkan hacimsel partikül oranının artması ise viskozite değerlerinde artışa sebep olmuştur. Saf suya göre nanoakışkan

viskozitelerindeki artış minimum %29.5 oranında %0.2 hacimsel oranda ve maksimum artış %52.6 oranında %1.2 hacimsel oranda elde edilmiştir. Tüm hacimsel partikül oranları için viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi benzer bir eğilim göstermiştir.

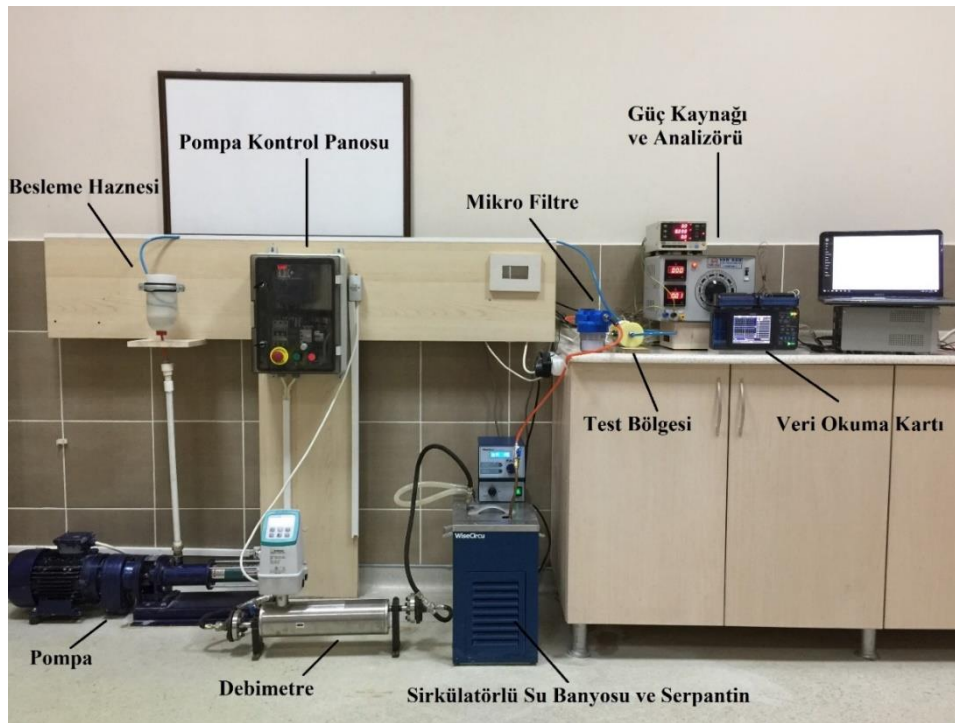


Şekil 4. Farklı hacimsel oranlarda viskozitenin sıcaklıkla değişimi

Deney Sistemi ve Test Bölgesi

Çalışmada kullanılan deney düzeneğinin görseli Şekil 5.'de sunulmuştur. Düzenek elemanları sırasıyla akışkan besleme haznesi, pompa ve pompa kontrol panosu, debimetre, sirkülatörlü su banyosu ve serpantin, mikro filtre, güç kaynağı ve analizörü ve de veri kartıdır. Test bölgesinde basınç trasndüzeriyle fark basınç ölçümleri ve termokupllarla giriş, çıkış ve mikrokanal yüzey sıcaklıkları ölçülmektedir. Veriler eşzamanlı olarak bilgisayara kaydedilmektedir.

Test bölgesinin merkezinde iç çapı 700 µm ve dış çapı 760 µm olan 5 cm uzunluğunda bir kanal bulunmaktadır. Bu mikrokanal kestamit bloklar arasına yerleştirilmiştir ve kanal üzerine güç kaynağından beslenen şerit ısıtıcı tel sarılmıştır. Ayrıca test bölgesinde, kanal yüzeyi boyunca yerleştirilmiş termokupllarla altı noktadan yüzey sıcaklıkları ölçülmektedir. Meydana gelecek ısı kaybının ihmal edilebilir düzeyde tutulması için kanal ve ısıtıcının etrafı yalıtım malzemesiyle doldurulmuştur.



Şekil 5. Deney düzeneği ve elemanları

Verilerin İşlenmesi

Deney düzeneğinde, test bölgesine güç kaynağı kullanılarak aktarılan ısının tamamının taşınım mekanizması ile test bölgesinden akışkana transfer edildiği kabul edilmiştir. Bu sebeple ısı kayıpları ihmal edilerek iş akışkanına olan ısı transferi Eşitlik 11. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Q = VI \quad (11)$$

Eşitlik 11.de verilen taşınım ile ısı transferi ifadesinin açık yazılması ve taşınım katsayısının yalnız bırakılmasıyla Eşitlik 12. elde edilmiştir.

$$h = \frac{VI}{A_s(T_s - (T_g + T_c)/2)} \quad (12)$$

Buradan elde edilen deneysel ortalama taşınım katsayısı (h) Eşitlik 13.'de yerine yazılarak ortalama Nusselt sayısı hesaplanmıştır.

$$Nu = \frac{hD}{k} \quad (13)$$

Ayrıca ortalama akışkan hızı (U) kullanılarak akışın Reynolds sayısı Eşitlik 14.'de verildiği haliyle belirlenmiştir.

$$Re = \frac{\rho DU}{\mu} \quad (14)$$

Sürtünme katsayısı Eşitlik 15.'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$f = \frac{\tau}{\frac{1}{2}\rho U^2} = \frac{2\Delta P D}{\rho U^2 L} \quad (15)$$

Test bölgesinde ölçülen fark basınç değerleri, yalnızca kanal içerisinde oluşan basınç düşümünü ifade etmemektedir. Okunan bu değer mikrokanalın giriş ve çıkışlarındaki ani genişleme ve daralma, bağlantı elemanları

kaynaklı basınç düşümleri vb. yükleri de içermektedir. Bu sebeple aynı deney şartlarında mevcut mikrokanaldan daha kısa bir mikrokanalla basınç deneyleri tekrarlanmıştır. Ardından elde edilen kısa kanal ve uzun kanal verilerinden faydalanılarak yalnızca kanalda meydana gelecek basınç düşümü Eşitlik 16. kullanılarak hesaplanmıştır (Avcı, 2008).

$$\Delta P = \Delta P_{uk} - \Delta P_{kk} \quad (16)$$

Deneysel bulguları doğru değerlendirmek için elde edilen verilerin belirsizlik düzeyini bilmek oldukça önemlidir. Çalışma kapsamında kullanılan verilerin belirsizlik düzeylerini içeren tablo Çizelge 1.'de sunulmuştur.

Çizelge 1. Parametrelerin belirsizlik değerleri

Belirsizlik	D	L	A	T	ΔP	Q	Re
$\pm\%$	0.01	0.01	0.02	0.04	0.07	1.00	1.00

BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel bulguların güvenilirliğinin saptanması amacıyla saf su ısı transferi ve sürtünme faktörü verileri, literatürde önerilen modeller ile kıyaslanmıştır. Burada ısı transferi verileri için Eşitlik 17.'de verilen Hausen modeli

$$Nu = 3.66 + \frac{0.19(Re Pr D / L)^{0.8}}{1 + 0.0117(Re Pr D / L)^{0.467}} \quad (17)$$

$$Nu = 1.86(Re Pr D / L)^{1/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad (18)$$

$$f = (22.03 / Re) \left(\frac{\mu_b}{\mu_w} \right)^{0.58} \quad (19)$$

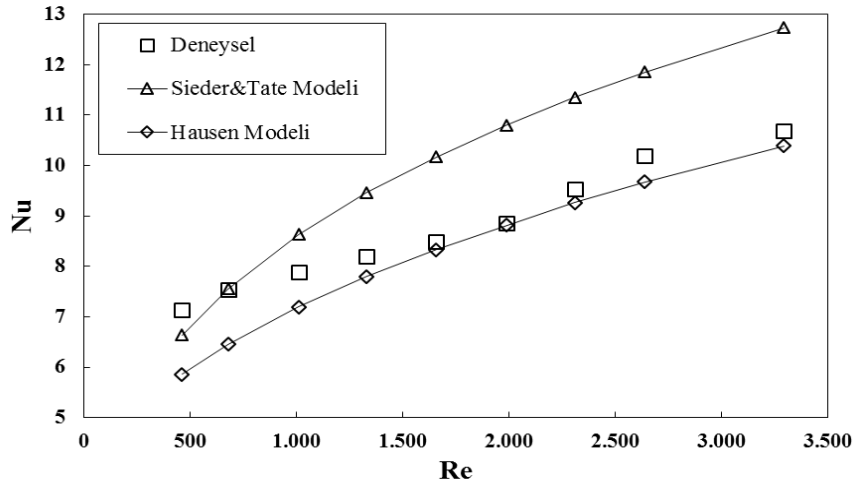
Saf suyun ısı transferi sonuçlarının literatürle karşılaştırılması Şekil 7'de verilmiştir. Şekilde artan Reynolds sayısı ile Nusselt

(Hausen, 1959) ve Eşitlik 18.'de verilen Sieder&Tate modeli kullanılırken, sürtünme faktörü için ise Eşitlik 19.'da verilen Shah&London modelinden faydalanılmıştır (Incropera ve DeWitt, 1996).

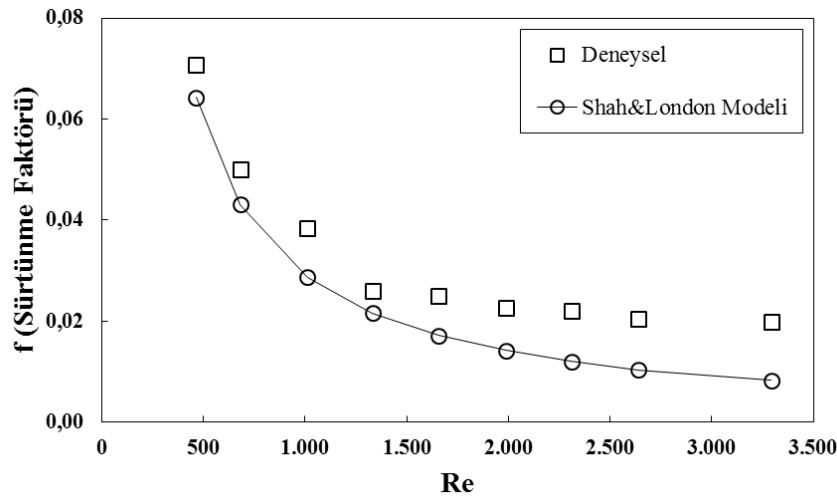
sayısında hem modeller hem de deneysel sonuçlar için artış gözlenmektedir. Deneysel verilerin modellerle iyi bir uyum içinde olduğu

belirlenmiştir. Saf suyun sürtünme faktörü değerlerinin literatürle karşılaştırılması ise Şekil 8'de sunulmuştur. Burada düşük Reynolds sayıları için model tahminleri ile deneysel veriler

arasında iyi bir uyum gözlenmekteyken, 2000 Re değerinden sonra bu uyumun bir miktar bozulduğu görülmektedir.



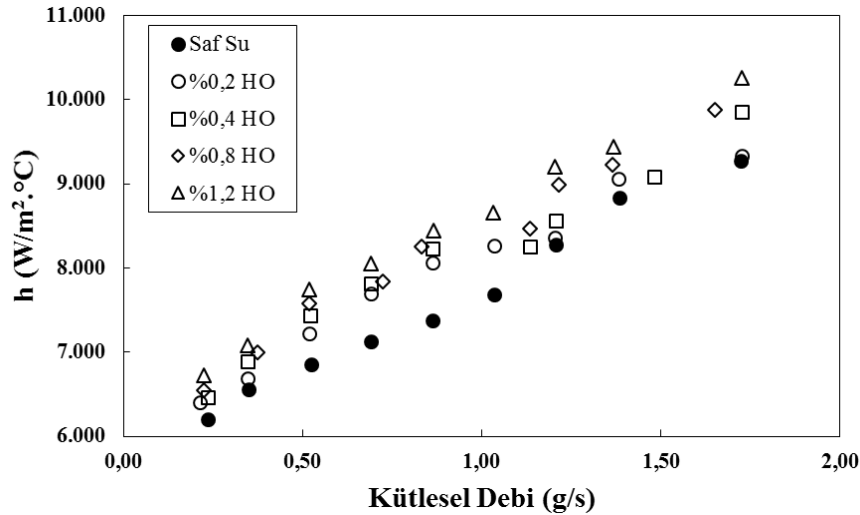
Şekil 7. Saf su ortalama Nusselt sayısı değerlerinin literatürle karşılaştırılması



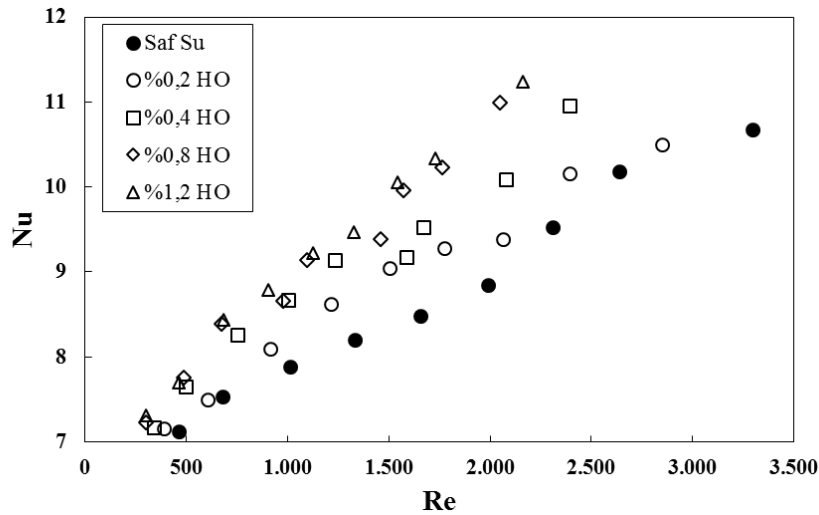
Şekil 8. Saf su sürtünme faktörü değerlerinin literatürle karşılaştırılması

Şekil 9'da saf su ve farklı hacimsel partikül oranlarında nanoakışkanların ısı taşınım katsayılarının debi ile değişimleri sunulmuştur. Beklenildiği gibi debinin artışı bütün akışkanlar için taşınım katsayısını artmasına sebebiyet vermiştir. Bu durum debiyle birlikte artan akışkan hızlarının bir sonucudur. Bilindiği üzere akış alanında hızın artması momentum ve ısı

transferi etkileşimlerini kuvvetli biçimde artırır. Ayrıca saf suya nanopartikül ilavesi ısı taşınım katsayısında belirgin bir artışa neden olmuştur. Isı taşınım katsayısında saf suya göre minimum %3.1 oranında artış %0.2'lik nanoakışkanında elde edilmişken maksimum %10.6 oranında artış %1.2'lik nanoakışkanında gözlenmiştir.



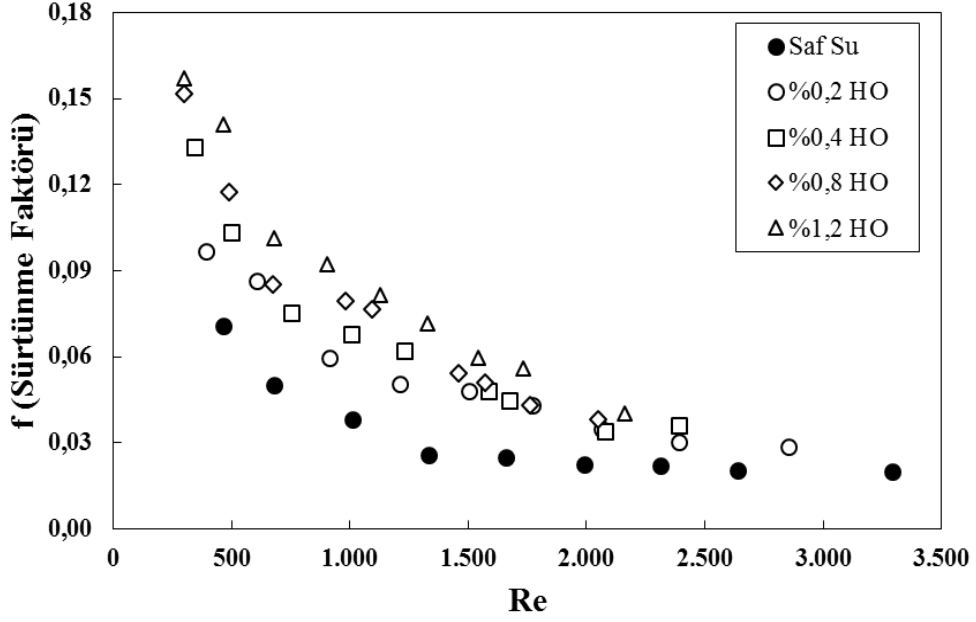
Şekil 9. Farklı hacimsel oranlar için taşınım katsayısının kütleli debi ile değişimi



Şekil 10. Farklı hacimsel oranlar için Nusselt sayısının Reynolds sayısı ile değişimi

Deneyisel ortalama Nusselt sayısının farklı akışkanlar için Reynolds sayısı ile ilişkisini içeren grafik ise Şekil 10'da verilmiştir. Hacimsel partikül oranlarındaki artış tüm Reynolds sayıları için Nusselt sayısında artışa neden olmuştur. Ayrıca artan Reynolds sayısı ile hacimsel partikül oranının Nusselt sayısı üzerindeki etkisi daha belirgin hale gelmiştir. Nanoakışkan kullanımının sebep olduğu bu ısı transferi iyileşmesinin muhtemel sebepleri Brownian hareketi, nanopartiküllerin kümelenmesi, sıvı katmanlaşması ve yakın alan radyasyonu gibi mekanizmalardır. Bunun yanında üstün nanoakışkan termofiziksel özellikleri de bu iyileştirmeyi desteklemektedir.

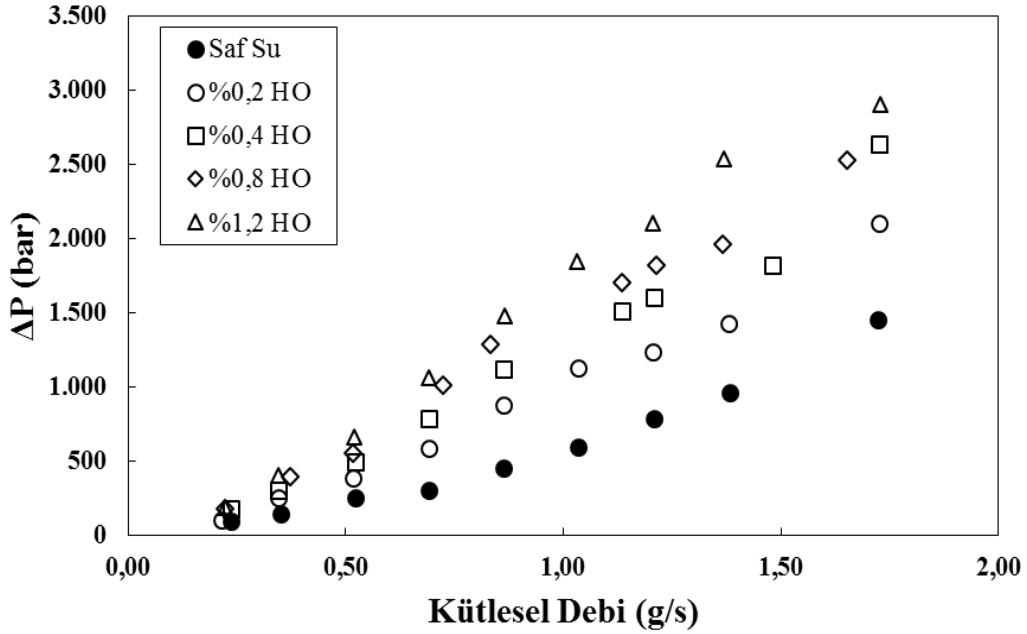
Nanoakışkanlar ve saf su için sürtünme faktörünün Reynolds sayısı ile değişimi Şekil 11'de sunulmuştur. Burada Reynolds sayısının artmasıyla sürtünme faktörü değeri azalmaktadır. Ayrıca tüm akışkanlar için sürtünme faktörü değeri partikül konsantrasyonunun artması ile artmaktadır. Düşük Reynolds sayılarında hacimsel partikül oranının sürtünme faktörü üzerindeki etkisi daha belirgin iken, Reynolds sayısının artmasıyla bu etki giderek önemsizleşmektedir. Beklenildiği gibi bütün hacimsel oranlarda nanoakışkanların sürtünme faktörü değerleri saf suyunkinden yüksektir.



Şekil 11. Farklı hacimsel oranlar için sürtünme faktörünün Reynolds sayısı ile değişimi

Şekil 12'de farklı hacimsel oranlarda nanoakışkanlar ve saf su için deneysel basınç düşümü-kütleli debi grafiği sunulmuştur. Saf su

için elde edilen en yüksek basınç düşümü 1453 Pa iken %1,2'lik SiO₂ nanoakışkanı için bu değer 2902 Pa olarak belirlenmiştir.



Şekil 12. Farklı hacimsel oranlar için basınç düşümünün kütleli debi ile değişimi

SONUÇ

Bu çalışmada, dairesel mikrokanalda saf su bazlı SiO₂ nanoakışkanının zorlanmış taşınım ısı transferi ve basınç düşümü karakteristikleri deneysel olarak incelenmiştir. Partikülün hacimsel oranı %0.2, %0.4, %0.8 ve %1.2 olarak belirlenmiş ve Reynolds sayısı değeri 300-3300 aralığında tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

- 20-60°C sıcaklık aralığında yapılan ısı iletkenlik ve viskozite karakterizasyonları literatürde kabul gören modellerle karşılaştırılmıştır. Deneysel ısı iletkenlik verilerinin modellerden sapma oranı Maxwell eşitliğine göre %0.4-0.76 aralığındayken Bruggeman eşitliğinde bu oran %0.1-1.3 aralığında olmuştur. Viskozite verilerinin ise düşük hacimsel partikül oranları için modeller ile iyi bir uyum içinde olduğu saptanmıştır.

- Hacimsel partikül oranı ile akışkanın hem ısı iletkenlik hem de viskozite özellikleri arasında kuvvetli bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Saf suya göre ısı iletkenlikte minimum artış %1.6 oranında olmuştur. Maksimum artış ise %1.2 hacimsel partikül oranında %6 olarak ölçülmüştür. Saf suya göre nanoakışkan viskozitelerindeki minimum artış %29.5 oranında %0.2 hacimsel partikül konsantrasyonunda ve maksimum artış %52.6 oranında %1.2 hacimsel partikül konsantrasyonunda gözlenmiştir.

- Isı transferi ve basınç düşümü sonuçları literatürde kabul görmüş modellerle karşılaştırılmış, kullanılan modellerle deneysel sonuçların uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Farklı hacimsel oranlarda nanopartikül içeren saf su süspansiyonlarının saf suya göre ısı transferinde önemli miktarda artışa sebebiyet verdiği gözlenmiştir. Saf suya göre ısı taşınım katsayısında minimum %3.1 oranında artış %0.2 hacimsel partikül oranında elde edilirken maksimum %10.6 oranında artış %1.2 hacimsel partikül oranında gözlenmiştir.

Deneysel ortalama Nusselt sayısında ise artış oranları minimum %0.5 iken maksimum %20 civarında olmuştur.

- Hacimsel partikül oranının artmasıyla akışkanların sürtünme faktörü değerinin ve dolayısıyla mikrokanalda gerçekleşen basınç düşümünün de bir miktar arttığı belirlenmiştir. Saf su için elde edilen en yüksek basınç düşümü 1453 Pa iken %1,2'lik SiO₂ nanoakışkanı için bu değer 2902 Pa olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Angayarkanni SA, Philip J, 2015. Review on Thermal Properties of Nanofluids: Recent Developments. *Advances in Colloid and Interface Science*, 225: 146-176.
- Avcı M, 2008. Mikrokanallarda akış ve ısı transferi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Azmi WH, Sharma KV, Mamat R, Alias ABS, Izwan MI, 2012. Correlations for Thermal Conductivity and Viscosity of Water Based Nanofluids. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 5-7 December 2011, Pahang, Malaysia, 36: 1-6.
- Chein R, Chuang J, 2007. Experimental Microchannel Heat Sink Performance Studies Using Nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 46: 57-66.
- Daungthongsuk W, Wongwises S, 2007. A Critical Review of Convective Heat Transfer of Nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11: 797-817.
- Drzazga M, Lemanowicz M, Dzido G, Gierczyk A, 2012. Preparation of Metal Oxide-Water Nanofluids by Two-Step Method. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 51(5): 213-215.
- Hausen H, 1959. New Equations for Heat Transfer in Free or Forced Flow. *Allg. Warmetechnik*, 9(4/5): 75-79.

- Ijam A, Saidur R, Ganesan P, 2012. Cooling of Minichannel Heat Sink Using Nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 39: 1188-94.
- Incropera FP, DeWitt DP, 1996. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons Publications 4th Edition, pp. 424-445, NewYork-USA.
- Laohalertdecha S, Naphon P, Wongwises S, 2007. A Review of Electrohydrodynamic Enhancement of Heat Transfer. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(5): 858-876.
- Li Y, Zhou J, Tung S, Schneider E, Xi S, 2009. A Review on Development of Nanofluid Preparation and Characterization. *Powder Technology*, 196: 89-101.
- Mandev E, 2017. Mikrokanallarda Nanoakışkanların Karma Taşınımıyla Isı Transferi Karakteristiklerinin Deneysel Olarak İncelenmesi. Erzurum Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Maradiya C, Vadher J, Agarwal R, 2018. The Heat Transfer Enhancement Techniques and Their Thermal Performance Factor. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 7(1): 1-21.
- Sheikholeslami M, Gorji-Bandpy M, Ganji DD, 2015. Review of Heat Transfer Enhancement Methods: Focus on Passive Methods Using Swirl Flow Devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49: 444-469.
- Tuckerman DB, Pease RFW, 1981. High-Performance Heat Sinking for VLSI. *Electron Device Letters*, 2(5): 126-129.
- Wu X, Wu H, Cheng P, 2009. Pressure Drop and Heat Transfer of Al₂O₃-H₂O Nanofluids Through Silicon Microchannels. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(10).

Bazı Tarım Bitkileri Kullanılarak Arıtma Çamurundan Kurşun Kirliliğinin Şelat Destekli Fitoremediasyon Yöntemiyle Giderilmesi

Dudu Duygu KILIÇ^{1*}

Aslıhan İPEK¹

ÖZET: Fitoremediasyon, toprak, yer altı, yer üstü sularının hatta havadaki kirleticilerin ortadan elemine edilmesinde bitkilerin kullanıldığı bir yöntemdir. Bu çalışmada, *Allium cepa* L. (soğan), *Chenopodium quinoa* Willd. (kinoa) ve *Brassica napus* L.(kanola) türleri kullanılarak arıtma çamurundan Pb elementinin fitoremediasyon yöntemi ile temizlenmesi araştırılmıştır. Ayrıca fitoremediasyon kapasitesini arttırmak üzere kompleks yapıcı şelat ilave edilip, bitkilerin element giderim performanslarındaki değişimler gözlenmiştir. Ağır metal gideriminde şelat desteği olarak EDTA, hümik asit, 1-10 fenantrolin, nitro ve pridin kullanılmıştır. Tolerans İndeksi (Tİ) değerleri incelendiğinde şelat ilavesinin bitkilerin gelişimi ve kuru ağırlık miktarlarında değişikliğe neden olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada bitkilerin kök, gövde ve yapraklarında ağır metal biriktirme miktarları incelenmiş ve türlerin köklerinde biriktirmenin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Özellikle hümik asit, EDTA ve nitro şelatının kullanıldığı deneme saksılarında ağır metal biriktirme miktarı daha yüksek bulunmuştur. Taşıma Faktörü (TF) değerleri incelendiğinde EDTA, hümik asit, piridin ve 1-10 feontralin şelatında *A. cepa*>*C. quinoa*> *B. napus*, nitro şelatında ise *C. quinoa*> *A. cepa*>*B. napus* bulunmuştur. En etkili birikim ise *A. cepa* ve *C. quinoa* türlerinde gerçekleşmiştir. Hiperakümülatör olarak bilinen *B. napus* nitro, piridin ve 1-10 fenantrolin şelatları eklendiği zaman bu özelliğini göstermediği belirlenmiştir. Türlerin Pb elementini köklerde biriktirme ve üst organlara taşımalarının şelat ekleme ile arttığı tespit edilmiştir. Buna göre, ağır metal alımını arttırmak için hümik asit, EDTA ve nitro kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: *Allium cepa*, *Chenopodium quinoa* ve *Brassica napus*, arıtma çamuru, fitoremediasyon, şelat

Removal of Lead Pollution from Treatment Sludge by Chelate Supported Phytoremediation Method Using Some Agricultural Plants

ABSTRACT: Phytoremediation is a method that plants are used to eliminate the pollutants in soil, underground, surface water and even in weather. In this study, the removal of Pb element from treatment sludge by phytoremediation method using *Allium cepa*, *Chenopodium quinoa* and *Brassica napus* species was investigated. In addition, complex builder chelate was added to increase the phytoremediation capacity, and changes in the element removal performance of the plants were observed. EDTA, humic acid, 1-10 phenanthroline, nitro, pridin were used as chelate support in heavy metal removal. When Tolerance Index (TI) values were examined, it was determined that the addition of chelate caused a change in the growth of plants and dry weight. In the study, the amount of heavy metal deposition in the root, stem and leaves of the plants was investigated and it was determined that accumulation in the roots of the species was higher. According to the results obtained in the study, It was determined that the accumulation in the roots of the species is more. Especially in the test pots using humic acid, EDTA and Nitro chelate, the accumulation was higher. When TF values were examined, *A. cepa*>*C. quinoa*>*B. napus* in EDTA, the Humic acid, the pyridine and the 1-10 Phenanthroline chelate and *C. quinoa*>*A. cepa*>*B. napus* in nitro chelation were found. The most effective accumulation occurred in *A. cepa* and *C. quinoa* species. It was determined that *B. napus*, known as the hyperaccumulator, did not show its property when nitro, pyridine and 1-10 phenanthroline chelates were added. It was determined that accumulation of Pb in the roots and transportation of the element to the upper organs by the Species increases with chelate addition. Accordingly, it is revealed that humic acid, EDTA and nitro can be used to increase heavy metal intake. As a result, in order to use the augmentation mud in agriculture, it needs to be purified from the substances that can damage the living things. Chelate assisted phytoremediation method can be used to remove heavy metal contamination and increase heavy metal uptake from the soil.

Keywords: *Allium cepa*, *Chenopodium quinoa* ve *Brassica napus*, treatment sludge, fitoremediasyon, chelate

¹ Dudu Duygu KILIÇ (Orcid ID: 0000-0001-6425-6062), Aslıhan İPEK (Orcid ID: 0000-0003-0563-8874), Amasya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü, Amasya, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Dudu Duygu KILIÇ, drduygukilic@gmail.com

* Makalenin bir bölümü 21-22 Nisan 2018 tarihinde Mardin’de düzenlenen International Journal On Mathematic, Engineering & Natural Sciences. Kongresinde sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Kentsel Atıksu Arıtımı Yönetmeliğine göre arıtma çamuru, kentsel atıksu arıtma tesislerinden çıkan ham veya stabilize olmuş çamuru; olarak tanımlanmıştır (Anon, 2006). Arıtma çamurları, su ve atıksu arıtma tesislerinin işletilmesi sırasında oluşan bir yan üründür. Arıtma çamuru çoğunlukla organik madde ve besin yüklü organik katılardan oluşan ve arıtma tekniğine bağlı olarak kıvamlı bulamaç yada kuru formda değişebilen konsantre katılar süspansiyonudur (Topcuoğlu, 2003). Ancak içeriği şehirselleşen ya da fabrika atık suyunun içeriğine bunların arıtılma şekline ve yöntemine göre değişmekle birlikte içerdikleri yüksek oranda N, P, ve K gibi besin maddeleri ile ağır metaller çevre kirliliğine neden olabilmektedir (Kumar, 2018). Arıtma çamurlarını uzaklaştırma yöntemleri arasında; tarımda kullanma, ormancılık ve verimsiz arazilerin ıslahı, depolama, yakma, kompostlamada katkı maddesi olarak kullanma, göl ve denizlere deşarj şeklinde olmaktadır (Tüfekçi ve ark., 2008). Çevre kirliliğine neden olan ağır metallerin başında kurşun gelmektedir. Kurşun; hava, su ve toprak gibi yollarla; besinlere, besin döngüsü yoluyla da canlılara geçebilir (Kahvecioğlu ve ark., 2004; Aslanhan, 2012). Doğal olarak tüm topraklarda bulunan Pb tarım alanlarında konsantrasyonu 100 mg kg^{-1} , ekstrakte edilebilir miktarı ise 4 mg kg^{-1} aştığında potansiyel olarak bitki ve insan sağlığı bakımından bir sorun oluşturmaktadır (Chapman, 1971; Durust ve ark., 2004; Pak, 2011). Toprakta ve suda antropojenik kökenli olan çevresel toksinleri azaltmak ve kullanılabilir duruma geri getirmek amacıyla pek çok yöntem geliştirilmiştir bunlardan biri de fitoremediasyondur. Mekanik temizleme yöntemine göre oldukça ekonomik ve çevre dostu olan bu yöntemde hiperakümülatör bitkiler kullanılır. Fitoremediasyon yöntemi ise son zamanlarda gelişmekte olan bir teknolojidir ve maliyet verimi, uzun dönem uygulanabilirliği

sebebiyle kirlenmiş sahalar için uygulanabilmektedir (Laghlimi ve ark., 2015). Toprak üstü organlarında topraktaki metal konsantrasyonundan 50 ila 500 kat daha fazla metal biriktirebilen bitkiler hiperakümülatör olarak adlandırılmaktadır (Clemens, 2006; Özay ve Mammadov, 2013). Yaklaşık 450 bitki türü (angiospermilerin sadece %0.2'si) hiperakümülatör olarak tanımlanmıştır (Reeves, 2006). Asteraceae, Brassicaceae, Fabaceae Lamiaceae bu özelliğe sahip familyalara örnek olarak verilebilir. Fitoremediasyon yönteminde bitkilerin akümülatör özelliklerini arttırmak amacıyla toprağa şelat ilavesi yapılmaktadır. Şelat ilavesi topraktaki metallerin toprak içerisindeki hareketlerini arttırmak ve bitki bünyesi tarafından alınmasını kolaylaştırmaktır (Adiloğlu ve ark., 2015). Araştırmada kullandığımız şelatlar hümik asit, EDTA, 1-10 fenantrolin, nitro, pridindir. EDTA, dietilentrinitrilopentaasetik asit (DTPA), nitrilotriasetik asit (NTA), piridin-2,6-dikarboksilik asit (PDA) gibi sentetik şelatlama maddeleri, hem toprakta Pb'nin bulunabilirliğini hem de köklerden sürgüne translokasyonu arttırmak için önerilmiştir (De la Rosa ve ark., 2004; Ehsan ve ark., 2007; Andra ve ark., 2009; Lambrechts ve ark., 2011; Zaier ve ark., 2014). Piridin, nitro ve 1-10 -fenantrolin ligandı ve türevlerinin metal şelatlayıcı özellikleri analitik kimyada, bioorganik araştırmalarda ve koordinasyon kimyasında sıklıkla kullanılmaktadır (Duman 2007). Hümik asit ise bitki ve hayvan artıklarının parçalanmasından ve yeniden sentezlenmesinden meydana gelir. Humusun en aktif maddesi olup metallerle bağ oluşturma, ağır metallerin toksik etkisini azaltıcı etkisi vardır. (Meisel ve ark., 1977; McGarthy, 2001; Gerzabek ve ark., 1990; Waldigri ve ark., 1996).

Bu çalışmada, *Allium cepa* L. (soğan), *Chenopodium quinoa* Willd. (kinoa) ve *Brassica napus* L. (kanola) türleri kullanılarak arıtma

çamurundan Pb elementinin fitoremediasyon yöntemi ile temizlenmesi araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Deneme Amasya ili, Merzifon ilçesinde kurulmuştur. Yapılan araştırma bir saha çalışması simülasyonu olduğu için açık bir alanda kurulmuş ve çalışma burada yürütülmüştür. Samsun Atıksu Arıtma Tesisinden arıtma çamuru elde edilmiştir. Her bir bitki türü için, tam şansa bağlı deneme desenine göre 3 tekerrülü olmak üzere; 5 adet şelat ve bir adet kontrol grubu saksısı olacak şekilde, saksılara 2000 g arıtma çamuru konulmuştur. Üç bitki türü için ayrı ayrı olmak üzere saksılara *A. cepa* türü için ticari 1 numara arpacık tohumu 10 adet, *C. quinoa* (TİTİCACA) ve *B. napus* (LİCORD) türlerinin tohumları ise 20 adet ekilmiştir. Bitkiler vejetatif büyümelerini tamamlamalarından sonra (8 hafta) toprağa her birinden 5 mmol kg⁻¹şelat eklenmiştir. Şelat eklenmesinden dört hafta sonra bitkiler hasat edilmiştir. Hasat edilen bitki örnekleri etüvde 70 °C'de kurutulmuş ve ardından öğütülerek analizlere hazır hale getirilmiştir. Bitkilerde kök, gövde ve yaprakta ağır metal analizi yapılmıştır. Kurşun ağır metal analizleri, mineralizasyonu mikrodalga çözünme sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, belirli miktardaki örnek cam bir kap içerisine konularak üzerine yeterince % 65'lik nitrik asit ilave edilip ve 50 °C'de 2 saat süre ile karıştırılmak suretiyle parçalanmıştır. Metal miktarları İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometri (ICP-OES) yöntemi ile belirlenmiştir. Yaprak kuru madde miktarının belirlenmesi için, her bir türe ait bireylerden belirli sayıda en gelişmiş ve en büyük yapraklar seçilmiş ve materyal olarak bu yapraklar kullanılmıştır. Hasat sırasında seçilen 4'er bitki hassas terazide tartılıp gram olarak yaş ağırlıkları belirlenmiş daha sonra 65°C'de etüvde 48 saat kurutulduktan sonra kuru ağırlıkları da g olarak belirlenmiştir (Kaçar, 2008). Yaprakların kuru madde miktarı,

kuru ağırlığın yaş ağırlığa oranının yüzdesi olarak hesaplanmıştır. Bitki boyu, cetvel ile toprak üzerinden ölçülmüştür.. Bitkilerin ağır metalleri tolere etme ve biriktirme kabiliyetini belirlemek amacıyla translokasyon faktörü (TF) ve biyokonsantrasyon faktörü (BCF) kullanılmıştır (Yoon ve ark., 2006).

Biriktirme Faktörü (BCF) = Hasat edilen bitkideki ağır metal derişimi/Toprak ağır metal derişimi

Taşıma Faktörü (TF)=Sürgün ağır metal derişimi/Kök ağır metal derişimi

Bitki büyüme indeksi olarak tolerans indeksi (Tİ), kök ve yeşil aksam uzunluğu, kök ve yeşil aksam yaş ve kuru maddesi gibi bitki büyüme parametrelerini esas alır ve şu şekilde hesaplanır (Wilkins, 1978).

Tolerans İndeksi Tİ (%) = (Metal Uygulanan Bitki Büyüme Parametreleri/ Kontrol Bitki Büyüme Parametreleri) x 100

BULGULAR VE TARTIŞMA

Amasya ilinin ilçesi olan Merzifon 710 m rakıma sahip olup 35°-36° doğu boylamı ile 40.36'-40°.-55' kuzey enlemleri arasında yer almakta olup Merzifon ilçesinin yıllık ortalama sıcaklığı 11.5°C iken yıllık ortalama yağış miktarı 418 mmdir. Yılın en kurak ay ortalaması 13 mm yağışla Ağustos ayı iken en fazla yağış ortalaması 59 mm yağış ile Mayıs ayında görülmektedir. Kuru ağırlık tolerans İndeksi (Tİ) değerleri incelendiğinde arıtma çamurunda yetiştirilen *B. napus* türü için en iyi gelişim 1-10 fenantrolin içeren saksılarda gerçekleşmiştir. *C. quinoa* ve *A. cepa* türlerinde ise şelat ilavesinin, kuru ağırlık miktarında önemli bir düşüşe neden olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 1). Bitki gelişiminin ve kuru madde miktarı azalışının, ağır metal ve mikro element alınabilirliklerinin artmasına bağlı olarak besin elementleri alımı arasındaki dengenin bozulmasının bir sonucu olduğu kabul edilmektedir (Chen ve ark., 2000, Turan ve Angın 2004, Turgut ve ark., 2004,

Turan ve ark., 2007). Şelat uygulanan topraklarda faydalı besin maddelerinin alımı ile birlikte ağır metal miktarın alımın artması bitkinin kök, gövde yaprak kuru madde miktarının azalmasına sebep olduğu çalışmada bildirilmiştir (Nascimento ve ark., 2006). Bazı

çalışmalarda ise sentetik şelat maddesinin eklenmesinin bitki büyümesinde belirgin bir ters etkiye sahip olabileceğini belirtmektedir (Lai ve Chen 2005; Quartacci ve ark., 2006, Ben Rejeb ve ark., 2013; Zaier, 2014).

Çizelge 1. Arıtma çamuru kullanılan şelat karışımlarında yetiştirilen türlerinin, hasat öncesi bitki organlarının uzunlukları, yaş ağırlıkları, kuru ağırlıkları ve tolerans indeksi (Tİ) değerlerinin ortalamaları

	Kök Boyu (cm)	Kök (Tİ)	Gövde Boyu	Gövde (Tİ)	Yaprak Boyu	Yaprak (Tİ)	Yaş ağırlık	Yaş Ağırlık Tİ	Kuru ağırlık	Kuru ağırlık Tİ	
<i>B. napus</i>	EDTA	12*±0.01**	100	38±0.758	95	21±0.4	91	2.38±0.05	91	0.64±0.002	94
	Nitro	11±0.02	92	42±0.548	105	22±0.012	96	2.44±0.020	93	0.66±0.001	97
	Piridin	11±0.02	92	39±0.424	98	22±0.125	96	2.75±0.012	105	0.73±0.001	107
	1.10 Fenantrolin	13±0.01	108	40±0.415	100	25±0.356	109	3.05±0.020	117	0.78±0.002	115
	Hümik asit	12±0.05	100	40±0.523	100	26±0.200	113	2.42±0.056	93	0.59±0.002	87
	Kontrol	12±0.03	100	40±0.113	100	23±0.120	100	2.61±0.024	100	0.68±0.005	100
<i>C. quinoa</i>	EDTA	7±0.02	100	14±0.123	108	4±0.130	100	1.33±0.023	96	0.21±0.002	36
	Nitro	6±0.01	86	13±0.362	100	5±0.262	125	1.68±0.065	122	0.28±0.005	47
	Piridin	6±0.01	86	15±0.147	115	3±0.120	75	1.47±0.055	107	0.26±0.002	44
	1.10 Fenantrolin	7±0.02	100	13±0.389	100	3±0.125	75	1.22±0.012	88	0.18±0.003	31
	Hümik asit	8±0.05	114	11±0.256	85	4±0.125	100	1.19±0.01	86	0.14±0.005	24
	Kontrol	7±0.05	100	13±0.317	100	4±0.37	100	1.38±0.02	100	0.59±0.001	100
<i>A. cepa</i>	EDTA	4±0.03	100	12±0.852	109	2.01±0.03	111	0.22±0.001	37
	Nitro	5±0.02	125	12±0.260	109	1.72±0.012	95	0.18±0.001	31
	Piridin	4	100	110±0.136	100	1.79±0.015	99	0.19±0.002	32
	1.10 Fenantrolin	4	100	11±0.332	100	1.64±0.013	91	0.13±0.003	22
	Hümik asit	5	125	10±0.140	91	1.88±0.025	104	0.22±0.001	37
	Kontrol	4	100	11±0.502	100	1.81±0.026	100	0.59±0.001	100

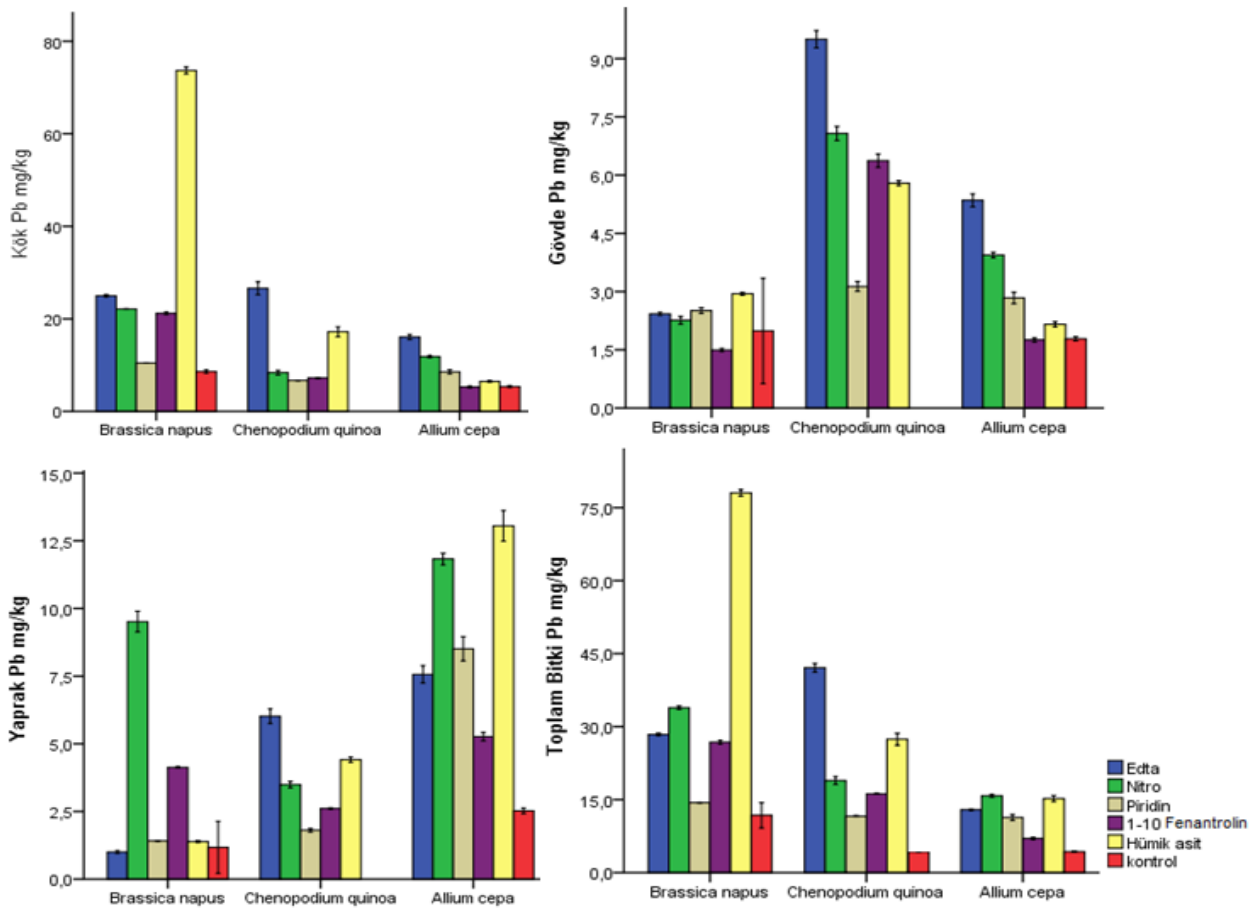
(*Ort±**SE: Ortalama ± Standart Hata)

B. napus türünün köklerindeki en yüksek Pb birikimi Hümik asit (73.68 ±0.30) şelatında, en düşük birikim Piridin şelatında (10.44±0.01), *C. quinoa* türünün köklerindeki en yüksek birikim EDTA (26.60±0.56) şelatında, en düşük birikim piridin (06.67±0.005) şelatında, *A. cepa*'da en yüksek birikim EDTA (16.05±0.21)'da olup en düşük birikim 1-10 Fenantrolin (5.27±0.755)'de bulunmuştur (Şekil 1). *B. napus* türünün gövdelerindeki en yüksek Pb birikimi Hümik

asitte (2.945± 0.01) en düşük birikim ise 1-10 Fenantrolin (1.4950± 0.01) şelatı içeren saksılarda gerçekleştirmiştir. *C. quinoa* gövdesinde EDTA en yüksek Pb birikim (9.500± 0.09) olup en düşük birikim ise Piridin şelatında (3.130± 0.05) bulunmuştur. *A. cepa* türünde ise en yüksek birikim EDTA şelatında (5.351 ±0.067) gerçekleşmiştir (Şekil 1). *B. napus* türünün yapraklarına ait Pb değerleri incelendiğinde en yüksek birikim nitro şelatında

(9.515 ± 0.155), en düşük birikim ise EDTA şelatında (1.01 ± 0.02) görülmüştür. *C. quinoa* türünde yapraklarında en yüksek birikim EDTA şelatı (6.02 ± 0.11) en düşük birikim Piridin şelatı (1.80 ± 0.02) ilave edilen saksılarda tespit edilmiştir. *A. cepa* türünde en yüksek birikim Hümik asit (4.41 ± 0.04) en düşük birikim ise 1-10 Fenantrolin verilen (2.26 ± 0.06) saksılarda

tespit edilmiştir (Şekil 1). Bitkide toplam Pb birikimine göre *B. napus* türünde en yüksek birikim hümik asit ilave edilen arıtma çamurunda (78.02 ± 0.275), *C. quinoa*'da ise EDTA (42.120 ± 0.360), *A. cepa*'da ise hümik asit (15.206 ± 0.255) ve nitro (15.766 ± 0.115) ilave edilen saksılarda bulunmuştur.



Şekil 1. Arıtma çamurunda yetiştirilen türlere ait kök, gövde, yaprak ve toplam bitkide bulunan Pb (mg kg^{-1}) değerleri

Bütün türlerde en düşük birikim piridin (11.350 ± 14.366) ve 1-10 fenantrolin (7.02 ± 16.197) içeren saksılarda bulunmuştur (Şekil 1). Çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda türlerin köklerinde biriktirmenin, yaprak ve gövdeye göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Özellikle hümik asit, EDTA ve nitro şelatının kullanıldığı deneme saksılarında biriktirmenin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Kirlenmemiş topraklarda yetişen farklı bitkilerdeki Pb konsantrasyonu 0.05 ve $20 \mu\text{g g}^{-1}$ arasında değişmektedir (Bowen, 1979; Kabata-Pendias ve

Pendias, 2001). Bitkilerdeki Pb konsantrasyonunun 0.03 ila 70 mg kg⁻¹ arasında değişmekte olduğunu ve kök dokularında daha yüksek birikim gözlemlendiğini bildirilmiştir (Carranza-Alvarez ve ark.,2008; Kumar ve ark., 2013). Araştırmada üç türde de kök bölgesinde biriktirme daha fazla bulunmuştur. Türlerin Pb elementini köklerde biriktirme ve üst organlara taşınması şelat ekleme ile arttığı tespit edilmiş olup bitkilerin büyüme özellikleri göz önüne alındığında, ağır metal alımını artırmak için humik asit, EDTA ve nitro kullanılabileceği ortaya çıkmaktadır.

Ayrıca yapılan birçok çalışmada da EDTA'nın Pb için yüksek bağlayıcı kapasitesinin olduğu (Blaylock ve ark., 1997; Tai ve ark., 2007; Najep ve ark., 2017; Garcla ve ark., 2017) ve EDTA şelatının uygulama dozlarının artması ile Pb alımını arttırdığı belirlenmiştir (Lai ve Chen, 2005). Humik asitlerin toprağa eklenmesi bitkilerin topraktan

ağır metal alımını arttırdığı bildirilmiştir (Li ve Shuman, 1996; Halim ve ark., 2003; Evangelou ve ark., 2004) Çalışmamızda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Humik asitin bitkilerde ağır metal biriktirme yeteneğinin geliştirmesinin nedeninin toprak pH'sını düşürmesi düşünülmektedir. Vargas ve ark.,(2016) *Chrysopogon zizanioides* türü ile yaptıkları çalışmada ise ticari humik asitin 10–20 g kg⁻¹ oranlarında uygulanması bitkiler tarafından Cu alımını ve köklerdeki birikimi geliştirdiğini ancak Zn'nin bitki tarafından alınmasını da sınırladığını bildirmiştir. Deney sonucunda arıtma çamurunda en düşük kurşun değerlerine bakıldığında *B. napus* türünün yetiştirildiği saksılarda 1-10 fenantrolin (37.765±0.175), *C. quinoa* türünün yetiştirildiği saksıda nitro (20.10±0.02) ve *A. cepa* türünün bulunduğu saksılarda piridin (23.635±0.355) olarak ölçülmüştür (Çizelge2).

Çizelge 2. Deney öncesi ve sonrası saksılarda bulunan arıtma çamurunda Pb (mg kg⁻¹) değerleri

Şelat	Pb			
	<i>B. napus</i>	<i>C. quinoa</i>	<i>A. cepa</i>	
Deney öncesi Arıtma çamuru	220.353*±2.223**	219.435±1.250	217.369±2.632	
EDTA	70.925±0.225	60.175±0.022	43.795± 0.105	
Humik asit	74.5050±0.565	58.73± 0.311	4.377±0.105	
Deney sonrası Arıtma çamuru	Nitro	51.765±0.165	20.10±0.02	34.655±0.075
Piridin	90.155±0.55	36.415±0.095	23.635±0.355	
1-10 Fenantrolin	37.765±0.175	58.73±0.31	44.275±0.205	
Kontrol	180.23±0.5889	192.23±0.25	196.23±0.105	

(*Ort±**SE: Ortalama ± Standart Hata)

BCF, bitkilerde metal birikim etkinliğinin değerlendirilmesi için, TF ise bitkinin köklerinden üst organlarına metallerin yerini değiştirme kapasitesini değerlendirmek için kullanılır. *B. napus* türünde humik asit şelatında ve kontrol grubunda BCF değeri 1'den büyük diğer şelatlarda ise BCF değeri 1' den küçüktür.*C. quinoa* türünde EDTA şelatında ve kontrol grubunda BCF değeri 1'den büyük diğer

şelatlarda BCF değeri 1 den küçüktür. *A. cepa* türünde ise bütün şelatlarda BFC değeri 1'den küçüktür. Taşıma faktörlerine göre *B. napus* ve *C. quinoa* türlerinden en yüksek değer nitro şelatı eklenen saksılarda iken *A. cepa* türünde ise en yüksek değer piridin ve 1-10 fenantrolin şelatları eklenen saksılarda bulunmuştur (Çizelge 3).

Çizelge 3. Denemede kullanılan türlerin arıtma çamuru karışımlarında Pb için biyokonsantrasyon faktörü (BCF) ve taşıma faktörü (TF) değerleri

Şelat	N	BCF			TF		
		B. napus	C. quinoa	A. cepa	B. napus	C. quinoa	A. cepa
EDTA	9	0.406*±0.0002**	1.244±0.942	0.524±0.397	0.137±0.008	0.583±0.019	0.804±0.013
Hümkik asit	9	1.047±0.0004	0.8171±0.469	0.187±0.059	0.058±0.0006	0.594 ±0.011	2.350±0.012
Nitro	9	0.654±0.004	0.547±0.132	0.325±0.026	0.532±0.005	1.268±0.016	1.200±0.520
Piridin	9	0.159±0.001	0.369±0.088	0.353±0.0110	0.376±0.004	0.739±0.003	1.512±0.04
1-10 Fenantrolin	9	0.709±0.004	0.290±0.0245	0.199±0.139	0.266±0.0001	1.244±0.019	1.511±0.001
Kontrol	9	1.335±0.007	2.333±0.020	1.017±0.060	0.137±0.001	0.584±0.020	0.483±0.009

(*Ort±**SE: Standart Hata)

Şelat eklenen saksılarda yetişen bitkilerin Pb değerlerinin yüksek çıkma nedeninin kullanılan şelatlaştırıcı kimyasallar ile metallerin kompleks oluşturmaları ve bu komplekslerin bitkinin üst organlarına doğru daha kolay taşınabilmeleri olduğu düşünülmektedir. TF değerleri incelendiğinde EDTA, hümkik asit, piridin ve 1-10 fenantrolin şelatlarının kullanıldığı saksılarda *A. cepa*>*C. quinoa*> *B. napus*, nitro şelatının kullanıldığı saksılarda ise *C. quinoa*> *A. cepa*>*B. napus* bulunmuştur. En etkili birikim ise *A. cepa* ve *C. quinoa* türlerinde gerçekleşmiştir. Kirkham (2000) *Helianthus annuus* kullanarak EDTA şelatı ile arıtma çamurundan Cd, Pb, Cr elementlerinin alınımı araştırmış ve EDTA ilavesinin bitki tarafından Pb ağır metal alınımı arttırdığını ifade etmiştir. Hiperakümülatör olarak bilinen *B. napus*'un nitro, piridin ve 1-10 fenantrolin şelatları eklendiği zaman bu özelliğini göstermediği belirlenmiştir. Aşırı biriktirici (hiperakümülatör) bitkilerde TF>1 olması her zaman esastır. TF değerine göre *A. cepa* türü her üç şelatta ve *C. quinoa* türü ise nitro ve 1-10 fenantrolin şelatları eklenen topraklarda yetiştirildiği zaman hiperakümülatör özellik göstermektedir. Kumar ve Chopra (2018) *Trapa natans* türünü kullanarak yaptıkları çalışmada Pb nin, kök bölgesinde daha çok biriktiğini ve türün arıtma

çamurlarında kirlilik yükünü azaltmak için kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Placek ve ark. (2016) *Pinus silvestris*, *Picea abies* ve *Quercus robur* türlerini kullanarak arıtma çamurundan Cd, Zn ve Pb ağır metallerinin fitoremediasyonu üzerinde yaptıkları çalışmada çam ve ladinin kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Pulford ve ark.,(2002) arıtma çamurunu iyileştirmek için *Salix* türlerinin de kullanılabileceğini de ifade etmişlerdir.

SONUÇ

BCF değerine göre *B. napus* türünün hümkik asit, *C. quinoa* türünün ise EDTA ilave edilen deneme saksılarında en yüksek Pb birikimi yaptığı tespit edilmiştir. Türlerin Pb elementini köklerde biriktirme ve üst organlara taşınmasının şelat ekleme ile arttığı tespit edilmiştir. Buna göre, ağır metal alınımı artırmak için şelat desteği olarak hümkik asit ve EDTA kullanılabileceğini göstermektedir. Sonuç olarak arıtma çamurunu tekrar kullanabilmek için içindeki canlılara zarar verebilecek maddelerden arındırılması gerekmektedir. Bunun için fitoremediasyon yöntemi de kullanılabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Amasya Üniversitesi BAP birimi tarafından (FMB-BAP 17-0246) desteklenmiştir, teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Adiloğlu S, Adiloğlu A, Açıkgöz FE, Yeniaras T, Solmaz Y, 2015. Labada (*Rumex patens* L.) Bitkisinin Kurşun Kirliliğinin Gideriminde Kullanım Kapasitesinin Araştırılması. *Fen Bilimleri Dergisi*, 3 (2).
- Andra SS, Datta R, Sarkar D, Saminathan SKM, Mullens CP, Bach SBH, 2009. Analysis of phytochelatin complexes in the lead tolerant vetiver grass (*Vetiveria zizanioides* (L.) using liquid chromatography and mass spectrometry. *Environ Pollut.* 157:2173–2183.
- Anonim 2006. <http://mevzuat.basbakanlik.gov.tr> (Erişim tarihi 25.05.2018).
- Aslanhan E, 2012. Çevresel Kirliliklerin Takibinde Kullanılacak Yeni Biyomonitör Bitkiler. Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilim Dalı, Kırşehir.
- Ben Rejeb K, Ghnaya T, Zaier H, Benzarti M, Baioui R, Ghabriche R, Wali M, Lutts S, Abdelly C., 2013. Evaluation of the Cd²⁺ phytoextraction potential in the xerohalophyte *Salsola kali* L. and the impact of EDTA on this process. *Ecol Eng* 60:309–315.
- Bowen HJM, 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, New York.
- Carranza-Álvarez C, Alonso-Castro AJ, Alfaro-De La Torre, MC, García-De La Cruz R F, 2008. Accumulation and distribution of heavy metals in *Scirpus americanus* and *Typha latifolia* from an artificial lagoon in San Luis Potosí, México. *Water, air, and soil pollution*, 188(1-4): 297-309.
- Chapman H D, 1971 *Proc. Intern. Symp. Soil Fert. Evaln.* New Delhi 1:927-947
- Chen YX, Lin Q, Luo YM, He YF, Zhen SJ, Yu YL, Tian GM, Wong MH 2003. The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil. *Chemosphere*, 50: 807–811.
- Clemens, S. 2001. Molecular Mechanisms of Plant Metal Tolerance and Homeostasis, *Planta* 212:475–486.
- De la Rosa G, Jose R PV, Milka M, Jason GP, Irene CA, Jorge LGT, 2004. Cadmium uptake and translocation in tumbleweed (*Salsola kali*), a potential Cd-hyperaccumulator desert plant species: ICP/OES and XAS studies. *Chemosphere* 55:1159–1168.
- Duman H, 2007. 1-10 fenantrolin türevi bir Schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin sentezi spektroskopik ve termal analizi (Doctoral dissertation). Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Durust N, Durust Y, Tuğrul D, Zengin M, 2004. Heavy metal contents of *Pinus radiata* trees of İzmit (Turkey). *Asian J. of Chemistry*, Vol: 16 (2): 1129- 1134.
- Ehsan S, Prasher SO, Marshall W 2007. Simultaneous mobilization of heavy metals and polychlorinated biphenyl (PCB) compounds from soil with cyclodextrin and EDTA in admixture. *Chemosphere* 68: 150–158.
- Evangelou MW, Daghan H, Schaeffer A, 2004. The influence of humic acids on the phytoextraction of cadmium from soil. *Chemosphere*, 57(3): 207-213.
- García S, Zornoza P, Hernández LE, Esteban E, Carpena RO, 2017. Response of *Lupinus albus* to Pb-EDTA indicates relatively high tolerance. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 99(9-10): 1378-1388.
- Gerzabek M.H, Ullah SM 1990. Influence of Fulvic and Humic Acids on Cd and Ni-Toxicity to *Zea Mays* (L.). *Boden Cultur*, 41(2): 115-124.

- Halim M, Conte P, Piccolo A, 2003. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. *Chemosphere*, 52(1): 265-275.
- Kabata-Pendias A, Pendias H, 2001. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, USA.
- Kaçar B, İnal A, 2008. Bitki Analizleri, Nobel Yayın No: 1241, Fen Bilimleri, 63, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti., Ankara.
- Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven A, Timur S, 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-III. GTÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 15s.
- Kirkham MB, 2000. EDTA-facilitated phytoremediation of soil with heavy metals from sewage sludge. *International Journal of Phytoremediation*, 2(2): 159-172.
- Kumar N, Bauddh K, Kumar S, Dwivedi N, Singh DP, Barman SC, 2013. Accumulation of metals in weed species grown on the soil contaminated with industrial waste and their phytoremediation potential. *Ecological engineering*, 61: 491-495.
- Kumar V, Chopra AK, 2018. Phytoremediation potential of water caltrop (*Trapa natans* L.) using municipal wastewater of the activated sludge process-based municipal wastewater treatment plant. *Environmental technology*.39(1):12-23.
- Küçükhemek M, Gür K, Uyanöz R, Çetin Ü, 2005. Arıtma Çamuru ve Çiftlik Gübresinin Çim Bitkisi Verimine ve Renk Özelliğine Etkisi, I. Ulusal Arıtma Çamurları Sempozyumu, 23-25 Mart, İzmir.
- Laghlimi M, Baghdad B, El Hadi H, Bouabdli A. 2015. Phytoremediation mechanisms of heavy metal contaminated soils: A review, *Open Journal of Ecology*, 5: 375-388.
- Lai, H. Y., & Chen, Z. S. (2005). The EDTA effect on phytoextraction of single and combined metals-contaminated soils using rainbow pink (*Dianthus chinensis*). *Chemosphere*, 60(8):1062-1071.
- Lambrechts T, Gustot Q, Couder E, Houben D, Iserentant A, Lutts S, 2011. Comparison of EDTA-enhanced phytoextraction and phytostabilisation strategies with *Lolium perenne* on a heavy metal contaminated soil. *Chemosphere* 85:1290–1298.
- Li Z, Shuman LM, 1996. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. *Soil Science*, 161(10), 656-666.
- McGrath SP, Zhao FJ, Lombi E, 2001. Plant and rhizosphere processes involved in phytoremediation of metal-contaminated soils. *Plant and Soil*, 232, 207-214.
- Meisel T, Lakatos B, Mady G, 1977. Biopolymer-Metal Complex Systems. VII. Ion Exchange and Redox Capacity of Peat Humic Substances. *Agrokémia és Talajtan*, 26(3/4): 269-280.
- Najeeb U, Ahmad W, Zia MH, Zaffar M, Zhou W, 2017. Enhancing the lead phytostabilization in wetland plant *Juncus effusus* L. through somaclonal manipulation and EDTA enrichment. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: 3310-3317.
- Nascimento CWAD, Xing B, 2006. Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. *Scientia agricola*, 63(3): 299-311.
- Özay C, Mammadov R, 2013. Ağır metaller ve süs bitkilerinin fitoremediasyonda kullanılabilirliği. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt 15(1): 67-76.*
- Pak O, 2011. Kırklareli Sınırları İçerisindeki Otoban Kenarlarında Bulunan Tarım Arazilerinde Bazı Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ.

- Placek A, Grobelak A, Kacprzak M, 2016. Improving the phytoremediation of heavy metals contaminated soil by use of sewage sludge. International journal of phytoremediation. 18(6):605-618.
- Pulford ID, Riddell-Black D, Stewart C. 2002. Heavy metal uptake by willow clones from sewage sludge-treated soil: the potential for phytoremediation. International Journal of Phytoremediation. 4(1): 59-72.
- Quartacci MF, Argilla A, Baker AJM, Navari-Izzo F, 2006. Phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by Indian mustard. Chemosphere 63:918-925.
- Reeves R. 2006. Hyperaccumulation of trace elements by plants. In: Morel JL., Echevarria G., Goncharova N. (eds) Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils. NATO Science Series, vol 68. Springer, Dordrecht
- Tai Y, Yang Y, Li Z, Yang Y, Wang J, Zhuang P, Zou B. 2017. Phytoextraction of 55-year-old wastewater-irrigated soil in a Zn-Pb mine district: effect of plant species and chelators. Environmental technology, 1-13.
- Topcuoğlu B, Önal MK, Arı N, 2003. Toprağa Uygulanan Kentsel Arıtma Çamurunun Domates Bitkisine Etkisi: I. Bitki Besinleri ve Ağır Metal İçerikleri. Mediterranean Agricultural Sciences, 16(1): 87-96.
- Turan M, Esringu A, 2007. Phytoremediation based on canola (*Brassica napus* L.) and Indian mustard (*Brassica juncea* L.) planted on spiked soil by aliquot amount of Cd, Cu, Pb, and Zn. Plant Soil and Environment, 53(1): 7.
- Turan M., Angın I. (2004). Organic chelate assisted phytoextraction of B, Cd, Mo and Pb from contaminated soils using two agricultural crop species. Acta Agr. Scand., Sec. B, Soil Plant Sci., 54: 221-231.
- Turgut C, Pepe MK, Cutright TJ, 2004. The effect of EDTA and citric acid on phytoremediation of Cd, Cr, and Ni from soil using *Helianthus annuus*. Environ. Pollut., 131: 147-154.
- Tüfekçi S, Gülbaba AG, Tokgönül F, 2008. Tarsus Eysel Arıtma Çamurunun Okaliptüs ve Kızılcım Fidanları Üretiminde Kullanılması. Çevre ve Orman Bakanlığı Yayın No: 368 ISBN:978-605-393-042-6 DOA Yayın No: 49.
- Vargas C, Pérez-Esteban J, Escolástico C, Masaguer A, Moliner A, 2016. Phytoremediation of Cu and Zn by vetiver grass in mine soils amended with humic acids. Environmental Science and Pollution Research, 23(13), 13521-13530.
- Waldigri M, Pera A, Agnolucci M, Frassinetti S, Lunardi D, Vallini G, 1996. Effects of compost-derived humic acids on vegetable biomass production and microbial growth within a plant (*Cichorium intybus*) soil system: a comparative study. Agriculture, Ecosystems And Environment, 58, (2-3): 133-144.
- Wilkins DA, 1978. The measurement of tolerance to edaphic factors by means of root growth. New Phytologist, 80(3): 623-633.
- Yoon J, Cao X, Zhou O, Ma LQ, 2006. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. Sci Total Environ 368:456-464.
- Zaier H, Ghnaya T, Ghabriche R, Chmingui W, Lakhdar A, Lutts S, Abdelly C, 2014. EDTA-enhanced phytoremediation of lead-contaminated soil by the halophyte *Sesuvium portulacastrum*. Environmental Science and Pollution Research, 21(12): 7607-7615.

One-Pot Synthesis of Substituted Phthalazine-5,10-dione Derivatives in the Presence of Triflate Catalyst

Kadir TURHAN^{1*}

ABSTRACT: In this study, substituted 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-diones which are considered that may possess biological activity have been obtained via one-pot multi-component cyclocondensation reaction of phthalhydrazide, aromatic aldehydes and malononitrile catalyzed in the presence of Cu(OTf)₂ in very good yields and short times. The structures of all these synthesized compounds (4a-f) have been determined and characterized by infrared, nuclear magnetic resonance, mass spectral data, and elemental analysis.

Keywords: Phthalazinedione, triflate, one-pot, multicomponent, green chemistry

¹ Kadir TURHAN (Orcid ID: 0000-0002-7718-1618), Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Kadir TURHAN, kturhan@yildiz.edu.tr

Geliş tarihi / *Received*: 12.06.2018
Kabul tarihi / *Accepted*: 06.11.2018

INTRODUCTION

Nowadays, green chemistry is attracting great attention due to the global population's ability to overcome environmental pollution problems. Green chemistry, also called sustainable chemistry, is a process that reduces or eliminates the use and production of hazardous substances. From this point of view, one-pot harmful solvent-free reactions are considered as an ideal method for green synthesis (Wender et al., 1997).

Pyrazolo[1,2-*b*]phthalazinediones are an important class of compounds that demonstrate biological activities such as analgesic, cytotoxic, cardiotoxic, vasorelaxant, anti-allergic, antimicrobial, antifungal, anti-hypoxic, anticonvulsant, antipyretic, anti-inflammatory and antiviral (Wei et al., 2006; Xia et al., 2007; Vera-DiVaio et al., 2009; Lv et al., 2010; Nabid et al., 2010; Zhang et al., 2010; Raghuvanshi and Singh, 2011; Kiasat and Davarpanah, 2013; Bashti et al., 2015). Because of these properties, it is important to develop non-complex methods to obtain substituted 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives.

In the synthesis of substituted 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives, there are only a few studies on the synthesis of one-pot three-component phthalhydrazine, aromatic aldehydes, and malononitrile together with acidic or basic catalysts. However, most of the processes mentioned have disadvantages such as low yields, long reaction times, application of toxic or unsafe catalysts, expensive methods or more

difficult reaction conditions (Lv et al., 2010; Reddy and Jeong, 2013; Bashti et al., 2015; Dabholkar et al., 2017; Dabholkar et al., 2018).

Metal salts of trifluoromethanesulfonic acid (metal triflates) are a new type of Lewis acid and are powerful catalysts for several organic syntheses. Due to their high stability, water tolerance, and recoverability from water, they are frequently used in organic synthesis as a catalyst (Kobayashi et al., 2002). There are many publications on the synthesis of substituted 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives in the literature (Teimouri, 2006; Ghahremanzadeh et al., 2008; Torkiana et al., 2011; Shah et al., 2012; Shaterian and Mohammadnia, 2012; Song et al., 2012; Ghomi et al., 2014; Kefayati et al. 2014; Reddy et al., 2014; Vaghei et al., 2014; Vafaei et al., 2015; Kefayati et al. 2016; Roy et al., 2016; Sangani et al., 2016; Lamera et al., 2017; Piltan, 2017; Mohamadpour et al., 2018), but none of them are related to their synthesis in the presence of metal triflate catalyst. This article reports the synthesis of substituted 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives catalyzed by Cu(OTf)₂ catalyst by the one-pot multicomponent reaction starting from the corresponding phthalhydrazide with substituted benzaldehyde and malononitrile at 80 °C. This synthetic method is consistent with the green chemistry approach because it defines an environmentally friendly, efficient and economical reaction that occurs at low temperatures without any harmful solvents and catalysts (Figure 1).

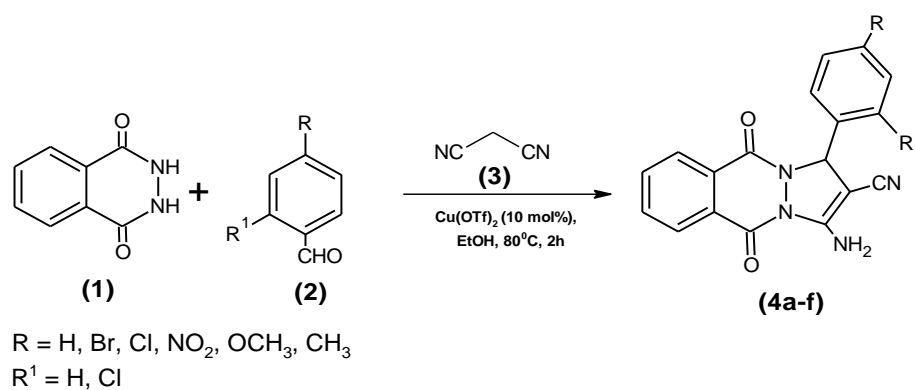


Figure 1. One-pot synthesis of substituted 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*] phthalazine-5,10-diones

MATERIALS AND METHODS

Reagents purchased from Merck were as follows: ethanol, dichloromethane, chloroform, ethyl acetate, n-hexane, phthalhydrazide, benzaldehyde, p-bromobenzaldehyde, p-nitrobenzaldehyde, p-methoxybenzaldehyde, p-methylbenzaldehyde, 3,5-dichlorobenzaldehyde, malononitrile, copper(II) trifluoromethanesulfonic acid, silica gel 60 (0.063-0.200 mm), and sea sand. All reagents were available commercially and used without further purification in the reactions. TLC was carried out on aluminum sheets pre-coated with silica gel 60 F254 purchased from Merck, and the spots were visualized with UV light (254/366 nm) using a Camag UV lamp.

¹H NMR and ¹³C NMR spectra were saved on “Bruker 500 MHz” spectrometers, in chloroform-*d* (CDCl₃) or DMSO using the tetramethylsilane (TMS) standard according to the solubility of the materials. FT-IR spectra were recorded on a “Philips PU 9714 ATR spectrophotometer”, using the “Perkin-Elmer Spectrum One” program. Mass spectra (MS) were obtained with 70 eV “Hewlett Packard GC/MS 6890/5973”. Melting points were obtained with a Gallenkamp Melting Point Apparatus in open capillaries with no correction.

General Procedure for the One-Pot Synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*] phthalazine-5,10-dione Derivatives (4a-f)

A mixture of phthalhydrazide (**1**) (1 mmol), substituted benzaldehyde (**2**) (1 mmol), malononitrile (**3**) (1 mmol), Cu(OTf)₂ (10 mol %) in ethanol (5 mL) was refluxed at 80°C for the appropriate time. The progress of the reaction was monitored by TLC. After completion of the reaction, the crude product was filtered and then washed with water. The solid product was purified by recrystallization procedure in ethanol or column chromatography. All the products were characterized by spectroscopic data (FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS and EA) after the purification processes.

3-Amino-5,10-dioxo-1-phenyl-5,10-dihydro-1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-2-carbonitrile (4a)

Yellow crystalline, mp. 272-74 °C. FTIR(ATR): $\nu = 3361, 3313, 3016, 2897, 2198, 1661, 1494, 1380, 792 \text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz): $\delta = 6.13 \text{ (s, 1H)}, 7.33 \text{ (2H, d, } J=7.08 \text{ Hz, Ar)}, 7.36 \text{ (1H, brd, } J=7.52 \text{ Hz, Ar)}, 7.46 \text{ (2H, d, } J=6.98 \text{ Hz, Ar)}, 7.97 \text{ (2H, brd, } J=5.40 \text{ Hz, Ar)}, 8.08 \text{ (2H, s, NH}_2\text{)}, 8.10 \text{ (1H, brd, } J=5.70 \text{ Hz, Ar)}, 8.27 \text{ (1H, brd, } J=5.60 \text{ Hz, Ar)}$ ppm. ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz): $\delta = 61.31, 116.03, 126.77, 127.29, 128.27, 128.52, 128.65, 133.73, 134.66, 150.83, 154.78, 156.82$ ppm. GC-MS: $m/z = 316[M^+]$. Anal. calcd. for

$C_{18}H_{12}N_4O_2$: C, 68.35; H, 3.82; N, 17.71 Found: C, 68.49; H, 4.01; N, 17.65.

3-Amino-1-(4-bromophenyl)-5,10-dioxo-5,10-dihydro-1H-pyrazolo[1,2-*b*] phthalazine-2-carbonitrile (4b)

Light yellow crystalline, mp. 264-66 °C. FTIR (ATR): $\nu=3375, 3306, 3022, 2897, 2200, 1662, 1563, 1380, 1277, 846\text{ cm}^{-1}$. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): $\delta=6.14$ (s, 1H, CH), 7.46 (2H, d, $J=8.35$ Hz, Ar), 7.58 (2H, d, $J=8.30$ Hz, Ar), 7.98 (2H, dd, $J=4.65; 4.30$ Hz, Ar), 8.09 (1H, dd, $J=5.40; 3.55$ Hz, Ar), 8.14 (2H, s, NH_2), 8.27 (1H, dd, $J=5.05; 3.90$ Hz, Ar) ppm. ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): $\delta=62.73, 116.18, 122.79, 127.69, 128.64, 128.98, 134.66, 145.85, 147.36, 150.93, 153.78, 156.71$ ppm. GC-MS: $m/z=395[\text{M}^+]$. Anal. calcd. for $C_{18}H_{11}\text{BrN}_4\text{O}_2$: C, 54.70; H, 2.81; N, 14.18. Found: C, 54.98; H, 2.92; N, 14.27.

3-Amino-1-(4-nitrophenyl)-5,10-dioxo-5,10-dihydro-1H-pyrazolo[1,2-*b*] phthalazine-2-carbonitrile (4c)

Light yellow crystalline, mp. 266-68 °C. FTIR (ATR): $\nu=3433, 3323, 3075, 2927, 2198, 1680, 1657, 1516, 1380, 1277, 870\text{ cm}^{-1}$. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): $\delta=6.30$ (s, 1H), 7.82 (2H, d, $J=8.75$ Hz, Ar), 7.99 (2H, dd, $J=6.50; 2.45$ Hz, Ar), 8.09 (1H, dd, $J=6.55; 2.40$ Hz, Ar), 8.20 (2H, s, NH_2), 8.23 (2H, d, $J=8.80$ Hz, Ar), 8.29 (1H, dd, $J=6.65; 2.30$ Hz, Ar) ppm. ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): $\delta=62.04, 115.78, 123.79, 127.29, 128.04, 128.98, 134.66, 145.85, 147.36, 150.93, 153.78, 156.71$ ppm. GC-MS: $m/z=361[\text{M}^+]$. Anal. calcd. for $C_{18}H_{11}\text{N}_5\text{O}_4$: C, 59.84; H, 3.07; N, 19.38. Found: C, 60.02; H, 3.16; N, 19.43.

3-Amino-1-(4-methoxyphenyl)-5,10-dioxo-5,10-dihydro-1H-pyrazolo[1,2-*b*] phthalazine-2-carbonitrile (4d)

Yellow crystalline, mp. 264-66 °C. FTIR (ATR): $\nu=3367, 3264, 3010, 2890, 2188, 1680, 1655, 1489, 1378, 823, 779\text{ cm}^{-1}$. ^1H NMR

(DMSO- d_6 , 500 MHz): $\delta=3.76$ (s, 3H, OCH_3), 6.10 (s, 1H, CH), 6.92 (2H, d, $J=8.75$ Hz, Ar), 7.39 (2H, d, $J=8.73$ Hz, Ar), 7.89 (2H, dd, $J=5.93; 3.30$ Hz, Ar), 7.97 (1H, dd, $J=5.90; 3.30$ Hz, Ar), 8.08 (2H, s, NH_2), 8.26 (1H, dd, $J=5.91; 3.07$ Hz, Ar) ppm. ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): $\delta=39.35, 61.43, 113.84, 125.13, 127.26, 128.47, 128.74, 132.58, 133.68, 134.65, 150.57, 153.59, 156.61$ ppm. GC-MS: $m/z=346[\text{M}^+]$. Anal. calcd. for $C_{19}H_{14}\text{N}_4\text{O}_3$: C, 65.89; H, 4.07; N, 16.18. Found: C, 65.93; H, 4.09; N, 16.21.

3-Amino-1-(4-methylphenyl)-5,10-dioxo-5,10-dihydro-1H-pyrazolo[1,2-*b*] phthalazine-2-carbonitrile (4e)

Yellow crystalline, mp. 253-55 °C. FTIR (ATR): $\nu=3357, 3259, 3034, 2903, 2195, 1679, 1651, 1470, 1378, 823, 734\text{ cm}^{-1}$. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): $\delta=2.30$ (s, 3H, CH_3), 6.09 (s, 1H, CH), 7.17 (2H, d, $J=8.02$ Hz, Ar), 7.33 (2H, d, $J=8.06$ Hz, Ar), 7.97 (2H, dd, $J=5.90; 3.30$ Hz, Ar), 8.06 (2H, s, NH_2), 8.09 (1H, dd, $J=5.80; 3.00$ Hz, Ar), 8.26 (1H, dd, $J=5.82; 3.30$ Hz, Ar) ppm. ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): $\delta=20.90, 61.48, 116.03, 126.81, 127.26, 128.67, 129.04, 133.69, 134.64, 135.38, 150.56, 153.56, 156.60$ ppm. GC-MS: $m/z=331[\text{M}^+]$. Anal. calcd. for $C_{19}H_{14}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 69.08; H, 4.27; N, 16.96. Found: C, 69.13; H, 4.23; N, 16.91.

3-Amino-1-(2,4-dichlorophenyl)-5,10-dioxo-5,10-dihydro-1H-pyrazolo[1,2-*b*] phthalazine-2-carbonitrile (4f)

Pale yellow crystalline, mp. 258-60 °C. FTIR (ATR): $\nu=3368, 3237, 3012, 2927, 2207, 1674, 1657, 1468, 1377, 1277, 840, 720\text{ cm}^{-1}$. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): 6.45 (s, 1H, CH), 7.42 (1H, dd, $J=8.42; 2.03$ Hz, Ar), 7.67 (1H, d, $J=2.11$ Hz, Ar), 7.69 (1H, d, $J=8.47$ Hz, Ar), 7.99 (2H, dd, $J=5.90; 3.20$ Hz, Ar), 8.10 (1H, dd, $J=5.90; 3.10$ Hz, Ar), 8.17 (2H, s, NH_2), 8.29 (1H, dd, $J=5.82; 3.30$ Hz, Ar) ppm. ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): $\delta=59.74, 115.56,$

126.71, 127.35, 128.05, 128.28, 128.84, 132.27, 133.60, 133.92, 134.76, 151.25, 153.61, 156.68 ppm. GC-MS: $m/z = 386[M^+]$. Anal. calcd. for

$C_{18}H_{10}Cl_2N_4O_2$: C, 56.12; H, 2.62; Cl, 18.41; N, 14.54. Found: C, 56.15; H, 2.66; Cl, 18.42; N, 14.59.

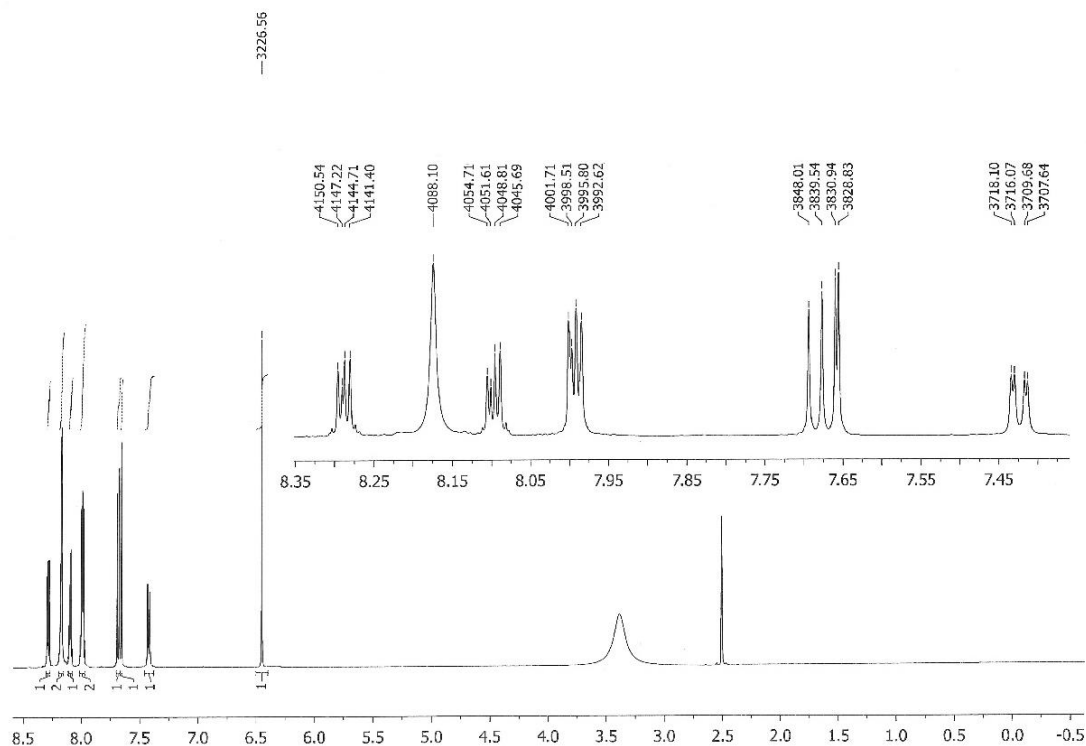


Figure 2. 1H NMR spectrum of **4f** from synthesized compounds

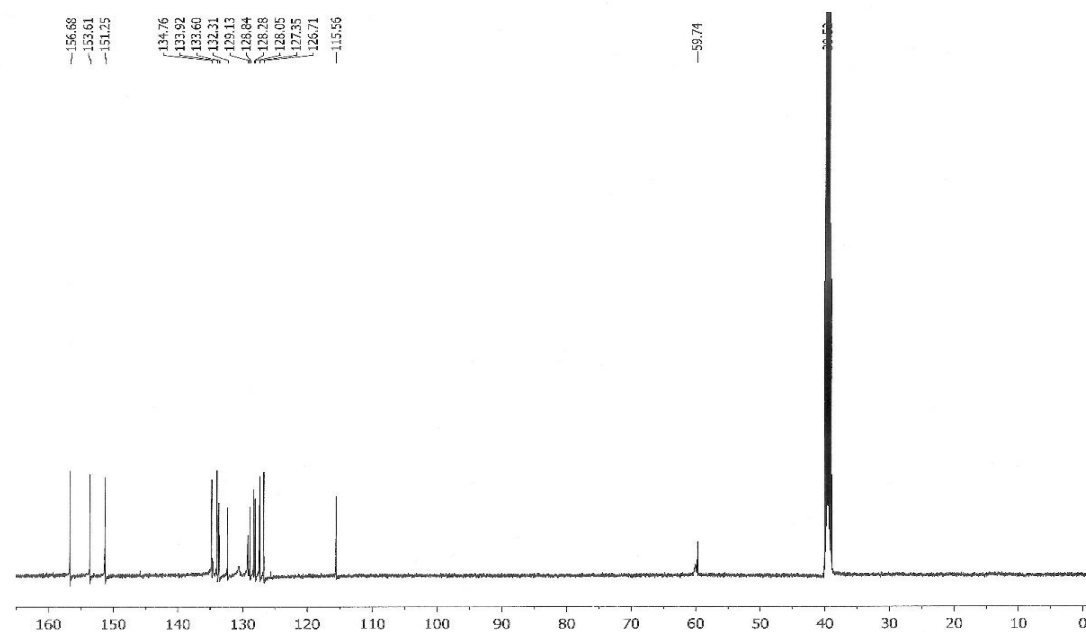


Figure 3. ^{13}C NMR spectrum of **4f** from synthesized compounds

RESULTS AND DISCUSSION

Metal triflates have been of great interest as catalysts over the past three decades due to their Lewis acid properties and effective functional group transformations catalyzed by these compounds. It has been well known that lanthanide triflates [Ln(OTf)₃], and their derivatives are Lewis acids which are stable. It can be used in green chemical methods due to its stability in water. Therefore metal triflates M(OTf)_x are often used in a variety of organic reactions. Phthalazine derivatives are obtained in the presence of copper(II) triflate as recoverable acid catalysts under moderate reaction

conditions by a simple, green and efficient process.

The catalytic effect of Cu(OTf)₂ was compared with some metal catalysts which were used widely for this reaction. For this purpose, the one-pot three-component reaction was carried out as a model reaction with phthalhydrazide, benzaldehyde and malononitrile in ethanol (synthesis of 3-amino-5,10-dioxo-1-phenyl-5,10-dihydro-1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-2-carbonitrile, **4a**). It was shown that Cu(OTf)₂ was best catalyst among them with lower catalyst amounts. The appropriate amount of Cu(OTf)₂ was found to be 10 mol %. All the results are given in Table 1.

Table 1. The reactions of phthalhydrazide, 1,3-cyclohexadione and benzaldehyde (**4a**); effect of catalysts.^a

Entry	Catalyst	Used reactions	Amount of catalyst (mol%)	Time (h)	Yield (%) ^b
1	None	4a	---	24	38
2	AlCl ₃	4a	100	24	47
3	ZnCl ₂	4a	100	24	45
4	FeCl ₃	4a	100	24	48
5	Cu(OTf) ₂	4a	5	2	82
6	Cu(OTf) ₂	4a	10	2	89
7	Cu(OTf) ₂	4a	15	2	89
8	Cu(OTf) ₂	4a	20	2	87

^a All reactions were carried out under reflux in ethanol.

^b Isolated yields.

A mechanism for the activity of Cu(OTf)₂ in the synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*] phthalazine-5,10-dione derivatives could be postulated as shown in Figure 4 (Reddy and Jeong, 2013; Eswararao et al., 2017).

The reaction possible take shape by Knoevenagel condensation between aldehyde (**2**) and malononitrile (**3**) on the acidic activity of Cu(OTf)₂ to form **5**. Then Michael type addition to 2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione (**1**), followed by ring closure and tautomerization to form **4a-f**.

Under optimized conditions compounds **4a-f** were synthesized with different aldehydes with high yields and short reaction time as shown in the Table 2. The structures of known compounds (**4a-f**) were in accordance with their spectral data (Ghorbani-Vaghei et al., 2014; Abdesheikhi and Karimi-Jaberi, 2015; Ghorbani-Vaghei et al., 2016; Kerayati et al., 2016; Mohamadpour et al., 2016; Wang et al., 2016; Arora and Rajput, 2017; Eswararao et al., 2017; Tayade and Dalal, 2017; Sabour et al., 2018; Shaikh et al., 2018).

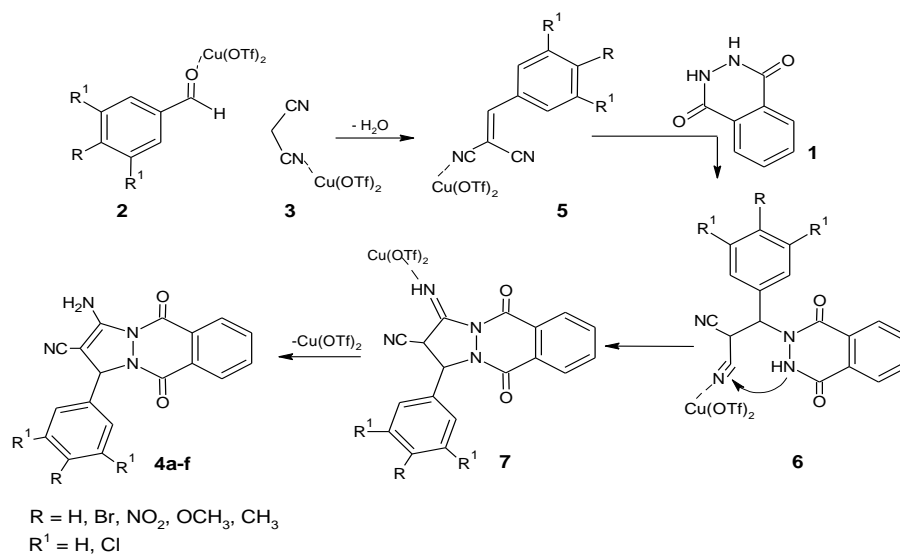


Figure 4. A schematic mechanism for the activity of $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ in the synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives.

Table 2. Preparation of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*] phthalazine-5,10-dione derivatives^a.

Entry	R	R ¹	Product	Time	Yield (%) ^b
1	H	H	4a	2 h	89
2	Br	H	4b	2 h	91
3	NO ₂	H	4c	3 h	93
4	CH ₃ O	H	4d	2 h	89
5	H	Cl	4e	2 h	87
6	CH ₃	H	4f	2 h	86

^a All reactions were carried out in ethanol at 80^oC in the presence of $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (10 mol%).

^b Isolated yields

To investigate the catalyst activity, the catalyst was reused six times in the one-pot multi-component condensation of phthalhydrazide, benzaldehyde and malononitrile at 80 °C. In this procedure, after

the completion of each reaction, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ was washed with hot water and filtered. The recovered $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ was dried and reused. As shown in Figure 5, very low losses were observed in the catalytic activity of $\text{Cu}(\text{OTf})_2$.

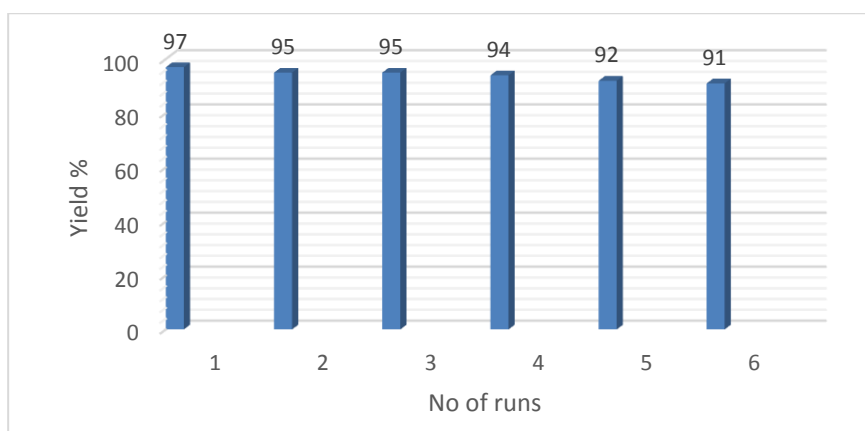


Figure 5. Reusability of the catalyst in the reaction.

CONCLUSION

In the study, it has been found that the synthesis of bioactive phthalazine derivatives with metal triflate takes place in excellent yields and short times, and metal triflates have an environmentally beneficial, economically applicable and reusable catalytic capability. Using this method offers many advantages under solvent-free conditions, which are considered to be relatively eco-friendly, such as very good yield, low catalyst amount, less reaction time, easier handling and multi-component reaction. Therefore, this article is thought to lead to future studies.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Research Fund of the Yildiz Technical University. Project Number: 2012-01-02-GEP01.

REFERENCES

- Abdesheikhi M, Karimi-Jaberi Z, 2015. Four-component synthesis of 3-amino-1-aryl-5,10-dioxo-1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-2-carbonitrile derivatives promoted by potassium carbonate. *Chemical Research*, 39: 482–483.
- Arora P, Rajput JK, 2017. Amelioration of H₄[W₁₂SiO₄₀] by nanomagnetic heterogenization: For the synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazinedione derivatives. *Applied Organometallic Chemistry*, 32: 1-18.
- Bashti A, Kiasat AR, Mokhtari B, 2015. Synthesis and characterization of dicationic 4,4'-bipyridinium dichloride ordered mesoporous silica nanocomposite and its application in the preparation of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5: 25816-25823.
- Dabholkar V, Badhe K, Kurade S, 2017. One-pot four component synthesis of 1*H*-pyrazolo [1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives using calcined Mg-Fe hydrotalcite catalyst. *International Journal of Current Advanced Research*, 6:8416-8420.
- Dabholkar V, Kurade S, Badhe K, 2018. Synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives using NiFe₂O₄ nanoparticle as a heterogeneous catalyst. *Der Pharma Chemica*, 10: 135-141.
- Eswararao S, Venkataramireddy V, Sreenivasareddy M, Kumar P, 2017. Water mediated one-pot synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-diones and 2*H*-indazolo[2,1-*b*]phthalazine-1,6,11(13*H*)-triones, *Heterocyclic Letters*, 7(3): 895-903.
- Ghahremanzadeh R, Shakibaei GI, Bazgir A, 2008. An efficient one-pot synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives. *Synlett*, 8:1129-1132.
- Ghomi JS, Alavi HS, Ziarati A, Teymuri R, Saberi MR, 2014. A highly flexible green synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives with CuI nanoparticles as catalyst under solvent-free conditions. *Chinese Chemical Letters*, 25:401-405.
- Ghorbani-Vaghei R, Noori S, Toghraei-Semiromi Z, Salimi Z, 2014. One-pot synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives under solventfree conditions. *Royal Chemical Society Advances* 4: 47925–47928.

- Ghorbani-Vaghei R, Mahmoodi J, Maghbooli Y, 2016. Preparation and characterization of nanomagnetic piperidinium benzene- 1,3-disulfonate ionic liquid as a novel, green and heterogeneous catalyst and its use in the synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine- 5,10- diones and 1*H*-pyrazolo[1,2- *a*]pyridazine- 5,8- diones under solvent- free conditions, Applied Organometallic Chemistry, 31: 1-10.
- Hosseininasab N, Davoodnia A, Rostami-Charati F, Khojastehnezhad A, 2017. Preparation, characterization, and first catalytic application of a novel phosphotungstic acid-containing ionic liquid immobilized on CuFe₂O₄@SiO₂ magnetic nanoparticles in the synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-diones. Russian Journal of General Chemistry, 87(10): 2436–2443.
- Kefayati H, Amlashi SH, Kazemi-Rad R, Delafrooz A. 2014. Electrocatalytic multicomponent assembling of phthalhydrazide, aldehydes and malononitrile: An efficient approach to 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-diones. Comptes Rendus Chimie. 17: 894-898.
- Kefayati H, Delafrooz A, Homayoon S, 2016. Ultrasound-Assisted synthesis of pyrazolo[1,2-*b*]phthalazines and dihydrospiro[indoline-3,1'-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazines] using TBAF as an efficient phase-transfer catalyst. Russian Journal of General Chemistry, 86(7): 1735–1740.
- Kiasat AR and Davarpanah J, 2013. Fe₃O₄@silica sulfuric acid nanoparticles: An efficient reusable nanomagnetic catalyst as potent solid acid for one-pot solvent-free synthesis of indazolo[2,1-*b*]phthalazine-triones and pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-diones. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 373: 46-54.
- Kobayashi S, Sugiura M, Kitagawa H, Lam WWL, 2002. Rare-earth metal triflates in organic synthesis, Chemical Reviews, 102(6): 2227-2302.
- Lamera E, Bouacida S, Merazig H, Chibani A, Le Borgne M, Bouaziz Z, Bouraiou A, 2017. DMAP as a new efficient catalyst for the one-pot synthesis of condensed phthalazines. Zeitschrift für Naturforschung B, 72:361-368.
- Lv PC, Sun J, Luo Y, Yang Y, Zhu HL, 2010. Design, synthesis, and structure–activity relationships of pyrazole derivatives as potential FabH inhibitors. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 20: 4657-4660.
- Mohamadpour F, Maghsoodlou MT, Heydari R, 2016. Mojtaba Lashkari2Saccharin: a green, economical and efficient catalyst for the one- pot, multi- component synthesis of 3,4- dihydropyrimidin- 2- (1*H*)- one derivatives and 1*H*- pyrazolo[1,2- *b*]phthalazine- 5,10- dione derivatives and substituted dihydro- 2- oxypyrrole. Journal of the Iranian Chemical Society, 13:1549-1560.
- Mohamadpour F, Lashkari M, Heydari R, Hazeri N, 2018. Four-component clean process for the eco-friendly synthesis of 1*H*-pyrazolo [1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives using Zn(OAc)₂.2H₂O as an efficient catalyst under solvent-free conditions. Indian Journal of Chemistry, 57B:843-851.
- Nabid MR, Rezaei SJT, Ghahremanzadeh R, Bazgir A, 2010. Ultrasound-assisted one-pot, three-component synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-diones. Ultrasonics Sonochemistry, 17: 159-161.

- Piltan M, 2017. Preparation of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-diones using ZrO₂ nanoparticles as a catalyst under solvent-free conditions. *Heterocyclic Communications*, 23:401-403.
- Raghuvanshi DS and Singh KN, 2011. A highly efficient green synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives and their photophysical studies. *Tetrahedron Letters*, 52: 5702-5705.
- Reddy MV and , Jeong YT, 2013. InCl₃-catalyzed green synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-diones under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*, 2013, 54(27): 3546-3549.
- Reddy MV, Kumar PCR, Reddy GCS, Reddy CS, 2014. Silica gel-supported tungstic acid (STA): A new, highly efficient and recyclable catalyst for the synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione carbonitriles and carboxylates under neat conditions. *Comptes Rendus Chimie*, 17:1250-1256.
- Roy HN, Rana M, Al Munsur AZ, Lee K, Sarker AK, 2016. An efficient and convenient synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives mediated by L-proline. *Synthetic Communications*, 46:1370-1376.
- Sabour FH, Nasr- Esfahani M, Mohammadpoor- Baltork I, Tangestaninejad S, Moghadam M, Mirkhani V, 2018. A convenient approach for the synthesis of various derivatives of pyrazolo[1,2-*b*]phthalazinediones in the presence of an efficient supported basic ionic liquid at ambient temperature and solvent- free media. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15:671-683.
- Sangani CB, Makwana JA, Duan YT, Thumar NJ, Zhao MY, Patel YS, Zhu HL, 2016. Synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives: Assessment of their antimicrobial, antituberculosis and antioxidant activity. *Research on Chemical Intermediates*, 42:2101-2117.
- Shah NM, Patel MP, Patel RG, 2012. An efficient and facile synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine- 5,10- dione derivatives of biological interest. *Heterocyclic Chemistry*, 49:1310-1316.
- Shaikh MA, Farooqui M, Abed S, 2018. [Bu₃NH][HSO₄] catalyzed: an eco-efficient synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-diones and 2*H*-indazolo[2,1-*b*]phthalazine-triones under solvent-free conditions. *Research on Chemical Intermediates*, 44: 5483-5500.
- Shaterian HR, Mohammadnia M, 2012. Mild basic ionic liquids catalyzed new four-component synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-diones, *Journal of Molecular Liquids*, 173:55-61.
- Song SH, Zhong J, He YH, Guan Z, 2012. One-pot four-component synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives. *Tetrahedron Letters*, 53:7075-7077.
- Tayade YA, Dalal DS, 2017. β-Cyclodextrin as a supramolecular catalyst for the synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives in water. *Catalysis Letters*, 147:1411-1421.
- Teimouri MB, 2006. One-pot three-component reaction of isocyanides, dialkyl acetylenedicarboxylates and phthalhydrazide: synthesis of highly functionalized 1*H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-diones. *Tetrahedron*, 62:10849-10853.

- Torkiana L, Dabiri M, Salehi P, Bararjaniana M, 2011. An efficient one-pot, four-component synthesis of {[*1H*-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy]phenyl}-*1H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives. *Helvetica Chimica Acta*, 94: 1416-1425.
- Vafae A, Davoodnia A, Pordel M, Bozorgmehr MR, 2015. An efficient and high-yielding one-pot synthesis of *1H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-diones catalyzed by sodium hydrogen carbonate under solvent-free conditions. *Oriental Journal of Chemistry*, 31:2153-2158.
- Vaghei RG, Noori S, Semiromi ZT, Salimi Z, 2014. One-pot synthesis of *1H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives under solvent-free conditions. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4:47925-47928.
- Vera-DiVaio MAF, Freitas ACC, Castro HC, de Albuquerque S, Cabral LM, Rodrigues CR, Albuquerque MG, Martins RCA, Henriques MGMO, Dias LRS, 2009. Synthesis, antichagasic in vitro evaluation, cytotoxicity assays, molecular modeling and SAR/QSAR studies of a 2-phenyl-3-(1-phenyl-*1H*-pyrazol-4-yl)-acrylic acid benzylidene-carbohydrazide series. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 17: 295-302.
- Wang W, Cong-Hao L, Yi Y, Xiao-Jun L, Hong-Yun G, 2016. An improved procedure for the three-component synthesis of *1H*-pyrazolo[1,2-*b*]phthalazine-5,10-dione derivatives using basic ionic liquid. *Journal of Chemical Research*, 40: 354-357.
- Wei F, Zhao BX, Huang B, Zhang L, Sun CH, Dong WL, Shin DS, Miao JY, 2006. Design, synthesis, and preliminary biological evaluation of novel ethyl 1-(2'-hydroxy-3'-aroxypopyl)-3-aryl-*1H*-pyrazole-5-carboxylate. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16: 6342-6347.
- Wender PA, Handy ST, Wright DL, 1997. Towards the ideal synthesis. *Chemistry and Industry*. 19: 765-768.
- Xia Y, Dong ZW, Zhao BX, Ge X, Meng N, Shin DS, Miao JY, 2007. Synthesis and structure-activity relationships of novel 1-arylmethyl-3-aryl-*1H*-pyrazole-5-carbohydrazide derivatives as potential agents against A549 lung cancer cells. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15: 6893-6899.
- Zhang S, Zhao Y, Liu Y, Chen D, Lan W, Zhao Q, 2010. Synthesis and antitumor activities of novel 1,4-disubstituted phthalazine derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45(8): 3504-3510.

Alkol Tedavisinde Kullanılan Disülfiram'ın Nanotaşıyıcısı Olarak Sistein-Altın Nanopartiküllerin Sentezi

Fatma BAYRAKÇEKEN NİŞANCI^{1*}

ÖZET: Disülfiram (DS), alkol caydırıcı olarak kullanılan bir karbamat türevidir. Tek başına uygulandığında nispeten toksik olmayan bir maddedir, ancak alkol ile birlikte metabolizmayı belirgin bir şekilde değiştirmektedir. Disülfiram, aldehit dehidrojenazını inhibe ederek etki etmektedir. Disülfiram uygulandıktan sonra alkol alınır, kanda asetaldehit konsantrasyonu artar, ardından sistemik vazodilatasyon, solunum güçlüğü, bulantı, hipotansiyon ve diğer semptomlar (asetaldehit sendromu) izlenir. Disülfiramın daha hızlı bir şekilde etki göstermesi altın nanopartiküller (Au NP) gibi nanotaşıyıcılarla mümkün olmaktadır. Altın nanopartiküller, kuantum noktalarla karşılaştırıldığında daha yüksek potansiyelli toksik olmayan biyomarkerlerdir ve bu çalışma kapsamında, sisteinin (Cys) indirgeyici ve koruyucu ajan olarak Au NP ile sentezine odaklanılmıştır. Yaklaşık 5 nm çapında altın nanopartiküller, Cys ile modifiye edilen ve disülfiramın nanotaşıyıcısı olarak Cys-Au NP'ler şeklinde konjugasyonu gerçekleştirilerek, (Altın nanopartiküllerin sentezi, taze Cys solüsyonlarına karıştırılarak karışım gece boyunca 37°C'de bir su banyosu içinde karıştırılarak) özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), geçirgen elektron mikroskobu (TEM), FT-IR, raman ve UV-Vis spektroskopisi ile değerlendirildi.

Anahtar kelimeler: Altın nanopartikül, Disülfiram, S-Au etkileşimi, Sistein

Synthesis of Cystein-Gold Nanoparticles as Nanocarriers of Disulfiram used in Alcohol Treatment

ABSTRACT: Disulfiram (DS) is a carbamate derivative used as an alcohol deterrent. It is a relatively non-toxic substance when administered alone, but it significantly changes metabolism with alcohol. Disulfiram acts by inhibiting aldehyde dehydrogenase. If alcohol is used after disulfiram is administered, the concentration of acetaldehyde increases, followed by systemic vasodilatation, respiratory distress, nausea, hypotension, and other symptoms (acetaldehyde syndrome). It is possible that disulfiram is acting more rapidly with nanostructures such as gold nanoparticles (Au NP). Gold nanoparticles are higher potency non-toxic biomarkers when compared to quantum dots, and in this study, cysteine (Cys) is focused on synthesis with Au NP as a reducing and protective agent. Gold nanoparticles of about 5 nm in diameter were conjugated to cysteine (Cys) and conjugated to Cys-Au NPs as nanostructures of disulfiram, (Synthesis of gold nanoparticles, mixing in fresh Cys solutions and mixing the mixture overnight at 37 ° C in a water bath) were characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), permeable electron microscopy (TEM), FT-IR, raman and UV-Vis spectroscopy.

Keywords: Gold nanoparticles, Disulfiram, S-Au interaction, Cysteine

¹ Fatma BAYRAKÇEKEN NİŞANCI (Orcid ID: 0000-0002-3166-2301), Atatürk Üniversitesi, Narman Meslek Yüksekokulu, Gıda Teknolojisi Programı, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Fatma BAYRAKÇEKEN NİŞANCI, fbayrakceken@atauni.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 04.10.2018
Kabul tarihi / Accepted: 13.11.2018

GİRİŞ

Geçmiş yıllarda, nanoteknoloji araştırmalarında hızlı bir büyüme olmuştur. Nanoteknoloji nanometre ölçeğinde, yani yaklaşık 1-100 nm arasında gerçekleşen işlemler ile ilgilenir. Nanoteknoloji metalik nanopartiküllerin bir araya gelerek ilginç elektronik, optik ve kimyasal özellikleri farklı yeni materyallerden oluşmaktadır (Kang et al., 2010; Aragay et al., 2011; Farhadi et al., 2012). Metal nanopartiküller, biyo-fonksiyonelleşme, yüksek yüzey alanı ve spektral özelliklerden dolayı hem kimyasal sensör hem de biyosensör olarak büyük ilgi görmektedir (Singh et al., 2011). Bu metal nanopartiküller arasında altın nanopartiküller (Au NP) kimyasal analizde faydalı uygulamalar bulmuştur (Vaseghi et al., 2013; Pan et al., 2008; Thaxton et al., 2006). Son birkaç yılda nanopartiküllerin agregasyonu üzerine önemli analizlerin saptanması için, algılayıcı prob olarak Au NP'lerin kullanımı önemli ölçüde artmıştır. Au NP malzemeler, bulk materyallerdeki gibi olmayan, olağandışı kimyasal, fiziksel, elektriksel ve optik özellikler sergileyebilirler.

Mükemmel optik özelliklere sahip olan Au NP'ler, kolorimetrik prob uygulamalarından dolayı bilim insanlarını etkilemektedir. (Jongjinakool et al., 2014). Kolorimetrik sensör veya prob olarak Au NP'ler; mutasyonlar, immüno globulin, cıva (II) iyonu, kartap ve melanin gibi birçok analit için yaygın olarak kullanılmaktadır. Au NP'ler, karakteristik yüzey plazmon rezonans (SPR) absorpsiyon özellikleri sergilediklerinden tespit için yüksek hassasiyet sağlamaktadırlar. Bu SPR'nin rezonans frekansı, büyük ölçüde, şekle, dielektrik özelliklerine ve nanopartiküllerin çevresine güçlü şekilde bağlıdır. Çoğu durumda, kimyasal algılama olarak Au NP'lerin kullanımı, agregasyon/ayırıştırma prosesleri ile renkteki değişimleri belirlenerek başarılabılır. Au NP'lerin rengi, agregaların oluşumu nedeniyle

kırmızı, mor, mavi ve siyah şeklinde sıralanabilir. Au NP'ler kovalent olmayan amin veya tiyol gruplu moleküllerin eklenmesiyle agregasyona neden olmuştur (Su et al., 2012). Ayrıca Cys çeşitli biyokimyasal reaksiyonlara katılımı sağlayan polar olmayan sülfidril (-SH) grubu içeren esansiyel olmayan bir amino asittir. Cys eksikliği birçok hastalığa neden olmaktadır. Saçların yavaş büyümesine, depigmentasyona, karaciğer ve kasların zarar görmesine neden olur (Bulatov et al., 2013). Bu nedenle, biyolojik matrislerde Cys'nin takip edilmesi yüksek oranda talep edilmektedir.

Cys, metal yüzeylerdeki proteinler ve Cys içeren peptitlerin bağlanmasını sağlayan sülfidril (tiyol) yan zinciri nedeniyle altın için özellikle yüksek bir afiniteye sahiptir. Cys altın substratlara proteinlerin bağlanması için bir çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır ve amin, karboksilik gruplar (Sharon et al., 2014; Tengvall et al., 1992) sayesinde biyofonksiyonel tutulduğundan Au NP kombinasyonu ile çoğu biyosensörün temelini oluşturur (Vallee et al., 2010; Di et al., 2002; Sasaki et al., 1997). Cys'nin biyolojik önemi nedeniyle Au NP'lerin tespiti için tasarlanmış birçok sensör bulunmaktadır. Cys ile işlevselleştirilmiş Au-NP'lerin kendi kendini bir araya geldiği bilinmektedir (Sudeep et al., 2005; Ding et al., 2012). Cys kaynaklı Au NP agregasyonu, (Robert et al., 2014) karşıt gruplar ile Au NP bağlı Cys'nin protonlanmış amin (NH_3^+) ve proton çıkarılmış karboksilatın (COO^-) etkileşmesini kapsayan zwitteriyonik ağlarının oluşumu ile ilişkilendirilir (Hormozi et al., 2012). Disülfiram (DS) ise alkolizm tedavisi için kullanılan bir aldehit dehidrojenaz inhibitörüdür. Alkol bağımlılığında caydırıcı olan DS, geniş bir ditiyokarbamat ailesinin üyesidir ve bakır gibi metaller ile kompleks yapabilen sülfidril ve glutasyon grupları ile reaksiyona girer (GSH). DS aldehit dehidrojenazı dönüşümsüz olarak inhibe etme yeteneğine sahip olduğu için alkol

tedavisinde yıllar boyunca kullanılmıştır (Xiao et al., 2011).

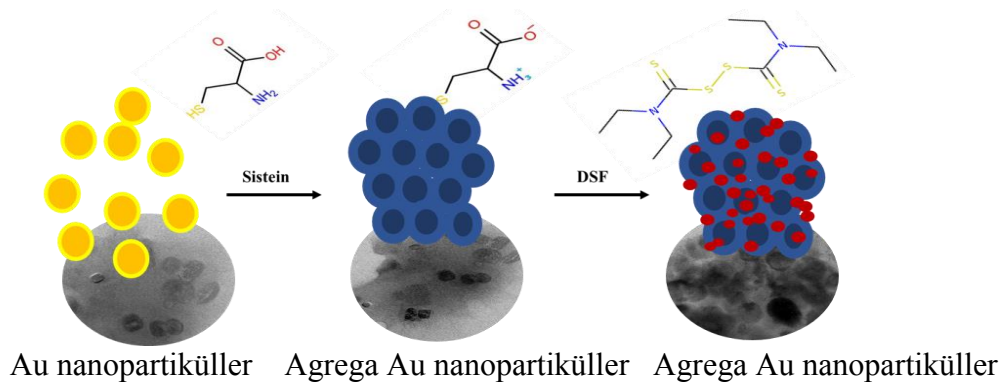
Disülfiram ile yapılan çalışmada, literatürde mevcut olmayan DS nanotaşınmasının daha hızlı yapılabilmesi ve yüzeyde adsorpsiyonunun sağlanmasının yanı sıra potansiyel kontrollü ilaç dağıtım uygulamaları için önemli olduğunun literatüre kazanılması amaçlanmıştır. Bu amaç kapsamında, disülfiram'ın altın nanopartiküller sayesinde çok hızlı bir şekilde aldehit dehidrojenaz enzimini bloke edebileceği ve bu maddeyle beraber alkol alınması durumunda kronik alkolik bireylerin daha fazla alkol almadan kısa sürede caydırılması için tasarlanmış disülfiram'ın nanotaşıyıcısı olarak sistein-altın nanopartiküllerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kimyasallar Sigma Aldrich'den satın alındı ve deneylerde kullanıldı. Yaklaşık 5 nm çapında altın nanopartiküller (0.5 nM), 10^{-3} M Cys ile (1:1 hacim oranında) oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Aminoasit ile fonksiyonlanmış altın nanopartikül yüzeylerinde Cys'nin fazlası birkaç dakika boyunca 8000 rpm'de santrifüj ile

uzaklaştırıldı. Disülfiram (DS) ise 0.06 mM deiyonize suda hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcıda 300rpm de 10 dakika hazırlanarak Cys modifiye edilmiş Au NP'lerin üzerine ilave edilerek 12 saat bekletilerek hazırlandı ve Şekil 1'de bu işlemlerin şematik gösterimi ile TEM görüntüleri verilmektedir.

SEM (Taramalı elektron mikroskobu), TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) ve AFM (Atomik kuvvet mikroskobu) görüntüleri ile Au NP, Au NP-Cys, Au NP-Cys-DS yüzey karakterizasyonu yapılarak, yüzeyler hakkında atomik ve moleküler boyutlarda inceleme olanağı sağlandı ve sırası ile Zeiss/Sigma 300 model SEM, Hitachi HT770 marka TEM ve Hitachi S100N marka AFM sistemleri kullanıldı. FTIR spektrumları ile Au NP, Au NP-Cys, Au NP-Cys-DS nanopartikülleri, $1000-4500\text{ cm}^{-1}$ aralığında Bruker VERTEX 704 cihazı kullanılarak elde edildi. Raman spektrumları ise WITech alpha 300R cihazı kullanılarak $1000-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında analizlerdeki Au-NP, Au-NP-Cys, Cys, Au NP-Cys-DS'leri oluşturan atom veya moleküllerin yapmış olduğu bağlar belirlendi.

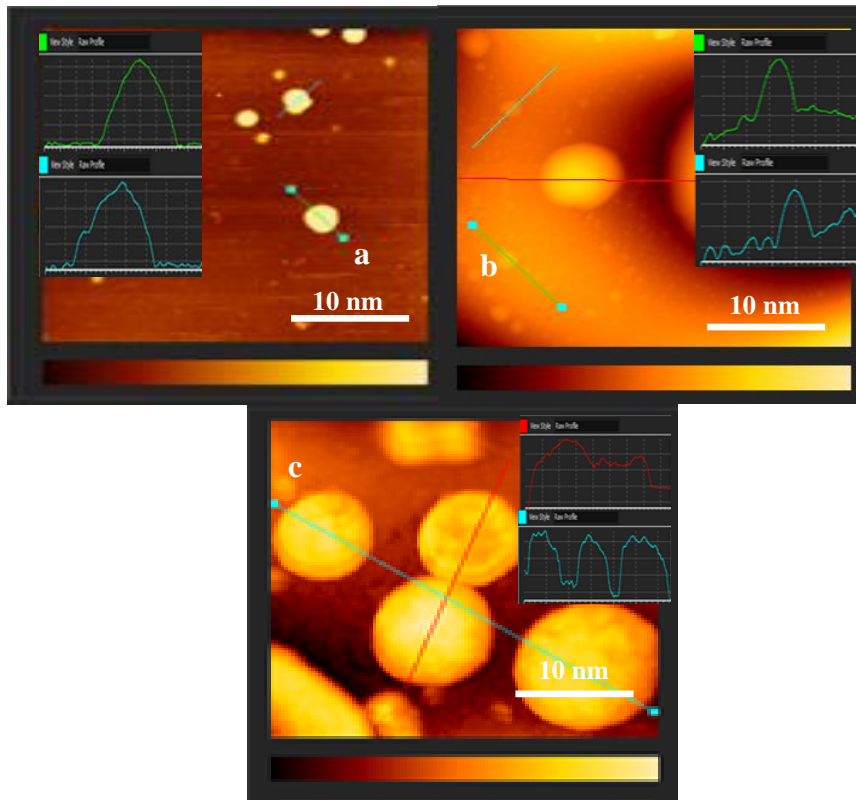


Şekil 1. Au nanopartikül, Au nanopartikülleri-sistein ve Au nanopartikülleri-sistein üzerine DS modifikasyonunun şematik gösterimi ve her bir aşamaya ait TEM görüntüleri.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Temizlenmiş cam yüzeyler üzerinde Au NP, Au NP-Cys, Au NP-Cys-DS'lerin AFM görüntüleri Şekil 2'de görülmektedir. Şekil 2a'da sadece Au-NP'lerinin yaklaşık 5 nm çaplara sahip olduğu ve Cys'nin Au NP'leri modifiye ettiği durumlarda ise Au NP'lerin koordine edilerek agregasyona neden olduğu ve ayrıca –NH₂ ve –SH sunan Cys'nin Au NP'ler ile amino nitrojen etkileşimi sağlayarak modifikasyonun gerçekleşmesini sağladığı verilmektedir. Şekil 2b'de verilen AFM görüntüsünde agregasyon sonucunda Au NP'lerin boyutlarının artış

gösterdiği ve yaklaşık 7 nm çaplara ulaştığı görülmektedir. Cys modifiye Au NP'ler üzerinde DS biriktirilerek alınan AFM görüntüsünde (Şekil 2c) daha fazla agregasyon olduğu, DS'lerin Au NP-Cys boşlukları dahil olmak üzere yüzeyi kapladığı ve 8 nm çapında olduğu görülmektedir. AFM cihazında alınan her bir görüntüye ait line profil grafikleri ışığında yüzeydeki nanopartiküllerin bir doğru boyunca pik yüksekliklerinin ve şekillerinin benzer yapıda olmasından dolayı nanopartiküllerin homojen dağılım gösterdiği düşünülmektedir.



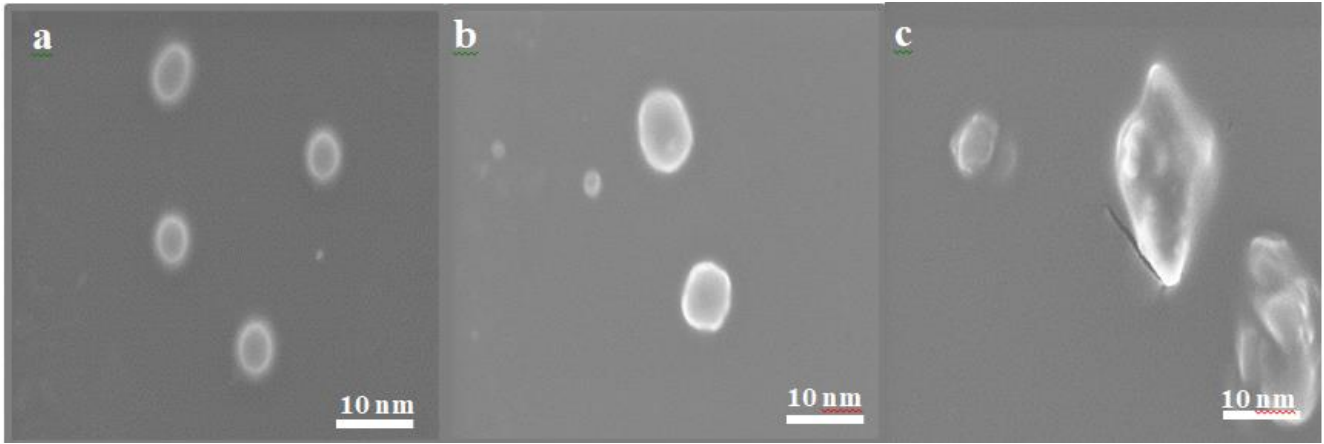
Şekil 2. (a) Au NP, (b) Au NP-Cys'lerin (c) Au NP-Cys-DS'lerin oluşum mekanizmasının 2 boyutlu AFM görüntüleri.

AFM, TEM görüntüleri ışığında, SEM görüntülerinde de Şekil 3a'da yaklaşık olarak aynı çaplara sahip Au nanopartiküllerin (5 nm) yüzeydeki dağılımı gösterilmektedir. Şekil 3b'de nanopartiküllerin agregasyonunu gösteren (1:1 hacim oranlarında) 10⁻³ M Cys çözeltisi ile fonksiyonlanmış altın nanopartiküller

görülmektedir. Altın nanopartiküllerin bir araya geldiği Cys'li ortamın karakterizasyonu yapılırken partiküllerin boyutlarındaki artış açıkça (7 nm) görülmektedir (Şekil 3b) Cys ile fonksiyonlanmış altın nanopartiküllerin kendiliğinden bir araya toplandığı yapılar üzerinde (0.06 mM) DS'li ortamda

bekletildiğinde, yüzeyde DS birikmesinin meydana geldiği ve boyutları yaklaşık 8 nm olduğu görülmektedir (Şekil 3c). TEM (Şekil 1) ve SEM (Şekil 3) görüntülerindeki Cys ile fonksiyonlanmış altın nanopartiküllerin DS ile modifiye edilerek altın nanopartiküllerin kendiliğinden bir araya gelerek düzenlendiği (agrega olduğu) gözlenmiştir ve bu yapılar AFM

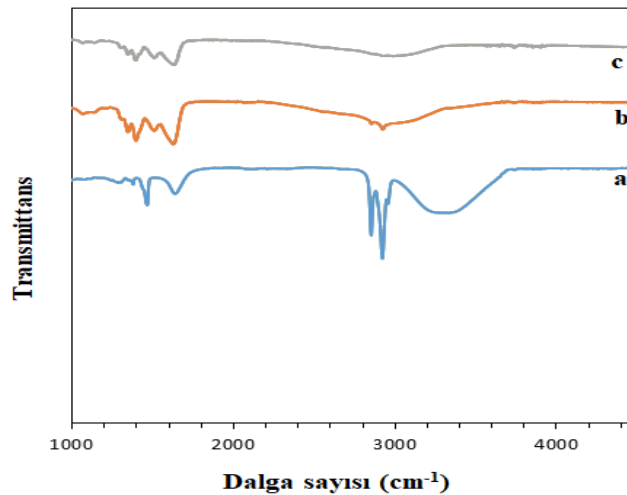
dataları ile desteklemektedir. Cys modifiye altın nanoparçacıkların agregasyonu (agrega parçacıklar arası mesafe azalırken ortalama parçacık çapı, elektriksel dipol-dipol etkileşimi artar) ve elektrostatik ve daha yüksek konsantrasyonlar da hidrojen bağının etkisi altında (10^{-4} M ve üzerinde Cys) kalarak meydana gelmektedir (Dasary et al., 2009).



Şekil 3. (a) Au NP, (b) Au NP-Cys (c) Au NP-Cys-DS'lerin SEM mikrografikleri.

Yüzeye adsorbe olan moleküllerin bağlanma şekillerini analiz etmek için en çok kullanılan yöntemler arasında FTIR ve Raman teknikleri kullanılmaktadır (Jafarizad et al. 2017). Bu sonuçlar, Cys'nin altın nanopartiküller ile etkileşimi ve Cys modifiye altın nanopartiküllerin üzerinde DS adsorpsiyonu, FTIR ve Raman spektrumlarının analizine

dayanan sülfür ve altının kovalent etkileşiminin varlığını doğrular ve Au-S kovalent bağının oluşumu literatür ile desteklenmektedir (Petean et al., 2008). Sistein ile modifiye edilen altın nano parçacıkların DS ile hızlı bir şekilde adsorbe edildiği bütün basamaklarda alınan FTIR ve Raman datalarının ışığında açıklanmıştır.

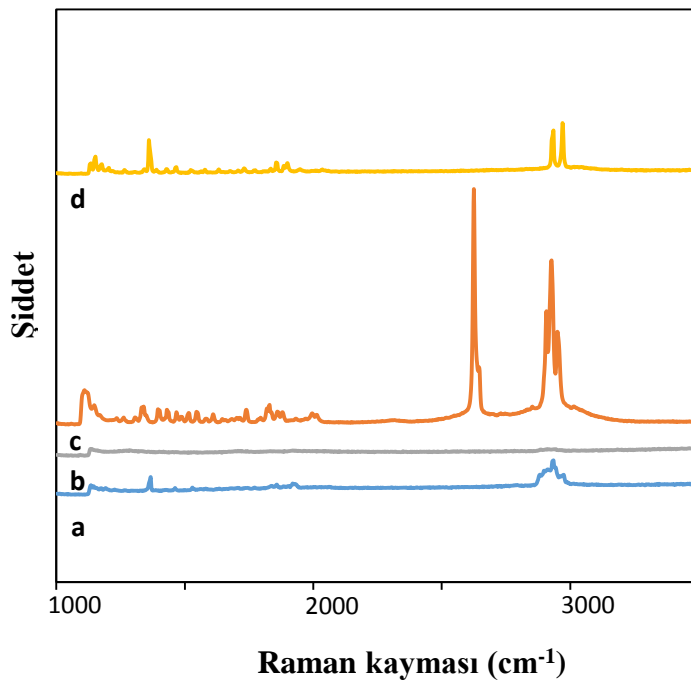


Şekil 4. Au NP (spektrum a), Au NP-Cys (spektrum b), Au-NP-Cys-DS (spektrum c)'nin FTIR spektrumları.

Ayrıca bir araya gelen form elektrostatik bağlanmadan dolayı diğer altın nanopartiküllerin yüzeyi üzerinde negatif yük ile Cys (-NH₃)⁺ etkileşimde amino grubu pozitif yüklenir. Şekil 4'de Au NP / Au NP-Cys / Au NP-Cys-DS'nin FTIR spektrumlarını göstermektedir. FTIR spektrumları altın nanopartiküllerin Cys ile konjugasyonunu ve DS'nin modifikasyonunun karakteristik bantlarını belirlemek için kullanılmıştır ve spektrumlarda görülen bantlar aşağıdaki gibi tanımlanmıştır. Şekil 4a'da sulu Au NP süspansiyonunun FTIR spektrumlarında, 1378 cm⁻¹ ve 1645 cm⁻¹'deki pikler sulu süspansiyondan kaynaklı organik nitrat ve karbon çift bağ gerilme bandını gösterirken 2852cm⁻¹, 2921 cm⁻¹ dar pikler ve 3321 cm⁻¹'de geniş bant ise sulu ortam etkileşiminden doğan H-bağlı bir hidroksil grubuna ait -OH gerilme bantlarıdır. Şekil 4b'de Au-Cys süspansiyonuna ait spektrumlarda 2852 cm⁻¹ ve 2921 cm⁻¹ 'deki

(Şekil 4a) bantların zayıfladığı Au NP'lerin Cys etkileşimi sonucunda S-Au yapılarını oluşturduğu ve ortamdaki agregasyon sonucunda -OH gruplarına ait piklerin kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca şekil 4b de mevcut olan 1378 cm⁻¹ ve 1645 cm⁻¹'deki zayıf bantlarda hafif bir kayma (yüksek elektron yoğunluğu ile metal yüzeyi üzerine Cys bağlandığında COO⁻ ve NH₃ gerilim pozisyonunda bir değişim dipol momentindeki değişimden dolayıdır) olurken, 1513 cm⁻¹ de yeni zayıf pik -NH bükülme (asimetrik/simetrik) bandını (Cys kaynaklı) göstermektedir.

Şekil 4c'de Au NP-Cys süspansiyonuna DS eklenmesi sonucunda 1300-1600 cm⁻¹ aralığındaki bantların çok zayıf olduğu ve 2800-2950 cm⁻¹ aralığındaki spektrumların ise yok olduğu görülmektedir. Bu durum Au NP-Cys agregatlarının üzerinde DS'in adsorbe olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Au NP (spektrum a), Au NP-Cys (spektrum b), Cys (spektrum c) ve Au NP-Cys-DS (spektrum d)'nin Raman spektrumları.

Raman spektrumunda, Au NP'lerin, Au NP-Cys, Cys, Au NP-Cys-DS'in farklı titreşim modların da çalışmak için alınmıştır ve özellikle de NH_3^+ ve S-H bükülme ve gerilme modları incelenmiştir. Şekil 5a'da Au NP'lerin sulu süspansiyonundan alınan spektrumlarda zayıf omuz, C-H gerilmesi 2970 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} de CH_2 asimetrik gerilmeleri gösterilmektedir. Sadece Cys içeren (Şekil 5c) spektrumdaki 2546 cm^{-1} S-H gerilmesi ve 2970 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} gerilme bantları, Şekil 5b'de Au NP-Cys agregatlarını içeren süspansiyondaki raman spektrumunda kaybolmuştur. Bunun nedeni ise 2546 cm^{-1} S-H gerilme bandı FTIR dataları ile desteklenen sülfür ve altın kovalent etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Şekil 5c'de 1050 cm^{-1} tek bir mod NH_3^+ 'un titreşiminin farklı modlarının kombinasyonundan oluşmuştur. Ayrıca NH_3^+ (asimetrik ve salınım bükülmeleri) titreşim modları $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ arasında Cys'den dipolar iyonik formunu temsil etmektedir (Aryal et al., 2006). Şekil 5d Au NP - Cys üzerinde DS adsorpsiyonu sonucunda 2968 cm^{-1} , 2912 cm^{-1} C-H gerilmesi, $-\text{CH}_2$ asimetrik gerilmesi ve 1492 cm^{-1} de yeni bant $-\text{NH}$ asimetrik/simetrik bükülme bantları oluşmuştur.

SONUÇ

Alkol tedavisi için kullanılan ilaç etken maddesi disülfiramın yeni tasarlanan bir nanotaşıyıcı sistem tasarlanarak bu sistemin karakterizasyonunun yapılması amaçlanmış ve Au NP/Au NP-Cys/Au NP-Cys-DS'nin etkileşimlerini tanımlamak için sistematik bir çalışma yapılmıştır. Burada Cys grubunun altın ile çok etkili bir etkileşime sahip olduğu ve bu yüzeylerde DS taşıyıcısının daha hızlı yapılabileceği ve yüzeyde adsorpsiyonunun sağlandığı gösterilmiştir. Çeşitli spektroskopik datalar ile altın nanopartiküllerin stabilizasyonu desteklenmektedir. Cys'nin altın nanopartiküllere karşı güçlü afinitesi diğer aminoasitlerin yanı sıra potansiyel kontrollü ilaç

dağıtımının uygulamaları için vazgeçilmez olduğu görülmektedir.

TEŞEKKÜR

Atatürk Üniversitesi ve Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine destekleri için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Aragay G, Pons J, Merkoci A, 2011. Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection. *Chemical Reviews*, 111: 3433-3458.
- Aryal S, Remant B K C, Dharmaraj N, Bhattarai N, Kim C H, Kim H Y, 2006. Spectroscopic identification of S-Au interaction in cysteine capped gold nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part*, 63: 160-163.
- Bulatov A V, Petrova A V, Vishnikin A B, Moskvina L N, 2013. Stepwise injection spectrophotometric determination of cysteine in biologically active supplements and fodders. *Microchemical Journal*, 110: 369-373.
- Dasary S S, Singh A K, Senapati D, Yu H, Ray P C, 2009. Gold nanoparticle based label-free SERS probe for ultrasensitive and selective detection of trinitrotoluene. *Journal of the American Chemical Society*, 131: 13806–13812.
- Di F R, Selloni A, Molinari E, 2002. DFT Study of cysteine adsorption on Au(111). *Journal of Physical Chemistry B*, 107: 1151–1156.
- Ding N, Zhao H, Peng W, He Y, Zhou Y, Yuan, L, Zhang Y. A, 2012. Simple colorimetric sensor based on anti-aggregation of gold nanoparticles for Hg^{2+} detection. *Colloids and Surfaces A*, 395: 161–167.
- Farhadi K, Forough M, Molaei R, Hajizadeh S, Rafipour A, 2012. Highly selective Hg^{2+} colorimetric sensor using green synthesized and unmodified silver nanoparticles. *Sensor Actuat B-Chemical*, 161: 880-885.

- Hormozi-Nezhad M R, Seyedhosseini E, Robatjazi H, 2012. Spectrophotometric determination of glutathione and cysteine based on aggregation of colloidal gold nanoparticles. *Sciare in Iran*, 19: 958–963.
- Jafarizad A, Aghanejad A, Sevim M, Metin Ö, Barar J, Omidı Y, Ekinçi D, 2017. Gold Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide-Gold Nanoparticle Composite Materials as Covalent Drug Delivery Systems for Breast Cancer Treatment. *Chemistry Select*, 2: 6663-6672.
- Jongjinakool S, Palasak K, Bousod N, Teepoo S, 2014. Gold nanoparticles-based colorimetric sensor for cysteine detection. *Energy Procedia*, 56: 10 – 18.
- Kang T F, Wang F, Lu LP, Zhang Y, Liu T S, 2010. Methyl parathion sensors based on gold nanoparticles nafion film modified glassy carbon electrodes. *Sensor Actuat B-Chemical*, 145: 104-109.
- Pan Q, Zhang R, Bai Y, He N, Lu Z, 2008. An electrochemical approach for detection of specific DNA-binding protein by gold nanoparticle-catalyzed silver enhancement. *Analytical Biochemistry*, 375: 179-186.
- Petean I, Tomoai G H, Horovitz O, Mocanu A, Tomoai-Cotisel M, 2008. Cysteine mediated assembly of gold nanoparticles. *Optoelectronics and Advanced Materials*, 10: 2289 – 2292.
- Robert G A, Vitaliy F, Nataliya T, Elvio C, Kevin C, Prince J, 2014. Mechanisms of aggregation of cysteine functionalized gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 118: 10481–10487.
- Sasaki Y C, Yasuda K, Suzuki Y, Ishibashi T, Satoh I, Fujiki Y, Ishiwata S, 1997. Two-dimensional 5arrangement of a functional protein by cysteine-gold interaction: Enzyme activity and characterization of a protein monolayer on a gold substrate. *Biophysical Journal*, 72: 1842–1848.
- Sharon E, Golub E, Niazov-Elkan A, Balogh D, Willner I, 2014. Analysis of telomerase by the telomeric Hemin/G-Quadruplex- controlled aggregation of Au nanoparticles in the presence of cysteine. *Analytical Chemistry*, 86: 3153–3158.
- Singh R, Verm R, Kaushik A, Sumana G, Sood S, Gupta R K, Malhotra B D, 2011. Chitosan-iron oxide 5 nanocomposite platform for mismatch-discriminating DNA hybridization for Neisseria gonorrhoeae 6 detection causing sexually transmitted disease. *Biosens Bioelectron*, 26: 2967-2974.
- Su H, Ma Q, Shang K, Liu T, Yin H, Ai S, 2012. Gold nanoparticles as colorimetric sensor: A case study on E. Coli O157:H7 as a model for Gram-negative bacteria. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161: 298- 303.
- Sudeep P K, Joseph S T S, Thomas K G, 2005. Selective detection of cysteine and glutathione using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 127: 6516–6517.
- Tengvall P, Lestelius M, Liedberg B, Lundstroem I, 1992. Plasma protein and antisera interactions with L-cysteine and 3-mercaptopropionic acid monolayers on gold surfaces. *Langmuir*, 8: 1236–1238.
- Thaxton C S, Georganopoulou D G, Mirkin C A, 2006. Gold nanoparticle probes for the detection of nucleic acid targets. *Clinica Chimica Acta*, 363: 120-126.
- Vallee A, Humblot V, Pradier CM, 2010. Peptide interactions with metal and oxide surfaces. *Accounts of Chemical Research*, 43: 1297–1306.
- Vaseghi A, Safaie N, Bakhshinejad B, Mohsenifar A, Sadeghizadeh M, 2013. Detection of pseudomonas syringae pathovars by thiol-linked DNA-gold nanoparticle probes. *Sensor Actuat B-Chemical*, 181: 644-651.

Molibden Oksit-Oktadesilamin/Pluronic®F127 Kompozit Elektrotların Kapasitif Özelliklerinin İncelenmesi

Bahri GÜR^{1*}

Muhammed Emre AYHAN²

ÖZET: Geçiş metal oksitleri (GMO), katalitik aktiviteleri ve yarı iletkenlik özellikleri ile ilgi görmektedirler. Süperkapasitör elektrotlar için de spesifik kapasitansı ve enerji yoğunluğunu artırmak amacıyla GMO'lar alternatif malzemeler olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, molibden trioksit-oktadesilamin (MoO₃-ODA) ve molibden trioksit- EO_nPO_mEO_n- tipi blok-kopolimer kompozitlerinin ITO cam altlık üzerine döndürerek kaplama (Spin Coating, SC) yöntemiyle ince filmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu ince filmlerle MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-Pluronic®F127/ITO elektrotlar üretilmiş ve bu elektrotların elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular ODA ve Pluronic®F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆)'nin varlığında elektriksel iletkenliğin arttığını, ayrıca Pluronic®F127 ile hazırlanan molibden trioksit kompozit yapıların daha iyi elektrokimyasal enerji depolama kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal çalışmalarımız ve elde edilen bu sonuçlar, Pluronic®F127 katkılı MoO₃ kompozit yapılarının yeni nesil yüksek performanslı süperkapasitörlerin üretilmesinde umut verici bir yaklaşım olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: İnce film, Spin Coating, Süperkapasitör, Döngüsel voltametri, Çevrim ömrü

Investigation of the Capacitive Properties of Molybdenum Oxide-Octadecylamine / Pluronic®F127 Composite Electrodes

ABSTRACT: Transition metal oxides (TMOs) are of great interest for their catalytic stability and semi-conductive properties. For supercapacitor electrodes, TMOs are used to alternative materials due to the enhancement of energy density and specific capacitance. In this study, molybdenum trioxide-octadecylamine (MoO₃-ODA) and molybdenum trioxide- EO_nPO_mEO_n-type block-copolymer composite thin films on ITO were prepared by Spin Coating method. MoO₃-ODA/ITO and MoO₃-Pluronic®F127/ITO electrodes were fabricated with above mentioned thin films and their electrochemical properties were investigated. Our results demonstrated that electrical conductivity increased in the presence of ODA and Pluronic®F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆). Furthermore, molybdenum trioxide composite structure prepared with Pluronic®F127 shown better electrochemical energy storage capacity. Our electrochemical studies and results show that MoO₃ composite structures with Pluronic®F127 can be a promising approach to fabricate new generation high-performance supercapacitors.

Keywords: Thin film, Spin Coating, Supercapacitor, Cyclic voltammetry, Cycle life

¹ Bahri GÜR (Orcid ID: 0000-0003-0579-6354), Iğdır Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Iğdır, Türkiye

² Muhammed Emre AYHAN (Orcid ID: 0000-0003-2324-6858), Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Bahri GÜR, e-mail: bahri.gur@igdir.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 25.10.2018
Kabul tarihi / Accepted: 13.11.2018

GİRİŞ

Artan fosil yakıt fiyatları ve çevre dostu teknoloji arayışları enerji depolama aygıtları konusunda yapılan çalışmalara da hız kazandırmaktadır. Elektrokimyasal kapasitörler, elektrokimyasal enerjiyi depolamak için kullanılan ve batarya teknolojisi için büyük öneme sahip olan aygıtlardır. Hatta yakın bir gelecekte otomotiv sektöründe süperkapasitörlerin kimyasal bataryaların yerini alacağı beklenmektedir. Mevcut bataryalarla kıyasladığımızda, süperkapasitörlerin daha uzun çevrim ömrü ve basit şarj devrelerine sahip oldukları, bakım gerektirmediği ve genellikle daha güvenli oldukları görülmektedir. Güvenlik ve uzun çevrim ömrüne sahip olmalarındaki anahtar faktör kimyasal enerjiden ziyade fiziksel enerjinin depolanmasıdır. Bu aygıtlarda kullanılan elektrotlar karbon tabanlı malzemeler, metal oksitler ve polimerler olmak üzere üç ana kategoride incelenmektedir. (Jayalakshmi ve Balasubramanian 2008; Glushenkov ve ark., 2010; Ma ve ark., 2015; Peranathan ve ark., 2016; Thangappan ve ark., 2018).

Geçiş metal oksitleri (GMO), geçiş metallere bağlanan oksijen atomlarından oluşan bileşiklerdir. Bunlar katalitik aktiviteleri ve yarı iletken özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılırlar. Bu nedenle, geçiş metal oksitlerinde gözlenen yapısal özellikler (kusurlar), bu oksitlerin katalitik özelliklerini büyük ölçüde etkiler. GMO'ların optik akıllı pencereler, elektrokronik gösterge cihazları ve gaz sensörleri gibi çeşitli alanlarda teknolojik uygulamaları nedeniyle dikkat çektiği literatürde belirtilmiştir (Subbarayudu ve ark., 2013; Dominguez ve ark., 2018). GMO'lar süperkapasitör elektrotlar için spesifik kapasitansı ve enerji yoğunluğunu artırmak amacıyla alternatif malzemeler olarak kullanılmaktadır. Ru, Mn, Ni, Co, Mo, Sn, Zn, V, Ti, Cu, Fe ve W gibi geçiş metallerini içeren birçok metal oksit mükemmel pseudo-kapasitans

özelliği gösterirler. Pseudo-kapasitans, bir elektrokimyasal kapasitörde, elektriğin elektrokimyasal olarak depolanması olarak tanımlanır, zayıf bağlı yüzey iyonlarından üretilir ve lityum iyon bataryalarından farklıdır (Zhi ve ark., 2013; Thangappan ve ark., 2018).

Molibdenin oksijen ile oluşturduğu MoO_2 ve MoO_3 bileşikleri batarya teknolojisinde elektrokimyasal enerji üretmek amacıyla yakıt hücreleri ve lityum iyon pillerde önemli uygulamalara sahiptir (Zhang ve ark., 1999; Elezović ve ark., 2008). Ancak MoO_2 ve MoO_3 bileşikleri kimyasal yapılarından kaynaklı zayıf elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Dolayısı ile bu tür bileşiklerin saf halde elektrot uygulamalarında kullanılmaları bataryada yüksek enerji yoğunluğunu ve kararlı performans alınmasını engellemektedir. Bu tür bileşiklerle elde edilen süperkapasitör uygulamalarında enerji yoğunluğu ve kararlı performans almak amacıyla literatürde farklı çalışmalar yapılmıştır. İletken blok-kopolimerli (Pluronic®F127 gibi) veya karbon tabanlı (grafen oksit gibi) MoO_3 -nanokompozitleri, MoO_3 -nanotel yapıları ve karbon/cam gibi malzemeler üzerine adsorpsiyon yoluyla elektrotlar hazırlanmaktadır. Bu tür elektrotlar kullanılarak bataryada yüksek enerji yoğunluğu ve kararlı performans alınabilmektedir (Sugimoto ve ark., 2001; Murugan ve ark., 2006; Qi ve ark., 2008; Thangappan ve ark., 2018). Bu bağlamda Elektrikli Çift Katmanlı Kondansatörlerin (EDLC / Süperkapasitörler) ve Pseudo-kapasitansların performansını arttırmak için, aynı anda, bir tek süperkapasitörde, bir hibrit süperkapasitörün oluşturulması önerilmektedir. Bu durum, hem faradaik hem de faradaik olmayan şarj depolama işleminin kullanılmasına yol açmaktadır. Böylece hibrit süperkapasitörler daha yüksek enerji-güç yoğunlukları ve iyi çevrim stabilitesi (kararlılığı) ile üretilebileceği yapılan araştırmalarla gösterilmiştir (Thangappan ve ark., 2018).

Süperkapasitörler yukarıda bahsi geçen birçok avantajlı yöne sahip olmakla beraber elektrokimyasal bataryalara kıyasla birim ağırlık başına depoladıkları enerji çok düşüktür. Ayrıca efektif bir depolama ve enerjinin geri kazanımı için, kullanılan elektrotların çok geniş bir yüzey alanına sahip olması ve çok gelişmiş bir elektronik kontrolün yapılması gerekmektedir. Bu çalışmada, molibden trioksit-oktadesilamin ($\text{MoO}_3\text{-ODA}$) ve molibden trioksit-Pluronic®F127 ($\text{MoO}_3\text{-F127}$) kompozitlerinin elektrokimyasal kapasitörler için ITO cam altlık üzerine SC (spin coating) tekniği ile ince filmleri hazırlanarak $\text{MoO}_3\text{-ODA/ITO}$ ve $\text{MoO}_3\text{-F127/ITO}$ elektrotlar elde edilmiş ve bu elektrotların elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca $\text{MoO}_3\text{-ODA/ITO}$ elektrotların morfolojik karakterizasyonu da SEM ve EDX çalışmalarıyla aydınlatılmıştır. Deneysel sonuçlar kompozit yapılar içerisinde ODA ve Pluronic®F127'nin varlığında elektriksel iletkenliğin arttığını, elektrokimyasal enerji depolamak için üretilen cihazlarda ODA ile hazırlanan kompozit yapılara kıyasla Pluronic®F127 ile hazırlanan molibden trioksit kompozit yapıların daha verimli olacağını göstermiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kimyasallar Ve Malzemeler

Yapılan çalışmalar kapsamında kullanılan molibden oksit (MoO_3), oktadesilamin (ODA), Pluronic®F127, kloroform, 2-propil alkol, etanol ve aseton Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. 1.0×10^{-3} M konsantrasyonda MoO_3 çözeltisi, 0.5 mg mL^{-1} konsantrasyonda ODA ve Pluronic®F127 stok çözeltileri kloroform içerisinde ayrı ayrı hazırlanmıştır. ITO cam altlıklar Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Deiyonize (DI) saf su Kros Clinic (KRS-R-75) marka-model sistem kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemine ihtiyaç olmaksızın kullanılmıştır.

Cihazlar

MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-ODA}$ ve $\text{MoO}_3\text{-F127}$ ince filmlerini hazırlamak amacıyla döndürerek kaplama (Spin Coating, SC) film tekniği kullanılmıştır. Bu teknik için uygulamalar ticari olmayan ve laboratuvar ortamında geliştirilen SC film sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri 20kV hızlanma gerilimi altında Hitachi SU1510 cihazıyla elde edilmiştir.

MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-ODA}$ Ve $\text{MoO}_3\text{-F127}$ SC İnce Film Tekniği İle Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışmalarımızda MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-ODA}$ ve $\text{MoO}_3\text{-F127}$ SC ince filmleri ITO cam altlıklar üzerine yapılmıştır. $1.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ölçülerinde hazırlanan ITO camlar temizlemek amacıyla sırasıyla 15'er dakika 2-propil alkol, etil alkol ve DI saf su içerisinde ultrasonik banyoda karıştırıldı ve son olarak DI saf su ile durularak etüvde kurutulmuştur.

SC ince film tekniğinin en önemli özelliği kolayca tekrarlanabilir olmasıdır. Çünkü SC prosesini tanımlayan sıcaklık, yüzey temizliği, döndürme hızı, vakumlama gibi hassas parametreler bulunmaktadır. Böyle hassas parametrelerdeki değişiklikler kaplanan filmde önemli değişimlere neden olabilmektedir (Vanhardeveld ve ark., 1995).

SC film tekniği ile MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-ODA}$ ve $\text{MoO}_3\text{-F127}$ ince filmlerini hazırlamak amacıyla öncelikle 1.0×10^{-3} M konsantrasyonda MoO_3 stok çözeltileri kloroform içerisinde hazırlanmıştır. $\text{MoO}_3\text{-ODA}$ ve $\text{MoO}_3\text{-F127}$ ince filmleri hazırlamak amacıyla daha önceden hazırlanan MoO_3 stok çözeltisi içerisine 0.5 mg mL^{-1} konsantrasyonda olacak şekilde ODA ve Pluronic®F127 katkılanmıştır. Hazırlanan $\text{MoO}_3\text{-ODA}$ ve $\text{MoO}_3\text{-F127}$ karışımları 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırılarak film çözeltisi elde edilmiştir. SC ince filmleri hazırlanırken cam plaka üzerine film çözeltisinin dağıtılması için yaygın olarak kullanılan

metotlardan “Statik dağıtma” metodu kullanılmıştır. MoO₃ SC ince filmleri hazırlamak amacıyla ITO cam altlıklar üzerine Hamilton mikro-cam şırınga yardımıyla 100 µL MoO₃ çözeltisi damlatılarak çözücü buharlaşması için 10 dakika beklenilmiştir. Daha sonra 2000 devir/dakika (rpm) döndürme hızında 1 dakika boyunca kaplama ünitesinde (spin coater) kaplama işlemi yapılmıştır. Her bir çözelti için ayrı ayrı bu işlemler tekrarlanarak tek tabaka SC ince filmleri elde edilmiştir. MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 SC ince filmleri hazırlamak amacıyla yukarıda MoO₃ için anlatılan yöntem aynen tekrarlanmıştır. Bu işlemler sonucunda ITO cam altlıklar üzerine MoO₃ ve MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 adsorpsiyonu sonucu MoO₃/ITO, MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO çalışma elektrotları hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal Yöntemler İle Kapasitans Ölçümlerinin Yapılması

Hazırlanan MoO₃/ITO, MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO çalışma elektrotları için elektrokimyasal çalışmalar Epsilon potansiyostat sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu sistem üç elektrot hücresi ile bağlantılı bir Gamry potentiostat sistemidir. Elektrokimyasal çalışmalarda kapasitans ölçümü için, hazırlanan MoO₃/ITO, MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Ag/AgCl (3.0 M NaCl) (Bioanalytical Systems) elektrodu referans elektrot olarak kullanılmış ve Pt elektrot ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Her elektrokimyasal çalışmada en az 15 dakika elektrokimyasal hücrenin içinden kuru azot geçirilerek çözeltiler oksijensiz hale getirilmiştir. MoO₃/ITO, MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO SC film elektrotların kapasitans ölçümleri döngüsel voltametri (CV) tekniği ile yapılan elektrokimyasal çalışmalarla DI saf su içerisinde hazırlanmış 1.0 M KOH çözeltisi ortamında gerçekleştirilmiştir. Efektif elektrot yüzey alanı döngüsel voltametri çalışmaları ile

dönüşümlü Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redoks sistemine göre davranan elektrotlarla hesaplanmıştır (Dağcı ve Alanyalıoğlu 2016; Gur ve ark., 2016).

BULGULAR VE TARTIŞMA

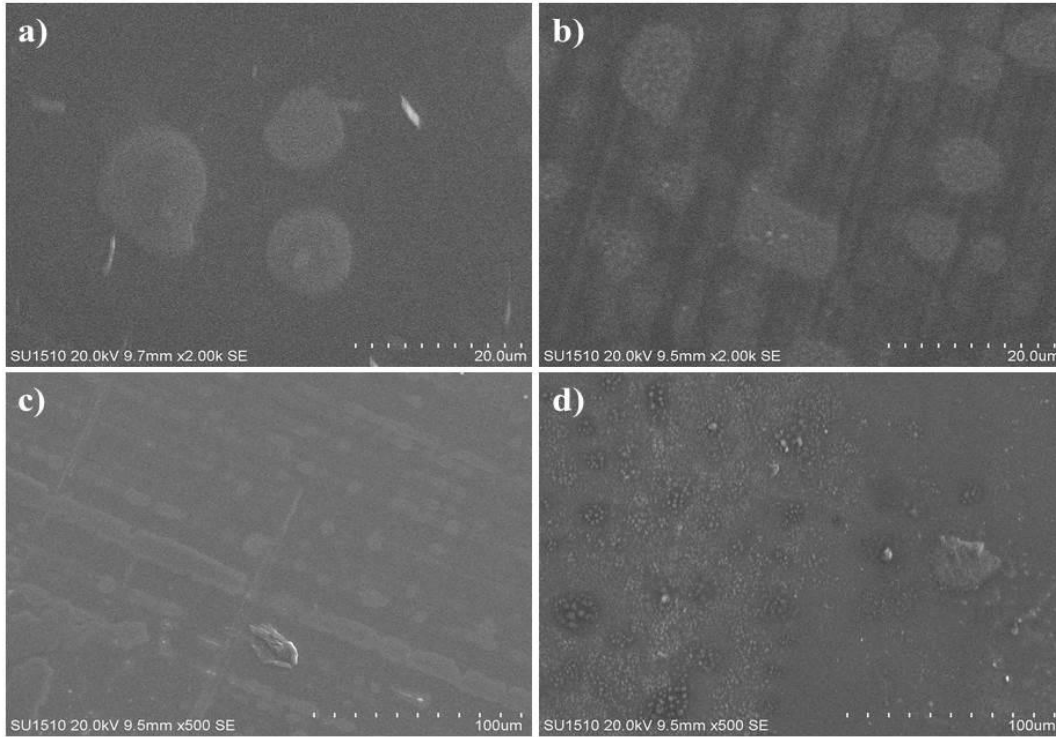
Bu çalışmada öncelikle SC film tekniği kullanılarak ITO cam altlıklar üzerine tek tabaka MoO₃, MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 ince filmleri hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan MoO₃, MoO₃-ODA SC ince filmleri SEM ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Son olarak hazırlanan MoO₃/ITO, MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO SC film elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanılarak elektrokimyasal metot ile kapasitör performansları aydınlatılmıştır.

Yapısal Analizler

ITO cam altlıklar üzerine MoO₃ ve MoO₃-ODA ince filmlerinin oluşumu SEM ve EDX çalışmaları ile gösterilmiştir.

Taramalı elektron mikroskopu çalışmaları (SEM): Hem MoO₃ hem de MoO₃-ODA SC filmlerinin oluşumu Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizleri ile aydınlatılmıştır. Şekil 1’de çeşitli boyutları ile verilen SEM görüntüleri ITO cam altlık üzerine hazırlanan MoO₃ hem de MoO₃-ODA SC filmleri gösterilmiştir. Şekil 1 (a) ve (c) de verilen MoO₃ SC filmlerine ait SEM görüntülerinde MoO₃ ince filmlerinin adacıklar şeklinde ITO cam altlık yüzeyine tutunduğu kolaylıkla gözlenmektedir. Şekil 1 (b) ve (d) de verilen MoO₃-ODA SC filmlerine ait SEM görüntülerinde ise MoO₃ ile ODA etkileşiminden kaynaklı oluşan yeni yapıya (MoO₃-ODA) ait SC ince filmlerin ITO cam altlık yüzeyine tutunduğu gözlenmektedir. (b) ve (d) SEM görüntülerinde ODA’dan kaynaklı MoO₃ adacıkları üzerinde yapılar olduğu anlaşılmaktadır



Şekil 1. (a) MoO₃ (20.0 μm için), (b) MoO₃-ODA (20.0 μm için), (c) MoO₃ (100.0 μm için), ve (d) MoO₃-ODA (100.0 μm için) SC filmlerin SEM görüntüleri

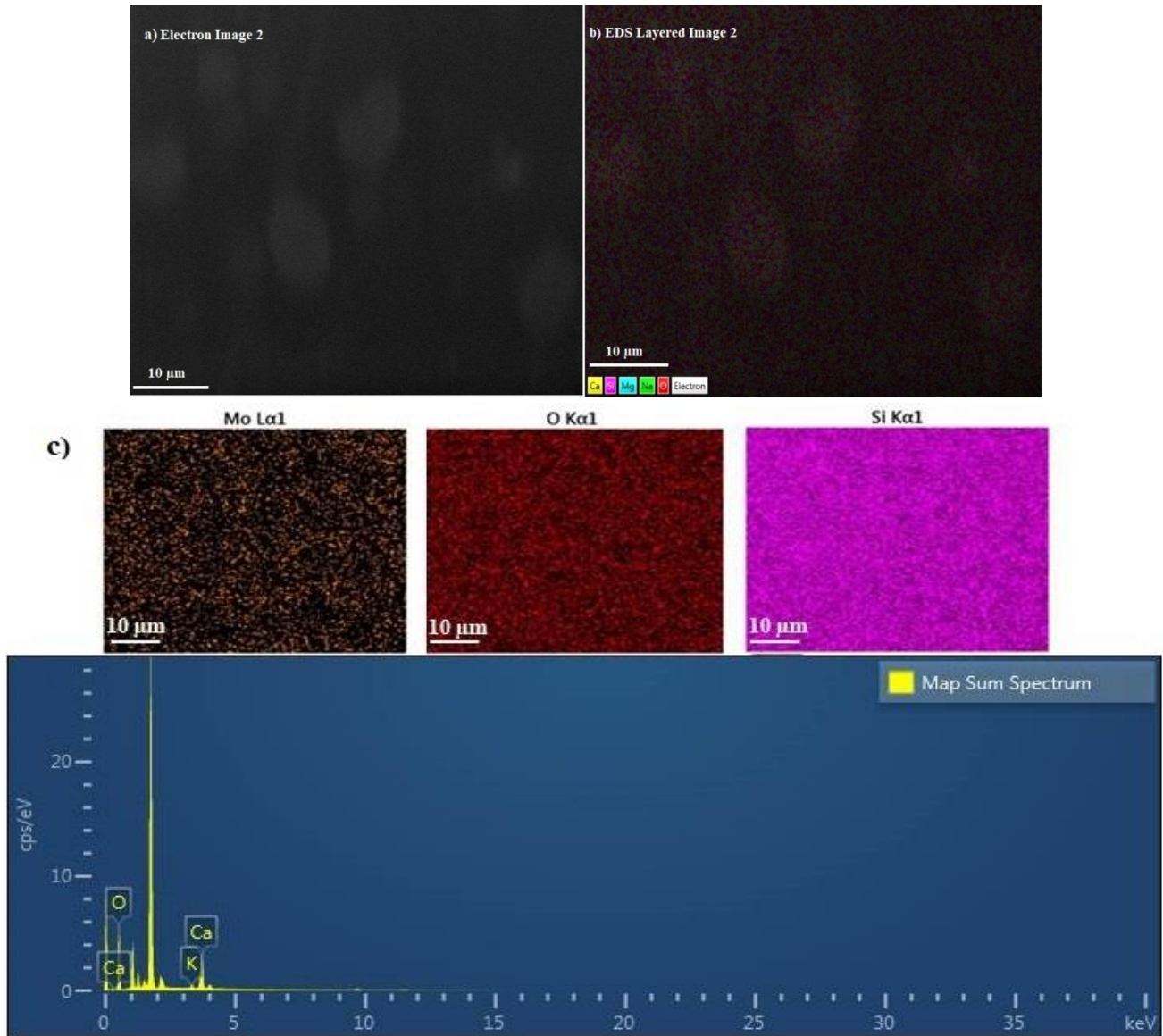
Bu sonuçlar aynı zamanda yapılan EDX analizleri ile de doğrulanmıştır. EDX analizleri, başlıca Mo atomuna ait orandaki değişim SC ince filmleri üzerinde ODA katkılı olduğunu ayrıca göstermiştir.

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi çalışmaları (EDX): Kompozit tabakaların kompozisyonlarının analizi için, hazırlanan MoO₃/ITO ve MoO₃-ODA/ITO cam elektrotların Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) analizleri elementel haritaları sırasıyla Şekil 2 ve 3 ile gösterilmiştir. EDX sonuçları MoO₃ ile ODA etkileşiminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve adacıklar şeklindeki mikrokürelerin oluştuğunu doğrulamıştır. Elementel harita şekillerinden de görüleceği gibi MoO₃ gibi çeşitli elementler uniform bir şekilde ince film oluşturmak üzere dağılmışlardır. Tablo 1 ve 2’de sırasıyla MoO₃/ITO ve MoO₃-ODA/ITO için atomik değerler bakımından toplam spektrum analizleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre MoO₃/ITO için

ağırlıkça %0.33 Mo, %19.23 Si ve %66.08 O; MoO₃-ODA/ITO için %0.34 Mo, %19.57 Si ve %65.42 O bulunduğu görülmektedir.

Elektrokimyasal Çalışmalar

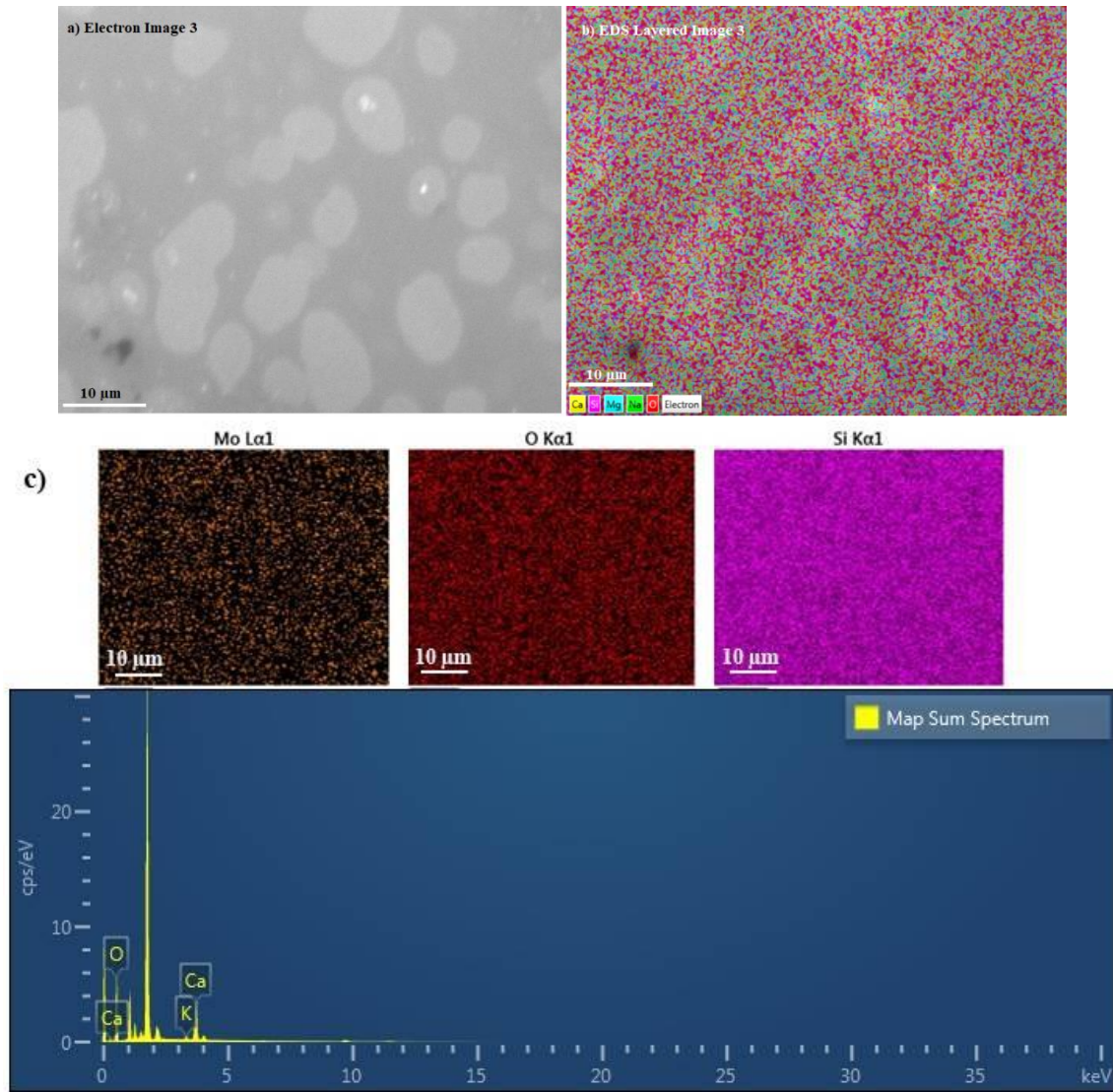
SC film tekniği ile hazırlanan MoO₃, MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit ince filmlerinin elektrokimyasal redoks çalışmaları elektrolit çözeltisi olarak 1.0 M KOH kullanılarak döngüsel voltametri (CV) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. CV çalışmaları farklı tarama hızlarında (20-100 mVs⁻¹ aralığında) -1.35 V ile -0.85 V voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4’te MoO₃ kompozit ince filmlerinin elektrokimyasal redoks çalışmalarda çalışma elektrotu olarak kullanılması ile 20 mVs⁻¹, 50 mVs⁻¹ ve 100 mVs⁻¹ tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramlar gösterilmiştir. Elde edilen CV’lerden MoO₃ için kompozit yapılarına ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin sırasıyla -1000 ve -1160 mV değerlerinde olduğu ve zayıf akım yoğunluğu ve kapasitans değerine sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2. MoO₃/ITO SC filmi için yapılan EDX analizleri. a) Elektron görüntüsü b) EDX tabaka görüntüsü c) Toplam spektrum haritaları

Tablo 1. MoO₃/ITO SC filmi için yapılan toplam spektrum analizleri

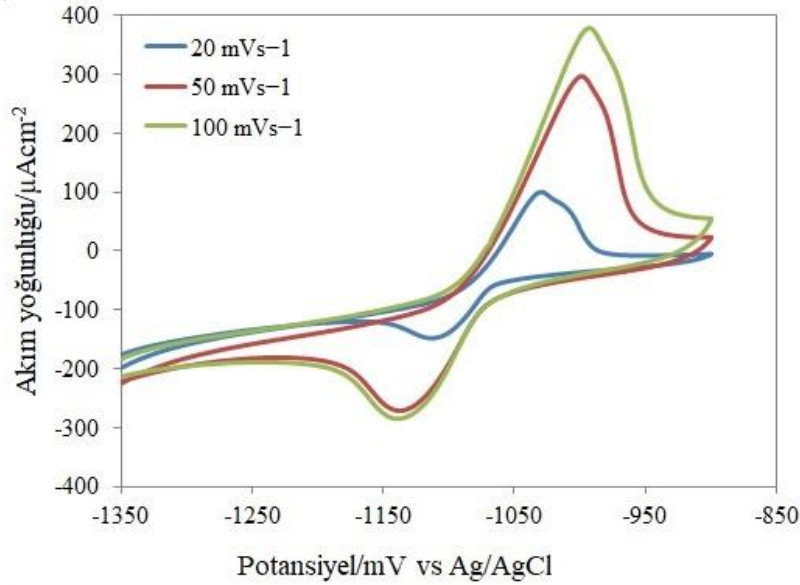
Toplam Spektrum Analizleri (atomik değerler)				
Element	Seri Tipi	Ağırlık %	Ağırlık % Sigma	Atomik %
O	K serisi	66.08	0.22	76.70
Na	K serisi	9.52	0.11	7.69
Mg	K serisi	1.94	0.04	1.48
Si	K serisi	19.23	0.13	12.71
Ca	K serisi	2.64	0.03	1.22
K	K serisi	0.26	0.01	0.13
Mo	L serisi	0.33	0.09	0.06
Toplam		100		100



Şekil 3. MoO₃-ODA/ITO SC filmi için yapılan EDX analizleri. a) Elektron görüntüsü b) EDX tabaka görüntüsü c) Toplam spektrum haritaları

Tablo 2. MoO₃-ODA/ITO SC filmi için yapılan toplam spektrum analizleri

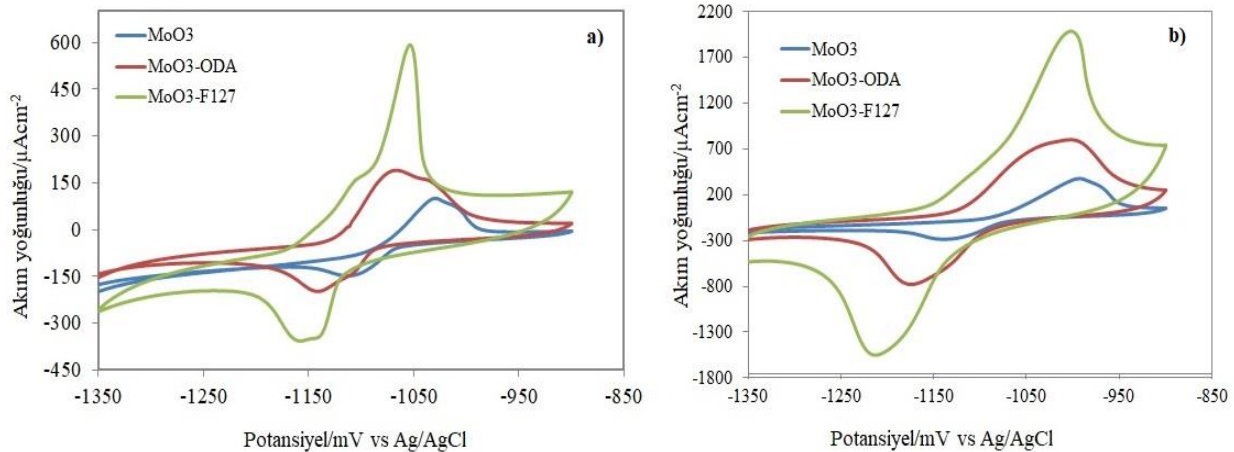
Toplam Spektrum Analizleri (atomik değerler)				
Element	Seri Tipi	Ağırlık %	Ağırlık % Sigma	Atomik %
O	K serisi	65.42	0.22	76.21
Na	K serisi	9.62	0.11	7.80
Mg	K serisi	1.96	0.04	1.50
Si	K serisi	19.57	0.13	12.99
Ca	K serisi	2.84	0.03	1.32
K	K serisi	0.25	0.01	0.12
Mo	L serisi	0.34	0.09	0.07
Toplam		100		100



Şekil 4. MoO₃/ITO elektrotun farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları

1.0 M KOH çözeltisinde alınan MoO₃'e ait CV voltamogramlarından elektrolit iyonları ile MoO₃'in arayüzünde faradaik bir akım olduğu ve akım yoğunluğunun tarama hızı ile arttığı gözlenmektedir. ODA ve F127'nin MoO₃'in arayüzündeki faradaik akıma ve akım yoğunluğuna etkisini göstermek amacıyla MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit yapılarının

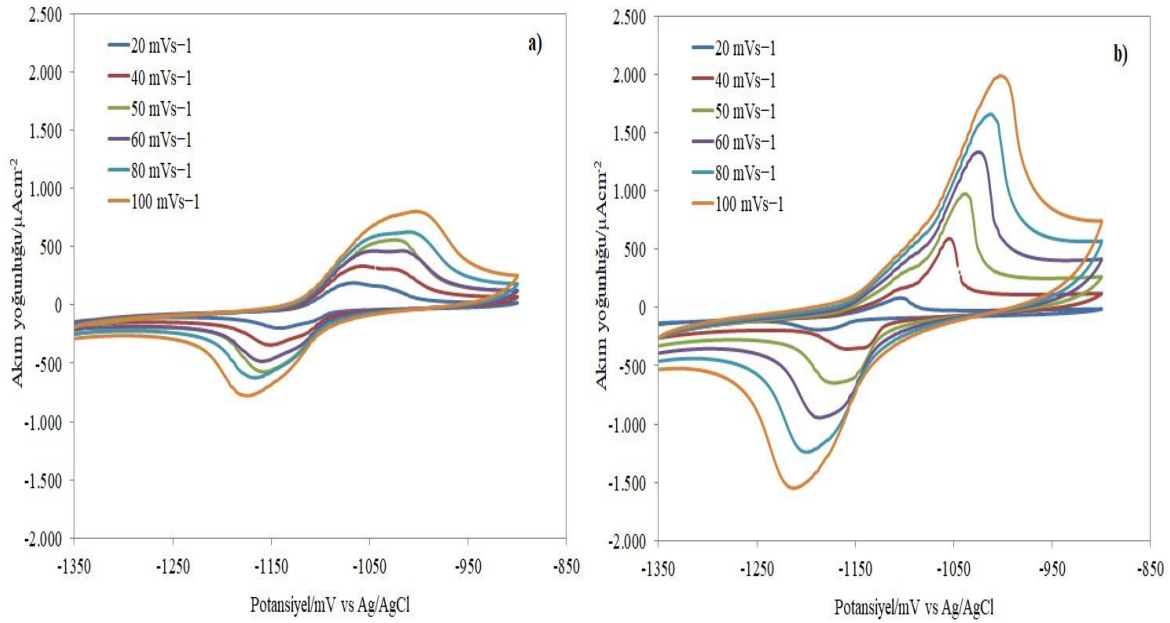
elektrokimyasal performansı açığa kavuşturulmuştur. ODA ve Pluronic®F-127 katkısının MoO₃'in elektrokimyasal davranışına etkisi öncelikle 20 mVs⁻¹ ve 100 mVs⁻¹ tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları ile Şekil 5'de gösterilmektedir.



Şekil 5. ODA ve Pluronic®F-127 katkısının MoO₃'in elektrokimyasal davranışına etkisi: a) 20 mVs⁻¹ tarama hızında alınan CV'ler; b) 100 mVs⁻¹ tarama hızında alınan CV'ler

Şekil 5 incelendiğinde ODA ve F127'nin MoO₃'in arayüzündeki faradaik akımı ve akım yoğunluğunu artırdığı anlaşılmaktadır. MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit yapılarının

elektrokimyasal performansı 20-100 mVs⁻¹ aralığında alınan CV'ler ile ayrıca incelenmiş olup Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Farklı tarama hızlarında alınan CV voltamogramları: a) 20-100 mVs⁻¹ aralığında MoO₃-ODA/ITO elektrot için CV'ler; b) 20-100 mVs⁻¹ aralığında MoO₃-F127/ITO için

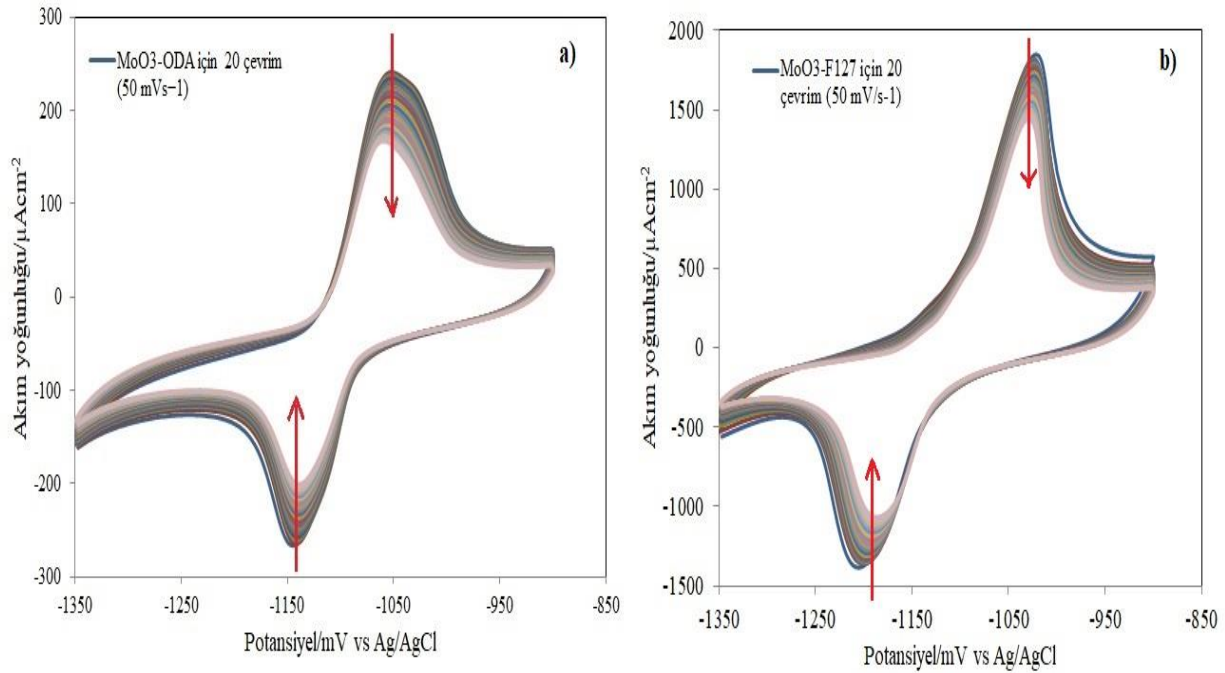
Aynı tarama hızlarında Şekil 6 a ve b karşılaştırıldığında ODA ve Pluronic®F127 katkılı MoO₃ kompozit yapılarının kapasitör olarak geri dönüşümlü olduğunu ve iletken blok kopolimer yapısından kaynaklı Pluronic®F127'nin ODA'ya kıyasla MoO₃'in spesifik kapasitans özelliğini daha fazla artırdığı anlaşılmaktadır. Bu tür malzemeler süperkapasitör uygulamaları için umut verici malzemeler olarak nitelendirilebilir. Ancak her iki kompozit yapı için 100 mVs⁻¹ gibi daha yüksek tarama hızlarına çıkıldıkça spesifik kapasitans değerinde azalma olmuştur ve bu azalma beklenen bir durumdur. Daha düşük tarama oranlarına göre daha yüksek tarama hızlarında spesifik kapasitansdaki gözlenen düşüş, esas olarak yüksek şarj-deşarj oranlarında hazırlanan MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO elektrot yüzeylerinin iyonik öz direncinin ve reaksiyonun gerçekleşme oranının artmasına bağlanmıştır (Rudge ve ark., 1994; Reddy ve Reddy 2002; Shakir ve ark., 2012; Kwon ve ark., 2016).

Potansiyel değeri -1350 mV ile -850 mV aralığında seçilip tarama yapıldığında Şekil 6.a'da verilen MoO₃-ODA kompozit yapılarına ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırasıyla -1000 ve -1160 mV değerlerinde gözlenmektedir. Bu pikler Şekil 6.b'de verilen MoO₃-F127 kompozit yapılarına ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri ile kıyaslandığında pik akımı yönünden oldukça zayıftır. İletken blok kopolimer katkısıyla akım yoğunluğunda gözlenen bu artış MoO₃ için kapasitans özelliğini de artırmaktadır. MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit yapılarındaki redoks reaksiyonları, bu kompozit yapıların içine/dışına proton veya alkali kationlarının enterkalasyonu/ekstraksiyonu ile indüklenmiştir. 0.5 mg mL⁻¹ konsantrasyonda ODA ve Pluronic®F127 ile hazırlanan MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit yapılarındaki akım seviyesinin artışı, 1.0 mg mL⁻¹ ODA ve Pluronic®F127 ile hazırlanan kompozit yapılar için minimum değerine düşmüştür. 0.5 mg mL⁻¹ ODA ve Pluronic®F127 ile hazırlanan

MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 filmler için gözlenen akım değerleri bu kompozit yapıdaki az miktardaki ODA ve polimerin kompozit metal oksitlerin psödokapasitif bir davranışına yol açmasıyla açıklanmaktadır. Gözlenen psödokapasitif davranış Pluronic®F127 ile hazırlanan kompozit yapılar için daha yüksek olmuştur (Şekil 6.b). ODA ve Pluronic®F127 için 0.5 mg mL⁻¹ üzerine çıkılması, MoO₃ kullanımının azalmasına neden olmaktadır. Bu durum hazırlanan elektrot malzemesinin özgül kapasitansını azaltmaktadır (Shakir ve ark., 2012). 0.5 mg mL⁻¹ konsantrasyonda ODA ve Pluronic®F127 ile hazırlanan MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit yapılarında gözlenen kapasitanstaki artışlar, MoO₃ kompozit yapılarının anahtarlama potansiyeline cevap vermesi nedeniyle hızlı elektron transferine atfedilebilir (Elgrishi ve ark., 2018; Shakir ve ark., 2012). MoO₃-F127 kompozit yapılarında anahtarlama potansiyeline daha hızlı bir şekilde cevap verdiği ve elektron transferinin yapıldığı kapasitanstaki artış miktarının daha fazla

olmasına neden olmaktadır (Şekil 6). Bu durum Pluronic®F127 polimerinin iletken olması ve MoO₃ yüzeyine adsorpsiyonu ile açıklanmaktadır (Boxall and Osteryoung 2004). Öte yandan MoO₃'ün spesifik kapasitans değerlerinde düşük tarama hızlarına kıyasla yüksek tarama hızlarında azalma olması beklenen bir durumdur. Bu tür GMO'ları ile yapılan elektrotlarda süperkapasitör çalışmalarında iyonik direnç değerleri kompozit yapılara (ODA ve Pluronic®F127 katkılması) kıyasla daha yüksektir. Süperkapasitörler enerji sağlamak için kullanılan cihazlar olması nedeni ile bu tür çalışmalarda hazırlanan MoO₃ elektrotun çevrim kararlılığı ve çevrim ömrü değerlerinin tespit edilmesi en önemli parametreler arasına girmektedir.

Hazırlanan MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit yapılarının çevrim kararlılığını karakterize etmek amacıyla 20 çevrim için 50 mVs⁻¹ tarama hızında çeşitli CV'ler alınmış ve sonuçlar Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO elektrotları için 50 mVs⁻¹ tarama hızında 20 çevrim ile elde CV voltamogramlar a) MoO₃-ODA/ITO b) MoO₃-F127/ITO

Daha önceden yapılan çalışmalarda MoO_3 elektrotun çevrim kararlılığı ve çevrim ömrü değerlerinin döngü sayısı artışı sonucu maksimum spesifik kapasitansındaki azalmanın % 3'ünden az olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 7'den de görüldüğü üzere 20 döngüden sonra MoO_3 -F127 kompozit yapısındaki spesifik kapasitansındaki azalmanın MoO_3 -ODA kompozit yapısına kıyasla daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada MoO_3 -F127/ITO elektrotun çevrim kararlılığı ve çevrim ömrü MoO_3 -ODA/ITO elektrota kıyasla daha iyi bulunmuştur. Bu sonuçlar, süperkapasitör uygulamaları için aktif bir elektrot malzemesi olarak MoO_3 -F127 kompozit yapılarının potansiyelinin daha iyi olduğunu göstermektedir. MoO_3 -F127 kompozit yapılarının elektrokimyasal özelliklerinin MoO_3 ve MoO_3 -ODA'ya kıyasla daha iyi olması bu tür malzemeler ile yapılan süperkapasitörlerin uygulama potansiyeli olduğunu göstermektedir. Performanstaki bu iyileşme, temel olarak iletken blok kopolimerin oluşturduğu gözenekli yapılar aracılığı ile katyonların Van der Waals boşluklarına girmesi için kolay iletim yolları sağlaması ve interkalasyon psödokapasitesine yol açması ile açıklanabilir (Reddy ve Reddy 2002; Shakir ve ark., 2012; Boota ve ark., 2017).

SONUÇ

Yapılan bu çalışmalar sonucu özetle, iyi performanslı ve kararlı süperkapasitör çalışmalarına yönelik MoO_3 -ODA ve MoO_3 -F127 kompozit yapıları hazırlanarak ITO cam elektrotlar hazırlanması amacıyla kolay ve verimli bir yol geliştirildi. MoO_3 kompozit yapılarında bulunan ODA ve Pluronic®F127, spesifik kapasitans oranı değerini ve MoO_3 'ün çevrim ömrü ve çevrim stabilitesini iyileştirmek için hızlı ve geri dönüşümlü redoks reaksiyonu sağlamıştır. ODA ve Pluronic®F127 katkılı kompozit yapıların kapasitör çalışmalarında kullanımı karşılaştırıldığında katyonların Van

der Waals boşluklarına girmesi için kolay iletim yolları sağlaması ve interkalasyon psödokapasitesine yol açması nedeni ile Pluronic®F127 polimerinin daha iyi ve verimli sonuçlar verdiği açıklanmıştır. Yapılan elektrokimyasal çalışmalar ve elde edilen bu bulgular, Pluronic®F127 katkılı MoO_3 kompozit yapılarının yeni nesil yüksek performanslı süperkapasitörlerin üretilmesinde potansiyel olduğunu ve umut verici olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada kullanılan molibden trioksitin alımı Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü tarafından finanse edilmiştir. Bu çalışmada, maddi katkılarından dolayı MTA Genel Müdürlüğüne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Boota M, Pasini M, Galeotti F, Porzio W, Zhao MQ, Halim J, Gogotsi Y, 2017. Interaction of Polar and Nonpolar Polyfluorenes with Layers of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene): Intercalation and Pseudocapacitance Chemistry of Materials 29:2731-2738.
- Boxall DL, Osteryoung RA, 2004. Switching potentials and conductivity of polypyrrole films prepared in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate Journal of the Electrochemical Society 151:E41-E45.
- Dağcı K, Alanyalıoğlu M, 2016. Preparation of Free-Standing and Flexible Graphene/Ag Nanoparticles/Poly(pyronin Y) Hybrid Paper Electrode for Amperometric Determination of Nitrite ACS Applied Materials & Interfaces 8:2713-2722.

- Dominguez A, Dutt A, de Melo O, Huerta L, Santana G, 2018. Molybdenum oxide 2-D flakes: role of thickness and annealing treatment on the optoelectronic properties of the material *Journal of Materials Science* 53:6147-6156.
- Elezović NR, Babić BM, Radmilović VR, Gojković SL, Krstajić NV, Vračar LM, 2008. Pt/C doped by MoOx as the electrocatalyst for oxygen reduction and methanol oxidation *Journal of Power Sources* 175:250-255.
- Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL, 2018. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry *Journal of Chemical Education* 95:197-206.
- Glushenkov AM, Hulicova-Jurcakova D, Llewellyn D, Lu GQ, Chen Y, 2010. Structure and Capacitive Properties of Porous Nanocrystalline VN Prepared by Temperature-Programmed Ammonia Reduction of V2O5 *Chemistry of Materials* 22:914-921.
- Gur B, Isik M, Kiransan KD, Alanyalioglu M, Beydemir S, Meral K, 2016. High enzymatic activity preservation of malate dehydrogenase immobilized in a Langmuir-Blodgett film and its electrochemical biosensor application for malic acid detection *Rsc Advances* 6:79792-79797.
- Jayalakshmi M, Balasubramanian K, 2008. Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview *International Journal of Electrochemical Science* 3:1196-1217.
- Kwon SH, Kim B-S, Kim S-G, Lee B-J, Kim M-S, Jung JC, 2016. Preparation of Nano-Porous Activated Carbon Aerogel Using a Single-Step Activation Method for Use as High-Power EDLC Electrode in Organic Electrolyte *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 16:4598-4604.
- Ma XM ve ark., 2015. Electrochemical preparation of poly(2,3-dihydrothieno 3,4-b 1,4 dioxin-2-yl)methanol)/carbon fiber core/shell structure composite and its high capacitance performance *Journal of Electroanalytical Chemistry* 743:53-59.
- Murugan AV, Viswanath AK, Gopinath CS, Vijayamohan K, 2006. Highly efficient organic-inorganic poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-molybdenum trioxide nanocomposite electrodes for electrochemical supercapacitor *Journal of Applied Physics* 100.
- Peranathan S, Bonso JS, Ferraris JP, 2016. Supercapacitors utilizing electrodes derived from polyacrylonitrile fibers incorporating tetramethylammonium oxalate as a porogen *Carbon* 106:20-27.
- Qi B, Ni X, Li D, Zheng H, 2008. A Facile Non-hydrothermal Fabrication of Uniform α -MoO3 Nanowires in High Yield *vol* 37.
- Reddy RN, Reddy RG, 2002. MnO2 as electrode material for electrochemical capacitors *vol* 2002. *Electrochemical Capacitor and Hybrid Power Sources*, vol 7.
- Rudge A, Davey J, Raistrick I, Gottesfeld S, Ferraris JP, 1994. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors *Journal of Power Sources* 47:89-107.

- Shakir I, Shahid M, Nadeem M, Kang DJ, 2012. Tin oxide coating on molybdenum oxide nanowires for high performance supercapacitor devices *Electrochimica Acta* 72:134-137.
- Subbarayudu S, Madhavi V, Uthanna S, 2013. Growth of MoO₃ Films by RF Magnetron Sputtering: Studies on the Structural, Optical, and Electrochromic Properties *ISRN Condensed Matter Physics* 2013:1-9.
- Sugimoto W, Ohnuma T, Murakami Y, Takasu Y, 2001. Molybdenum oxide/carbon composite electrodes as electrochemical supercapacitors *Electrochemical and Solid State Letters* 4:A145-A147.
- Thangappan R, Arivanandhan M, Kalaiselvam S, Jayavel R, Hayakawa Y, 2018. Molybdenum Oxide/Graphene Nanocomposite Electrodes with Enhanced Capacitive Performance for Supercapacitor Applications *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 28:50-62.
- Vanhardeveld RM, Gunter PLJ, Vanijendoorn LJ, Wieldraaijer W, Kuipers EW, Niemantsverdriet JW, 1995. Deposition Of Inorganic Salts From Solution On Flat Substrates By Spin-Coating - Theory, Quantification And Application To Model Catalysts, *Applied Surface Science* 84:339-346.
- Zhang HQ, Wang Y, Fachini ER, Cabrera CR, 1999. Electrochemically codeposited platinum molybdenum oxide electrode for catalytic oxidation of methanol in acid solution *Electrochemical and Solid State Letters* 2:437-439.
- Zhi M, Xiang C, Li J, Li M, Wu N, 2013. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review *Nanoscale* 5:72-88.

Katalizörsüz Ortamda Benzaldehit Türevlerinin Malononitril Eşliğinde Knoevenagel Kondenzasyonu: Disiyano Bileşiklerinin Sentezi İçin Yeşil Kimya Yasalarına Uygun Etkin Bir Yöntem

Bilal NİŞANCI^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada aril aldehitlerin malonitril ile katalizörsüz ortamda, sadece çözücü olarak su/metanol karışımı kullanılmasıyla gerçekleştirdiği tepkime sonucu ilgili benzilidenmalononitril türevleri 15 dakikada oda sıcaklığında kantitatif verimlerle elde edilmiştir. Knoevenagel kondenzasyonu ile benzilidenmalononitril bileşiklerinin eldesi ile ilgili literatürde birçok yöntem bulunmasına rağmen, bu çalışmada herhangi bir katalizör kullanılmaması bu çalışmayı yeşil kimya yasalarına uyan etkin bir yöntem olarak ön plana çıkarmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Knoevenagel kondenzasyonu, yeşil kimya, malononitril, aldehit

Catalyst Free Knoevenagel Condensation of Benzaldehyde Derivatives with Malononitrile: A Facile and Compatible Method with Green Chemistry Rules for the Synthesis of Dicyano Compounds

ABSTRACT: In this study, as a result of the reaction of aryl aldehydes with malononitrile in a catalyst-free condition by using only water/methanol mixture as a solvent, the corresponding benzylidenemalononitrile derivatives were obtained in quantitative yields at room temperature just in 15 minutes. Although many methods have been found in the literature about Knoevenagel Condensation, addressed herein a catalyst free methodology which is in harmony with the green chemistry rules makes this work effective than the others.

Keywords: Knoevenagel Condensation, Green Chemistry, malononitrile, aldehyde

Bilal NİŞANCI (Orcid ID: 0000-0003-4290-1539), Atatürk Üniversitesi, Narman Meslek Yüksekokulu, Narman, Erzurum, Türkiye

Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Bilal NİŞANCI, e-mail, bnisanci@atauni.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 19.10.2018
Kabul tarihi / Accepted: 19.11.2018

GİRİŞ

Organik kimya alanında karbon-karbon bağı oluşturabilen tepkimeler üzerine günümüzde çokça çalışmalar yapılmaktadır. Literatüre kazandırılan yöntemler arasında malononitril gibi aktif metilen bileşiklerinin aldehitlerle tepkimesiyle gerçekleşen Knoevenagel kondenzasyonu, hem antikanser, antioksidant, antibakteriyel, antikonvülsan vb. gibi önemli birçok biyolojik ve farmakolojik özellik gösteren benzilidenmalononitril (BMN) türevlerinin eldesine imkan sağlaması hem de tek basamakta yüksek atom ekonomisi ile karbon-karbon çift bağı oluşturması nedeniyle oldukça büyük önem arz etmektedir. Bu tepkimelerin aynı zamanda sudan başka yan ürün oluşturmaması sanayi uygulamaları için yüksek potansiyel oluşturmaktadır (Zhang ve ark., 2017).

Aldehit analoglarının aktif metilen bileşikleri ile reaksiyonu ilk olarak Emil Knoevenagel tarafından 1984 yılında literatüre kazandırılmıştır (Shirini ve Daneshvar, 2016). Günümüze kadar mikrodalga, yüksek basınç, sonikasyon desteği gibi parametreler BMN analoglarının sentezi için kullanılmıştır (Jenner, 2001; Yadav ve ark., 2004). Bu dönüşümler için genellikle kullanılan asit ve baz katalizli reaktifler korozif etki taşımaktadır ve elde edilen ürünün saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır. $ZnCl_2$, Al_2O_3 , $TiCl_4$, CdI_2 vb. gibi Lewis asitlerinin yanı sıra amin veya amonyum tuzu içeren birçok baz reaktifi bu kondenzasyon reaksiyonu için kullanılmıştır (Farzaneh ve ark., 2017; Mallouk ve ark., 2010). Son yıllarda heterojen katalizörler (Goa ve ark., 2004; Sakthivel ve Dhakshinamoorthy, 2017), iyonik sıvılar (Tamami ve Fadavi, 2005), metal-organik kafes molekülleri (MOF) (Martinez ve ark., 2017; Taher ve ark., 2016) yukarıda bahsedilen sorunların üstesinden gelmek için BMN'lerin sentezinde kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerinde yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon

süreleri ve ekstra ekstraksiyon işlemi gerektirmesi, araştırmacıları yeni yöntemler üzerine çalışmaya sevk etmektedir.

Günümüzde yeşil kimyaya ve sürdürülebilir teknolojilere artan ilgi katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen tepkimeleri önemli kılmaktadır. Bu bağlamda ditiyokarbamatların, tiyosemikarbozonların ve heterosiklik yapı ihtiva eden birçok organik molekülün katalizörsüz ortamda sentezi gerçekleştirilmiştir (Azizi ve ark., 2006; Cunha ve Silva, 2009; Polshettiwar ve Varma, 2009). Aynı zamanda grubumuz tarafından önemli ilaç etken maddelerinden olan 1,5-benzodiazepin analoglarının sentezi (Solan ve ark., 2014; Young ve ark., 2016) ve yine bünyesinde birçok önemli biyolojik özellik barındıran pirol halkalarının sentezi (Cho ve ark., 2015) literatüre başarıyla kazandırılmıştır. Hem yeşil kimya yasalarına uyumlu yeni metotlar geliştirmeye yönelik ilgimiz hem de BMN'lerin önemli biyolojik özelliğe sahip olması, bizi katalizörsüz ortamda yeni bir Knoevenagel kondenzasyon yöntemi geliştirmeye yöneltmiştir. Moemeni ve arkadaşları (Moemeni ve ark., 2015) 160-240 dakika arasında değişen sürelerde katalizörsüz ortamda piridin türevleri üzerine Knoevenagel yöntemi geliştirmesine rağmen, günümüze kadar geliştirilen yöntemlerin genellikle katalizör gerektirmesi (Chaudhuri ve ark., 2018; Rajabi ve ark., 2017; Rambabu ve ark., 2017; Shiri ve ark., 2017; Xu ve ark., 2017) yeni, etkin, çevreye duyarlı bir Knoevenagel kondenzasyonu yönteminin literatüre kazandırılması ihtiyacını doğurmuştur.

Bu çalışmada katalizörsüz ortamda benzaldehit türevlerinin malononitril ile tepkimesi sonucu BMN analogları 15 dakika gibi oldukça kısa sürelerde, oda sıcaklığında ve çevreye duyarlı bir çözücü sistemi olan MeOH/H₂O karışımında yüksek verimlerle elde edilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyaller ve Cihazlar

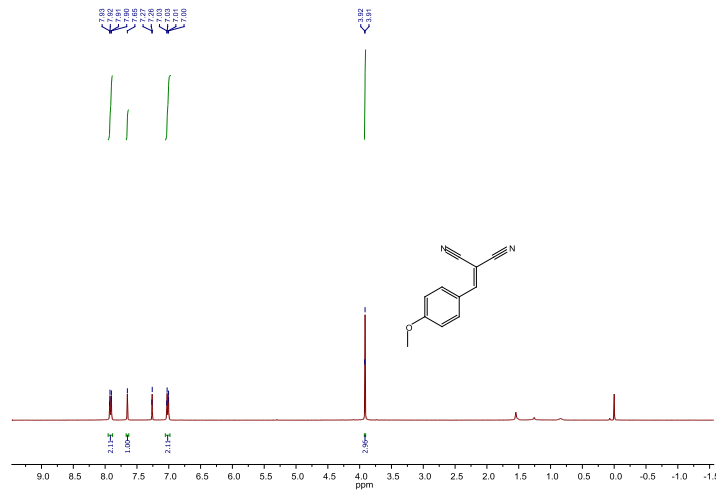
Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasallar ticari olarak temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemine maruz bırakılmamıştır. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları 400 (100) MHz Bruker Avance II cihazı ile alınmış ve internal standart olarak SiMe_4 ile δ biriminde rapor edilmiştir. GC/MS analizleri SHIMADZU GCMS QP2010 ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiklerin Sentezi

Benzilidenmalononitril Analoglarının Sentezi İçin Genel Prosedür: Benzaldehit (0.25 mmol) ve malononitril (0.25 mmol) içerisinde 3 mL

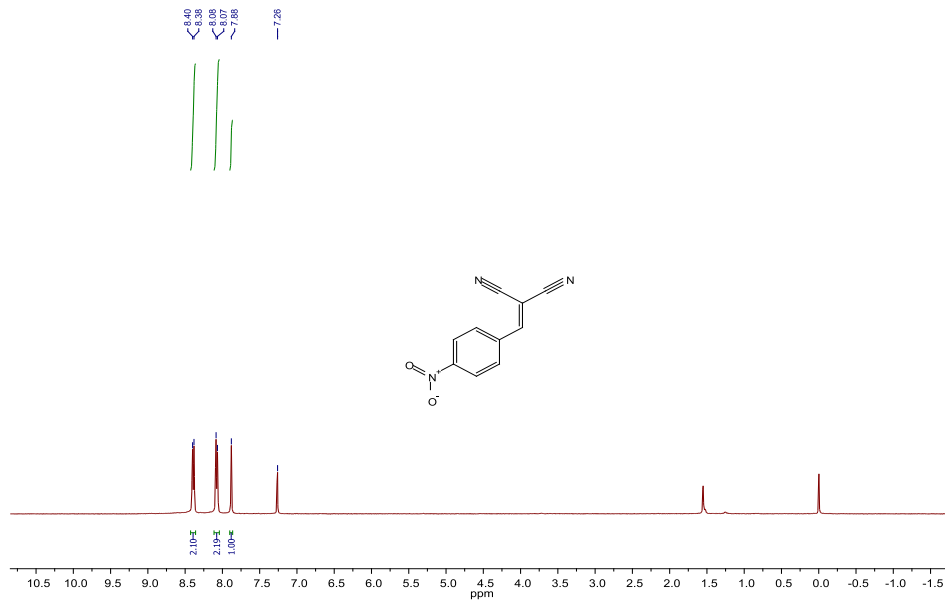
$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (2:1) bulunan bir balona ilave edilerek, 15 dakika oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Daha sonra çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün elde edildi. Reaksiyon verimleri GC-MS kullanılarak tespit edildi. Saflaştırmaya ihtiyaç duyulan BMN türevleri $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hekzan}$ (3:1) kullanılarak saflaştırıldı. Tüm sentezlenen moleküller literatürde iyi bilinmektedir, elde edilen BMN türevlerinin ^1H NMR spektrumlarına makalede yer verilmiştir.

2-(4-metoksibenziliden)Malononitril (3a): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.92 (dd, $J = 9.0, 2.2$ Hz, 2H), 7.65 (s, 1H), 7.02 (dd, $J = 9.0, 2.2$ Hz, 2H), 3.92 (d, $J = 2.3$ Hz, 3H).



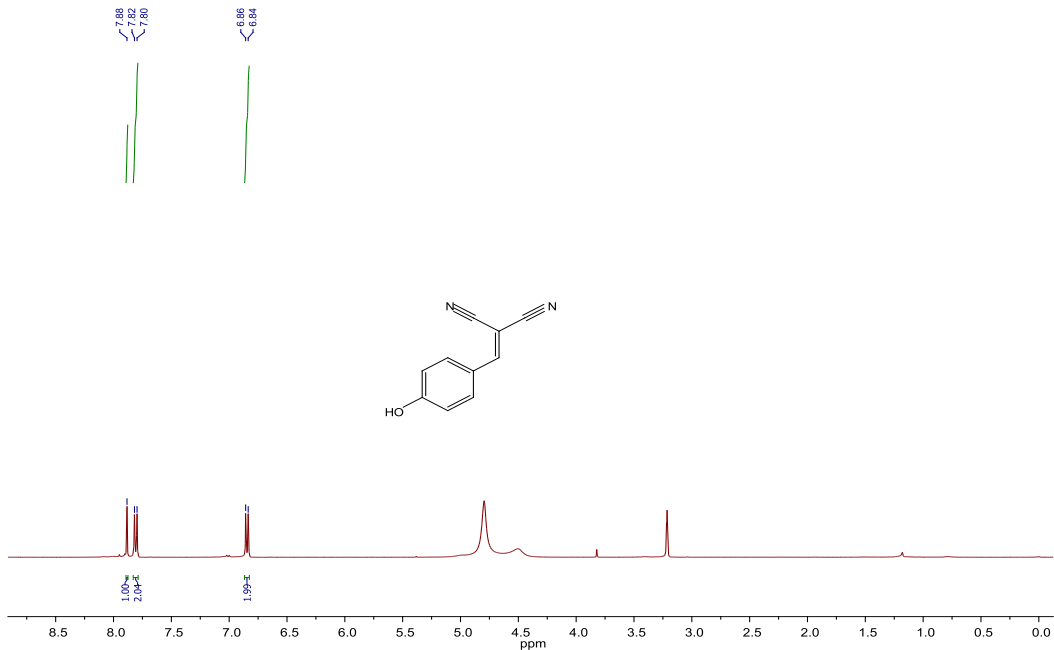
Şekil 1. 2-(4-metoksibenziliden)Malononitril (3a)'nın ^1H NMR spektrumu.

2-(4-nitrobenziliden)malononitril (3b): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.39 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.08 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.88 (s, 1H).



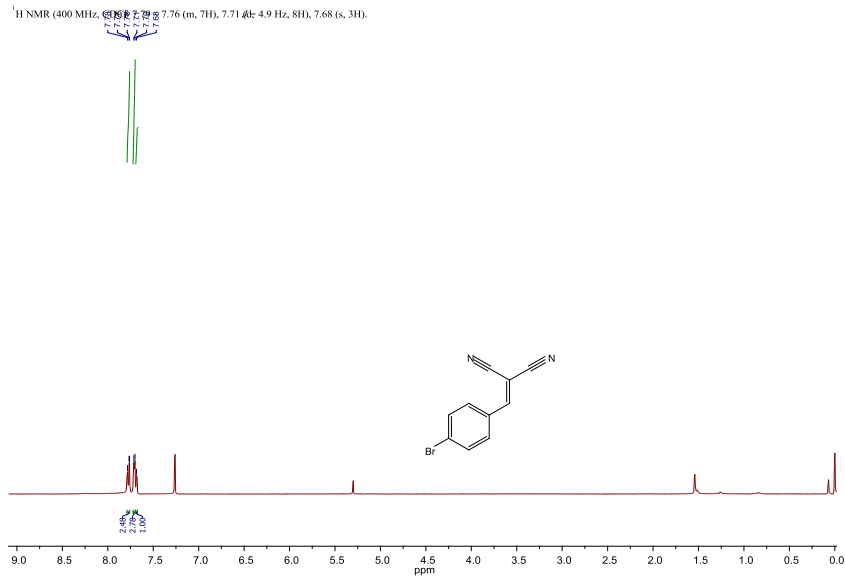
Şekil 2. 2-(4-nitrobenziliden)malononitril (3b)'nin ¹H NMR spektrumu.

2-(4-hidroksibenziliden)malononitril (3c): ¹H NMR (400 MHz, MeOD) δ 7.88 (s, 1H), 7.81 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.85 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H).



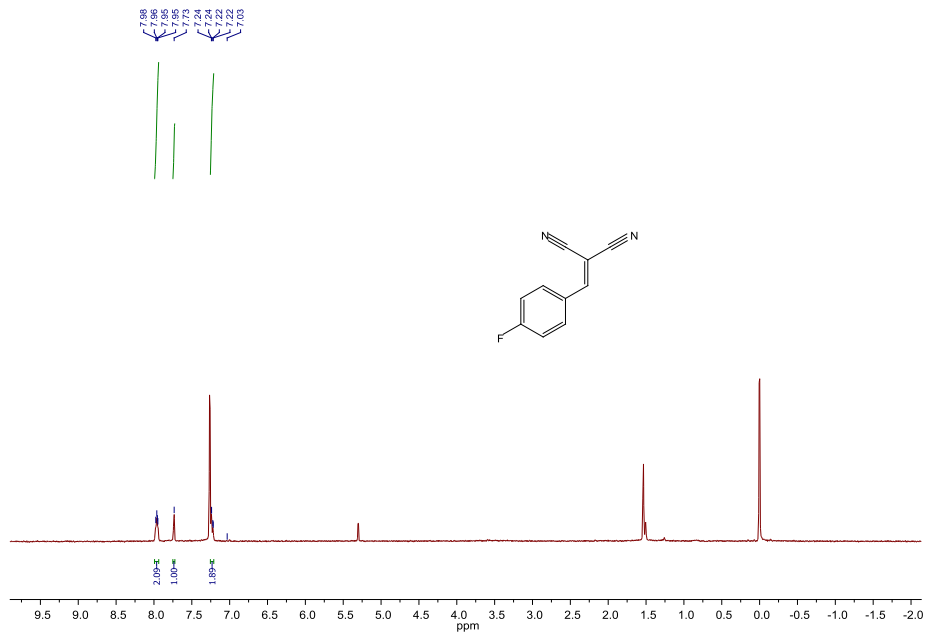
Şekil 3. 2-(4-hidroksibenziliden)malononitril (3c)'nin ¹H NMR spektrumu.

2-(4-bromobenziliden)malononitril (3d): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.79 – 7.76 (m, 2H), 7.72–7.70 (m, 2H), 7.68 (s, 1H).



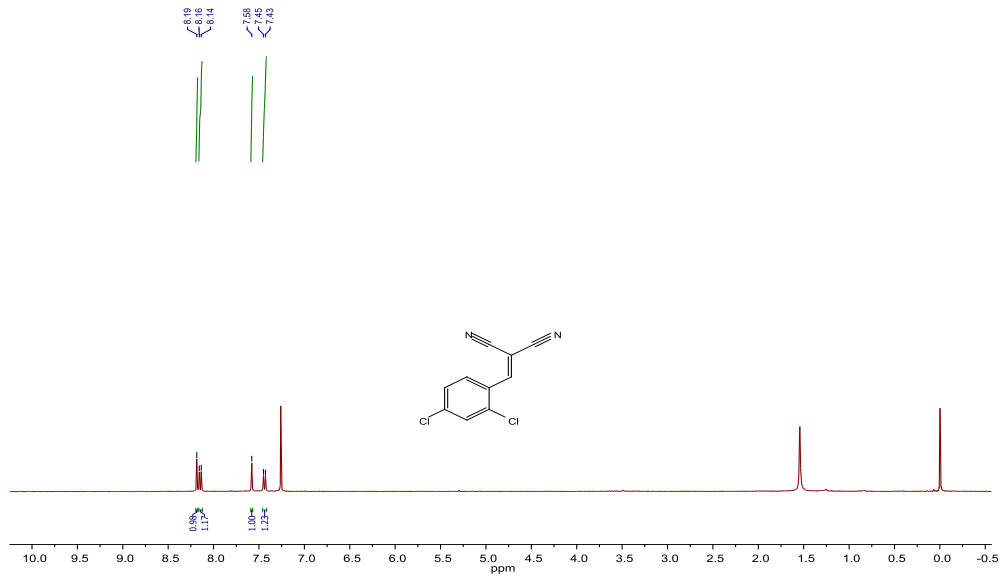
Şekil 4. 2-(4-bromobenziliden)malononitril (3d)'nin $^1\text{H NMR}$ spektrumu.

2-(4-florobenziliden)malononitril (3e): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.98 – 7.95 (m, 2H), 7.73 (s, 1H), 7.24 – 7.22 (m, 2H).



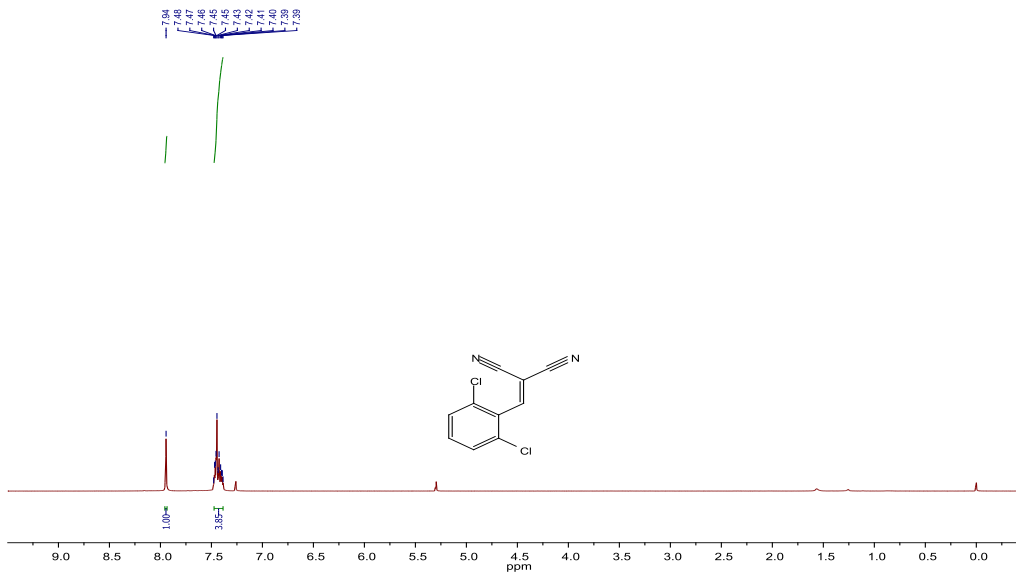
Şekil 5. 2-(4-florobenziliden)malononitril (3e)'nin $^1\text{H NMR}$ spektrumu.

2-(2,4-diklorobenziliden)malononitril (3f): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.19 (s, 1H), 8.15 (m, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.44 (m, 1H).



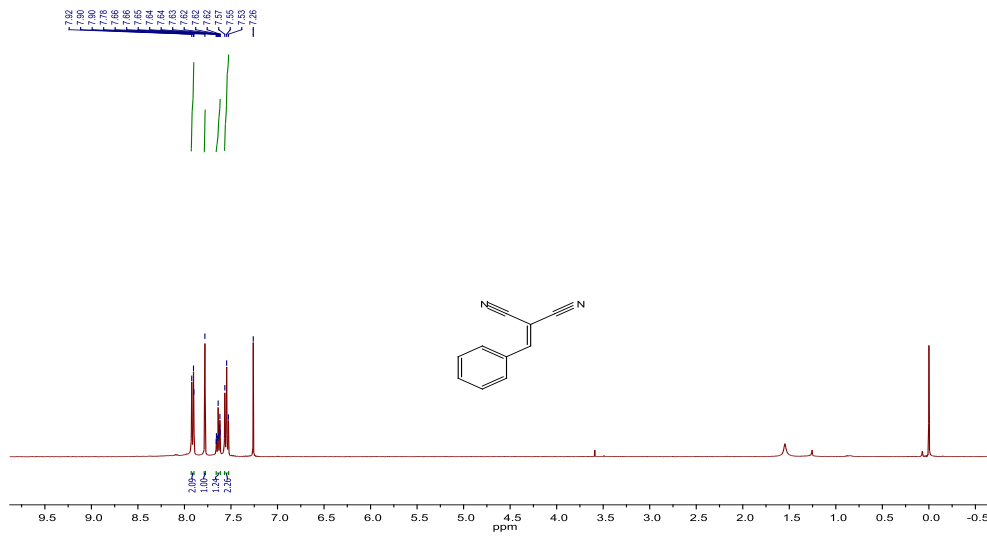
Şekil 6. 2-(2,4-diklorobenziliden)malononitril (3f)'nin ¹H NMR spektrumu.

2-(2,6-diklorobenziliden)malononitril (3g): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.94 (s, 1H), 7.48-7.39 (m, 3H).



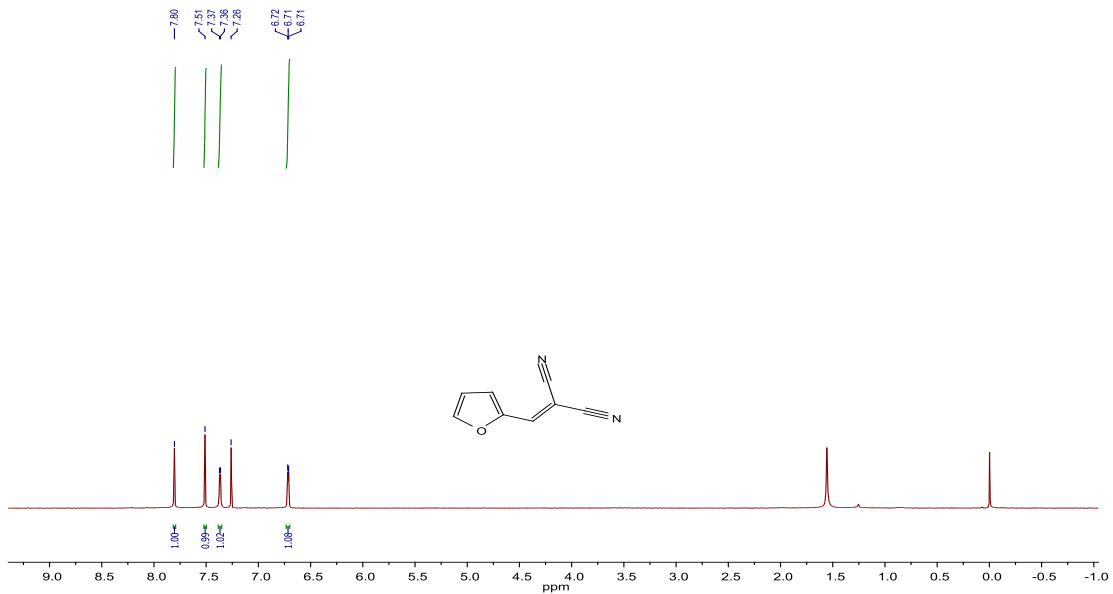
Şekil 7. 2-(2,6-diklorobenziliden)malononitril (3g)'nin ¹H NMR spektrumu.

2-benzilidenmalononitril (3h): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.92-7.90 (m, 2H), 7.78 (s, 1H), 7.64 (m, 1H), 7.57-7.53 (m, 2H).



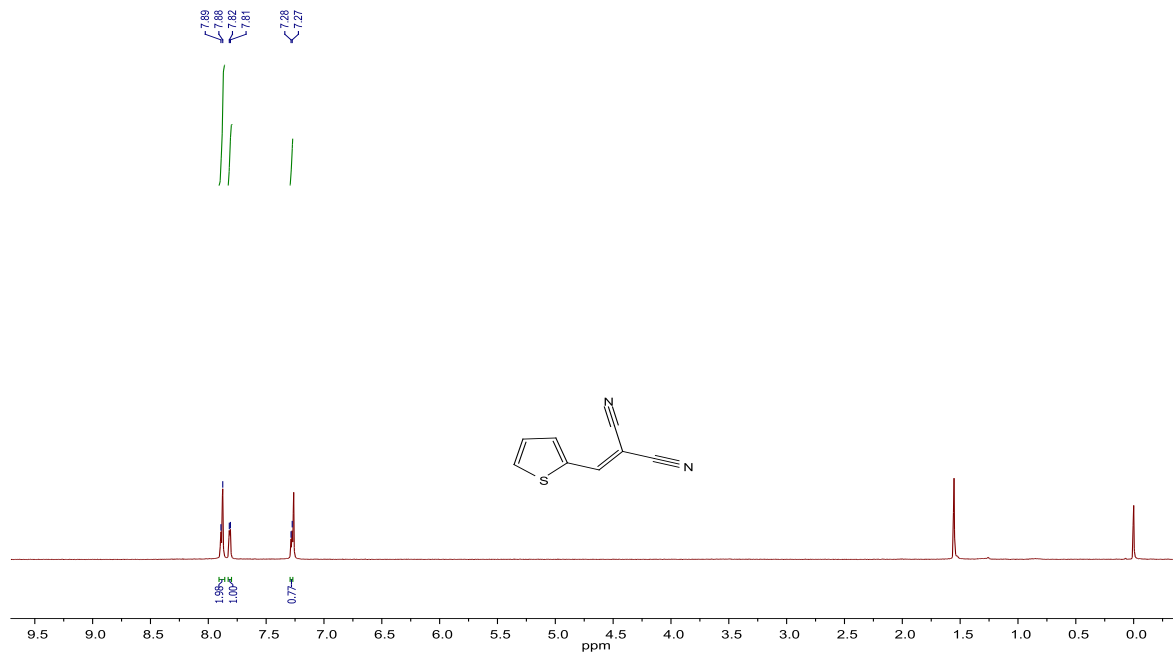
Şekil 8. 2-benzilidenmalononitril (3h)'ın ¹H NMR spektrumu.

2-(furan-2-ilmetlen)malononitril (3i): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.80 (m, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.37 (m, 1H), 6.71 (m, 1H).



Şekil 9. 2-(furan-2-ilmetlen)malononitril (3i)'nin ¹H NMR spektrumu.

2-(tiyofen-2-ilmetlen)malononitril (3j): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.89 (m, 2H), 7.82 (m, 1H), 7.28 (m, 1H).



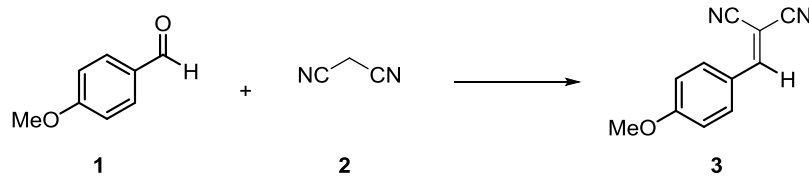
Şekil 10. 2-(tiyofen-2-ilmetlen)malononitril (**3j**)'nin ¹H NMR spektrumu.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada günümüze kadar farklı katalizörlerle gerçekleştirilen Knoevenagel kondenzasyon metodolojisi, sulu ortamda ve oda sıcaklığında sadece 15 dakika gibi kısa sürelerde katalizörsüz ortamda kantitatif verimlerle ürüne dönüştürülmüştür.

İlk olarak reaksiyon şartlarını optimize etmek için 4-metoksibenzaldehit (**1**) ile malonitrilin (**2**) tepkimesi; katalizörsüz ortamda farklı sıcaklık, çözücü ve mikrodalga ile sonikasyon desteği gibi farklı parametreler altında uygun reaksiyon şartları araştırıldı (Çizelge 1). Ayrıca BMN türevlerinin organik çözücülerde sentezi için mikrodalga desteği ve mikrodalga ısınımını en iyi absorblayabilen katalizörlerden biri olan K-10 Montmorillonit bu çalışmada kullanıldı. Reaksiyonda çözücü olarak sadece su kullanıldığı durumda %46'lık dönüşüm tespit edilmiştir (Çizelge 1, Giriş 1). Su yerine EtOH

ve CH₂Cl₂ gibi organik çözücülerin kullanıldığı durumda ise ürün oluşumuna rastlanmamıştır (Çizelge 1, Giriş 2 ve 3). Sulu ortama reaktiflerin çözünlürlüğünü arttırmak için MeOH ilave edildiğinde BMN türevlerinin 15 dakikada eldesi detaylı reaksiyon süresi çalışmasıyla tespit edilmiştir (Çizelge 1, Giriş 4-6). Sulu çözelti oranı eşit kullanıldığında (MeOH/H₂O:1mL-1mL) reaksiyon veriminde düşüş gözlenmiştir (Çizelge 1, Giriş 7). Organik çözücü altında reaksiyonu gerçekleştirmek için mikrodalga destekli tepkimeler denenmiş fakat başarıya ulaşılamamıştır (Çizelge 1, Giriş 8-11). Bu bağlamda K-10 montmorillonit de katalizör olarak kullanılmasına rağmen BMN türevleri elde edilememiştir (Çizelge 1, Giriş 10-11). Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucu en uygun reaksiyon koşulunun MeOH-H₂O (2.1) içerisinde 15 dakika süren tepkime olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 1, Giriş 6).

Çizelge 1. 4-Metoksibenzaldehit (1) ve malononitril (2) eşliğinde reaksiyon şartlarının belirlenmesi.^a

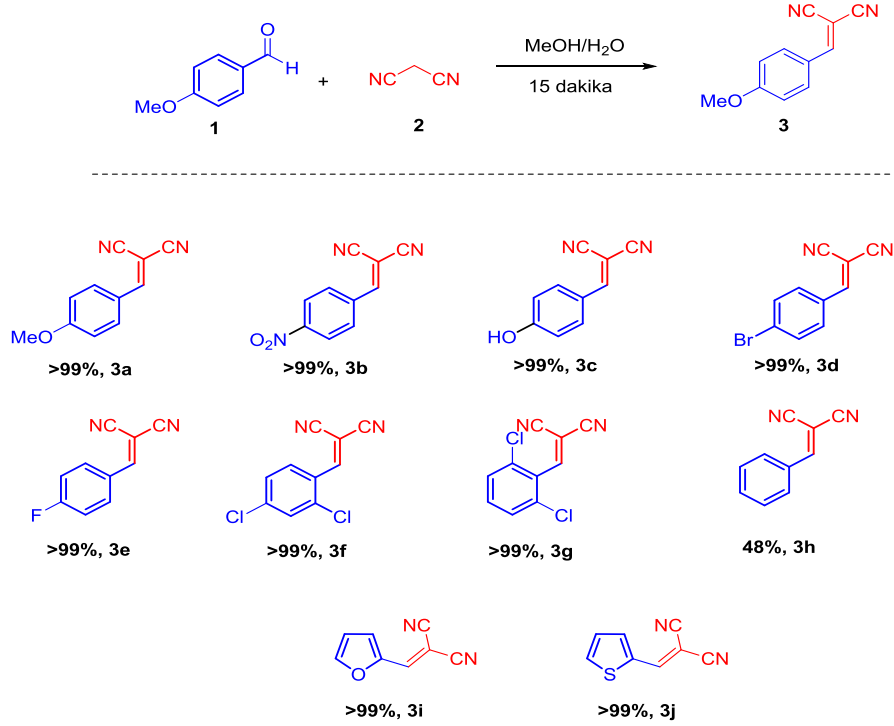
Giriş	Katalizör	Çözücü	Sıcaklık	Zaman	Verim ^b
1	-	H ₂ O	rt	15 min	46
2	-	CH ₂ Cl ₂	rt	15 min	-
3	-	EtOH	rt	15 min	-
4	-	MeOH-H ₂ O	rt	5 min	61
5	-	MeOH-H ₂ O	rt	10 min	90
6	-	MeOH-H₂O	rt	15 min	≥99
7	-	MeOH-H ₂ O	rt	15 min	72 ^c
8	-	EtOH	40°C	15 min	- ^d
9	-	CH ₂ Cl ₂	40 °C	15 min	- ^d
10	K-10	EtOH	40 °C	15 min	- ^d
11	K-10	-	40 °C	15 min	- ^d

^aReaksiyon Şartları: 0.25 mmol benzaldehit, 0.25 mmol malononitril, 3 mL MeOH/H₂O (2:1) ^b GC verimleri ^c 2 mL MeOH/H₂O (1:1) ^d Mikrodalga destekli sentez

Optimizasyon çalışmalarının ardından geliştirilen bu yöntem farklı aldehit türevlerine uygulanarak, metodun uygulanabilirliği üzerine çalışmalar yapılmıştır (Çizelge 2).

Çizelge 2'den anlaşılacağı üzere geliştirilen bu yöntemle birçok BMN türevi kantitatif verimle elde edilmiştir. Bu yöntem ile, hem metoksi ve hidroksi grubu gibi güçlü elektron verici gruplar içeren (Çizelge 2, 3a ve 3c) hem de kuvvetli elektron çekici nitro grubu içeren benzaldehit türevleri (Çizelge 2, 3b) ilgili

disiyano bileşiklerine dönüştürülmüştür. Bunlara ilave olarak, halojen ihtiva eden benzaldehit türevlerinden de yine yüksek verimle hedeflenen moleküller sentezlenmiştir (Çizelge 2, 3d, 3e, 3f, 3g). Benzaldehit ile yapılan tepkimede ise %48'lik verim ile ilgili ürün elde edilmiştir (Çizelge 2, 3h). Son olarak furan ve tiyofen analoglarının malononitril ile tepkimesi sonucu heterosiklik yapıdaki BMN türevleri başarıyla elde edilmiştir (Çizelge 2, 3i ve 3j).

Çizelge 2. Farklı aldehit türevlerinin malononitril ile reaksiyonu.^a

^aReaksiyon Şartları: 0.25 mmol benzaldehit, 0.25 mmol malononitril, 3 mL MeOH/H₂O (2:1), 15 dakika, oda sıcaklığı ^b GC verimleri

SONUÇ

Sonuç olarak, bu çalışma ile literatüre oda sıcaklığında sulu ortamda gerçekleştirilen katalizörsüz yeni ve etkin bir Knoevenagel kondenzasyonu metodu kazandırılmıştır. Geliştirilen bu yöntemin avantajlarını şöyle sıralayabiliriz; (i) geliştirilen bu yöntem katalizör kullanmadan BMN türevlerinin eldesine imkan sağlamaktadır (ii) kullanılabilir en çevre dostu çözücü sistemi kullanılmıştır (iii) herhangi bir şafltırma işlemine gerek duyulmamıştır (iv) bu yöntem oldukça yüksek atom ekonomisine sahiptir, yan ürün olarak sadece su oluşmaktadır oda üründen kolaylıkla ayrılabilir (v) tepkimeler oda

sıcaklığında gerçekleştiğinden dolayı enerji tüketimi çok düşük seviyededir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya katkılarından dolayı, Atatürk Üniversitesine, Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü'ne ve Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu İleri teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine (DAYTAM) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Azizi N, Aryanasab F, Torkiyan L, Ziyaei A, Saidi MR, 2006. One-pot synthesis of dithiocarbamates accelerated in water. The Journal of Organic Chemistry, 71 (9): 3634-3635.

- Chaudhuri H, Gupta R, Dash S, 2018. Efficient Synthesis of Branched Polyamine Based Thermally Stable Heterogeneous Catalyst for Knoevenagel Condensation at Room Temperature. *Catalysis Letters*, 148: 1703–1713.
- Cho H, Madden R, Nisanci B, Török B, 2015. The Paal–Knorr reaction revisited. A catalyst and solvent-free synthesis of underivatized and N-substituted pyrroles. *Green Chemistry*, 17 (2): 1088-1099.
- Cunha S, da Silva TL, 2009. One-pot and catalyst-free synthesis of thiosemicarbazones via multicomponent coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, 50 (18): 2090-2093.
- Farzaneh F, Maleki MK, Rashtizadeh E, 2017. Expedient catalytic access to Knoevenagel condensation using Sr₃Al₂O₆ nanocomposite in room temperature. *Journal of Cluster Science*, 28 (6): 3253-3263.
- Goa Y, Wu P, Tatsumi T, 2004. Liquid-phase Knoevenagel reactions over modified basic microporous titanosilicate ETS-10. *Journal of Catalysis*, 224 (1): 107-114.
- Jenner G, 2001. Steric effects in high pressure Knoevenagel reactions. *Tetrahedron Letters*, 42 (2): 243-245.
- Mallouk S, Bougrin K, Laghzizil A, Benhida R, 2010. Microwave-assisted and efficient solvent-free Knoevenagel condensation. A sustainable protocol using porous calcium hydroxyapatite as catalyst. *Molecules*, 15 (2): 813-823.
- Martínez F, Orcajo G, Briones D, Leo P, Calleja G, 2017. Catalytic advantages of NH₂-modified MIL-53 (Al) materials for Knoevenagel condensation reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 246: 43-50.
- Moemeni MH, Amrollahi MA, Tamaddon F, 2015. A facile catalyst-free Knoevenagel condensation of pyridinecarbaldehydes and active methylene compounds. *Bulgarian Chemical Communications*, 47 (1): 7-12.
- Rajabi F, Fayyaz F, Luque R, 2017. Cytosine-functionalized SBA-15 mesoporous nanomaterials: Synthesis, characterization and catalytic applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 253: 64-70.
- Rambabu D, Ashraf M, Gupta A, Dhir A, 2017. Mn-MOF@ Pi composite: synthesis, characterisation and an efficient catalyst for the Knoevenagel condensation reaction. *Tetrahedron Letters*, 58 (50): 4691-4694.
- Polshettiwar V, Varma RS, 2008. Ring-fused aminated: catalyst and solvent-free microwave-assisted α -amination of nitrogen heterocycles. *Tetrahedron Letters*, 49 (50): 7165-7167.
- Sakthivel B, Dhakshinamoorthy A, 2017. Chitosan as a reusable solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 485: 75-80.
- Shiri L, Rahmati S, Ramezani Nejad Z, Kazemi M. 2017. Synthesis and characterization of bromine source immobilized on diethylenetriamine-functionalized magnetic nanoparticles: A novel, versatile and highly efficient reusable catalyst for organic synthesis. *Applied Organometallic Chemistry*, 31 (9): e3687.
- Shirini F, Daneshvar N, 2016. Introduction of taurine (2-aminoethanesulfonic acid) as a green bio-organic catalyst for the promotion of organic reactions under green conditions. *RSC Advances*, 6 (111): 110190-110205.

- Solan A, Nişancı B, Belcher M, Young J, Schaefer C, Wheeler KA, Török B, Dembinski R, 2014. Catalyst-free chemo-/regio-/stereo-selective amination of alk-3-ynones. Synthesis of 1, 5-benzodiazepines and 3-amino-2-alkenones. *Green Chemistry*, 16 (3): 1120-1124.
- Taher A, Lee DJ, Lee BK, Lee IM, 2016. Amine-functionalized Metal-Organic Frameworks: An Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Condensation Reaction. *Synlett*, 27 (09): 1433-1437.
- Tamami B, Fadavi A, 2005. Amino group immobilized on polyacrylamide: An efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel reaction in solvent-free and aqueous media. *Catalysis Communications*, 6 (11): 747-751.
- Xu H, Pan L, Fang X, Liu B, Zhang W, Lu M, Xu Y, Ding T, Chang H, 2017. Knoevenagel condensation catalyzed by novel Nmm-based ionic liquids in water. *Tetrahedron Letters*, 58 (24): 2360-2365.
- Yadav JS, Reddy BVS, Basak AK, Visali B, Narsaiah AV, Nagaiah K, 2004. Phosphane-catalyzed Knoevenagel condensation: A facile synthesis of α -cyanoacrylates and α -cyanoacrylonitriles. *European Journal of Organic Chemistry*, (3): 546-551.
- Young J, Schäfer C, Solan A, Baldrice A, Belcher M, Nişancı B, Wheeler KA, Trivedi ER, Török B, Dembinski R, 2016. Regioselective "hydroamination" of alk-3-ynones with non-symmetrical o-phenylenediamines. Synthesis of diversely substituted 3 H-1, 5-benzodiazepines via (Z)-3-amino-2-alkenones. *RSC Advances*, 6 (108): 107081-107093.
- Zhang H, Han M, Chen T, Xu L, Yu L, 2017. Poly (N-isopropylacrylamide-co-L-proline)-catalyzed Claisen-Schmidt and Knoevenagel condensations: Unexpected enhanced catalytic activity of the polymer catalyst. *RSC Advances*, 7 (76): 48214-48221.

4-Benzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Antioksidan Aktivitelerinin Teorik Olarak İncelenmesi

Zeynep TURHAN İRAK^{1*}, Murat BEYTUR²

ÖZET: Bu çalışmada, antioksidan özellikleri deneysel olarak belirlenmiş bazı 4-benzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri bileşiklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yöntemiyle antioksidan etkinliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayanan kuantum kimyasal hesaplamalar, deneysel sonuçlarında en fazla ve en az antioksidan aktiviteye sahip 4-benzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin (2a ve 2g için) arasındaki ilişkiyi incelemek için kullanılmıştır. Antioksidan aktivitesi üzerindeki solvasyon etkileri, farklı dielektrik sabitleri ($\epsilon = 2.25$, C_6H_6 ; $\epsilon = 78.39$, H_2O) ile iletken benzeri polarize süreklilik modeli kullanılarak dikkate alınmıştır. Üç antioksidan reaksiyon mekanizması, hidrojen atom transferi (HAT), tek elektron transfer-proton transferi (SET-PT) ve ardışık proton kaybı elektron transferi (SPLET) açıklanmıştır. Bu mekanizmalardaki adımlarla ilgili reaksiyon entalpileri gaz fazında ve çözücülerde hesaplanmış, hesaplanan sonuçların deneysel değerlerle uyumluluğu tartışılmıştır. Sonuçlar, SPLET'in sulu fazda 2a ve 2g'nin antioksidan aktivitesini tanımlamak için en uygun mekanizma olduğunu göstermiştir, SPLET en termodinamik olarak makul reaksiyon yolunu temsil etmiştir. Hesaplamalar, DFT yöntemiyle nötral moleküller ve anyonlar için rB3LYP/ 6-311++G (2d,2p), radikaller ve katyonlar için uB3LYP/ 6-311++G (2d,2p) temel setleri kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan mekanizma, radikal süpürme aktivitesi, antioksidan tanımlayıcılar, yoğunluk teorisi, triazol

Theoretical Study on The Investigation of Antioxidant Properties of Some 4-Benzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives

ABSTRACT: In this study, the antioxidant properties of some experimentally determined 4-benzylideneamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives of antioxidant properties were compared by density functional theory method. Quantum chemical calculations based on density functional theory (DFT) were employed to study the relationship between 4-benzylideneamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives (for 2a and 2g) having the highest and least antioxidant activity in experimental results. The solvation effects on the antioxidant activity were taken into account by using the conductor-like polarisable continuum model with different dielectric constants ($\epsilon = 2.25$, C_6H_6 ; $\epsilon = 78.39$, H_2O). The three antioxidant action mechanisms, hydrogen atom transfer (HAT), single electron transfer-proton transfer (SET-PT) and sequential protonloss electron transfer (SPLET) were elucidated. The reaction enthalpies related to the steps in these mechanisms were computed in gas phase and solvents, the compatibility of the calculated results with experimental values is discussed. The results showed that SPLET was the most favourable mechanism for describing the antioxidant activity of 2a and 2g in the aqueous phase, SPLET represented the most thermodynamically plausible reaction pathway. Calculations performed by using DFT method at the rB3LYP/6-311++G (2d,2p) level of theory for neutral molecules and anions in the gas and solvation phase, for radicals and cations, uB3LYP/ 6-311++G (2d,2p) basis set has been used.

Keywords: Antioxidant mechanism, radical scavenging activity, antioxidant descriptors, density theory, triazole

¹ Zeynep TURHAN İRAK (Orcid ID: 0000-0002-3587-2576), Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Iğdır, Türkiye

² Murat BEYTUR (Orcid ID: 0000-0002-7098-5592), Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Zeynep TURHAN İRAK, e-mail: zeynepilanturhan@hotmail.com

GİRİŞ

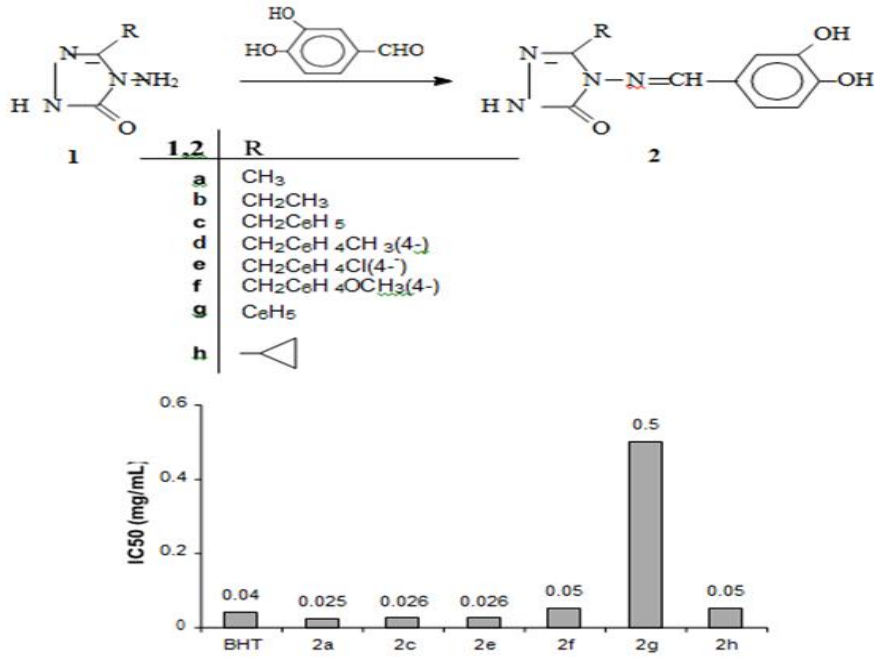
Schiff-bazları, biyolojik (Cimerman ve Miljanic, 1999; Aktaş Yokuş ve ark., 2017; Yüksek ve ark., 2018), kimyasal (Ismail, 2005; Bahçeci ve ark., 2016), endüstriyel (Mc Auliffe ve ark., 1986) ve farmasötik uygulamalar (Ambike ve ark., 2007) gibi çeşitli alanlarda uygulanabilirlikleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Schiff bazı türevleri son zamanlarda korozyon inhibitörleri (Mejeha ve ark., 2012), optik sensörler (Abdel Aziz ve ark., 2013), yüksek seçici polimer membran elektrotlar (Zoubi ve ark., 2014), yarı iletkenlik (Andres ve ark., 2007), terapötik özellikler, yüksek termal kararlılık, modern teknoloji (doğrusal olmayan optik malzemeler) (Di Bella ve ark., 2012), çeşitli koordinasyon, homojen katalizörler (Kumar ve ark., 2009; Di Bella ve ark., 2012) ve biyolojik problemler (Hosnya ve ark., 2014) ile ilgili çalışmalar artırmıştır. İyi sentezlenen yapıların bir sonucu olarak, tüm özellikler elektronik ve opto-elektronik cihazlar, eczacılık ürünleri veya termo dayanıklı malzemelerdeki organik yapıları onları ve türevlerini kullanışlı hale getirir (Zabulica ve ark., 2013). İlaç endüstrisinde önemli klinik ve farmakolojik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Azam ve ark., 2007). Ayrıca antibakteriyel (Aktaş Yokuş ve ark., 2017), antitümör (Amer ve ark., 2013), antimalarial (Khanye ve ark., 2011), antiinflamatuvar (Alafeefy ve ark., 2015) ve antioksidan (Yüksek ve ark., 2018; Bahçeci ve ark., 2016; Vivekanand ve ark., 2015) gibi geniş bir yelpazede biyolojik aktiviteler sergilediği de gösterilmiştir. Antioksidan bileşikler, sağlığı koruyan faktörler olarak önemli rol oynar. Bilimsel kanıtlar, antioksidanların kanser ve kalp hastalığı da dahil olmak üzere kronik hastalık riskini azaltabileceğini göstermektedir. Bir antioksidanın ana özelliği, serbest radikalleri yakalayabilmesidir. İçinde yaşadığımız 21.

yüzyılda pek çok etken sürekli olarak çeşitli oksidatif stres (oksidan) oluşturan maddelerle karşı karşıya kalmamıza neden olmaktadır (Bors ve ark., 1990). Bu etkiler kendini serbest radikal oluşumuyla göstermektedir. Serbest radikaller hücrelere ve bağışıklık sistemine saldıran moleküllerdir. Çok reaktif serbest radikaller ve oksijen türleri, çok çeşitli kaynaklardan biyolojik sistemlerde bulunur. Bu serbest radikaller, nükleik asitleri, proteinleri, lipitleri veya DNA'yı oksitleyebilir ve dejeneratif hastalıkları başlatabilir. Antioksidanlar ise serbest radikallerin yıkıcı etkilerini engelleyen, pek çok hastalığa ve erken yaşlanmaya neden olabilecek zincir reaksiyonları önleyen moleküllerdir. Antioksidan bileşikler, peroksitler, hidroperoksitler veya lipid peroksiller gibi serbest radikalleri temizler ve antijene neden olan hastalıklara neden olan oksidatif mekanizmaları inhibe eder. Antioksidan özellik gösteren bileşikler serbest radikal toplayıcı özellik göstermektedir. Hidrojenlerin ayrılmasıyla oluşan radikalleri, ortamdaki eser metallerle şelat halka oluşturarak kararlı duruma geçerler (Bors ve ark., 1990). Bazı 3-alkil(aril)-4-(3,4-dihidroksibenilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-onlar ile 3,4-dihidroksibenzaldehidin reaksiyonundan sentezlenmiştir (Yüksek ve ark., 2006). Yüksek ve ark., (2006) yaptığı bu çalışmada antioksidan aktiviteyi belirlemek için DPPH Radikal Süpürücü Aktivite Tayin metodu kullanılmıştır. Sentezledikleri 2a, 2c ve 2e bileşiklerinin antioksidan aktivitelerini hemen hemen aynı ve referans molekül BHT'den yüksek bulunmuştur (Şekil 1).

Son zamanlarda, teorik yöntemler özellikle yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi, polifenolik bileşiklerin fizyokimyasal tanımlayıcılarını hesaplamak ve fenolik antioksidanlar için yapı-aktivite ilişkisini (SAR)

araştırmak için başarıyla kullanılmıştır (Sadasivam ve Kumaresan, 2011; Cai ve ark., 2014; Kabanda ve ark., 2015). Fenolik antioksidanların antioksidan aktivitesi, bağ ayrışma entalpisi (BDE), proton ayrışma

entalpisi (PDE), proton afinitesi (PA), iyonizasyon potansiyeli (IP) ve elektron transfer entalpisi (ETE) gibi çeşitli fizikokimyasal parametrelerle termodinamik olarak değerlendirilebilir.



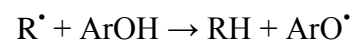
Şekil 1. 4-benzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ve triazol bileşiklerinin DPPH radikal süpürücü aktivitesi değerleri (Yüksek ve ark.,2006)

Çalışmada, 4-(3,4-Dihidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin antioksidan etkinliklerinin belirlenmesi teorik yöntemler kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırarak yorumlanmıştır. Bileşiklerin nötr, iyon ve radikallerinin yapısal ve elektronik özellikleri DFT düzeyinde incelenmiştir. HAT, ET-PT ve SPLET mekanizmalarını incelemek için BDE, IP, PDE, PA ve ETE dahil antioksidan özelliklerini karakterize eden fizyokimyasal tanımlayıcılar elde edilmiştir.. Bu hesaplamalar, ilaç ve gıda bilimindeki uygulamalarını genişletmeye yardımcı olabilecek SAR'ları ve yeni sentezlenecek benzer bileşiklerin radikal süpürme mekanizmasını gösterebilir.

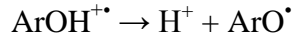
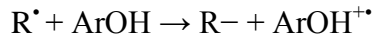
MATERYAL VE YÖNTEM

Antioksidanların koruyucu rol oynayabileceği üç antioksidan aksiyon mekanizması önerilmiştir (Bartmess , 1994; Wright ve ark., 2001; Szeląg ve ark., 2012).

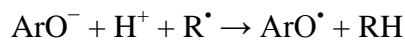
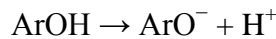
HAT (Hidrojen Atom Transferi) Mekanizması:



Bu mekanizmada serbest radikal (R^{\bullet}), bir hidrojen atomunu antioksidan molekülden ($ArOH$) çıkarır ve fenolik radikal formu (ArO^{\bullet}) ortaya çıkar. Bileşiğin reaktivitesi BDE ile hesaplanır. Düşük O-H BDE, yüksek hidrojen verme kabiliyeti dolayısıyla yüksek aktivite demektir.

SET-PT (Tek elektron transfer-Proton transfer) Mekanizması:

Bu mekanizma, ArOH'dan elektron ayrılmasını proton transferinin takip ettiği iki aşamalı bir reaksiyondur. Bu mekanizma ile ilgili sayısal parametre ilk adım için IP ve ikinci adım için ArOH⁺ radikal kationundan PDE'dir. Düşük IP ve PDE değerlerine sahip moleküllerin yüksek aktiviteye sahip olması beklenir.

SPLET (Ardışık Proton Kaybı Elektron Transfer) Mekanizması:

İki aşamalı olan SPLET mekanizmasının ilk aşamasında antioksidan bir anyonik forma dönüşür ve protona ayrışır. Daha sonra ilk reaksiyonda oluşan iyonlar serbest radikal ile reaksiyona girer. 1. adımın reaksiyon entalpisi, anyonunun PA'sına, 2.adımın ise elektron ayrılması ETE olarak belirtilir.

Bu çalışmada, BDE, IP ve PA değerleri, araştırılan 2a ve 2g bileşiklerinin radikal süpürücü aktivitesini ortaya çıkarmak amacıyla ana moleküler tanımlayıcılar olarak kullanılmıştır.

298.15 K'da hesaplanan toplam entalpilerden, bu moleküler tanımlayıcılar aşağıdaki eşitlikler (Eşitlik 1-5) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{BDE} = \text{H}(\text{ArO}^{\bullet}) + \text{H}(\text{H}^{\bullet}) - \text{H}(\text{ArOH}) \quad (1)$$

$$\text{IP} = \text{H}(\text{ArOH}^{+\bullet}) + \text{H}(\text{e}^{-}) - \text{H}(\text{ArOH}) \quad (2)$$

$$\text{PDE} = \text{H}(\text{ArO}^{\bullet}) + \text{H}(\text{H}^{+}) - \text{H}(\text{ArOH}^{+\bullet}) \quad (3)$$

$$\text{PA} = \text{H}(\text{ArO}^{-}) + \text{H}(\text{H}^{+}) - \text{H}(\text{ArOH}) \quad (4)$$

$$\text{ETE} = \text{H}(\text{ArO}^{\bullet}) + \text{H}(\text{e}^{-}) - \text{H}(\text{ArO}^{-}) \quad (5)$$

Hidrojen atomu, proton ve elektronun gaz ve çözücü fazındaki entalpileri, reaksiyon entalpilerini hesaplamak için gereklidir. Hidrojen atomu, proton ve elektronun gaz fazı entalpileri sırasıyla -0.49765, 0.00236 ve 0.00118 hartree'dir (Bartmess, 1994; Klein ve ark., 2009). Proton ve elektron çözücü entalpileri (Parker, 1992; Rimarčík ve ark., 2010) ve hidrojen atom çözücü entalpileri (Bizarr ve ark.,1999) referanslardan alınmıştır.

Tüm hesaplamalar Gaussian 09 paketi (Frisch ve ark., 2009) kullanılarak yapıldı. B3LYP fonksiyonel, 6-311 ++ G (2d, 2p) temel seti (Becke, 1993) kullanılarak her bir bileşiğin nötral, radikal veya iyonik yapısının geometri optimizasyonu için kullanılmıştır.

Anyonların geometri optimizasyonu, kısıtlanmış rB3LYP/ 6-311 ++ G (2d, 2p) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Radikalleri ve kation radikallerini optimize etmek için, kısıtlanmamış uB3LYP/ 6 311 ++ G (2d, 2p) yöntemi, açık kabuklu moleküler sistemler için en iyi sonuçları verdiği için gerçekleştirilmiştir. Optimize edilmiş yapıların tümü için, potansiyel enerji yüzeyleri üzerindeki lokal minimumun karakterize edilmesi için titreşim frekansları aynı seviyede hesaplanmıştır.

Su tüm canlı hücrelerin ana bileşeni olduğu için, suyun antioksidan aktivitesi üzerindeki çözücü etkisi, aynı seviyede polarize süreklilik modeli (C-PCM) (Cances ve ark., 1997) kullanılarak göz önüne alınmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Polifenolik bileşiklerdeki farklı OH gruplarının davranışının, çoğunlukla komşu gruplar ve bileşiğin geometrisi tarafından etkilendiği bilinmektedir. İncelenen bileşiklerin konformasyonel ve geometrik özelliklerinin bilgisi, antioksidan aktivitelerini anlamak için çok önemlidir. İncelenen bileşiklerin ve bunlara karşılık gelen radikal ve iyonik yapılarının ayrıntılı konformasyon analizi yaptıktan sonra, en kararlı konformerler, B3LYP/6-311++ G (2d,

2p) seviyesinde, gaz fazında ve çözücülerde simetri kısıtlaması olmaksızın optimize edilmiştir.

Bağ Ayrışma Entalpi (BDE)

BDE, HAT mekanizması ile ilgili sayısal bir tanımlayıcıdır. O-H bağı için BDE, radikal

süpürme aktivitesi mekanizmasını bilgilendirmek için özel bir öneme sahiptir, çünkü zayıf bir O-H bağı, daha hızlı reaksiyon hızı ve yüksek antioksidan aktivite anlamına gelir. Gaz fazında ve çözücülerde hesaplanan BDE değerleri Çizelge 1'de rapor edilmiştir.

Çizelge 1. 2a, 2g ve referans bileşiklerin gaz fazı ve çözücülerindeki B3LYP/6-311++G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan bağ ayrışma entalpi (BDE) değerleri

Bileşik	BDE (kcal mol ⁻¹)			IC ₅₀ (mg ml ⁻¹) ^a
	Gaz	Benzen	Su	
2a				0.025
3-OH	78.02	392.99	390.06	
4-OH	82.43	395.95	396.90	
2g				0.5
3-OH	77.89	392.63	390.20	
4-OH	82.65	395.79	392.01	

^aRadikal süpürücü aktivite hesabı DPPH Yöntemi ile yapılmış ve Antioksidan aktivite başlangıçtaki DPPH derişiminin % 50 azalması için harcanan antioksidan miktarını ifade eden IC₅₀ (etkin derişim,mg ml⁻¹) değeri ile ifade edilmiştir (Yüksek ve ark., 2006).

Çizelge 1'de 2a ve 2g bileşiklerindeki aromatik halkadaki radikallerinde gaz ve çözücü ortamında 3-OH her iki bileşikte de en düşük BDE değerine sahiptir (78.02; 77.89 kcal mol⁻¹). Bileşikler tek tek incelendiğinde bütün ortamlarda BDE sıralaması her iki molekül için 3-OH < 4-OH şeklindedir. Çözücü ortamında olan BDE değerleri incelendiğinde, gaz fazına göre daha yüksek oldukları görülmüştür ve gaz fazındaki değerlere göre sapma oldukça fazladır. Benzen ve su fazındaki BDE değerleri karşılaştırıldığında su fazındaki BDE değerleri, benzen fazına göre düşmüştür. Bunun nedeni çözücü polaritesine bağlı olarak değişen moleküller arası hidrojen bağlarının varlığına bağlanabilir. Polar çözücüler yük ayırmalarını kolaylaştırır dahası çözücü polaritesi ne kadar yüksekse yüklerin ayrılması da o kadar kolaylaşır (Fifen ve ark., 2011). Çizelge 1,

incelenen tüm ortamlarda BDE'lerin 2g > 2a sırasına göre azaldığını açıkça göstermektedir, bu nedenle hidrojen bağışlama kabiliyeti sırası: 2g > 2a' dır.

İyonizasyon Potansiyeli (IP) ve Proton Ayrışma Entalpisi (PDE)

SET-PT mekanizmasının ilk basamağı ArOH'dan bir elektron ayrılmasıyla oluşan iyonlaşma potansiyeliyle ilgilidir. IP değerinin düşük olması elektron verme kabiliyetinin en yüksek olduğunu gösterir. Elektron verme kabiliyeti yüksek olanın aktivitesi de yüksektir. İncelenen moleküller ve bunların radikalleri için hesaplanan IP ve PDE değerleri Çizelge 2'de özetlenmiştir. Çizelge 2'de IP değerlerine bakıldığında, gaz fazında ve benzendeki IP değeri en düşük olan 2g, su ortamında ise 2a'dır.

Çizelge 2. 2a, 2g ve referans bileşiklerin gaz fazı ve çözücülerindeki B3LYP/6-311++G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan iyonizasyon potansiyeli (IP) ve proton ayrışma entalpi (PDE) değerleri

Bileşik	IP (kcal mol ⁻¹)			PDE (kcal mol ⁻¹)		
	Gaz	Benzen	Su	Gaz	Benzen	Su
2a	170.66	149.05	110.34			
3-OH				222.49	27.08	11.39
4-OH				226.90	30.03	18.23
2g	169.44	148.99	111.43			
3-OH				223.59	26.77	10.44
4-OH				228.35	29.93	12.26

Gaz fazındaki IP değerleri sıralaması 2g < 2a şeklindedir. Çözücü ortamlarındaki IP sıralaması benzen ve su fazında sırasıyla: 2g < 2a; 2a < 2g'dir. IP değerleri, BDE değerleriyle karşılaştırıldığında gaz ve benzen ortamında paralel, su da ise farklılık göstermiştir. Sulu ortam, IP'nin değerlerinde önemli bir düşüş sağlamıştır. Çünkü yüklenmeye bağlı olarak, radikal katyonlar çözücü polaritesine oldukça duyarlıdır (Xue, 2013). İncelenen ortamlarda IP'nin göreceli sırası su < benzen < gaz şeklindedir. Bu durum elektron vermenin özellikle polar ortamda daha kolay olduğunu onaylar. Gaz ve benzende IP değeri küçük olan 2g'nin elektron vermesi 2a'ya göre daha fazladır. Su fazında ise 2a'nın elektron verme yeteneği 2g'den daha fazladır. Bu durumda gaz ve benzende elektron verme sıralaması 2g > 2a; suda 2a > 2g'dir. Ayrıca, sudaki IP değerlerinin BDE değerlerinden farklılık göstermesi normaldir. Çünkü radikal katyonunun elektron verme yeteneğinin polariteyle orantılı değiştiği bilinmektedir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi, incelenen ortamlardaki bileşikler için PDE'ler gaz fazında 2a < 2g; benzen ve su fazında 2g < 2a sıralamasındadır. Çözücü fazında PDE'ler için gözlemlenen bu eğilimler, BDE'ler için olanlarla benzerdir, çünkü SET-PT mekanizmasının ikinci aşaması da fenoksi radikal oluşumuna yol açar.

Düşük PDE proton ayrılma yeteneğini kolaylaştırır. Bu durumda proton ayrılma yeteneği sıralaması gaz fazı için 2a > 2g; benzen ve su fazında 2g > 2a şeklindedir.

Proton Afinitesi (PA) ve Elektron Transferi Entalpisi (ETE)

Gaz fazında ve çözücülerde hesaplanan PA ve ETE değerleri Çizelge 3'de verilmiştir. SPLET mekanizmasına göre fenolik OH gruplarının deprotonasyonu ve elektron transferi eğilimi bu parametreler ile incelenmiştir.

Her molekül için gaz ve çözücü fazlarında PA değerleri 3-OH < 4-OH şeklindedir. Bu sonuç 4-OH konumundaki anyonların oluşumunun daha zor olduğunu açıklar. Moleküllerin gaz fazındaki PA sıralaması 2g < 2a iken; benzen ve su fazında 2a < 2g şeklindedir. PA sıralaması gaz fazında BDE ile benzerdir. Ancak benzen ve su fazında farklılık göstermektedir. PDE'lere benzer şekilde çözücülerdeki PA değerleri protonun yüksek çözülme entalpileri nedeniyle gaz fazındakilerden önemli ölçüde daha düşüktür. Bu da çözücülerin deprotonasyon sürecini kolaylaştırdığı anlamına gelir. Bu durumda proton verme yeteneği gaz fazında 2g > 2a iken; benzen ve su fazında 2a > 2g olur.

Çizelge 3. 2a, 2g ve referans bileşiklerin gaz fazı ve çözücülerindeki B3LYP/6-311++G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan proton afinitesi (PA) ve elektron transferi entalpi (ETE) değerleri

Bileşik	PA (kcal mol ⁻¹)			ETE (kcal mol ⁻¹)		
	Gaz	Benzen	Su	Gaz	Benzen	Su
2a						
3-OH	328.01	83.61	36.68	73.09	92.21	85.06
4-OH	334.58	89.18	40.09	71.23	89.58	88.49
2g						
3-OH	320.59	84.89	37.29	72.45	90.88	84.59
4-OH	326.59	89.26	39.93	71.19	89.66	83.76

Mekanizmada deprotonlanma OH grubunun deprotona edilmesiyle başlar. İkinci aşamada, ilk aşamada oluşan fenolik anyondan elektron transferiyle halkada yüksek düzeyde stabilite sağlayan radikali verir. İki molekül için Çizelge 3'deki gaz ve sudaki en düşük ETE değerlerinin sıralaması; 2g < 2a, hatta gaz fazında hemen hemen aynıdır. Benzen fazında ise 2a < 2g hatta hemen hemen aynıdır. Çözücü içindeki ETE değerleri ilgili gaz fazı değerlerinden daha yüksektir. Anyon türlerinin hesaplanan ETE'leri, üç ortamdaki nötr türlerden (IP'ler) önemli ölçüde daha düşüktür. Bu nedenle anyonlardan elektron transferi, nötr bileşiklerden daha makuldür ((Notario, 2000. Leopoldini ve ark.,2006. Marković ve ark., 2016). Solvent fazında tüm ETE'ler PA'dan daha yüksektir, gaz fazında ise tüm ETE'ler PA'lardan daha düşüktür.

SONUÇ

Çizelge 1-3'te görüldüğü gibi, gaz fazında, incelenen moleküllerin hesaplanan IP'leri ve PA' ları BDE'lerden daha yüksektir. Bu nedenle HAT termodinamik olarak gaz fazındaki en olası işlemidir. Sudaki PA değerleri, BDE ve IP değerlerinden daha düşüktür. Böylece SPLET, sudaki termodinamik açıdan en olası reaksiyon yolunu temsil eder.

Üç mekanizma arasında HAT gaz fazında termodinamik olarak tercih edilir. SPLET ise polar solventte daha fazla edilir. Bununla beraber, HAT, ET-PT veya SPLET'in nispi

öneminin sadece mikro çevresel özellikler (lipit fazı, sulu faz) ile değil, aynı zamanda temizlenen radikalin özelliklerine de bağlı olduğu vurgulanmalıdır (Zhang ve Ji, 2006).

KAYNAKLAR

- Abdel Aziz AA, 2013. A novel highly sensitive and selective optical sensor based on a symmetric tetradentate Schiff-base embedded in PVC polymeric film for determination of Zn²⁺ ion in real samples. *Journal of Luminescence*, 143: 663-669.
- Aktaş Yokuş Ö, Yüksek H, Manap S, Aytemiz F, Alkan M, Beytur M, Gürsoy Kol Ö, 2017. In-vitro biological activity of some new 1,2,4-triazole derivatives with their potentiometric titrations. *Bulgarian Chemical Communications*, 49 (1): 98-106.
- Alafeefy AM, Bakht MA, Ganaie MA, Ansarie MN, El-Sayed NN, Awaad AS, 2015. Synthesis, analgesic, anti-inflammatory and anti-ulcerogenic activities of certain novel Schiff's bases as fenamate isosteres. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 25 (2): 179-183.
- Al Zoubi W, Al Mohanna ND, 2014. Membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores-a review. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132: 854-870.
- Ambike V, Adsule S, Ahmed F, Wang Z, Afrasiabi Z, Sinn E, Sarkar F, Padhye S, 2007 Copper conjugates of nimesulide Schiff bases targeting VEGF, COX and Bcl-2 in pancreatic cancer cells. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101: 55-59.

- Amer S, El-Wakiel N, El-Ghamry H, 2013. Synthesis, spectral, antitumor and antimicrobial studies on Cu(II) complexes of purine and triazole Schiff base derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1049: 326-335.
- Andres S, Guarin P, Dufresne S, Tsang D, Sylla A, Skene WG, 2007. Photophysical, electrochemical, and crystallographic investigation of conjugated fluoreno azomethines and their precursors. *Journal of Materials Chemistry*, 17: 2801-2811.
- Azam F, Singh S, Khokhra SL, Prakash O, 2007. Synthesis of Schiff bases of naphtha [1,2-d] thiazol-2-amine and metal complexes of 2-(2'-hydroxy) benzylideneaminonaphthothiazole as potential antimicrobial agents. *Journal of Zhejiang University Science B*, 8 (6): 446-452.
- Bahçeci Ş, Yıldırım N, Manap S, Beytur M, Yüksek H, 2016. Synthesis, Characterization and Antioxidant Properties of New 3-Alkyl(Aryl)-4-(3-hydroxy-4-methoxy-benzylidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ones. *Rasayan Journal of Chemistry*. 9 (3) : 494-501.
- Bartmess JE, 1994. Thermodynamics of the Electron and the Proton. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(25): 6420-6424.
- Becke AD, 1993. Density Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7): 5648-5652.
- Bors W, Heller W, Michel C, Saran M, 1990. Flavonoids as antioxidants: determination of radical-scavenging efficiencies. *Methods in Enzymology*. 186. 343-355.
- Bizarr, MM, Cabral B JC, de Santos R MB, Simões JAM, 1999. Substituent Effects on the OH Bond Dissociation Enthalpies in Phenolic Compounds: Agreements and Controversies. *Pure and Applied Chemistry*, 71(8): 1609-1610.
- Cai W, Chen Y, Xie L, Zhang H, Hou C, 2014. Characterization and density functional theory study of the antioxidant activity of quercetin and its sugar-containing analogues. *European Food Research and Technology*, 238 (1): 121-128
- Cances E, Mennucci B, Tomasi J, 1997. A New Integral Equation Formalism for the Polarizable Continuum Model: Theoretical Background and Applications to Isotropic and Anisotropic Dielectrics. *The Journal of Chemical Physics*, 107(8): 3032-3041.
- Cimerman Z, Mennucci B, Antolić, J, 1999. Fluorescence characteristics of Schiff bases derived from amino- and aminoalkylpyridines. *Spectroscopy Letters*, 32: 181-196.
- Di Bella S, Oliveri IP, Colombo A, Dragonetti C, Righetto S, Roberto D, 2012. An unprecedented switching of the second-order nonlinear optical response in aggregate bis(salicylaldiminato)zinc(II) Schiff-base complexes. *Dalton Transactions*. 41: 7013-7016.
- Fifen JJ, Nsangou M, Dhaouadi Z, Motapon O, Jaidane N, 2011. Solvent Effects on the Antioxidant Activity of 3, 4-dihydroxyphenylpyruvic acid: DFT and TD-DFT Studies. *Computational and Theoretical Chemistry*, 966(1-3): 232-243.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Vreven TJ, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli CJ, Ochterski W, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J and Fox DJ, 2009. Gaussian Inc., Wallingford CT.

- Hosnya NM, Hussiena MA, Radwana FM, Nawar N, 2014. Synthesis, spectral characterization and DNA binding of Schiff-base metal complexes derived from 2-amino-3-hydroxypropanoic acid and acetylacetone. *Spectrochimica Acta Part A*, 132: 121–129.
- Ismail TMA, 2005. Mononuclear and binuclear Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of schiff-base ligands derived from 7-formyl-8-hydroxyquinoline and diamionaphthalenes. *Journal of Molecular Structure*, 58 (2): 141-151.
- Kabanda MM, Tran VT, Seema KM, Serobatse KR, Tsiepe TJ, Tran QT, Ebenso EE, 2015. Conformational, Electronic and Antioxidant Properties of Lucidone, Linderone and Methyllinderone: DFT, QTAIM and NBO Studies. *Molecular Physics*, 113(7): 683-697.
- Khanye SD, Gutb J, Rosenthal PJ, Chibale K, Smith GS, 2011. Ferrocenylthiosemicarbazones conjugated to a poly (propyleneimine) dendrimer scaffold: Synthesis and in vitro antimalarial activity. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696 (21): 3296-3300.
- Klein E, Rimarcik J, Lukes V, 2009. DFT/B3LYP Study of the O–H Bond Dissociation Enthalpies and Proton Affinities of Para-and Meta-Substituted Phenols in Water and Benzene. *Acta Chim. Slovaca*: 2(2): 37-51.
- Kumar S, Dhar DN, Saxena PM, 2009. Applications of metal complexes of Schiff bases-A review. *Molecular Physics*, 68 (3): 181-187.
- Leopoldini M, Russo N, Toscano M, 2006. Gas and Liquid Phase Acidity of Natural Antioxidants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(8): 3078-3085.
- Marković Z, Jeremić S, Marković JD, Pirković MS, Amić D, 2016. Influence of Structural Characteristics of Substituents on the Antioxidant Activity of Some Anthraquinone Derivatives. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1077: 25-31.
- Mc Auliffe CA, Parish RV, Abu-El-Wafa SM, Issa RM, 1986. High-valent manganese complexes of tetradentate schiff base ligands. ESR-active and ESR-silent dimeric species. *Inorganica Chimica Acta*, 115: 91-94.
- Mejeha MI, Nwandu MC, Okeoma KB, Nnanna LA, Chidiebere MA, Eze FC, Oguzie EE, 2012. Corrosion inhibition and adsorption behaviour of leaf extracts of *Aspilia Africana* on aluminium alloy AA 3003 in hydrochloric acid, *Journal of Materials Science*, 47: 1517-1524.
- Notario R, 2000. Medium Effects on the Ionization of the Acidic Sites of Bifunctional Organic Molecules: The Case of 4-hydroxybenzoic acid. *Journal Of Molecular Structure*, 556(1-3): 245-252.
- Parker VD, 1992. Homolytic Bond (HA) Dissociation Free Energies in Solution. Applications of the Standard Potential of the (H+/H. bul.) Couple. *Journal of the American Chemical Society*, 114(19): 7458-7462.
- Rimarčík J, Lukeš V, Klein E, Ilčín M, 2010. Study of The Solvent Effect on The Enthalpies of Homolytic and Heterolytic N–H Bond Cleavage in P-phenylenediamine and Tetracyano-p-phenylenediamine. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 952(1-3): 25-30.
- Sadasivam K, Kumaresan R, 2011. A Comparative DFT Study on the Antioxidant Activity of Apigenin and Scutellarein Flavonoid Compounds. *Molecular Physics*, 109(6): 839-852.
- Szeląg M, Mikulski, D, Molski M, 2012. Quantum-Chemical Investigation of the Structure and the Antioxidant Properties of A-Lipoic Acid and Its Metabolites. *Journal of Molecular Modeling*. 18(7): 2907-2916.
- Vivekanand BHM, Mahendra Raj DBK, 2015. Synthesis, characterization, antimicrobial, DNA-cleavage and antioxidant activities of 5-chloro-2-phenyl-1H-indol-3-ylimino)methyl)quinoline-2(1H)-thione and its metal complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1079: 214-224.
- Yüksek H, Kolaylı S, Küçük, M, Yüksek MO, Ocak U., Şahinbaş E, Sivrikaya E, Ocak M, 2006. Synthesis and Antioxidant Activities of Some 4-benzylidenamino-4, 5-dihydro-1H-1, 2, 4-triazol-5-one Derivatives. *Indian Journal of Chemistry*, 45(B): 715-718

- Yüksek H, Kutanis O, Özdemir G, Beytur M, Kara S, Gürsoy Kol Ö, Alkan M. 2018. Synthesis, In Vitro Antioxidant and Antimicrobial Activities of Some Novel 2-Methoxy-4-[(3-substitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-one-4-yl)azomethine]phenyl 2-methylbenzoate Derivatives, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 9 (4), 501-512.
- Wright JS, Johnson ER, DiLabio GA, 2001. Predicting the Activity of Phenolic Antioxidants: Theoretical Method, Analysis of Substituent Effects, and Application to Major Families of Antioxidants. *Journal of the American Chemical Society*, 123(6): 1173-1183.
- Xue Y, Zheng Y, Zhang L, Wu W, Yu D, Liu Y, 2013. Theoretical Study on the Antioxidant Properties of 2'-hydroxychalcones: H-atom vs. Electron Transfer Mechanism. *Journal of Molecular Modeling*, 19(9): 3851-3862.
- Zabulica A, Balan M, Belei D, Sava M, Simionescu BC, Marin L, 2013. Novel luminescent phenothiazine-based Schiff bases with tuned morphology. Synthesis, structure, photophysical and thermotropic characterization. *Chemical Science International Journal*, 96 (3); 686-689.
- Zhang HY, Ji HF, 2006. How Vitamin E Scavenges DPPH Radicals in Polar Protic Media. *New Journal of Chemistry*, 30(4): 503-504.

Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.)'nın Ot Verimi ve Bazı Verim Unsurlarına Farklı Sıra Üzeri ve Sıra Arası Mesafelerin Etkileri

Işıl TEMEL¹

Bilal KESKİN^{1*}

ÖZET: Bu çalışma farklı sıra arası (17.5, 35, 52.5 ve 70 cm) ve sıra üzeri (10, 20, 30 ve 40 cm) mesafelerinin sulu şartlarda yetiştirilen kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) bitkisinin bitki boyu, sap çapı, yaş ot verimi, kuru ot oranı, kuru ot verimi, yaprak oranı, sap oranı ve salkım oranı üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Araştırma, tesadüf bloklarında faktöriyel deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak 2017 yılında Iğdır Üniversitesi Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğü'nün Melekli Araştırma İstasyonunda kurulmuştur. Sıra aralığının kinoa bitkisinin bitki boyu, sap kalınlığı, yaş ot verimi, kuru ot oranı, kuru ot verimi, yaprak oranı, sap oranı ve salkım oranı üzerine etkisi önemli bulunmuştur. Sıra üzeri mesafeleri sap kalınlığı, yaş ot verimi, kuru ot oranı ve kuru ot verimi üzerine etkileri önemli olmuştur. Diğer araştırma kriterlerine ise sıra üzeri mesafelerindeki değişimlerin etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Iğdır ilinde en yüksek yaş ot verimi ve kuru ot verimi için kinoa bitkilerinin 17.5 cm sıra aralığında ve 10 cm sıra üzeri mesafesi ile ekilmesinin uygun olduğu belirlenmiştir. Bu sıra aralığı ve sıra üzeri mesafesi ile ekilmesi durumunda kinoa bitkisinde 8750.7 kg da⁻¹ yaş ot verimi ve 2676.4 kg da⁻¹ kuru ot verimi alınabilecektir.

Anahtar kelimeler: Kinoa, mint vanilla, sıra aralığı, sıra üzeri, verim

The Effects of Different Row Spacing And Intra-Row Spacing On Hay Yield and Some Yield Components of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.)

ABSTRACT: This study was carried out in order to determine the effects of different row spacing (17.5, 35, 52.5 and 70 cm) and intra-row spacing (10, 20, 30 ve 40 cm) on plant height, stem diameter, herbage yield, dry matter ratio, dry matter yield, leaf ratio, stem ratio, bunch ratio, of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) plants grown under irrigation condition. The research was established according to a factorial experiment based on randomized complete block design with three replications in the Melekli Research Station of the Agricultural Practice and Research Center of Iğdır University in 2017. The effects of row spacing on the parameters such as plant height, stem diameter, herbage yield, dry matter ratio, dry matter yield, leaf ratio, stem ratio, bunch ratio, of quinoa are significant. Effect of intra-row spacing on stem diameter, herbage yield, dry matter ratio and dry matter yield of quinoa were significant. For other research criteria, it has been determined that the effects of intra-row spacing changes will not be affected. In Iğdir province, it was determined that it would be appropriate of sowing at 17.5 cm row spacing and 10 cm intra-row spacing of quinoa in order to highest herbage yield and dry matter yield. If the quinoa plants are sowing at 17.5 cm row spacing and 10 cm intra-row spacing, 8750.7 kg da⁻¹ herbage yield and 2676.4 kg da⁻¹ hay yield can be obtained.

Key words: Quinoa, mint vanilla, row spacing, intra-row spacing, yield

Işıl TEMEL (Orcid ID: 0000-0001-5968-3609), Bilal KESKİN (Orcid ID: 0000-0001-6826-9768), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Iğdır

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Bilal KESKİN, e-mail: bilalkeskin66@yahoo.com
Bu çalışma Işıl TEMEL'in Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

Geliş tarihi / Received: 09.11.2018
Kabul tarihi / Accepted: 11.12.2018

GİRİŞ

Hayvanların gereksinim duyduğu kaba yem ihtiyacının sağlanmasında yetiştiriciliği yapılan en önemli bitkiler yonca, korunga, fiğ ve mısır gibi yem bitkisi türleridir. Ancak bu türler ekstrem ekolojik ve toprak şartlarında yeter miktar ve kalitede kaba yem teminini sağlayamamaktadır. Bu amaçla bilim insanları ve yetiştiriciler alternatif kaba yem kaynakları arayışı içerisine girmişlerdir. Güney Amerika gibi ılıman iklim kuşağında yer alan bölgelerde uzun yıllardır yetiştirilen hem insan hem de hayvan beslenmesinde önemli bir kullanıma sahip olan *Chenopodium quinoa* bitkisi önemli bir potansiyel arz etmektedir. Son yıllarda ülkemizde de büyük bir rağbet gören ve sığır ıspanağı olarak bilinen bu bitki tanesinin yanı sıra iyi bir yem materyali de sağlamaktadır. Yapılan bilimsel araştırmalar, kinoa bitkisinin kurağa (Geerts ve ark., 2009; Razzaghi, 2011), soğuğa (Jacobsen ve ark., 2005) ve tuzluluğa (Jacobsen, 2003) dayanıklı olduğunu göstermiş ve subtropikal iklim kuşağında yer alan ülkemizde de rahatlıkla yetişebileceğini ortaya koymuştur (Kır, 2016; Kır ve Temel, 2017; Tan ve Temel, 2017a; Tan ve Temel, 2018).

Amaranthaceae familyasına ait olan *Chenopodium* cinsi 250 tür içermektedir (Giusti, 1970; Kadereit ve ark., 2005). Bu türlerden biri de kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) bitkisidir. Orijinini Güney Amerika'daki And dağlarından alan kinoa bitkisi tüm dünyaya buradan yayılmıştır. Eskiden beri bu bölge halkı tarafından tanesi için yetiştirilen bitkinin hasattan sonra kalan kısımları da ruminant beslenmesinde kullanılmıştır (Bazile ve ark., 2015). Ayrıca bazı ülkelerde kinoa bitkisi hayvan beslemede saman, yeşil yem (Kakabouki ve ark., 2014) ve silaj bitkisi olarak da kullanılmaktadır (Van Schooten ve Pinxterhuis, 2003). Özellikle sığırlar tarafından sevilerek tüketilir. Bu gruba giren bitkiler “sığır ıspanağı”

olarak adlandırılmaktadır (Tan ve Temel, 2012). Yem bitkisi olarak sığırlar tarafından sevilen kinoa yeşil yem materyali olarak ele alındığında protein, karotenoid, aksorbik asit bakımından zengin olduğu belirtilmiştir (Bhargava ve ark., 2007). Bhargava ve ark., (2010), birçok *Chenopodium* türünün (*C. album*, *C. berlandieri*, *C. bushianum*, *C. giganteum*, *C. murale*, *C. quinoa*, and *C. ugandae*) yapraklarının potasyum, sodyum, kalsiyum ve demir açısından zengin bir mineral kaynağı olduğunu bildirmiştir. Bu gibi nedenler dünyanın birçok yerindeki üreticileri *Chenopodium* cinsinin yapraklı türlerinin yem bitkisi olarak kullanmaya teşvik etmiştir (Kakabouki ve ark., 2014).

Özellikle introduksiyon yoluyla bir bölgeye getirilen türlerin veya çeşitlerin, öncelikle o bölgeye uyum çalışmalarının ve bunu müteakiben de agronomik çalışmaların tamamlanması gerekmektedir. Bu amaçla son 5 yıllık süre zarfında ülkemizin pek çok bölgesinde kinoa bitkisiyle ilgili çeşit adaptasyon çalışmaları yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Geren ve ark., 2014; Kır ve Temel, 2016; Kır ve Temel, 2017; Tan ve Temel, 2017a; Tan ve Temel, 2017b; Üke ve ark., 2017). Ancak bu bitki ile ilgili hem ülkemiz hem de bölgemiz açısından yapılan agronomik çalışmaların (gübre dozu, uygun bitki sıklığı, ekim ve hasat zamanları gibi) yeterli düzeyde olmadığı görülmektedir. Bu agronomik çalışmalardan bir tanesi de birim alanda bulunması gereken uygun bitki sıklığının belirlenmesidir. Kinoa bitkisinde uygun sıra arası ve sıra üzeri mesafelerin belirlenmiş olması hem yetiştiricilerin daha karlı bir üretim yapmasını sağlayacak hem de bundan sonra yapılacak olan bilimsel çalışmalara altlık oluşturması açısından önemli bir açığı kapatmış olacaktır.

Bu amaçla bitkisel üretimin yoğun bir şekilde yapıldığı Iğdır İlinde sulu koşullarda yetiştirilen kinoa bitkisinin ot verimi ve bazı verim unsurları üzerine farklı sıra üzeri ve sıra arası mesafelerin etkisini ortaya koymak için bir çalışma planlanmış ve yürütülmüştür.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma, 876 m rakıma sahip Iğdır Üniversitesi Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkez Müdürlüğüne ait deneme sahasında yürütülmüştür. Araştırmanın yürütüldüğü 5 aylık dönemde yağış miktarı 108.9 mm, ortalama sıcaklık 19.9 °C ve nispi nem %47.3 olarak ölçülmüştür (MGM, 2017). Deneme alanında 0-30 cm derinliğinde alınan topraklar killi tekstür sınıfında, tuzsuz, hafif alkalın karakterde, organik madde ve kireç içeriği orta, fosfor içeriği çok az ve potasyum içeriğinin ise yüksek olduğu görülmüştür (Kacar, 1972).

Mevcut araştırmamızda bitki materyali olarak, Iğdır ekolojik koşullarında daha önceden yapılmış olan ve en yüksek ot verimine sahip kinoa bitkisinin Mint Vanilla çeşidi kullanılmıştır (Tan ve Temel, 2017b; Tan ve Temel, 2016). Yürütülen bu araştırmada farklı sıra arası (17.5 cm, 35.0 cm, 52.5 cm ve 70.0 cm) ve sıra üzeri (10 cm, 20 cm, 30 cm ve 40 cm) mesafeler faktör olarak yer almıştır. Deneme tesadüf bloklarında faktöriyel deneme desenine göre 3 tekrarlamalı olarak kurulmuştur. Her bir parselin alanı 5.04 m² (2.4 m x 2.1 m) olarak planlanmıştır. Ekimler 5 Nisan 2017 tarihinde belirtilen sıra üzeri ve sıra aralığında markörle açılan çizilere yaklaşık 1.5-2.0 cm derinliğe elle yapılmıştır. Denemede parseller arasında 1.0 m, bloklar arasında 2.0 m boşluk bırakılmıştır.

Tohum yatağı hazırlığı sırasında 7.5 kg N kg da⁻¹ ve 8.0 kg P₂O₅ kg da⁻¹ olacak şekilde gübre parsellere atılmış ve toprağa karıştırılmıştır. Bitkiler 30-40 cm'ye ulaştığı zaman dekara 5 kg ilave N gübrelemesi daha yapılmıştır (Geren, 2015). Sulamalar deneme alanına kurulmuş olan yağmurlama sulama

sistemi ile yapılmıştır. Sulama zamanının belirlenmesinde bitki yaprakları ve topraktaki nem durumları dikkate alınmıştır.

Çalışmada ot verimi ile ilgili ölçümler; tam çiçeklenme dönemine geldiği 6 Temmuz 2017 tarihinde, parsel başlarından 0.5 m'lik kısımlar ve kenarlardan da birer sıra atılarak geriye kalan alan içerisinde yapılmıştır. Hasat alanı içinde kalan alanda şansa bağlı olarak seçilen 10 bitkinin kök boğazından en uç tepe kısmına kadar olan mesafe bitki boyu cm olarak, toprak seviyesinde 5-10 cm yüksekliğindeki ana sapın kalınlıkları kumpas aleti ile ölçülerek sap kalınlıkları mm cinsinden ölçülmüştür. Seçilen 10 bitkinin yaprak, sap ve salkımları birbirlerinden ayrıldıktan sonra tartılmış ve toplam ağırlığa oranlanarak yaprak, sap ve salkım oranları belirlenmiştir. Hasat alanı içerisinde kalan bitkiler tartılarak yaş ot verimi belirlenmiştir. Yaş otlardan yaklaşık 1'er kg alınarak bir süre açık havada kurutulduktan sonra 70 °C ayarlı kurutma fırınında ağırlıkları sabitleşinceye kadar bekletilmiştir. Kurutma sonrası tartılan kuru ot ağırlığı yaş ağırlıklara oranlanarak kuru ot oranı ve kuru ot verimleri hesaplanmıştır.

Araştırma sonucunda elde edilen verilerin varyans analizleri ve ortalamaların karşılaştırılması JMP 5.0.1 istatistik paket programı kullanılarak yapılmıştır (Yıldız ve Bircan, 1991). Önemli çıkan ortalamaların gruplandırılmasında ise LSD testi kullanılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Bitki Boyu

Sıra aralığının bitki boyuna etkisi çok önemli bulunurken, sıra üzeri ve bunların interaksyonunun bitki boyuna etkisi önemsiz bulunmuştur. Kinoa bitkisinin 17.5, 35.0, 52.5 ve 70.0 cm sıra aralıklarında ekilmesiyle sırasıyla 109.4, 126.4, 133.0 ve 117.5 cm bitki boyları elde edilmiştir. Kinoa 52.5 cm sıra aralığında 133.0 cm bitki boyuna ulaşarak diğer aralıklarda

elde edilen bitki boylarından daha uzun olmuştur. En düşük bitki boyu ise 109.4 cm ile 17.5 cm sıra aralığında ekilen bitkilerde görülmüştür (Çizelge 1). Benzer sonuçlar Rishi ve Galwey (1991) tarafından Bear kinoa çeşidi ile yürüttükleri çalışmada da ortaya konmuş ve araştırmacılar 40 cm'lik geniş sıra aralığında yetiştirilen bitkilerin (141 cm), 20 cm'lik dar sıra

aralığında yetiştirilen bitkilere (136 cm) kıyasla daha yüksek bitki boyuna sahip olduklarını rapor etmişlerdir. 10, 20, 30 ve 40 cm sıra üzeri mesafelerinde ekilen kinoa bitkisinin bitki boyları sırasıyla 118.4, 120.4, 122.3 ve 125.1 cm olmuştur. Yapılan istatistiki analizler sonucu sıra üzeri mesafelerin bitki boylarında herhangi bir artış ve azalışa neden olmamıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Kinoa'nın bitki boyu ve sap kalınlığına sıra arası ve sıra üzerinin etkisi

Sıra Arası (SA)	Bitki Boyu (cm)					Sap Kalınlığı (mm)				
	Sıra Üzeri (SÜ)					Sıra Üzeri (SÜ)				
	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	SA Ort.	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	SA Ort.
17.5 cm	104.1	110.2	110.7	112.5	109.4d	9.4	9.9	10.5	11.7	10.4b
35.0 cm	121	128.6	118.2	137.7	126.4b	11.7	15.1	12.5	13.4	13.2a
52.5 cm	132.2	132.8	136.7	130.3	133.0a	12.0	13.7	14.9	14.4	13.8a
70.0 cm	116.5	110.1	123.4	119.8	117.5c	12.3	12.8	13.9	14.6	13.4a
SÜ Ort.	118.4	120.4	122.3	125.1	121,5	11.4b	12.9a	12.9a	13.5a	12.6
F değeri	SA: 24.13** SÜ: 1.810 ^{ö.d.} SAxSÜ: 1.835 ^{ö.d.}					SA: 11.09** SÜ: 4.00* SAxSÜ: 0.94 ^{ö.d.}				
LSD _{0,05}	LSD _{SA} = 6.05					LSD _{SA} = 1.34, LSD _{SÜ} = 1.34				

**F değerleri P<0.01, *F değerleri P<0.05 ihtimal sınırlarında önemli, ö.d önemsizdir. Aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

Yapılan benzer bir çalışmada 30×20 cm aralıklarla yapılan ekimlerde bitkilerin daha uzun boylu olduğu gözlenmiş, buna karşın en düşük bitki boyunun ise 15×20 cm aralıklarla yapılan ekimlerden elde edildiği belirtilmiştir (Parvin ve ark., 2013). Ramesh, (2016) yılında 4 farklı ekim aralığı ve 3 farklı ekim tarihinin kinoa üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yaptığı çalışmada elde ettiği sonuçlara göre bitki boylarının 91.6 cm ile 128.2 cm arasında değiştiğini ve en yüksek bitki boyuna 60×10 cm, en düşük bitki boyuna 15×10 cm ekim aralığında yetişen bitkilerin sahip olduğunu bildirmiştir. Bitki boyunun farklı ekim aralıklarında değişiklik göstermesi, geniş sıra aralığında yetişen bitkilerin, besin maddeleri, su ve güneş ışığı gibi mevcut kaynakları daha verimli bir

şekilde kullanmasından ileri gelebilmektedir (Ramesh, 2016).

Sap Kalınlığı

Sıra arası ve sıra üzeri mesafelerin kinoa'nın sap kalınlığı üzerine etkisi önemli, sıra arası×sıra üzeri interaksyonun etkisi ise önemsiz bulunmuştur. Kinoa bitkisinin 17.5, 35.0, 52.5 ve 70.0 cm sıra aralığında ekilmesi sonucu, sırasıyla 10.4, 13.2, 13.8 ve 13.4 mm sap kalınlıkları elde edilmiştir. Sıra arası ortalamalarına bakıldığı zaman, istatistiki olarak en yüksek sap kalınlıkları 52.5 cm, 70.0 cm ve 35.0 cm sıra aralıklarında elde edilmiş ve aynı istatistik grupta yer almışlardır (Çizelge 1). Bu durum geniş sıra aralığında ekilen bitkilerin ortam koşullarından daha fazla istifade edebilme imkanına sahip olmalarından kaynaklanmış

olabilir. Konu ile ilgili olarak Rishi ve Galwey (1991), geniş sıra aralığında yetişen bitkilerin daha fazla sap kalınlığına sahip olduğunu ifade etmişlerdir ve bu bulguları bizim sonuçlarımızı destekler niteliktedir. Kinoanın 20, 30, 40 cm sıra üzeri mesafeleri ile ekilmesiyle sırasıyla 12.9, 12.9 ve 13.5 mm sap kalınlıkları belirlenmiş ve aynı istatistiki grupta yer almışlardır. En düşük sap kalınlığı ise en dar sıra üzeri (10 cm) mesafelerde ekilen kinoa bitkilerinde tespit edilmiştir. Kinoanın tohum verimini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada kinoa bitkisine ait sap kalınlıkları ortalamasının 15.91 mm olduğunu bildirilmiştir (Kır ve Temel, 2017). Aynı çalışmada Mint vanilla çeşidinin daha fazla sap kalınlığına sahip çeşitlerden biri olduğu belirtilmiştir.

Yaş Ot Verimi

Yaş ot verimi açısından sıra arası, sıra üzeri ve bunların interaksiyon etkileri

bulunmuştur. Kinoa bitkisinin 17.5, 35.0, 52.5 ve 70.0 cm sıra aralığı ile ekilmesi durumunda sırasıyla 5696.7, 4866.3, 4160.5 ve 1992.8 kg da⁻¹ yaş ot verimi elde edilmiştir. Sıra arası mesafelerinin artırılması ile yaş ot verimlerinde azalmalar olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre en yüksek yaş ot verimlerinin 17.5 cm sıra aralığında ekilen bitkilerden (5696.7 kg da⁻¹) sağlandığı belirlenmiştir. En düşük yaş ot verimlerinin ise 1992.8 kg da⁻¹ ile en geniş sıra aralığı olan 70 cm sıra aralığında elde edildiği görülmüştür (Çizelge 2). Konu ile ilgili olarak Hindistan'da yürütülen bir çalışmada 25 cm sıra aralığıyla yapılan ekimlerden en yüksek yaş ot verimi (1890 kg da⁻¹) elde edilmiştir (Bhargava ve ark., 2007). Bu sonuçların mevcut çalışmamızdan elde edilen bulgularla uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 2. Kinoanın yaş ot verimi ve kuru ot oranına sıra arası ve sıra üzerinin etkisi

Sıra Arası (SA)	Yaş ot verimi (kg da ⁻¹)					Kuru ot oranı (%)				
	Sıra Üzeri (SÜ)					Sıra Üzeri (SÜ)				
	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	SA Ort.	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	SA Ort.
17.5 cm	8750.7 a	5995.0 b	3840.4 def	4200.8 cde	5696.7a	30.6 a	31.6 a	22.0 cdefg	25.4 bc	27.4a
35.0 cm	8734.5 a	4812.8 c	3714.3 ef	2203.5 hi	4866.3b	28.3 ab	23.9 cd	23.1 cde	22.0 cdefg	24.3b
52.5 cm	6249.3 b	4641.1 cd	3230.0 fg	2521.6 gh	4160.5c	22.5 cdef	19.6 fgh	16.8 hi	14.9 i	18.4d
70.0 cm	3781.6 def	1592.6 ij	1422.6 ij	1174.3 j	1992.8d	24.5 c	20.9 defg	20.1 efgh	19.0 gh	21.1c
SÜ Ort.	6879.0a	4260.4b	3051.8c	2525.0d	4179.1	26.5a	24.0b	20.5c	20.3c	22.8
F değeri	SA: 106.5** SÜ: 159.3** SAxSÜ: 6.8**					SA: 42.6** SÜ: 24.9** SAxSÜ: 2.2*				
LSD_{0,05}	LSD_{SA}= 444.1, LSD_{SÜ}= 444.1, LSD_{SAxSÜ}= 888.2					LSD_{SA}= 1.71, LSD_{SÜ}= 1.71, LSD_{SAxSÜ}= 3.43				

**F değerleri P<0.01, *F değerleri P<0.05 ihtimal sınırlarında önemli, ö.d önemsizdir. Aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

Kinoa bitkisinin 10, 20, 30 ve 40 cm sıra üzeri mesafelerinde ekilmesiyle sırasıyla 6879.0, 4260.4, 3051.8 ve 2525.0 kg da⁻¹ yaş ot verimleri

elde edilmiştir. Sıra üzeri mesafelerin artırılması ile yaş ot verimleri azalmıştır. En düşük yaş ot verimi en geniş sıra üzeri (40 cm) ile yapılan

ekimlerden elde edilirken, en yüksek yaş ot verimi ise en dar sıra üzeri (10 cm) mesafesi ile yapılan ekimlerden elde edilmiştir. Bu durum geniş sıra üzeri mesafelerde yapılan ekimlerde birim alandaki bitki sayısının az olmasından kaynaklanmış olabilir. Kinoa bitkisinin yaş ot verimi üzerine sıra arası ve sıra üzeri mesafelerinin interaksiyon etkisi önemli bulunmuştur. Çizelge 2 incelendiğinde yaş ot verilerinin 1174.3 kg da⁻¹ ile 8750.7 kg da⁻¹ arasında elde edildiği görülmektedir. En yüksek yaş ot veriminin 17.5×10 cm ve 35×10 cm ekim aralıklarından, en düşük yaş ot veriminin ise 70×40 cm ekim aralığından elde edildiği görülmüştür. Kinoa ile yapılan bir çalışmada, 15 cm sıra üzeri aralığında yapılan ekimlerde 9140 kg da⁻¹ yeşil ot verimi alındığı rapor edilmiştir (Parvin ve ark., 2013). Yine kinoa bitkisi ile yapılan farklı bir çalışmada dekara yaş ot veriminin 7750 kg da⁻¹, olduğu ifade edilmiştir (Papastylianou ve ark., 2014).

Kuru Ot Oranı

Sıra arası, sıra üzeri mesafelerin ve sıra arası x sıra üzeri interaksiyonunun kinoanın kuru ot oranına etkisi önemli bulunmuştur. Kinoa bitkisinin 17.5, 35.0, 52.5 ve 70.0 cm sıra aralığı ile ekilmesi durumunda sırasıyla %27.4, %24.3, %18.4 ve %21.1 kuru ot oranı tespit edilmiştir. Sıra arası ortalamalarına bakıldığında mesafeler arasında önemli farklılık oluşmuş ve her bir mesafe farklı istatistiki grupta yer almıştır. En dar sıra aralığı mesafesinde kinoa bitkilerinin ekilmesi bitkinin kuru ot oranında artışlara neden olduğu belirlenmiştir.

Kinoa bitkisinin 10, 20, 30 ve 40 cm sıra üzeri mesafelerde ekilmesiyle sırasıyla %26.5, %24.0, %20.5 ve %20.3 oranlarında kuru ot oranı elde edilmiştir. Çizelge 2 incelendiğinde sıra üzeri mesafelerin artırılmasının kuru ot oranında azalmalara neden olduğu belirlenmiştir. 10 cm sıra üzeri mesafede ekilen kinoa bitkisinde en yüksek kuru ot oranı elde edilirken,

en düşük kuru ot oranı 30 ve 40 cm sıra üzerinde ekilen kinoa bitkilerinde alınmıştır.

Sıra arası ve sıra üzeri mesafelerinin interaksiyon etkilerin önemli bulunmuştur (Çizelge 2). Çizelge 2 incelendiğinde kuru ot oranlarının %14.9 ile %31.6 arasında değiştiği görülmektedir. En yüksek kuru ot oranı 17.5 × 20 cm ekim aralığından elde edilirken, bunu istatistiki olarak aynı grupta yer alan 17.5×10 cm ve 35.0×10 cm ekim aralıkları izlemiştir. En düşük kuru ot oranı ise 52.5 × 40 cm ekim aralığından elde edilmiştir (Çizelge 2).

Yapılan bir çalışmada 14 kinoa genotipi kullanılmış ve çeşitlerin kuru madde oranları %27.2 ile %33.7 arasında belirlenmiştir (Tan ve Temel, 2017b). Araştırmamızda sıra aralığı ve sıra üzeri mesafelerinin kuru ot oranı üzerinde yaptıkları etkiler sonucu bu oranlar %14.9 ile %31.6 arasında değişmiştir.

Kuru Ot Verimi

Sıra arası, sıra üzeri ve bunların interaksiyonunun kinoanın kuru ot verimine etkisi çok önemli bulunmuştur. Kinoa bitkisinin 17.5, 35.0, 52.5 ve 70.0 cm sıra aralığı ile ekiminin yapılmasıyla sırasıyla 1613.7, 1236.8, 805.1 ve 440.5 kg da⁻¹ kuru ot verimi elde edilmiştir. Dar sıra aralığında daha yüksek verimler elde edilirken sıra aralığı arttıkça kuru ot verimlerinde azalmalar meydana gelmiştir. Buna göre en yüksek kuru ot verimi en dar sıra aralığında (17.5 cm) elde edilirken, en düşük kuru ot verimi ise en geniş sıra aralığında (70.0 cm) elde edilmiştir. Konu ile ilgili olarak Yunanistan'da yapılan bir çalışmada kinoa bitkisi 3 farklı sıra aralığında ekilmiş ve en yüksek kuru ot verimi en dar sıra aralığı olan 30.0 cm'de (1526.7 kg da⁻¹) yapılan ekimlerden elde edilmiştir (Papastylianou ve ark., 2014). Sıra aralığını konu alan başka bir çalışmada, ekim aralığı seviyesinin 15 cm'den 60 cm'ye çıktıkça kuru madde üretiminin yavaş yavaş azaldığını belirtilmiştir (Ramaeh, 2016). Kinoa da sıra

aralığının 30, 40 ve 50 cm olarak uygulandığı bir çalışmada da sıra aralığının artmasına bağlı olarak kuru ağırlık miktarında azalmalar olduğu tespit edilmiştir (Prommarak, 2014). yapılan çalışmalar mevcut çalışmamızı destekler niteliktedir.

Kinoa bitkisinin 10, 20, 30 ve 40 cm sıra üzeri ile yapılan ekimlerde sırasıyla 1864.4, 1065.3, 632.6 ve 533.9 kg da⁻¹ kuru ot verimi elde edilmiştir. Sıra üzeri mesafelerinin artmasıyla birlikte kuru ot veriminin azaldığı görülmüştür. En yüksek kuru ot verimi 10 cm sıra üzeri mesafeyle ekilen kinoa bitkilerinde, en düşük kuru ot verimi ise 40 cm sıra üzeri

mesafesiyle ekilen kinoa bitkilerinden elde edilmiştir (Çizelge 3).

Sıra üzeri ve sıra arası etkisi önemli çıkmıştır. Buna göre en yüksek kuru ot verimi 17.5 × 10.0 cm ve 35 x 10 cm sıra aralığı ve sıra üzerinde yapılan ekimlerden elde edilmiştir. En düşük kuru ot verimi ise 222.7 kg da⁻¹ ile 70×40 cm ekim aralığından elde edilmiştir. Konu ile ilgili olarak Ramesh (2016), en yüksek kuru ot verimini 884.1 kg da⁻¹ ile 15×10 cm ile yapılan ekimlerden elde ettiğini bildirmiştir. Bu sonuçlar çalışmamızdan elde edilen bulgularla uyum içerisinde.

Çizelge 3. Kinoa'nın kuru ot verimi ve yaprak oranına sıra arası ve sıra üzerinin etkisi

Sıra Arası (SA)	Kuru ot verimi (kg da ⁻¹)					Yaprak oranı (%)				
	Sıra Üzeri (SÜ)					Sıra Üzeri (SÜ)				
	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	SA Ort.	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	SA Ort.
17.5 cm	2676.4 a	1878.2 b	841.1 f	1059.1 de	1613.7a	44.4	41.6	43.7	43.9	43.4a
35.0 cm	2459.4 a	1146.9 d	859.5 ef	481.5 gh	1236.8b	41.4	41.3	41.9	38.3	40.7b
52.5 cm	1398.4 c	906.9 ef	543.1 g	372.2 ghi	805.1c	38.7	39.8	40.5	40.0	39.7b
70.0 cm	923.5 ef	329.1 ghi	286.7 hi	222.7 i	440.5d	43.7	44.6	41.2	44.5	43.5a
SÜ Ort.	1864.4a	1065.3b	632.6c	533.9c	1024.1	42.0	41.8	41.8	41.7	41.8
F değeri	SA: 184.3**, SÜ: 259.8**, SAxSÜ: 16.7**					SA: 6.99 ** SÜ: 0.04 ^{ö.d} SAxSÜ: 1.20 ^{ö.d}				
LSD _{0,05}	LSD _{SA} = 108.5, LSD _{SÜ} = 108.5, LSD _{SAxSÜ} = 217.1					LSD _{SA} = 2.06				

**F değerleri P<0.01, *F değerleri P<0.05 ihtimal sınırlarında önemli, ö.d önemsizdir. Aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

Yine Yunanistan'da yapılan bir çalışmada kinoa'nın 3 farklı ekim aralığına (30 × 10 cm, 40 × 10 cm ve 50 × 10 cm) tepkisi araştırılmış ve bu ekim aralıkları için kuru ot verimlerinin sırasıyla 1526.7 kg da⁻¹, 993.8 kg da⁻¹ ve 1056.0 kg da⁻¹ olduğunu bildirilmiştir (Papastylianou ve ark., 2014). Araştırmacılar yaptıkları bu çalışmada daha dar aralıklarla ekilen mesafelerde en yüksek kuru ot verimlerini aldıklarını rapor etmişlerdir.

Yaprak Oranı

Sıra arası mesafenin kinoa'nın yaprak oranı üzerine etkisi önemli, sıra üzeri ve sıra arası × sıra üzeri etkisinin kinoa'nın yaprak oranı üzerine etkisi ise önemsiz bulunmuştur. En yüksek yaprak oranı %43.5 ve %43.4 ile sırasıyla 70.0 cm ve 17.5 cm sıra aralığında ekilen kinoa bitkilerinde, en düşük yaprak oranları ise %39.7 ve %40.7 ile sırasıyla 52.5 cm ve 35.0 cm sıra üzerinde ekilen bitkilerde elde

edilmiştir. Dar sıra aralığında ekilen bitkilerde dallanmanın az ve oluşan sapların cılız olabilmesi yaprak oranının fazla olmasına neden olmuş olabilir. Diğer taraftan geniş sıra aralığında ekilen bitkilerde de dallanmaya bağlı olarak birim bitki başına yapraklılık oranı daha fazla olmuş olabilir. Tan ve Temel (2017b), tarafından yapılan bir çalışmada 14 kinoa çeşidinin ortalamasına göre yaprak oranları %25.9 ile %29.5 arasında belirlenmiş olup araştırmamızda elde edilen sap oranlarından daha düşük oranlarda elde edildiği görülmüştür. Yaprak oranları arasındaki bu farkların bölge şartları, uygulanan yetiştirme teknikleri ve kullanılan çeşit farklılığı nedenlerinden kaynaklanabileceği söylenebilir.

Sap oranı

Sıra arası mesafenin kinoanın sap oranı üzerine etkisi önemli, sıra üzeri mesafe ve bunların interaksiyonunun etkisi ise önemsiz bulunmuştur. Farklı sıra aralığı ve sıra üzerinin kinoa bitkisinin sap oranlarına etkileri Çizelge 4'de verilmiştir. Çizelge 4 incelendiğinde 17.5 cm, 35.0 cm, 52.5 cm ve 70.0 cm sıra aralığında ekilen kinoa bitkilerinin sap oranları sırasıyla %45.0, %47.7, %49.2 ve %47.8 olmuştur. En dar sıra aralığında (17.5 cm) en az miktarda sap oranı elde edilirken, sıra aralığının genişletilmesi durumunda sap oranında da artış tespit edilmiştir. Ancak 17.5 cm sıra aralığından daha fazla sıra aralığı bırakılan 35, 52.5 ve 70 cm sıra aralıklarında elde edilen sap oranları arasında istatistiki bir fark görülmemiştir.

Çizelge 4. Kinoanın sap oranı ve salkım oranına sıra arası ve sıra üzerinin etkisi

Sıra Arası (SA)	Sap oranı (%)					Salkım oranı (%)				
	Sıra Üzeri (SÜ)					Sıra Üzeri (SÜ)				
	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	SA Ort.	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	SA Ort.
17.5 cm	45.7	43.8	46.1	44.5	45.0b	9.9 bcde	14.6 a	10.2 bcd	11.6 bc	11.6a
35.0 cm	46.4	47.0	46.7	50.5	47.7a	12.2 ab	11.7 bc	11.3 bc	11.2 bc	11.6a
52.5 cm	50.8	48.9	48.5	48.5	49.2a	10.5 bcd	11.3 bc	11.0 bc	11.6 bc	11.1a
70.0 cm	46.1	48.0	49.7	47.2	47.8a	10.3 bcd	7.4 e	9.1 cde	8.3 de	8.8b
SÜ Ort.	47.2	46.9	47.7	47.7	47.4	10.7	11.3	10.4	10.7	10.8
F değeri	SA: 7.965**, SÜ: 0.383 ^{ö.d} SAxSÜ: 1.715 ^{ö.d}					SA: 8.29** SÜ: 0.56 ^{ö.d} SAxSÜ: 2.27*				
LSD _{0,05}	LSD _{SA} = 1.76					LSD _{SA} = 1.35, LSD _{SAxSÜ} = 2.71				

**F değerleri P<0.01, *F değerleri P<0.05 ihtimal sınırlarında önemli, ö.d önemsizdir. Aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

Salkım Oranı

Farklı sıra arası mesafenin ve sıra arası × sıra üzeri interaksiyonunu kinoanın salkım oranı üzerine etkisi önemli, sıra üzeri mesafenin etkisi ise önemsiz bulunmuştur. Farklı sıra aralığı ve sıra üzerinin kinoanın salkım oranı üzerine etkileri Çizelge 4'de verilmiştir. Kinoa bitkisinde

elde edilen salkım oranları %7.4 ile %14.6 arasında değişmiştir. İlk üç sıra aralığı (17.5, 35.0 ve 52.5 cm) ile ekilen kinoa bitkilerinin salkım oranları istatistiki olarak aynı grupta yer almış ve en yüksek salkım oranlarına sahip olmuşlardır. En düşük salkım oranı ise en geniş sıra aralığı (%8.8) ile ekilen kinoa bitkilerinden

elde edilmiştir. Konu ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada 15 cm sıra aralığında yapılan ekimlerde daha geniş sıra aralığı ile yapılan diğer ekim aralıklarına göre daha yüksek salkım oranı elde ettiğini rapor etmiştir (Ramaesh, 2016). Bu sonuçlar bizim elde ettiğimiz bulguları destekler niteliktedir.

Sıra aralığı ve sıra üzeri mesafelerin birlikte etkileri sonucu en yüksek salkım oranı %14.6 ile 17.5×20 cm'den elde edilirken, bunu istatistiki olarak aynı grupta yer alan 35.0×10 cm sıra aralığı (%12.2) izlemiştir. En düşük salkım oranı ise 70.0×20 cm'den elde edilmiştir (Çizelge 4). Benzer sonuçlar Ramesh (2016) tarafından da ortaya konulmuş ve araştırmacı en yüksek salkım oranını 15×10 cm sıra aralığı ve üzeri yapılan ekimlerden elde etmiştir.

SONUÇ

Farklı sıra aralığındaki ekimlerin kinoa bitkisinde incelenen tüm parametrelere etkisi önemli bulunurken, farklı sıra üzeri mesafelerinin etkisinde ise sadece sap kalınlığı, yaş ot verimi, kuru ot oranı ve kuru ot verimi parametreler üzerine etkisi önemli bulunmuştur. Iğdır ilinde en yüksek yaş ot verimi ve kuru ot verimi elde edilebilmesi için 17.5 cm sıra aralığında ve 10 cm sıra üzeri mesafesi ile ekilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu sıra aralığı ve sıra üzeri mesafesi ile ekilmesi durumunda kinoa bitkisinde $8750.7 \text{ kg da}^{-1}$ yaş ot verimi ve $2676.4 \text{ kg da}^{-1}$ kuru ot verimi alınabilecektir.

TEŞEKKÜR

Araştırma, Iğdır Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2017-FBE-L04 nolu proje olarak desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Bazile D, Bertero D, Nieto C, 2015. State of The Art Report on Kinoa Around the World in 2013, Oficina Regional De La Fao Para América Latina Y El Caribe, 250-266.
- Bhargava A, Shukla S, Ohri D, 2007. Genetic Variability and Interrelationship Among Various Morphological and Quality Traits in Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.), Field Crops Research, 101: 104-116.
- Bhargava A, Shukla S, Ohri D, 2010. Mineral composition in foliage of some cultivated and wild species of *Chenopodium*. Spanish Journal of Agricultural Research, 8(2): 371-376
- Geren H, 2015. Effects of different nitrogen levels on the grain yield and some yield components of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) under Mediterranean climatic conditions. Turkish Journal of Field Crops, 20(1): 59-64.
- Geren H, Kavut YT, Topçu GD, Ekren S, İştıpliler D, 2014. Akdeniz İklimi Koşullarında Yetiştirilen Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.)'da Farklı Ekim Zamanlarının Tane Verimi ve Bazı Verim Unsurlarına Etkileri. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 51(3): 297-305.
- Geerts S, Raes D, Garcia M, Taboada C, Miranda R, Cusicanqui J, Mhizhac T, Vacher J, 2009. Modeling the potential for closing quinoa yield gaps under varying water availability in the Bolivian Altiplano. Agricultural Water Management, 96 (11): 1652-1658.
- Giusti L, 1970. El genero *Chenopodium* in Argentina I. Numero de cromosomos. Darwiniana, 16: 98-105.

- Jacobsen SE, 2003. The worldwide potential for quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). Food Reviews International, 19(1-2):167-177.
- Jacobsen SE, Monteros C, Christiansen JL, Bravo LA, Corcuera LJ, Mujica A, 2005. Plant Responses of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) to Frost at Various Phenological Stages. European Journal of Agronomy, 22: 131-139.
- Kacar B, 1972. Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayın No: 453, Ankara, 464.
- Kadereit G, Gotzek D, Jacobs S, Freitag H, 2005. Origin and age of Australian Chenopodiaceae. Organisms, Diversity and Evolution, 5: 59-80.
- Kakabouki I, Bilalis D, Karkanis A, Zervas G, Tsiplakou E, Hela D, 2014. Effects of fertilization and tillage system on growth and crude protein content of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): An alternative forage crop, Emirates Journal of Food and Agriculture, 26(1):18-24.
- Kır AE, Temel S, 2016. Iğdır ovası kuru koşullarda farklı kinoa (*Chenopodium quinoa* willd.) çeşit ve populasyonlarının tohum verimi ile bazı tarımsal özelliklerinin belirlenmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(4), 145-154.
- Kır AE, Temel S, 2017. Sulu Koşullarda Farklı Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Genotiplerinin Tohum Verimi ile Bazı Tarımsal Özelliklerinin Belirlenmesi. Iğdır Üniversitesi Uluslararası Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7(1): 353-361.
- MGM, 2017. Başbakanlık DMİ Genel Müdürlüğü Meteoroloji Bültenleri. Ankara.
- Papastylianou P, Kakabouki I, Tsiplakou E, Travlos I, Bilalis D, Hela D, Chachalis D, Anogiatis G, 2014. Effect of Fertilization on Yield and Quality of Biomass of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) and Green Amaranth (*Amaranthus retroflexus* L.). Bulletin UASVM Horticulture, 71(2): 1843-5254.
- Parvin N, Islam MR, Nessa B, Zahan A, Akhand MIM, 2013. Effect of sowing time and plant density on growth and yield of amaranth. Eco-friendly Agriculture Journal, 6(10): 215-219.
- Prommarak S, 2014. Response of quinoa to emergence test and row Spacing in Chiang Mai-Lumphun valley Lowland Area. Khon Kaen Agricultural Journal 42(2):8-14.
- Ramesh K, 2016. Evaluation of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) at Different Dates of Sowing and Varied Crop Geometry in Semi-Arid Regions of Telangana. College of Agriculture Rajendranagar, Hyderabad-500 030 Professor Jayashankar Telangana State Agricultural University. Master of Science in Agriculture.
- Razzaghi F, 2011. Acclimatization and Agronomic Performance of Quinoa Exposed to Salinity, Drought and Soil-Related Abiotic Stresses. Ph.D. Thesis. Department of Agroecology Science and Technology. Aarhus University. pp:1-124.
- Rishi J, Galwey NW, 1991. Effects of Sowing Date and Sowing Rate on Plant Development and Grain Yield of Quinoa (*Chenopodium quinoa*) in a Temperate Environment. The Journal of Agricultural Science, 117(3): 325-332.
- Tan M, Temel S, 2012. Alternatif Yem bitkileri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Basım sayısı:1, Sayfa Sayısı 238.

- Tan ve Temel, 2018. Doğu Anadolu Bölgesinin Farklı Ekolojilerinde Yetiştirilebilecek Ot ve Tohum Tipi Kinoa (*Chenopodium Quinoa* Willd.) Genotiplerinin Belirlenmesi. 214O232 Numaralı Proje. Tübitak 2.ara raporu
- Tan M, Temel S, 2017a. Studies on the Adation of Quinoa (*Chenopodium quiona* Willd.) to Eastern Anatolia Region of Turkey. AGROFOR International Journal, 2(2): 33-39.
- Tan, M., Temel, S., 2017b. Erzurum ve Iğdır şartlarında yetiştirilen farklı kinoa genotiplerinin kuru madde verimi ve bazı özelliklerinin belirlenmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7(4), 257-263.
- Tan ve Temel, 2018. Performance of some quinoa (*Chenopodium quinoa* willd.) genotypes grown in different climate conditions. Turk J. Field Crops, 23(2); 180-186.
- Üke Ö, Kale A, Kaplan M, Kamalak A, 2017. Olgunlaşma Döneminin Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.)'da Ot Verimi ve Kalitesi ile Gaz ve Metan Üretimine Etkisi. Kahramanmaraş Sütçüimam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi, 20(1): 42-46.
- Van Schooten HA, Pinxterhuis JB, 2003. Quinoa as an alternative forage crop in organic dairy farming. Optimal Forage Systems for Animal Production and the Environment Grassland Science in Europe, Vol: 8.
- Yarnia, M. 2010.Sowing dates and density evaluation of Amaranth as a new crop. Advances in Environmental Biology, 4(1): 41-46.
- Yıldız N, Bircan H, 1991. Araştırma ve Deneme Metotları. Atatürk Ünivitesi Yayınları, No: 697, Ziraat Fak. No: 30, Ders Kitapları Serisi No: 57, Erzurum, 70-78.

Van İlinden Seçilmiş Bazı Tıbbi Bitkilerin Ağır Metal İçerikleri

Neşe OKUT^{1*}

ÖZET: Tedavi amacıyla çay olarak geniş bir kullanımı olan 9 bitki türü Van (Türkiye)'den seçilerek Al, Fe, Mn, Zn, Ni, As, Cd, Pb, Cr, Cu, Co ve Sr seviyeleri belirlenmiştir. Araştırmada kullanılan bitkiler: Sarı kantaron (*Hypericum* ssp.), civan perçemi (*Achillea* ssp.), hatmi (*Alcea* ssp), adaçayı (*Salvia* ssp.) ısırgan otu (*Urtica* ssp.), kekik (*Thymus* ssp), acı cehre (*Frangula alnus*), papatya (*Matricaria* ssp.) ve uçkun (*Rheum ribes*)'dur. Toplam olarak farklı kısımları kullanılan 34 örnek incelenmiştir. Bitki örnekleri dört farklı satış istasyonundan toplanmıştır. Örnekler mikrodalga yöntemi ile parçalanmış (yakılmış) ve ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) spektrometre ile ölçümler belirlenmiştir. Örneklerin mikroelement içerikleri şu şekilde sıralanmıştır: Al (0.597-32.852), Fe (0.331-18.797), Mn (0.08-1.06), Zn (0.1-0.409), Ni (0.015), As (0.104), Cd (0.00-0.03), Pb (0.00-0.16), Cr (0.002-0.111), Cu (0.063-0.292), Co (0.01-0.09) ve Sr (0.107-1.925) ppm. İncelenen tıbbi bitkilerin mikro element seviyeleri belirlenmiş ve insan sağlığı açısından güvenli olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tıbbi bitkiler, mikro element, korelasyon, ICP-OES

Heavy Metal Contents in Selected Medicinal Plants of Van-Turkey

ABSTRACT: Levels of Al, Fe, Mn, Zn, Ni, As, Cd, Pb,Cr,Cu,Co and Sr were determined in selected 9 medicinal plants from Van-Turkey, which are widely used in phytopharmacy as herbal teas. The following plants were investigated: John's wort (*Hypericum* ssp.), yarrow (*Achillea* ssp.), hollyhock (*Alcea* ssp), sage (*Salvia* ssp.) nettle (*Urtica* ssp.), thyme (*Thymus* ssp), alder buckthorn (*Frangula alnus*), chamomile (*Matricaria* ssp.), rhubarb (*Rheum ribes*). A total of 34 samples of various parts of plants (root, leaf, flower) were examined. Plants were collected from four different places in Van-Turkey. Samples were prepared using the microwave digestion technique, and measurements were performed applying the ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Contents of microelements in the examined samples ranged: Al (0.597-32.852), Fe (0.331-18.797), Mn (0.08-1.06), Zn (0.1-0.409), Ni (0.015), As (0.104), Cd (0.00-0.03), Pb (0.00-0.16), Cr (0.002-0.111), Cu (0.063-0.292), Co (0.01-0.09) and Sr (0.107-1.925) ppm. Based on determined amounts of microelements, from investigated samples of medicinal plants are considered safe for human consumption.

Keywords: Medicinal plants, microelements, correlation, ICP-OES

¹ Neşe OKUT (Orcid ID: 0000-0001-7721-6369), Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Neşe OKUT, neseokut@gmail.com

Geliş tarihi / Received:01.11.2018
Kabul tarihi / Accepted:12.12.2018

GİRİŞ

Geleneksel olarak bitkilerin tedavi amaçlı değerlendirilmesi insanlık tarihinde uzun bir geçmişe sahiptir ve halen geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Son yıllarda bitkisel kaynaklı ilaçların kullanımında, özellikle gelişmiş ülkelerde bir artış olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin ise bitkisel ürünlerin yan etkilerinin sentetik ilaç materyallerinden daha az olduğuna inanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneğin hamile kadın ve emzirme dönemindeki annelerin yaygın olarak kendi yöntemlerince bitkisel kaynaklı tedavi edici ürünleri kullandıkları görülmektedir (Meena ve ark., 2010; Gil ve ark., 2011). Yaklaşık olarak dünya popülasyonunun %70-80'i hayatlarının bir bölümünde bitkisel materyalleri gerek tedavi amaçlı gerekse hastalıklardan korunma amacıyla kullanmışlardır. Özellikle bitkisel çaylar tedavi edici kullanımlarda ön sırada yerini almaktadır (Chan, 2003; Kalny ve ark., 2007; Rubio ve ark., 2012). Dolayısıyla kullanım yoğunluğunun gün geçtikçe artması, bitkisel çayların yapımında kullanılan bitkilerin ne kadar sağlıklı oldukları sorusunu akla getirmektedir. Bitkisel çay yapımında kullanılan bitkiler çevresel koşulları iyi olmayan yerlerde üretildikleri gibi doğal olarak yetiştikleri kirli çevresel koşullardan toplanarak da tüketime sunulabilmektedirler. Örneğin Asya, Avrupa ve Amerika'da tıbbi bitkilerin bünyelerinde buldukları toksik etkili metallere kaynaklanan bazı zehirlenme vakalarının varlığı farklı çalışmalarda ortaya konulmuştur (Dunbabin ve ark., 1992; Olujuhongbe ve ark., 1994; Markowitz ve ark., 1994; Kakosy ve ark., 1996).

Mineral elementler bitki ve insanların hayatlarını sürdürebilmeleri için çok önemli bir yere sahiptirler. Fazlalıkları ya da eksiklikleri hem insan hem de bitki hayatında birtakım olumsuzluklara yol açabilir. Bitkiler mineral elementleri yetiştikleri topraktan, bu topraklar ağır metal içeren bitkilerle de bulaşmış olabilir,

sudan ya da havadan alabilirler (McLaughlin, 1999). Ağır metallerle kirlenmiş bölgelerde yetişen bitkilerin (yol kenarları, maden yatakları gibi) metal içerikleri yüksek olabilir (Pip, 1991). Ayrıca, tarım arazilerinde kadminyum içeren gübrelerin kullanılması, organik civa ya da kurşun içerikli pestisitlerin kullanılması da bitkilerin ağır metalleri bulundurma oranlarını artırmaktadır (Arab ve ark., 1999). Fe, Cu, Mn ve Zn gibi mineral elementlerin varlığı insan sağlığına olumlu etki ettiği düşünülürken Pb, Cd ve Hg'nin insan sağlığı üzerindeki toksik etkilerinin yüksek oluşu ve çevrede her geçen gün varlıklarının arttığı yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur (Wani ve ark., 2015; Bernhoft 2011; Godt ve ark., 2006).

Mikro besin elementi olsun ya da olmasın ağır metallerin hava, su ve topraktaki seviyelerinin belirli oranların üzerine çıkması canlıların özellikle de bitkilerin yaşamsal faaliyetlerini sürdürmesini olumsuz yönde etkilediği belirtilmektedir (Benavides et.al. 2005).

Bitkiler, ağır metalleri kökleri aracılığıyla topraktan alırlar. Bitkilerin topraktan ağır metalleri alımını etkileyen faktörlerin başında toprağın jeokimyasal yapısı gelmektedir. Yani, toprağın pH değeri ve diğer elementlerin toprakta bulunma oranları ve aralarındaki etkileşimin önemi büyüktür. Ayrıca bitkilerin bu elementleri yapılarında biriktirme yönündeki seçicilik eğilimleri de ağır metallerin bitkilerde bulunış düzeylerini etkilemektedir (Haider ve ark., 2004; Sarma ve ark., 2011). Ağır metallerle kirlenmiş çevre koşullarında yetişen ve kabul edilebilir seviyelerin üzerinde ağır metal içeren bitkilerin çay ya da tedavi amaçlarla kullanılmasıyla insan vücudunda oluşturduğu birikim sonucunda sağlığı olumsuz yönde etkilemesi araştırmacıları düşündürmektedir (Sarma ve ark., 2011). Yapılan çalışmalar, sürekli olarak insan vücuduna kadminyum alınması sonucunda böbrek dokusunda

deformasyonların olduğu (Nordberg,1999), kurşun ve cıvanın ise yine böbrek dokusunu bozduğu ayrıca plesentadan geçerek anne karnındaki bebek vücudunda zehirleyici etkilere neden olduğu bildirilmektedir (Tong ve ark., 2000; WHO, 2003).

Ülkemiz çay olarak tüketilebilen tıbbi bitki çeşitliliği yönünden oldukça zengin bir floraya sahiptir. Özellikle lokal baharat satan işletmelerde hem yöre hem de yöre dışından getirilerek satışa sunulan ve çay olarak tüketilen bitkiler bulunmaktadır. Dolayısıyla satışa sunulan tıbbi bitkilerin içerdikleri mikro elementlerin seviyelerinin belirlenmesi onların güvenilir bir şekilde kullanılabilmelerine olanak sağlayacaktır. Bu araştırmada, Van'da lokal marketlerde satılan ve yörede doğal ortamından toplanarak satışa sunulan ve daha çok çay yapılarak tüketilen tıbbi bitki örnekleri ve yöresel olanlar dışında aynı isimle anılan ve Van ili dışından getirilerek tüketime sunulan bitki örnekleri elde edilmiş, toplam 34 örnek analiz edilerek mineral elementler ve ağır metaller belirlenmiştir. Bu çalışmanın yapılmasındaki amaçlar (1) bitkisel çay olarak tüketilen seçilmiş bazı bitki türlerinin mineral ve ağır metal elementlerinin düzeyini belirlemek. (2) Van

yöresinden toplanarak tüketime sunulanlar ile farklı bölgelerden getirilerek satışa sunulan bitkisel materyallerin mineral ve ağır metal içerikleri bakımından analiz sonuçlarını karşılaştırmak (3) Elde edilen sonuçları diğer literatür sonuçlarıyla karşılaştırarak verilerin izin verilen limitlere uygunluğunu belirleyerek insan sağlığına oluşturduğu tehdit konusuna açıklık getirmeye çalışmaktır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bitki Materyali

Çalışmada kullanılan ve çay yapılarak tüketilen bitkisel materyal Van ilinde Sanayi ve Ticaret Odası'na kayıtlı olarak çalışan 4 farklı aktardan elde edilmiştir. Toplam 34 örnek toplanmıştır. Bunların büyük çoğunluğu Van ili çevresinden doğal yayılış alanlarından toplanarak satışa sunulan materyaller olup, bir kısmı ise Van ili dışından getirilerek satılan bitkisel materyallerdir. Kullanılan bitkisel materyallere ait bilgiler Çizelge 1'de sunulmuştur. Bitkisel materyallerin çay yapılarak tüketilen kısımlarına ait örnekler öğütülerek analiz aşamasına hazırlanmıştır.

Çizelge 1. Araştırma için seçilen tıbbi bitkilerin yöresel ve bilimsel isimleri

Yöresel İsmi	Bilimsel İsmi	Kullanılan Bitki Kısımı
Van'dan toplananlar		
Sarı Kantaron	<i>Hypericum</i> spp.	Çiçek ve tomurcukları
Cıvan Perçemi	<i>Achillea</i> spp.	Çiçekler
Hatmi Çiçeği	<i>Alcea</i> spp.	Çiçekler
Adaçayı	<i>Salvia</i> spp.	Yapraklar
Isırgan Otu	<i>Urtica</i> spp.	Yapraklar
Kekik	<i>Thymus</i> spp.	Yapraklar
Acı Cehre	<i>Frangula alnus</i>	Tohumlar
Papatya	<i>Matricaria</i> spp.	Çiçekler
Uçkun	<i>Rheum ribes</i>	Kökler
Van Dışından		
Sarı Kantaron	<i>Hypericum</i> spp.	Çiçek ve tomurcuklar
Papatya	<i>Matricaria</i> spp.	Çiçekler
Isırgan Otu	<i>Urtica</i> spp.	Yapraklar
Adaçayı	<i>Salvia</i> spp.	Yapraklar
Kekik	<i>Thymus</i> spp.	Yapraklar

Örneklerin Analize Hazırlanması

Analizde kullanılacak olan öğütülmüş bitki materyallerinden şansa bağlı olarak alınan örnekler yaş yakma metodunda kullanılacak olan mikro dalga tüplerinde tartıldıktan sonra üzerlerine HNO₃:HClO₄ (6:2 v/v) oranında solüsyon eklenerek mikrodalga fırınında yaş yakma (Advanced Microwave) yöntemiyle parçalandı. Yaş yakma metodu yaklaşık olarak 1 saatlik bir zaman dilimini kapsamıştır. Yöntemde alet sıcaklığı kademeli olarak 25 dakikada 200 °C'ye yükseltti, bu sıcaklıkta 15 dk tutulduktan sonra yaklaşık olarak 15 dakikada sıcaklık düzeyi düşürülmüştür. 8 ml'lik yaş yakma işleminden geçmiş olan materyaller analizin bir sonraki aşaması için 10 ml'lik temiz tüplere aktarılmıştır.

Analiz Metodu (ICP-OES)

Yaş yakma sonrasında tüplere alınmış olan örnekler ultra saf su ile seyreltilerek (1:10) analize hazır hale getirildi. Materyaller üç tekrarlamalı olarak ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICAP 6000 SERIES, ICP Spectrometer) cihazında analiz edildi. ICP-OES aletinin çalışma koşulları ise; Güç 950W, Plazma gaz akışı 0.65 L/dk, Yardımcı gaz akışı 0.5 L/dk, Analiz pompa hızı 50 rpm ve Pompa akış hızı 100 rpm olarak programlanmıştır.

İstatistik Analizleri

Değişik bitki materyallerine ait mineral element içerikleri ortalama ve standart sapma şeklinde verilmiştir. Van ilinde ve dışından getirilen bitkilerin ağır metal içeriklerinin karşılaştırılmasında Mann Whitney U testi kullanılmıştır. Ağır metaller arasındaki ikili korelasyonlarının elde edilmesinde Spearman korelasyon yöntemi kullanılmıştır. Toplanan bitki materyallerinin içeriklerinin gruplandırılmasında faktör analizi tekniği

kullanılmış ve en yüksek olabilirlik yöntemi (maximum likelihood) ile elementlerin faktör bileşenlerine ayrılması sağlanmıştır. Faktör sayısını belirlemede yamaç eğim grafik (scree plot, scree test) tekniği esas alınmıştır. Bütün istatistik analizlerinde SAS 9.4 (2018) paket programı kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bitkilerin yapılarında biriktirdikleri kirlilik kaynaklı metaller dolaylı olarak tüketildikleri metabolizmayı da olumsuz etkilemektedir. Bu düşünceden yola çıkılarak yapılan bu çalışmada kullanılan tıbbi bitkilerin buldukları metal seviyeleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bitki örneklerinin içerdiği metal miktarları ise ICP-OES (Plasma Optical Emission Spectrometry) spektrometre kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen veriler Çizelge 2 ve Çizelge 3'de sunulmuştur. Çizelge 2 ve 3 incelendiğinde en yüksek metal değerlerinin sırasıyla Al, Fe ve Mn elementlerine ait olduğu görülmektedir. Acı cehre ve civan perçemi bitkisi dışındaki örneklenen bütün bitkiler yüksek Alüminyum (Al) içeriklerine sahiptir (32.852±0.035-0.499±0.004 ppm). Al elementini biriktirme eğilimi taşıyan bitkilerin toksik etkili olduğu düşünülmektedir. Powell ve ark. (1993) çay bitkisi ile yapmış oldukları çalışmada Al seviyesini yüksek bulmalarına rağmen insan vücudu tarafından alınabilirliğinin düşük olduğunu göstermişlerdir. Lopez ve ark. (2000) farklı aromatik bitkilerle yaptıkları ağır metal çalışmasındaki Al değerleri (5.20-35.30 mg/kg) ile Van'da yapılan çalışmadan elde edilen veriler benzerlik göstermektedir. Bitkilerde bulunmasına izin verilen Al seviyelerine rastlanmamakla beraber sürekli olarak Al seviyesi yüksek bitkilerden alınan mineralin alzaymır hastalığı oluşumunu tetiklediği bildirilmektedir.

Çizelge 2. Seçilmiş tıbbi bitkilerin mineral element içeriklerine ait ortalama ve standart sapmalarının bitkilere göre değişimi

Bitki	Yöre	İstasyon	Mineral Element Düzeyleri Ortalama=SP (ppm)				
			Al	Cd	Co	Cr	Cu
Sarı kantaron	Van	1	4.731±0.019	0.001±0	0.003±0.001	0.023±0.001	0.131±0.001
Civan Perçemi	Van	1	1.749±0.013	0.002±0		0.009±0.003	0.184±0.001
Hatmi	Van	1	1.754±0.005	0.001±0		0.003±0.003	0.168±0.001
Adaçayı	Van	1	21.53±0.053	0.001±0	0.01±0	0.078±0.001	0.27±0.001
Isırgan	Van	1	2.345±0.016	0.001±0		0.018±0.002	0.111±0.001
Kekik	Van	1	14.48±0.022		0.011±0	0.111±0.002	0.186±0
Acı Cehre	Van	1	0.597±0.007			0.006±0.003	0.115±0.002
Papatya	Van	1	6.586±0.278	0.001±0	0.002±0	0.013±0.006	0.147±0.034
Uçkun Kökü	Van	1	4.776±0.015		0.007±0	0.016±0.003	0.113±0.001
Isırgan	Van	2	3.668±0.023	0.001±0	0.001±0	0.016±0.001	0.2±0.003
Civan Perçemi	Van	2	0.666±0.009	0.001±0		0.012±0.003	0.222±0.001
Acı Cehre	Van	2	1.164±0.005			0.015±0.002	0.083±0
Uçkun Kökü	Van	2	9.784±0.023	0.001±0	0.006±0	0.054±0	0.172±0.001
Isırgan	Van	3	4.577±0.015		0.001±0	0.018±0.001	0.117±0.001
Civan Perçemi	Van	3	0.961±0.006	0.003±0		0.009±0.003	0.292±0.001
Kekik	Van	3	13.215±0.018	0.001±0	0.003±0	0.043±0.002	0.18±0.001
Sarı kantaron	Van	3	3.078±0.05	0.028±0.001	0.002±0	0.014±0.003	0.274±0.005
Acı Cehre	Van	3	0.9±0.008			0.002±0.002	0.063±0
Uçkun Kökü	Van	3	8.24±0.033	0.001±0	0.002±0	0.022±0.003	0.161±0
Civan Perçemi	Van	4	1.047±0.008	0.002±0		0.003±0.001	0.157±0.002
Acı Cehre	Van	4	0.499±0.004	0.001±0		0.004±0.002	0.068±0.001
Sarı kantaron	VanDışı	4	2.719±0.012	0.003±0	0.002±0		0.26±0.004
Papatya	VanDışı	4	5.265±0.019	0.002±0	0.001±0	0.025±0.003	0.137±0.002
Isırgan	VanDışı	4	1.649±0.008	0±0		0.015±0.001	0.143±0.001
Adaçayı	VanDışı	4	11.133±0.037	0.001±0	0.002±0	0.032±0.005	0.218±0
Papatya	VanDışı	3	22.19±0.058	0.003±0	0.005±0	0.058±0.001	0.134±0.001
Adaçayı	VanDışı	3	13.774±0.039	0.023±0	0.027±0	0.077±0.001	0.15±0.001
Kekik	VanDışı	2	4.658±0.009	0.001±0		0.014±0.002	0.415±0.002
Adaçayı	VanDışı	2	7.837±0.005	0.001±0		0.013±0.003	0.096±0.001
Sarı kantaron	VanDışı	2	3.061±0.017	0.008±0	0.002±0	0.013±0	0.129±0.002
Papatya	VanDışı	2	4.276±0.022	0.001±0	0.001±0	0.002±0.002	0.18±0.001
Papatya	Van	2	12.393±0.018	0.001±0	0.002±0	0.031±0.003	0.166±0.002
Hatmi	Van	3	2.654±0.006	0.001±0			0.109±0.002
Adaçayı	Van	3	32.852±0.035	0.001±0	0.009±0	0.081±0.003	0.135±0.003

Çizelge 3. Seçilmiş tıbbi bitkilerin mineral element içeriklerine ait ortalama ve standart sapmalarının bitkilere göre değişimi

Bitki	Yöre	İstasyon	Mineral Element Düzeyleri Ortalama=SP (ppm)				
			Fe	Mn	Pb	Sr	Zn
Sarı kantaron	Van	1	4.433±0.021	0.318±0.002	0.001±0.002	0.485±0.002	0.168±0.001
Civan Perçemi	Van	1	1.331±0.008	0.267±0.001	0.013±0.001	0.193±0.001	0.195±0
Hatmi	Van	1	1.56±0.005	0.201±0.001	0.012±0.001	0.747±0.003	0.235±0.001
Adaçayı	Van	1	18.052±0.066	0.832±0.004	0.025±0.003	0.345±0.001	0.275±0.001
Isırgan	Van	1	2.223±0.007	0.248±0.002	0.001±0.001	1.199±0.004	0.167±0
Kekik	Van	1	15.804±0.047	0.72±0.002	0.012±0.001	0.503±0.002	0.318±0.001
Acı Cehre	Van	1	0.445±0.001	0.08±0	0.005±0.002	0.456±0.002	0.113±0
Papatya	Van	1	3.89±0.851	0.398±0.087	0.015±0.001	0.375±0.082	0.391±0.018
Uçkun Kökü	Van	1	4.871±0.018	0.374±0.002	0.005±0.001	0.5±0.002	0.112±0
Isırgan	Van	2	3.022±0.008	0.432±0.002	0.013±0.002	0.43±0.001	0.288±0
Civan Perçemi	Van	2	0.444±0.004	0.16±0.001	0.008±0.002	0.859±0.002	0.219±0
Acı Cehre	Van	2	0.968±0.005	0.113±0		0.506±0.001	0.261±0.002
Uçkun Kökü	Van	2	6.541±0.008	0.64±0.001	0.006±0.002	1.424±0.002	0.121±0
Isırgan	Van	3	3.625±0.014	0.785±0.004	0±0.002	0.984±0.004	0.175±0.001
Civan Perçemi	Van	3	0.783±0.003	0.326±0.001	0.014±0.001	0.107±0	0.351±0.002
Kekik	Van	3	9.875±0.023	0.569±0.001	0.003±0.001	0.479±0.001	0.402±0.001
Sarı kantaron	Van	3	2.057±0.035	0.347±0.005	0.006±0.004	0.494±0.009	0.44±0.008
Acı Cehre	Van	3	0.464±0.006	0.114±0.001		0.123±0.001	0.11±0
Uçkun Kökü	Van	3	5.819±0.017	0.243±0.001	0.016±0.002	0.826±0.003	0.1±0
Civan Perçemi	Van	4	0.747±0.005	0.366±0.001	0.002±0.001	0.568±0.001	0.317±0
Acı Cehre	Van	4	0.331±0.005	0.083±0		0.32±0.001	0.151±0
Sarı kantaron	VanDışı	4	1.734±0.011	0.281±0.002	0.019±0.001	0.386±0.002	0.379±0.003
Papatya	VanDışı	4	3.315±0.012	0.605±0.001	0.001±0	0.361±0.001	0.302±0
Isırgan	VanDışı	4	1.247±0.003	0.445±0.002	0.009±0.001	1.925±0.008	0.205±0.001
Adaçayı	VanDışı	4	6.656±0.026	1.06±0.003	0.022±0.001	0.19±0	0.383±0.001
Papatya	VanDışı	3	11.114±0.036	0.928±0.003	0.035±0.001	0.591±0.003	0.394±0.001
Adaçayı	VanDışı	3	10.175±0.042	0.456±0.001	0.027±0.001	0.22±0.001	0.294±0.001
Kekik	VanDışı	2	2.513±0.01	0.5±0.002	0.001±0.001	0.55±0.002	0.145±0.001
Adaçayı	VanDışı	2	4.236±0.021	0.391±0.001		0.166±0	0.34±0.001
Sarı kantaron	VanDışı	2	1.585±0.007	0.254±0.002	0±0	0.263±0.001	0.242±0
Papatya	VanDışı	2	1.852±0.011	0.406±0.001	0.011±0.001	0.152±0.001	0.336±0.002
Papatya	Van	2	7.477±0.019	0.624±0.003	0.016±0.001	1.132±0.002	0.409±0
Hatmi	Van	3	1.476±0.008	0.192±0.001	0.001±0.001	0.536±0.002	0.203±0
Adaçayı	Van	3	18.797±0.058	0.904±0.004	0.002±0.002	0.378±0.001	0.254±0

Özcan ve ark. (2007) ile Szentmihályi ve ark. (2009) *Salvia* (Adaçayı) bitkisi türlerinde Al içeriklerini oldukça fazla bulmuşlardır (134 µg/g-547 µg/g). Van İli için yapılan çalışmada da adaçayı örneklerinde daha fazla Al içeriği tespit edilmiştir (Çizelge 2). Fe konsantrasyonu incelediğimiz bitki türlerinde diğer elementlere oranla yüksek bulunmasına rağmen (0.331±0.005-18.052±0.066 ppm) FAO/WHO'nun yenilebilir bitkilerde bulunması gereken limitlerin altında değişim göstermektedir. Limit değeri 20 ppm olarak kayıtlarda yer almaktadır. Ayrıca bu çalışmada Zn içerikleri yönünden de değerlendirmeye alınan bitki türleri limitler altında değerlere sahip olduğu gözlemlenmiştir (0.151±0- 0.409±0). Kabul edilen limit değer ise 27.4 ppm olmaktadır (FAO/WHO 1984). Fe elementinin bildirilmiş herhangi bir toksik etkisine rastlanmazken özellikle çocuklarda fazla alınan Fe elementinin toksik etki yarattığı, 60 mg/kg Fe alımının ölümcül etkisinin olabileceği belirtilmiştir (Kulhari ve ark., 2013). Kohzadi ve ark. (2018) farklı tıbbi bitki türleriyle yaptıkları çalışmada Fe içeriğini 1,224-0,750 ppm olarak bulmuşlardır. Karbonhidrat ve yağ metabolizmasında önemli yeri olan Mn elementi seviyesinin (0.083±0-1.06±0.003) değerleri arasında değişim göstermiştir ve yine yenilebilir bitkilerde bulunması gereken limit olan 2 ppm'in altında kalmıştır (FAO/WHO 1984). Bu limit değerleri tıbbi bitkiler için özel belirlenmiş değerler değildir. Kirmani ve ark. (2011)'de yaptıkları bir araştırmada Mn konsantrasyonunu çalıştıkları tıbbi bitkilerde 21.67 4-1.87 ppm ile limitleri çok aşmaktadır. Sadece papatya (As, 0.104±0.003 ppm) ve kekik (Ni, 0.015±0.001 ppm) bitkilerinde rastlanan As ve Ni elementleri buldukları değerler ile tıbbi bitkiler için belirlenen limitlerin altında kalmışlardır. Bu yüzden de Çizelgelere dahil edilmemişlerdir. Kaynaklarda kabul edilebilir limit değerleri As için ise 3 ppm (Singh ve ark. 2014) Ni için 1.63 ppm (Lokeshappa ve ark, 2012) olarak bildirilmektedir. As insan vücuduna fazla

miktarda alındığında kanserojen etkiye sahipken, Ni'in fazlaca alınma durumunda ise dermatit problemleri ve alerjik etkiler ortaya çıkabilir. Maiga ve ark. (2005) yılında Mali'de bazı tıbbi bitki ve yenilebilir bitkilerde yaptıkları çalışmada Cr için 2.2–17.2 µg/g, Ni için 1.6–8.1 µg/g, Pb için 0.7–5.2 µg/g ve Cu için 2.4–17.1 µg/g değerlerini elde etmişlerdir ki Ni için bulunan değerler Van'da yapılan çalışmadan elde edilen verinin çok üzerindedir.

Yüksek oranlardaki Cd, kanser, ishal, mide problemleri ve merkezi sinir sistemini etkileyen ve ölümlü sonuçlanabilir etkilere yol açabilir Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve kabul edilebilir limiti 0.3 ppm'dir. Pb için ise bu değer üst limit olarak 10 ppm sınırında belirlenmiştir. (WHO, 1992). Kurşunun vücutta birikmesiyle akut ve kronik zehirlenmeler ortaya çıkar ve böbrekler üzerinde olumsuz etkilere yol açar ve ölüme neden olabilir (Heyes 1997). Van ilinde yürütülen çalışmada Cd değerleri (0±0-0.001±0), Pb değerleri ise (0±0.002-0.027±0.001) ppm arasında değişim göstermiştir. Martín-Domingo ve ark. (2017) bitkisel çaylarla İspanya'da yaptıkları bir çalışmada Cd içeriğini 0.08 ppm ve Pb içeriğini 1.00 ppm olarak bulmuşlardır. Bu değerler Van ilinden elde edilen bitki örneklerinin Cd ve Pb içeriklerinin çok üzerindedir.

Tıbbi bitkiler için Cr elementinin bulundurulabilme limiti 2.0 ppm'dir (WHO, 2007). Bu limit yenilebilir bitkilerde Cu elementi 3.0 ppm olarak için belirlenmiştir (FAO/WHO 1984). Çalışma alanındaki bitki örneklerinin belirtilen limitlerin çok altında olduğu görülmektedir. En yüksek Cr değerinin Van yöresinden toplanarak tüketime sunulan kekik (*Thymus*) bitkisinden (0.111±0.002 ppm), Cu için ise 0.292±0.001 ppm ile yine Van ili çevresinden toplanan civan perçemi bitkisinden elde edildiği görülür. Rajan ve ark. (2015) *M. pudica* ile yaptıkları çalışmada Cu oranlarının 7.930 ppm ile 18.209 ppm arasında değişim gösterdiğini tespit etmiştir. Yine tıbbi bitkilerle

Güneybatı Kenya'nın Kişii bölgesinde yapılan bir çalışmada Cr seviyesi 2.035-0.567 ppm (Jabeen ve ark., 2010) Pakistan'ın Haripur havzasında 1.2-29.49 ppm (Maobe ve ark., 2012) bulunmuştur.

Co az miktarlarda insan vücudu için gerekli elementlerden biridir ve özellikle eksikliğinde cilt problemleriyle karşılaşılır. Çalışma kapsamındaki bitkilerin tamamı eser miktarda Co elementine sahipken en yüksek değer kekik bitkisinde bulunmuştur (0.011 ± 0 ppm). Co elementine ait belirlenmiş sınırlayıcı değer bilgilerine rastlanmamıştır. Rajan ve ark. (2015) farklı 4 tıbbi bitkiyle çalışmışlar ve Co değerlerini (0.284 ± 0.099), (2.025 ± 0.679), (0.059 ± 0.001) ve (0.715 ± 0.039) ppm olarak bulmuşlar ve Van aktarlarından elde edilen bitki örneklerindeki değerlerin oldukça üzerindedir. Sr 0.43 ± 0.001 ppm ile ısırgan otunda, 1.424 ± 0.002 ppm en yüksek değeri ile uçkun kökü örneğinden elde edilmiştir. Adaçayı ve ısırgan otu ile yapılan bir çalışmada sırasıyla Sr içeriği 17.5 ppm ve 174 ppm bulunmuştur ve bu değer Van ilinden elde edilen en yüksek değerden fazladır (Başgel ve ark., 2005).

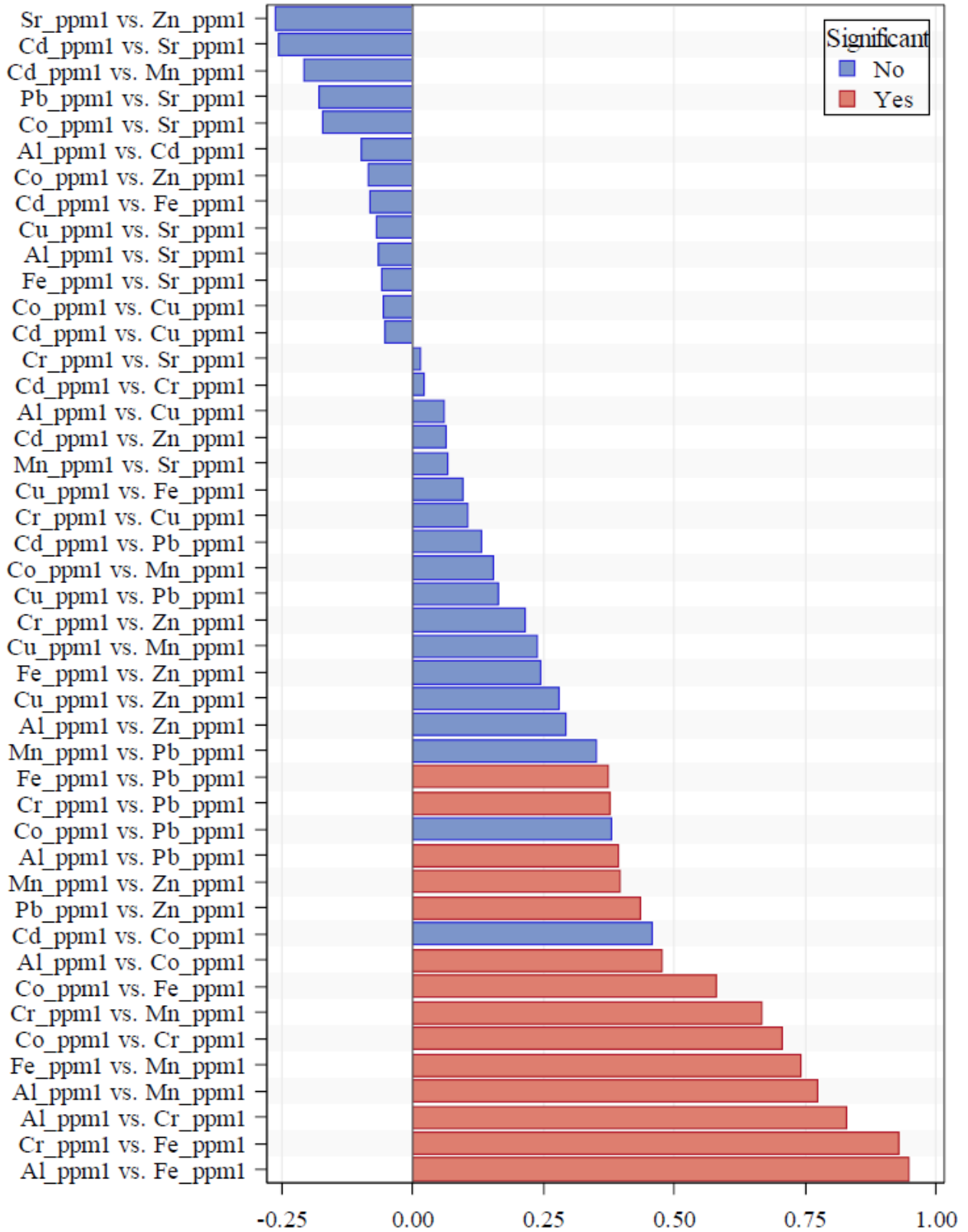
Van ilinden toplanan ve il dışından getirilen bitki türlerinin ağır metal içerikleri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda analizi yapılan bütün elementler ve incelenen bitki türlerinin Van ili çevresinden toplananlar ile Van ili dışından getirilen örneklerin ağır metal içerikleri yönünden aralarında istatistiki yönden farklılık bulunmadığı tespit edilmiş ve bu yüzden de Çizelge olarak çalışmada verilmemiştir.

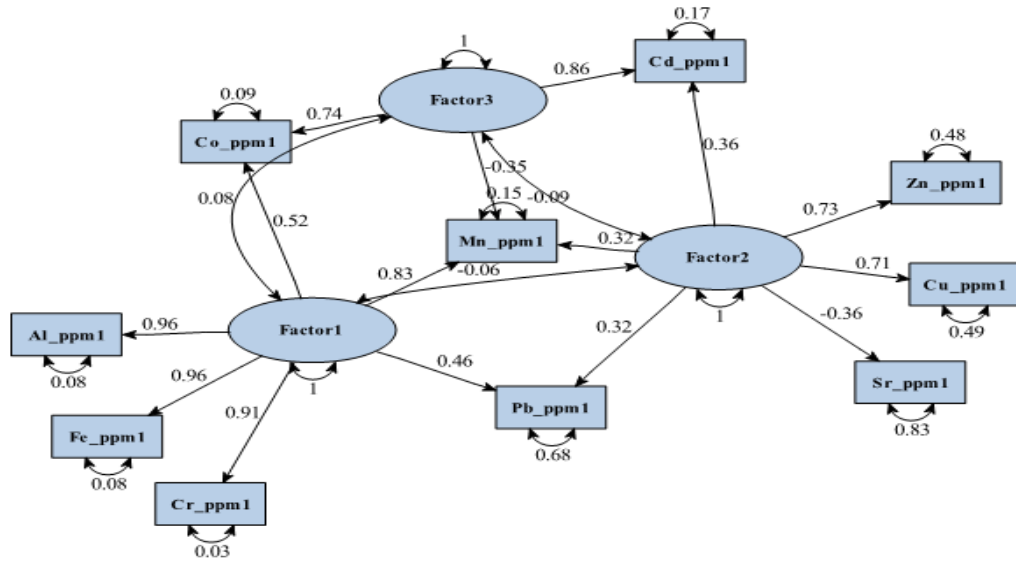
Yapılan çalışmada toplanan bitki örneklerinde mineral elementlerin birikimi analiz

edilmiştir ve bu elementlerin seviyeleri arasındaki Spearman korelasyon katsayıları hesaplanarak Şekil 1'de verilmiştir. Bitkilerdeki mineral elementler arasındaki ilişki düzeyleri $P=0.05$ önemlilik düzeylerinde şekil üzerinde belirtilmiştir. Buna göre en yüksek korelasyon değerlerinin sırasıyla Al-Fe ($r = 0.95$), Cr-Fe ($r = 0.93$), Al-Cr ($r = 0.83$), Al-Mn ($r = 0.77$), Fe-Co ($r = 0.58$), Mn-Zn ($r = 0.40$) düzeylerinde oldukları ve bu değerlerin istatistiksel olarak önemli oldukları sonucuna varılmıştır. Ayrıca en düşük ilişki düzeyine ise Cr-Sr ($r = 0.01$) arasında rastlanmıştır ve istatistiksel olarak önemli olmamıştır (Şekil 1). Bu sonuçlar Demirezen ve Aksoy (2006)'un Kayseri'de yaptıkları çalışmada elde ettikleri korelasyon sonuçları ile uyum içindedir. Stef ve ark. (2010)'da Romanya' da bitkisel çay yapımında kullanılan bitkilerdeki ağır metal içerikleri ile yaptıkları araştırmada Fe-Co arasında ilişki bulurken Zn-Cu-Mn arasında önemli korelasyon düzeyi tespit edilmemiştir ve bu sonuçlar Van'da yapılan çalışmanın sonuçlarıyla uyumluluk içerisindedir.

Şekil 2, Mineral elementlerin kendi içlerindeki değişimler dikkate alınarak yapılmış olan gruplandırmayı göstermektedir. Bu oluşuma göre Al, Fe ve Cr elementlerinin bir grubu, Zn, Cu ve Sr'nin ikinci bir grubu oluşturduğu görülebilmektedir. Üçüncü grupta yer alan Co, Cd ve Mn elementlerinin sadece bir gruba dahil olmadıkları diğer gruplara da dahil olabilecekleri anlaşılabilmektedir. Aynı durum Pb elementi için de geçerlidir.

Metallere ait ikili korelasyon seviyeleri



Şekil 1. Toplanan bitkilerden elde edilen mineral elementler için Spearman korelasyon katsayıları**Şekil 2.** Mineral elementlerin faktör analizi ile gruplandırmasını gösteren path diagramı

SONUÇ

Van ilindeki tıbbi bitki satan yerel marketlerden alınan ve daha çok çay yapılarak tedavi amaçlı tüketilen 9 farklı bitki örneği analiz edilmiş ve mikroelement konsantrasyonları belirlenmiştir. Böylece çalışmaya dahil edilen ve sıklıkla kullanılan bitkilerin mineral element düzeylerinin sağlık açısından güvenilir olup olmadığı konusu açıklığa kavuşturulmaya çalışılmıştır. Türler arasında mikroelement içerikleri yönünden bitkilerin geniş bir çeşitlilik gösterdiği görülmüştür. Bu sonuç bitkilerin farklı toprak koşullarında yetişmesi ve toprakların mikroelement seviyelerinin farklılığından meydana gelmektedir. En yüksek ağır metal seviyesi, Al 32.852 ± 0.035 ppm ile Van çevresinden toplanan adaçayı bitkisinde, Fe 18.797 ± 0.058 ppm ile yine Van çevresinden toplanan adaçayı bitkisinde, Sr 1.925 ± 0.008 ppm ile Van ili dışından getirilerek satışa sunulan ısırgan otu bitkisinde belirlenmiştir. Çalışmaya dahil edilen bitki türleri tespit edilen ağır metal

içerikleri ile sağlık açısından bir tehdit oluşturmamaktadırlar. Ayrıca yüksek Fe içerikli türler insanlar tarafından demir kaynağı olarak kullanılabilirler. Sonuç olarak, çeşitli amaçlar için kullanılan tıbbi bitkilerin içerik analizlerinin yapılması ve bilinçli olarak tüketilmesi ortaya çıkabilecek zararlı etkileri engellemede önemli bir yer tutacaktır.

KAYNAKLAR

- Arab AAK, Kawther MS, El Tantawy ME, Badeaa RI, Khayria N, 1999. Quantity Estimation of Some Contaminants in Commonly Used Medicinal Plants in the Market. *Food Chemistry*, 67: 357-363.
- Başgel S, Erdemoğlu SB, 2006. Determination of Mineral and Trace Elements in Some Medicinal Herbs and Their Infusions Consumed in Turkey. *Science of the Total Environment* 359: 82-89.
- Benavides MP, Gallego SM, Tomaro ML, 2005. Toxic Metals in Plants Cadmium Toxicity in Plants. *J. Plant Physiol*, 17(1): 21-34.
- Bernhoft RA, 2012. Mercury toxicity and treatment: a review of the literature. *Journal of environmental and public health*, Vol: 2012.

- Chan K, 2003. Some Aspects of Toxic Contaminants in Herbal Medicines. *Chemosphere* 52(9): 1361-1371.
- Demirezen D, Aksoy A, 2006. Heavy Metal Levels in Vegetables in Turkey are within Safe Limits For Cu, Zn, Ni and Exceeded for Cd and Pb. *Journal of Food Quality*, 29(3): 203-293.
- Dunbabin DW, Tallis GA, Popplewell PY, 1992. Lead poisoning from Indian herbal medicine (Ayurveda). *The Journal of Australia*, 157 (11-12): 835-836.
- FAO/WHO, 1984. List of Maximum Levels Recommended for Contaminants by the Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission. 2nd Edition, FAO/WHO, Rome, 1-8.
- Gil F, Hernande AF, Marquez C, Femia P, Olmedo P, Lopez-Guarnido O, Pla A, 2011. Biomonitorization of Cadmium, Chromium, Manganese, Nickel and Lead in Whole Blood, Urine, Axillary Hair And Saliva In An Exposed Population. *Sci. Total Environ*, 409 (6): 1172-1180.
- Godt J, Scheidig F, Grosse-Siestrup C, Esche V, Brandenburg P, Reich A, Groneberg DA, 2006. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 1: 22.
- Haider S, Naithani V, Barthwal J, Kakkar P, 2004. Heavy Metal Content in Some Therapeutically Important Medicinal Plants. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 72 (1): 119-127.
- Heyes RB, 1997. The Carcinogenicity of Metals in Humans. *Cancer Causes Control*, 8: 371-385.
- Jabeen S, Shah MT, Khan S, Hayat MQ, 2010. Determination of Major and Trace Elements in Ten Important Folk Therapeutic Plants of Haripur Basin, Pakistan. *J Med Plants Res*, 4(7): 559-566.
- Kakosy T, Hudak A, Naray M, 1996. Lead Intoxication Epidemic Caused by Ingestion of Contaminated Ground Paprika, *J Toxicol Clin Toxicol*. 34(5):507-11.
- Kalny P, Fijalek Z, Daszczuk A, Ostapczu, P, 2007. Determination of Selected Microelements in Polish Herbs Their Infusions. *Sci. Total Environ*, 381: 99-104.
- Kirmani MZ, Mohiuddin S, Naz F, Naqvi II, Zahir E, 2011. Determination of Some Toxic And Essential Trace Metals in Some Medicinal and Edible Plants of Karachi City. *J Basic Appl Sci*, 7(2):89-95.
- Kohzadi S, Shahmoradi B, Ghaderi E, Loqmani H, A Maleki A, 2018. Concentration, Source, and Potential Human Health Risk of Heavy Metals in the Commonly Consumed Medicinal Plants. *Biological Trace Element Research*, doi: 10.1007/s12011-018-1357-3.
- Kulhari A, Sheorayan A, Bajar S, Sarkar S, Chaudhury A, Kalia RK, 2013 Investigation of Heavy Metals Infrequently Utilized Medicinal Plants Collected From Environmentally Diverse Locations of North Western India. *SpringerPlus* 2(1):676.
- Lopez FF, Cabrera C, Lorenzo ML, Lopez M, 2000. Aluminium Levels in Spices and Aromatic Herbs. *Sci Total Environ*, 257:191-7.
- Lokeshappa B, Shivpuri K, Tripathi V, Dikshit A, 2012. Assessment Of Toxic Metals In Agricultural Produce. *Food Public Health*, 2(1):24-29.
- Markowitz SB, Nenez CM, Klitzman S, 1994. Lead Poisoning Due to Hai Ge Fen. The Porphyry Content of Individual Erythrocytes. *Journal of the American Medical Association*, 271: 932-934.
- Martin-Domingo MC, Pla A, Hernández AF, Olmedo P, Navas-Acien A, Lozano-Paniagua D, Gil F, 2017. Determination of Metalloid, Metallic and Mineral Elements in Herbal Teas. Risk Assessment for the Consumers. *Journal of Food Composition and Analysis*, 60 (2017) 81-89.
- Maobe MA, Gatebe E, Gitu L, Rotich H, 2012. Profile Of Heavy Metals in Selected Medicinal Plants Used for the Treatment of Diabetes, Malaria and Pneumonia in Kisii Region, Southwest Kenya. *Glob J Pharmacol*, (3):245-251.
- McLaughlin MJ, Parker, DR, Clark, JM, 1999. Metals And Micronutrients food Safety Issues. *Field Crops*, 60: 143-163.
- Meena AK, Bansal P, Kumar S, Rao MM, Garg VK, 2010. Estimation of Heavy Metals in Commonly Used Plants: a Market Basket Survey. *Environ. Monit. Assess*, 170 (1-4): 657-660.

- Nordberg G, 1999. Excursions of Intake Above ADI: Case Study On Cadmium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 30: 57-62.
- Olujuhongbe A, Fields PA, Sandford AF, 1994. Heavy Metal Intoxication from Homeopathic and Herbal Remedies. *Postgraduate Medical Journal*, 70: 764-769.
- Özcan MM, Akbulut M, 2007. Estimation of minerals, nitrate and nitrite contents of medicinal and aromatic plants used as spices, condiments and herbal tea, *Food Chem.* 106 :852–858.
- Pip E, 1991. Cadmium, Copper and Lead in Soils and Garden Produce Near a Metal Smelter at Flin Flon, Manitoba. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 46: 790–796.
- Powell JJ, Greenfield SM, Parkes HG, Thompson RPH, 1993. Gastrointestinal Availability of Al from Tea. *Food Chem Toxicol*, 31: 449-454.
- Rajan JP, Singh KB, Kumar S, Mishra RK, 2014. Trace Elements Content in the Selected Medicinal Plants Used for Curing Skin Diseases by the Natives of Mizoram, India. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*. 7:410-414.
- Rubio C, Lucas J.D, Gutiérrez AJ, Glez-Weller D, Pérez Marrero B, Caballero JM, Hardisson A, 2012. Evaluation of Metal Concentrations in Mentha Herbal Teas (*Mentha piperita*, *Mentha pulegium* and *Mentha* species) by inductively coupled plasma spectrometry. *J. Pharm. Biomed. Anal*, 71: 11–17.
- Sarma H, Deka S, Deka H, Saikia RR, 2011. Accumulation of Heavy Metals in Selected Medicinal Plants. *Rev. Environ. Contam. Toxicol*, 214: 63–86.
- SAS, 2018. SAS Version 9.4. SAS Inst., Carry, NC.
- Stef SD, Gergen I, Traca IT, Harmanescu M, Stef L, Druga M, Biron R, Hegheduş-Mimdrú G, 2010. Evaluation of 33 Medicinal Plant Extracts for the Antioxidant Capacity and Total Phenols. *Journal of Food Agriculture and Environment*, 8(3):207-210.
- Szentmihályi É, Héthelyi V, Virág M, 2009. Mineral Elements in Muscat Sage Plant (*Salvia sclarea* L.) and essential oil. *Acta Biol. Szeged*. 53: 35-38.
- Tong S, Von Schirnding YE, Prapamontol T, 2000. Environmental lead Exposure: a Public Problem of Global Dimension. *Bulletin of the World Health Organization*, 78, 1068-1077.
- Wani AL, Ara A, Usmani JA, 2015. Lead toxicity: a review. *Interdisciplinary toxicology*, 8(2): 55-64.
- WHO, 2003. Elemental Mercury and Inorganic Mercury Compounds: Human Health Aspects. Concise International Chemical Assessment Document 50. World Health Organization, Geneva.
- WHO, 1992. Cadmium, Environmental Health Criteria, (Vol. 134) WHO Press,

Assessment of Yield and Quality of Some Triticale Genotypes in South-Eastern Anatolia

Ferhat KIZILGEÇİ¹*

ABSTRACT: This research was conducted to assess of yield and its component in different locations some triticale genotypes. The field experiment was arranged to the randomized complete block design with four replications during the 2012-13 growing seasons under Diyarbakir and Mardin ecological conditions. Three triticale cultivars (Ege Yıldızı, Fahad-5 and Karma 2000) and two advanced lines (Line DZT-01 and Line DZT-06) were used as material. SPAD, protein content, test weight, thousand kernel weight, starch content, wet gluten, zeleny sedimentation and grain yield were evaluated. According to the findings of research, genotypic differences were found significant for SPAD, grain yield, thousand kernel weight and test weight. The values ranged in genotypes were between 51.8-57.3 in SPAD, 5043.9-6469.3 kg ha⁻¹ in grain yield, 35.31-45.81 g in thousand kernel weight, 71.38-78.72 kg hL⁻¹ in test weight, 13.1-13.7% in protein content, 64.27-65.94% in starch content, 28.71-30.61% in wet gluten and 40.42-45.67 mL in zeleny sedimentation. Significant positive correlation between protein content with gluten content and zeleny sedimentation in both locations was found. With regard to grain yield and some quality traits of Line DZT-01 and quality traits of Line DZT-06 were highest than commercial cultivars in both locations. Line DZT-01 and Line DZT-06 were found as promising line. These lines can be new cultivar candidates and could be recommended to sown in South-Eastern Anatolia Region of Turkey.

Keywords: Triticale, grain yield, protein content, SPAD,

Güneydoğu Anadolu'da Bazı Tritikale Genotiplerinin Verim ve Kalitesinin Değerlendirilmesi

ÖZET: Bu araştırma bazı tritikale genotiplerinin farklı lokasyonlarda verim ve verim unsurlarını belirlemek için yürütülmüştür. Tarla Denemeleri, 2012-13 üretim sezonunda Diyarbakır ve Mardin ve ekolojik koşullarında tesadüf blokları deneme desenine göre dört tekrarlamalı olarak kurulmuştur. Materyal olarak 3 ticari tritikale çeşidi (Ege Yıldızı, Fahad-5 and Karma 2000) ve iki ileri tritikale hattı (Hat DZT-01 ve Hat DZT-06) kullanılmıştır. Çalışmada SPAD, protein içeriği, hektolitre ağırlığı, bin tane ağırlığı, nişasta içeriği, yaş gluten, zeleny sedimantasyon ve tane verimi özellikleri incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, SPAD 51.8-57.3, tane verimi 5043.9-6469.3 kg ha⁻¹, bin tane ağırlığı 35.31-45.81 g, hektolitre ağırlığı 71.38-78.72 kg hL⁻¹, protein içeriği %13.1-13.7, nişasta içeriği %64.27-65.94, gluten içeriği %28.71-30.6 ve zeleny sedimantasyon 40.42-45.67mL değerleri arasında değişim göstermiştir. Her iki lokasyonda da protein içeriği ile yaş gluten ve zeleny sedimantasyon özellikleri arasında olumlu ve önemli ilişki belirlenmiştir. İleri tritikale hatları tane verimi ve kalite özellikleri yönünden ticari çeşitlere göre her iki lokasyonda da üstün bulunmuşlardır. Bu nedenle Hat DZT-01 ve Hat DZT-06 yeni çeşit adayı ve Güneydoğu Anadolu bölgesinde ekimi tavsiye edilebilir genotipler olarak belirlenmişlerdir.

Anahtar kelimeler: Tritikale, tane verimi, protein içeriği, SPAD

¹ Ferhat KIZILGEÇİ, (Orcid ID: 0000-0002-7884-5463), Mardin Artuklu Üniversitesi, Kızıltepe Meslek Yüksek Okulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Mardin, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ferhat KIZILGEÇİ, e-mail: ferhat_kizilgeci@hotmail.com

Geliş tarihi / Received: 09.09.2018
Kabul tarihi / Accepted: 31.12.2018

INTRODUCTION

Triticale is an established small grain cereal crop that combines the productivity of wheat with the hardness of rye. Triticale (genus *X Triticosecale*) was developed by human intervention from crosses between wheat (genus *Triticum*) and rye (genus *Secale*). Triticale yields more than its ancestors in two types of marginal conditions such as in the highlands, acid soils, phosphorus deficit soil and high disease foliar severity; and also possible to grow water deficit in the arid and semi-arid condition. Although triticale is grown in many countries of around the world, while the major producers are Poland and Germany, Belarus and France, respectively. According to the data on FAO, (2016) triticale was produced 15.2 million tons from 4.1 million ha land around the world; where, 125 000 tons grains were produced from 37 621 ha land in Turkey. Triticale has a similar role to other cereals. Triticale is higher in energy than barley, and has many desirable nutritional characteristics for all classes of livestock. Small amount of triticale is used for human consumption such as for breakfast cereals, biscuits and cakes. Triticale is better suited to the production of biofuel than wheat. Meyer and Lorenzo del Rio (2004) reported that triticale grain is mostly used for livestock diets. Triticale is a profitable crop because of carries some good characteristics from wheat and rye and can be use in human feeding, however average yield of triticale is very low in Turkey as compared with other producing countries across the globe. Therefore, well managed improvement programs must be conducted for improving in different new varieties in different places under climate and soil conditions. The most important thing that programs need is having the material with different characteristic that able to use as genetic sources. These kind of materials might be useful if they were revealed their characteristics and

performances in different ecologies. In this study, grain yield and quality traits of some triticale and relationships of these traits have been evaluated under rainfed conditions of Diyarbakir and Mardin.

MATERIALS AND METHODS

Locations and agro-climatic condition

The present study was conducted at Diyarbakir (latitude 37°88'N, longitude 40°27'E, altitude 680 m above sea level) and Mardin (latitude 37°15'N, longitude 40°49'E, altitude 485 m above sea level) of South-Eastern Anatolia, Turkey provinces, during 2012-13 growing season and under rainfed conditions. Meteorological data are given Figure 1. Total rainfall was 571.4 mm and 527 mm in Diyarbakir and Mardin locations, respectively during growing period. The monthly average air temperature was 11.95 °C in Diyarbakir and 12.68 °C in Mardin during the research periods (November- June).

Treatments, plant materials, design and experimental procedure

Three commercial triticale cultivars (Ege Yildizi, Fahad-5 and Karma 2000) and two triticale lines which developed by Faculty of Agriculture, University of Dicle (Line DZT-01 and Line DZT-06) were used as a plant material in this study. Sowing was done with a plot drill in the third week of November in both locations. The experiment was conducted in a randomized complete block design with four replications. The size of experiment plot was 4.8 m² (4 m long 6 rows with 20 cm apart). Seed rate for all genotypes was 450 m⁻². The plots were fertilized with 60 kg N ha⁻¹ and 60 kg P₂O₅ ha⁻¹ at sowing and 60 kg N ha⁻¹ was applied at tillering stage. The trial was harvested by Hege-125 trial harvester machine on 24 June 2013.

Data collected and measurements

Data on grain yield, test weight, thousand kernel weight (1000-kernel weight), chlorophyll content (SPAD value), protein content, starch content, wet gluten and zeleny sedimentation were recorded during experimentation. Grain yields (kg ha^{-1}), chlorophyll content (unit), protein content (%), wet gluten (%), starch content (%), zeleny sedimentation, test weight

(kg hL^{-1}) and thousand kernel weight (g) were examined according to Kizilgeci et al., (2017a)

Statistical analysis

Analysis of variance was performed using the SAS 98 statistical package and significant means were separated by the LSD test at the 5% probability level.

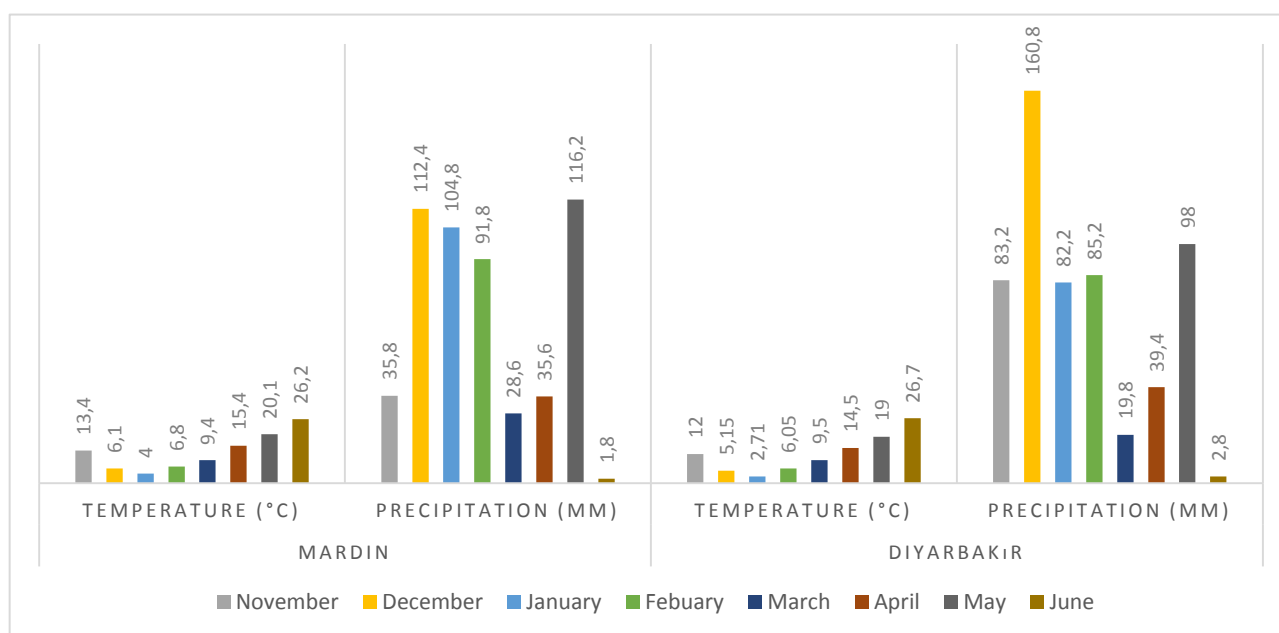


Figure 1. Meteorological data on temperature and precipitation during 2012-13 in both the locations

RESULTS AND DISCUSSION

The combined ANOVA for all studied traits showed highly significant differences among the locations, however SPAD value and thousand kernel weight were found non-significant. The differences among genotypes were found highly significant for SPAD value, grain yield, test weight and thousand kernel weight. Moreover, the genotype x location's interaction was found significant for SPAD, grain yield and thousand kernel weight (Table 1).

The mean SPAD value of all genotypes in both locations were ranged from 51.8 unit (DZT-01) to 57.3 unit (Line DZT-06). Among genotypes, the maximum SPAD value was

obtained from Ege Yildizi (60.4 unit) in Diyarbakir location, while the lowest SPAD value was obtained from Line DZT-01 (48.0 unit) in Diyarbakir location. Chlorophyll contents (as SPAD units) were varied under due to different genetic makeup of the genotypes which were varied under two environmental conditions. The results of the present study related to the variation of SPAD value for different genotypes under multiple environmental conditions also confirmed by Giunta et al., (2002) indicated that triticale genotypes were ranged from 45.6 to 50.6 at heading stage.

Among the location, the mean grain yield in the location Mardin (6027.8 kg ha⁻¹) was the highest than in Diyarbakır (5372.2 kg ha⁻¹). The mean grain yield of all genotypes in both locations was changed from 6469.3 kg ha⁻¹ to 5043.9 kg ha⁻¹. Whereas, the highest grain yield was obtained from DZT-06 (6557.5 kg ha⁻¹) in Mardin location, followed by Line DZT-01 (6421 kg ha⁻¹) in Diyarbakır location (Table 1). The study results revealed that the location Mardin produced the maximum grain yield than Diyarbakır. In the present study it is also

indicated that due to the fact that genotypes have different responses to climatic condition, genotype x location interaction was found important. The observations also indicated that grain yield of triticale is variable parameter, which depends on numerous yield attributes and environmental factors. Various investigations have been noted that grain yield of triticale was significantly influenced by environmental conditions (Mut et al., 2006; Kendal and Sayar, 2016; Kizilgeci et al., 2017a; Kizilgeci et al., 2017b).

Table 1. Mean square estimates and mean performance of SPAD, yield and quality component value of triticale genotypes in Diyarbakır and Mardin locations

Locations	Genotypes	SPAD	Grain Yield (kg ha ⁻¹)	Protein Content (%)	Test Weight (kg hL ⁻¹)	Wet Gluten (%)	Zeleny Sedimentation (mL)	Starch Content (%)	Thousand Kernel Weight (g)
Diyarbakır	DZT-01	48.0c	6421.0a	14.7	77.81a	33.23	49.65	65.62a	40.08bc
Mardin	DZT-01	55.6ab	6267.5a	11.6c	80.01a	24.17c	38.55ab	66.26a	39.48ab
Mean	DZT-01	51.8b	6469.3a	13.1	78.510a	28.71	44.10ab	65.94a	39.78b
Diyarbakır	DZT-06	55.8ab	4588.6c	14.5	77.01a	34.43	48.38	64.71ab	49.58a
Mardin	DZT-06	58.9a	6557.5a	12.9a	78.54b	26.79a	42.96a	65.95ab	42.05a
Mean	DZT-06	57.3a	5573.1bc	13.7	77.45a	30.61a	45.67a	65.04ab	45.81a
Diyarbakır	Ege Yildizi	60.4a	5173.9bc	14.2	76.36a	33.96	50.19	64.13ab	41.85b
Mardin	Ege Yildizi	53.5b	6317.3a	12.0bc	79.74ab	24.90bc	38.72ab	65.64bc	41.80a
Mean	Ege Yildizi	56.9a	5745.6b	13.1	77.86a	29.43ab	44.45a	65.18ab	41.83
Diyarbakır	Fahad-5	54.6ab	5590.9ab	13.8	75.98a	33.11	45.90	64.07ab	41.28b
Mardin	Fahad-5	55.4b	5745.0ab	12.2b	79.63ab	25.27bc	34.93b	65.48c	44.29a
Mean	Fahad-5	55.0ab	5668.0bc	13	78.72a	29.19ab	40.42	64.78ab	42.78ab
Diyarbakır	Karma 2000	53.7bc	5086.4bc	14.2	69.26b	32.74	50.42	62.73b	35.90c
Mardin	Karma 2000	56.0ab	5001.5b	13.2a	73.50c	25.68ab	39.85ab	65.80bc	34.73b
Mean	Karma 2000	54.9ab	5043.9c	13.7	71.38b	29.21ab	45.14a	64.27b	35.31c
Diyarbakır Mean		54.50	5372.2b	14.27a	75.28b	33.50a	48.91a	64.25b	41.74
Mardin Mean		55.90	6027.8a	12.39b	78.28a	25.36b	39.00b	65.82a	40.47
Genotype		38.145*	20828.1**	0.971	75.064**	4.039	34.220	3.001	121.617***
Location		18.906	42979.94**	35.195***	90.177**	662.38***	980.80***	24.704**	16.078
Genotype x Location		56.190**	80786.7*	1.266	2.093	1.624	12.801	1.801	29.717*
CV (%)		5.66	11.09	5.67	4.05	5.51	8.73	1.973	7.940
LSD (5 %)		3.228	652.37	0.78	3.209	1.674	3.96	1.325	3.368

The protein content (PC) of triticale is an important parameter. The mean protein content of all genotypes in both locations was varied from 13 to 13.7 % and the maximum protein content was obtained from Line DZT-01 (14.7 %) in Diyarbakır location, while the minimum protein content obtained from also Line DZT-01 (11.6 %) in Mardin location. The mean protein

content was changed from 14.2 to 14.7 % in Diyarbakır location and from 11.6 to 13.2 % in Mardin location (Table 1). Results showed that protein content was lower in Mardin location. However, low variation for this trait was observed among genotypes in Diyarbakır condition. Barutcular et al., (2016) reported that

the protein content is affected by location, variety and environmental conditions.

The mean test weight (TW) genotypes of both locations was changed from 71.37 kg hL⁻¹ (Karma 2000) to 78.72 kg hL⁻¹ (Fahad-5). The mean test weight in Mardin location (78.28 kg hL⁻¹) was higher than in Diyarbakir location (75.28). The test weight was varied from 69.26 kg hL⁻¹ (Karma 2000) to 77.81 kg hL⁻¹ (Line DZT-01) in Diyarbakir and from 73.50 kg hL⁻¹ (Karma 2000) to 80.01 kg hL⁻¹ (Line DZT-01) in Mardin (Table 1). Among the genotypes, the Line DZT-01 had highest test weight in both locations. The test weight of triticale grain depends on the grain size, shape and density. Results of studies on different genotypes of triticale carried out by Mut et al. (2005), test weight ranged from 65.9 to 71.9 kg hL⁻¹.

Wet gluten content (WGC) and gluten quality are the main factors affecting the viscoelastic properties of triticale flour doughs. According to the wet gluten, the Line DZT-06 scored the highest mean value in both locations (30.61%), while the Line DZT-01 revealed the lowest mean of both locations (28.71%). The range of WGC was 32.74 (Karma 200) to 34.43 % (Line DZT-06) in Diyarbakir location, while it reaches up to 24.17 (Line DZT-01) to 26.79% (Line DZT-06). These results showed that the wet gluten content in grains of all genotypes was influenced by the environmental condition in both locations. Kizilgeci et al., (2017a, b) also reported that the gluten content of grain was highly affected by environmental conditions and varied between 26.97 and 41.04 %.

The zeleny sedimentation (ZS) value assessment provides information on the protein quantity and the quality of flour. The average zeleny sedimentation value of both locations was varied from 40.42 to 45.67 mL. The maximum zeleny sedimentation (50.42 mL) was achieved from the cultivar Karma 2000 in Diyarbakir location and the lowest value (34.93 mL) was achieved from Fahad-5 in Mardin location. The

mean zeleny sedimentation in Diyarbakir location (48.91mL) was higher than in Mardin location (39.00 mL). Similar to other quality parameters, Zeleny sedimentation in grains of all genotypes was influenced by the environmental condition in both locations. In an another observation, Kizilgeci et al., (2017a) found that zeleny sedimentation of some triticale genotypes varied between 42.29 and 50.38 mL in Diyarbakir condition and between 50.08 and 64.23 ml in Mardin condition. Similarly, Atli (1999) noted that the difference sedimentation value in different genotypes were varied due to genotype as well as the climatic factor.

Starch plays a major role in some baking products. When investigated starch content of the locations, conducted the field experiment, the highest starch content (SC) was obtained from Mardin location (65.82%), whereas the lowest starch content was observed in Diyarbakir location (64.25%). The maximum mean starch content was obtained from Line DZT-01(65.94%), whereas the minimum starch content was obtained from Karma 2000 variety (64.27%). The starch content value of study was changed from 62.73 to 66.26% among locations. Klassen et al., (1971) found that starch content of mature grain ranged from 49.1 to 57.1%. Kučerová (2007) reported that the starch content was influenced by year, site and genotype.

The two-location average data belonging to thousand kernel weight (TKW) has been given in Table 1. The average of both locations for TKW varied between 35.31 and 45.81g and the maximum TKW was obtained from Line DZT-06 (49.58g) in Diyarbakir location, while the minimum TKW obtained from Karma 2000 variety (34.73g) in Mardin location. The mean TKW was changed from 35.90 to 49.58g in Diyarbakir location and from 34.73 to 44.29g in Mardin location (Table 1). The variation of TKW among triticale genotypes may be due to the differences in the genetic make-up of the varieties. As well as the environmental factors in

both locations. The result of the present study related to TKW is similar to the findings of Kizilgeci et al., (2017a) who reported TKW of some triticale genotypes changed from 29.89 to 45.21g due to different environmental conditions.

Correlation coefficients between all investigated traits were given Table 2. Grain yield was found significantly correlated with TW ($r=0.512^*$) and TKW ($r=0.707^*$) in Mardin location. Similarly, Oral and Ulker (2016) and

Furan et al., (2005) observed a positive association of TKW with grain yield. Significant positive correlated between PC with WGC and ZS in both locations but significant negatively varied with TW (-0.712) in Mardin location and with SC ($r=0.510^*$) in Diyarbakir. WGC also showed a significant positive correlation with ZS in both locations. Correlation coefficient of SC was negative significant with ZS (-0.567^{**}) in Diyarbakir location and with TKW ($r= -0.449^*$) in Mardin location.

Table 2. Correlation coefficients between grain yield and quality component of triticale genotypes evaluated in Diyarbakir and Mardin locations

Traits	Locations	SPAD	GY	PC	TW	WGC	ZS	SC	TKW
SPAD	Diyarbakir	1							
	Mardin								
GY	Diyarbakir	-0.449*	1						
	Mardin	-0.115							
PC	Diyarbakir	0.020	-0.135	1					
	Mardin	0.325	-0.097						
TW	Diyarbakir	-0.029	0.330	0.136	1				
	Mardin	-0.114	0.512*	-0.712*					
GC	Diyarbakir	0.269	-0.085	0.748**	0.241	1			
	Mardin	0.355	0.204	0.824***	-0.278				
ZS	Diyarbakir	0.243	0.051	0.691**	0.006	0.546*	1		
	Mardin	0.276	0.192	0.571**	-0.213	0.731**			
SC	Diyarbakir	-0.311	0.202	-0.510*	0.304	-0.424	-0.567**	1	
	Mardin	0.276	-0.269	-0.194	-0.005	-0.244	0.255		
TKW	Diyarbakir	0.151	-0.432	0.038	0.272	0.131	-0.248	0.211	1
	Mardin	0.040	0.707**	-0.170	0.614**	0.196	0.001	-0.449*	

* $p < 0.05$ (Significant at the 5% level), ** $p < 0.01$ (Significant at the 1% level); *** $p < 0.001$ (Significant at the 0.1% level); GY: grain yield, PC: protein content, TW: test weight, WGC: wet gluten content, ZS: zeleny sedimentation, SC: starch content, TKW: thousand kernel weight

CONCLUSION

From the results and discussion of present study, it is indicated that genotypes were remarkably influenced by the changes at the grain yield and quality component. The highest values of grain yield were obtained in Mardin while the lowest values were observed in Diyarbakir location. In both location, Line DZT-01 produced the highest grain yield. The greatest disadvantage of triticale is that there is currently a limited market for the grain. This disadvantage can remove where growers can use

the crop for livestock on farm. With regard to grain yield and some quality traits of Line DZT-01 and quality traits of Line DZT-06 were highest than commercial cultivars in both locations. Line DZT-01 was found as promising line. These lines can new cultivar candidates and could be recommended to sown in South Eastern Anatolia Region of Turkey.

REFERENCES

- Atli A, 1999. Wheat and quality of its product. Symposium on the Problems and Solutions of Grain Crop in Central Anatolia, Konya, June 8-11, 1999, pp:498-506.
- Barutcular C, Yildirim M, Koc M, Dizlek H, Akinci C, EL Sabagh A, Saneoka H, Ueda A, Islam MS, Toptas I, Albayrak O, Tanrikulu A, 2016. Quality traits performance of bread wheat genotypes under drought and heat stress conditions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 25(10):1-7.
- FAO, 2016. Food and Agriculture Organization of the United Nations, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>, (Accessed: 16 June 2016).
- Furan MA, Demir I, Yuce S, Can RA, Aykut F, 2005. Research on Aegean Region Triticale Variety Development Studies and Relationships among Yield and Quality Components in the Developed Variety and Lines. *Mediterranean Agricultural Sciences*, 18(2):251-256.
- Giunta F, Motzo R, Deidda M, 2002. SPAD Readings and Associated Leaf Traits in Durum Wheat, Barley and Triticale Cultivars. *Euphytica*, 125(2):197-205.
- Kizilgeci F, Yildirim M, 2017a. Determination of Yield and Quality Components of Some Triticale (X Triticosecale Wittmack) Genotypes. *Turkish Journal of Agricultural Research*, 4(1):43-49.
- Kizilgeci F, Akinci C, Albayrak O, Yildirim M, 2017b. Relationships of Grain Yield and Some Quality Parameters with Physiological Parameters in Some Triticale Advanced Lines. *Iğdır University Journal of the Institute Science and Technology*, 7(1): 337-345.
- Kendal E, Sayar MS, 2016. The Stability of Some Spring Triticale Genotypes Using Biplot Analysis. *The Journal of Animal and Plant Sciences*, 26(3):754-765
- Klassen AJ, Hill RD, Larter EN, 1971. Alpha-amylase Activity and Carbohydrate Content as Related to Kernel Development in Triticale 1. *Crop science*, 11(2):265-267.
- Kučerová J, 2007. The Effect of Year, Site and Variety on The Quality Characteristics and Bioethanol Yield of Winter Triticale. *Journal of the Institute of Brewing*, 113(2):142-146.
- Meyer R, Lorenzo del Rio AJ, 2004. Triticale As Animal Feed, Triticale Improvement and Production, 49-57.
- Mut Z, Albayrak S, Tongel O, 2006. Determination of Grain Yield and Some Traits of Triticale (Xtriticosecale Wittmack) Lines. *Journal of Agricultural Sciences*, 12(1): 56-64.
- Oral E, Ulker M, 2016. Path Analysis and Relations Between Features in Triticale (X Triticosecale Witmack) Varieties. *Iğdır University Journal of the Institute Science and Technology*, 6(3): 153-160.

Iğdır İlinde Göçer Hayvancılık ve Bazı Yapısal Özellikleri

İsak SAVAŞ¹

İsa YILMAZ^{2*}

Mete YANAR³

ÖZET: Bu çalışma, Iğdır ilinde göçer hayvancılığın yapısını belirlemek, problemlerini tespit etmek, çözüm önerileri getirmek ve göçer hayvancılığın gelişmesine katkı yapmak amacıyla yürütülmüştür. Araştırmada Basit Tesadüfi Örnekleme Yöntemine göre, Iğdır İli Damızlık Koyun-Keçi Yetiştiricileri Birliği'ne kayıtlı 174 işletme sahipleri ile anket yapılmıştır. Elde edilen veriler değerlendirilerek iki boyutlu tablolarda özetlenebilen sayı ve yüzdelik olarak ifade edilmiş olup, bu değerlendirmelere göre; yetiştiricilerin %86.8'i Nisan ayında hayvanlarını meralara çıkarırken, %75.3'ü ise Haziran ayında yaylalara göçmektedir. Göçerlerin %83.3'ü Eylül ayında yaylalardan geri yerleşim yerlerine dönmektedir. Yerleşim yerine dönen yetiştiricilerin %79.9'u daha önce otlatılmayan köyiçi meraları, anız ve anızlar arasındaki arazileri, bağ ve bahçe içlerini otlatarak, Aralık ayında hayvanlarını barınaklara almaktadırlar. Böylece göçerlerin, ilkbahar ve yaz başında (Nisan-Mayıs-Haziran) meraları, yaz ve sonbahar başında yaylaları (Temmuz-Ağustos-Eylül) sonbahar ve kış başında ise (Ekim-Kasım-Aralık) köyiçi mera, anız ve bahçe içlerini otlattıkları belirlenmiştir. Yetiştiricilerin %81.0'ı mera ve yaylaları kiralamak suretiyle kullandıkları, mera ve yaylalara gidişlerini %55.2 oranında araçlarla, %26.4 oranında araç + yaya olarak ve %17.8 oranında ise yaya olarak yaptıkları belirlenmiştir. Ayrıca, yetiştiricilerin %5.8'i kendisi, % 68.4'u ise çobanla ve %25.9'u ise kendi + çobanla hayvanlarını otlattıkları belirlenmiştir. Yetiştiricilerin Iğdır ilinde koyunculüğün geliştirilmesi için beklenti ve önerileri konusunda düşünceleri için %12.6'ü beyanda bulunmaz iken, %39.7 mera-yayla temini, %28.7 tarımsal destek, %8.0 merada su, %6.9 damızlık materyal temini, %1.7 eğitim, %1.2 sağlık ve % 1.2 et tesisi gerekli şeklinde cevap verdikleri belirlenmiştir. Araştırma sonuçlarına dayanarak, Iğdır ili göçerlerinin mera, yaylak ve kışlakların kullanımını 4342 sayılı mera kanunu kapsamına uygun olarak yaptıkları ve küçükbaş hayvan yetiştiriciliği konusunda tecrübeli ve bilinçli oldukları söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Göçer hayvancılık, Mera, Yayla, Otlatma, Iğdır İli

Some Structural Characteristics of Migratory Livestock Breeding in Iğdir Province

ABSTRACT: The aim of this study was to determine some practices and problems of livestock breeders living in Iğdir province and to find solutions to these problems and contribute to development of animal husbandry in the region. A survey was conducted with 174 farmers registered to the Association of Breeding Sheep and Goat Breeders, using simple random sampling method in research. Data obtained in the study is counted and expressed in numbers and percentages which can be summarized in two dimensional tables. According to these evaluations; while 86.8% of the breeders went to pastures in April, while 75.3% went to highlands in June. In September, 83.3% of the breeders returned from highlands to pastures, while 79.9% returned to the plains in December. The breeders are grazing pastures for six months in spring (April-May-June) and in fall (October-November-December). Highlands are grazed for two months per year (July-August-September). It was determined that 55.2% of the trips to the pastures and highlands were made by vehicles, 17.8% on foot and 26.4% by vehicles and on foot. 5.8% of the breeders graze their own herds while 68.4% hand over grazing to shepherds and 25.9% graze their herds in assistance of a shepherd. While 12.6% of the breeders did not express any opinions for development of sheep breeding in Iğdir province, 39.7% expressed rangeland-highland provision, 28.7% suggested agricultural subsidies while 8.04% suggested water irrigation, 6.9% breeding, 1.7% farm education, 1.2% health and 1.2% meat plant for development of stock breeding in the region. According to the results of the study, it is possible to say that the migrants of Iğdir province need to use their pastures, highlands and winters in accordance with the law of pasture law 4342, to be experienced and conscious about small ruminants breeding.

Keywords: Migratory Livestock, Pasture, Highland, Grazing, Iğdir Province

¹ İsak SAVAŞ (Orcid ID: 0000-0002-8310-3317), Iğdır Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Anabilim Dalı, Iğdır, Türkiye

² İsa YILMAZ (Orcid ID: 0000-0001-6796-577X), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Iğdır, Türkiye

³ Mete YANAR (Orcid ID: 0000-0002-8310-3317), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Erzurum

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İsa YILMAZ, e-mail: isa.yilmaz@igdir.edu.tr

* Bu çalışma İsak SAVAŞ'ın Iğdır İlinde Göçer Hayvancılık başlıklı Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür

GİRİŞ

Göçerlik; hayvan sürüleriyle beraber devamlı ikamet edilen yerden yılın özellikle sıcak yaz aylarında, yayla yerlerine göç etmek suretiyle gerçekleştirilen bir tarımsal faaliyet olup (Daşcı ve Çomaklı, 2006; Yazıcı, 2016), dünya genelinde yüksek rakımlı yerleri (yaylaları) otlatma, yaygın ve uzun geleneği olan bir hayvancılık şeklidir (Herzog ve Seidl, 2018).

Göçer hayvancılık ruminant hayvanlara optimum çevre şartlarının sağlanması ve sıcaklık stresinin etkisinin azaltılması için gereklidir. Sığırlar için yaşamsal faaliyetlerin en iyi sürdürüldüğü sıcaklık aralığı 13-18 °C iken (Alkoyak ve Çetin, 2016), küçükbaşlar için bu değerler 10-15 °C civarındadır (Marai ve ark., 2007). Söz konusu sıcaklıklar 20 °C nin üzerine çıktığında sıcaklığın yüksekliğine bağlı olarak hayvanların vücut ısı salınımları sınırlanmaya başlar ve vücut ısısı artar (Alkoyak ve Çetin, 2016). Bunun sonucu olarak verim, üreme kabiliyeti ve metabolizma olumsuz yönde etkilenecek hayvanlar strese girerler (Alkoyak ve Çetin, 2016).

Bu durumda yapılacak iş, hayvanların sıcaklık stresinden korunması için yüksek kesimlerdeki mera ve yaylalara çıkmaktır (Daşcı ve Çomaklı, 2006). Böylece hem hayvanların sıcaklık stresine bağlı olarak verim kaybı azaltılmış olacak, hem de ucuz ve kaliteli kaba yeme ulaşma imkânı sağlanmış olacaktır.

Hayvansal işletmelerin ulusal ve uluslararası piyasalarda rekabet edebilmesi için işletmelerde üretilen ürünlerin maliyetlerinin düşük olması esastır. Bu da işletmelerin sabit masraflarının, işgücü, mekanizasyon ve bilhassa yem girdi maliyetlerinin düşük olması ile mümkün olabilmektedir. Nitekim bu maliyetler içerisinde, toplam maliyetin yaklaşık %60'ını oluşturan yem masraflarının (Yolcu ve Tan, 2008) azaltılması, işletmelerin rekabet edebilirliği açısından çok önemlidir.

Doğal otlatma alanlarımızın, hayvanların besin madde ihtiyaçlarını büyük oranda karşılayabilecek ekonomik ve kaliteli kaba yemi üretmesi, yem maliyetlerinin azaltılması bakımından çok önemlidir (Alçıçek ve Karaayvaz, 2003). Bununla birlikte otlaklardaki kaliteli kaba yem ile beslenme, hayvanların hastalıklara karşı direncinin yüksek olmasına ve döl verim kabiliyetlerinin artmasına ve mide mikro florasının zenginleşmesine neden olmaktadır (Alçıçek ve Karaayvaz, 2003). Aksi durumda hayvanların doğal otlama alanlarından yeteri kadar besin alamamaları, hayvanların üretim miktarlarında azalışla (et, süt ve döl verimi v.s) birlikte, çeşitli hastalıklara da daha kolay yakalanmalarına sebep olacaktır (Karadağ ve ark., 2016; Mut ve ark., 2016). Bunu önlemek için yetiştiriciler, kaba yem açığının kapatılmasında kesif yemlere yer vermekte buda ekonomik bakımdan maliyetleri arttırmaktadır (Kuşvuran ve ark., 2011).

Doğal otlatma alanlarımızın yeteri kadar kaba yem üretememelerinde iklim faktörleri ve doğal bitki örtüsü yapısının yanında; mera alanında herhangi bir otlatma sisteminin uygulanmaması, alanının çevrili olmaması, erken ilkbahar ve geç sonbahar kritik otlatma dönemlerine dikkat edilmemesi gibi faktörlerin etkili olduğu söylenebilir (Babalık ve Fakir, 2017). Bunun için mera ve yaylaların göçer hayvancılık için sürdürülebilirliğini sağlamak ve azami miktarda yararlanmak için alınması gereken bazı tedbirler arasında; azalıcı bitkilerin botanik kompozisyondaki oranının artırılması, istilacı bitkilerin kontrol altına alınması, mera alanının etrafının çevrilerek kritik olan otlatma dönemlerine dikkat edilmesi sıralanabilir (Palta ve Genç Lermi, 2018).

Yaylalara çıkış ve iniş zamanı, Türkiye de her yerleşim için değişmekle birlikte çıkılacak yaylanın yükseltisi ve o yılın iklim özellikleri de belirleyici faktörlerdendir (Özalp ve Sütü, 2018).

2011). Günümüzde mera, yaylak ve kışlakların kullanımını 4342 sayılı mera kanunu (Anonim, 1998) kapsamında, önce otlatılacak alanların kapasiteleri belirlenir ve hak sahiplerine (bağlı bulunduğu köyler) verilir. İhtiyaç fazlası alanlar ise hak sahibi olmayan diğer yetiştiricilere kiralanır. Mera, yaylak ve kışlaklara çıkış ve inişler de yine aynı kanun kapsamında İl Valilikleri Emri ile İl Mera Komisyonu tarafından belirlenir (Anonim, 2018).

Çoban, karlı bir hayvancılık için en önemli unsurlarından biridir. Çobanla otlatma çayır-mera ve yayla alanlarının korunması ve tahrip olmaması açısından önemli olduğu gibi hayvanlardan yüksek verim elde etmeninde anahtarını oluşturmaktadır. Otlatma işleminin otlatma alanını iyi bilen tecrübeli çobanlarla, meraların bitki türü ve alanın topoğrafik yapısına göre yaptırılması çok önemlidir (Bilgili ve ark, 2017).

Bu araştırma çalışması, İğdır ilinde göçer hayvancılık ve yaylacılık faaliyetlerinde bulunan üreticilerin; başta mera ve yaylara çıkış ve iniş zamanları, yayla kiralama, yaylaya çıkış şekilleri, çoban bulma ve yaylalardaki yasaklar olmak üzere vb. konularda sorunlarının olup olmadığının belirlenmesi ve belirlenen sorunlara çözüm önerileri getirmek için tasarlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

İğdır Ovası ve çevresi “mikroklima” alanı içine girmektedir. Yörede Akdeniz İklim koşulları etkili olurken; yüksek kesimlerde yarı nemli soğuk iklim şartları hakim olup, bu durum kısa mesafelerde vejetasyon çeşitlenmesine yol açar. Kısa mesafelerde ki vejetasyondaki farklılıklar da ekonomik olan yaylacılık faaliyetleri için uygun koşulların ortaya çıkmasına neden olur. İğdır ili 3.588 km² yüz ölçüme sahip olup, deniz seviyesinden yüksekliği 800-900 m arasında değişen ve %26’sını (922 km²) ova, %74’ünü ise (2,617 km²) dağlık ve engebeli alanların oluşturduğu bir

alana sahiptir. İğdır’da yıllık ortalama sıcaklık 12.1 °C ve yağış miktarı 258.6 mm’dir (TUİK, 2013).

Bu çalışmanın materyalini; 2016 yılında devlet teşviklerinden faydalanan İğdır İli Damızlık Koyun-Keçi Yetiştiricileri Birliği’ne kayıtlı ve geçimini göçer hayvancılıktan sağlayan işletme sahipleri ile yapılan anket çalışması oluşturmaktadır.

Yöntem

Anket yapılan yetiştiricilerin örnek büyüklüğünün belirlenmesinde Güneş ve Arıkan (1988) tarafından açıklanan Basit Tesadüfi Örneklem Yöntemi kullanılmıştır. Yöntemine ilişkin model Eşitlik 1’de verilmiştir.

$$n = \frac{NS^2}{(N-1)D^2 + S^2} \quad (1)$$

n: Popülasyonu temsil edecek işletme sayısını,

N: Popülasyondaki toplam işletme sayısını (2363),

S: Popülasyonun standart sapması (107.168),

D: Düzeltme faktörünü ifade etmektedir.

Düzeltme faktörü (D)=(E/t)² iken D=(12.9/1.6445) formülünden elde edilmiş olup, araştırmada t katsayısı %90 güven sınırları için 1.6445 olarak alınmıştır. E, ise hata terimi olup (12.9), ilgili büyüklük grubu ortalamasının %10’u olup,

N 2363

\bar{x} 129.132

S 107.168

t 1.6445

$$n = \frac{2363 \times (107.168)^2}{(2363-1) \times (12.9/1.6445)^2 + (107.168)^2} = 173.7949 \approx 174 \text{ olarak bulunmuştur.}$$

Buna göre belirlenen ve göçer hayvancılıkla geçimini sağlayan işletme sahipleri

ile yüz yüze görüşülerek sorular yöneltilmiş ve elde edilen veriler Excel hesap tablosu programında düzenlenerek analize hazır hale getirildikten sonra SPSS 22.0 paket programı yardımıyla sayı ve yüzdelik olarak ifade edilmek suretiyle istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

İğdır ilinde yaylacılık yöntemi ile hayvancılık yapan işletme sahiplerinin mera ve yaylaları nasıl değerlendirdiklerini belirlemek için meraya çıkış-iniş, yaylaya çıkış-iniş zamanları incelenerek Çizelge 1’de özetlenmiştir.

Çizelge 1. Yetiştiricilerin mera-yayla çıkış ve iniş zamanları

Yayla-Mera (Çıkış-İniş)	Aylar	İlçeler								Genel	
		Merkez		Karakoyunlu		Aralık		Tuzluca			
		n	%	n	%	n	%	n	%	N	%
Meraya Çıkış	Yok	1	1.1	0	0.0	0	0.0	0	0.0	1	0.6
	3.Ay	14	16.1	2	6.1	3	7.3	0	0.0	19	10.9
	4.Ay	72	82.8	31	93.9	38	92.7	10	76.9	151	86.8
	5.Ay	0	0.0	0	0.0	0	0.0	3	23.1	3	1.7
	Toplam	87	100.0	33	100.0	41	100.0	13	100.0	174	100.0
Yaylaya Çıkış	Yok	5	5.7	0	0.0	0	0.0	0	0.0	5	2.9
	4.Ay	1	1.1	0	0.0	0	0.0	1	7.7	2	1.1
	5.Ay	16	18.4	4	12.1	5	12.2	11	84.6	36	20.7
	6.Ay	65	74.7	29	87.9	36	87.8	1	7.7	131	75.3
	Toplam	87	100.0	33	100.0	41	100.0	13	100.0	174	100.0
Yayladan Köyiçi Mera, Anız, Bağ ve Bahçeye Geçiş	Yok	5	5.7	0	0.0	0	0.0	0	0.0	5	2.9
	9.Ay	67	77.0	33	100.0	39	95.1	6	46.2	145	83.3
	10.Ay	12	13.8	0	0.0	1	2.4	3	23.1	16	9.2
	11.Ay	3	3.4	0	0.0	1	2.4	4	30.8	8	4.6
	Toplam	87	100.0	33	100.0	41	100.0	13	100.0	174	100.0
Köyiçi Mera, Anız, Bağ-Bahçeden Kapalı Alana Geçiş	Yok	1	1.1	0	0.0	0	0.0	0	0.0	1	0.6
	10.Ay	2	2.3	0	0.0	0	0.0	0	0.0	2	1.1
	11.Ay	13	14.9	5	15.2	3	7.3	10	76.9	31	17.8
	12.Ay	70	80.5	28	84.8	38	92.7	3	23.1	139	79.9
	Toplam	87	100.0	33	100.0	41	100.0	13	100.0	174	100.0

Yetiştiricilerin hayvan otlatma planlarına göre; mera ve yaylalara çıkış zamanları incelendiğinde, karların erimesiyle birlikte ekim yapılmamış, nadasa bırakılmış çevreler yetiştiriciler tarafından otlatmakta daha sonra Nisan ayında (%86.8’i) meralara çıkılmakta ve Haziran ayında ise yaylalara (%75.3’ü) göç başlamaktadır. Yaylaların soğuması ve otların kurumasıyla birlikte göçerlerin büyük çoğunluğu

(%83.3’ü) Eylül ayında hayvanlarını yüksek yaylalardan meralara getirmekte olup, bu ay içerisinde dönüşlerin büyük kısmı tamamlanmaktadır. Böylece, göçerler yaklaşık ilkbahar ve yaz başında üç ay (Nisan-Mayıs-Haziran) meraları, yaz ve sonbahar başında üç ay (Temmuz-Ağustos-Eylül) yaylaları ve sonbahar ve kış başında üç ay (Ekim-Kasım-Aralık) köyiçi mera, anız ve bağ-bahçeleri olmak üzere

toplamda dokuz ay hayvanları otlattıktan sonra (yetiştiricilerin %79.9'u) Aralık ayında iklim şartlarına göre hayvanlarını kapalı alanlara veya barınaklara almaktadırlar.

Yetiştiricilerin mera ve yayla çıkış ve iniş zamanları 4342 sayılı mera kanunu kapsamında valilik genel emri ile İl Mera Komisyonu tarafından İğdır ilinde mera, kışlak ve yaylaların otlatılma zamanları için belirlenen 1 Nisan 2018 - 15 Ekim 2018 tarihi arasında yapılmaktadır. Bu tarihler arasında, yerli ve göçerlerin hayvanlarına otlatma izni verilmiştir (Anonim, 2018).

Göçerlerin hayvanlarını mera ve yaylalarda bulundurma süreleri mera ve yaylaları değerlendirmeleri açısından önemlidir. İlkbahar aylarında yetiştiriciler otların gelişmesiyle birlikte yüksek rakımlı köylerde rakımı az olan ve köylerin alt kısmında bulunan alanları, daha

sonra köyün üst kısmında bulunana alanları otlatmaktadırlar. Bilinçli olarak, köyiçi meralar ve yakın alanlar, ekili alanların hasat edilmesiyle oluşan anızlarla birlikte otlatılmak üzere, yayla dönüşüne bırakılmaktadır. Aynı şekilde ova köyleri ve şehir merkezlerine yakın yerleşim yerlerine sahip yetiştiricilerde, yayla dönüşlerinde hasat edilen tarım arazilerin anızlarını ve araziler arasında bulunan alanları, bağ-bahçe alanlarını otlatmaktadırlar. Bu alanların otlatılmasında mera kanunu açısından herhangi bir sakınca bulunmamaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde iklim şartlarına göre değişiklik göstermekle birlikte, göçerlerin yıl içindeki vakitlerinin büyük çoğunluğunu mera, yayla ve köyiçi sayılan alanlarda geçirdikleri söylenebilir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Hayvanların mera+yayla ve yerleşim alanlarında kalma süreleri

Mera-Yayla ve Yerleşim Yeri Besleme	Otlaklarda Kalma Süresi	İlçeler								Genel	
		Merkez		Karakoyunlu		Aralık		Tuzluca			
		n	%	n	%	n	%	n	%	N	%
	6 Ay	2	2.3	0	0.0	0	0.0	1	7.7	3	1.7
Mera-Yaylada Kalma Süresi	7 Ay	12	13.8	4	12.1	3	7.3	10	76.9	29	16.7
	8 Ay	62	71.3	28	84.8	35	85.4	2	15.4	127	73.0
	9 Ay	11	12.6	1	3.0	3	7.3	0	0.0	15	8.6
	Toplam	87	100	33	100	41	100	13	100	174	100
Yerleşim Yeri Kalma Süresi	3 Ay	11	12.6	1	3.0	3	7.3	0	0.0	15	8.6
	4 Ay	62	71.3	28	84.8	35	85.4	2	15.4	127	73.0
	5 Ay	12	13.8	4	12.1	3	7.3	10	76.9	29	16.7
	6 Ay	2	2.3	0	0.0	0	0.0	1	7.7	3	1.7
	Toplam	87	100	33	100	41	100	13	100	174	100

Yetiştiricilerin hayvanlarını otlatma süreleri genel olarak değerlendirildiğinde (Çizelge 1) mera + yayla 'da ortalama olarak 8 ay'dır. Çizelge 2 incelendiğinde ise, göçerlerin %16.7'si 7 ay, %73.0'ı ise 7-8 ay gibi bir süre mera ve yaylalarda kaldıklarını ifade ettikleri görülmektedir

Yetiştiricilerin mera ve yaylalardaki mülkiyet durumu, mera ve yaylalara gidiş şekli, otlatmanın kimin tarafından yapıldığı ile ilgili anket sorularına verdikleri cevapların sonuçları Çizelge 3' de verilmiştir.

Çizelge 3. Göçerlerin mera ve yayla mülkiyetleri, gidiş şekli ve otlatma durumları

Mülkiyet, Göç ve Otlatma	İlçeler									
	Merkez		Karakoyunlu		Aralık		Tuzluca		Genel	
	n	%	n	%	n	%	n	%	N	%
Yayla-Mera Mülkiyeti										
Kira	70	80.5	33	100	37	90.2	1	7.7	141	81.0
Mülk	3	3.5	0	0.0	1	2.4	0	0.0	4	2.3
Köy Yaylası	8	9.2	0	0.0	3	7.3	6	46.2	17	9.8
Köy Merası	6	6.9	0	0.0	0	0.0	6	46.2	12	6.9
Toplam	87	100	33	100	41	100	13	100	174	100
Yaylaya Gidiş Vasıtası										
Gitmiyor	0	0.0	0	0.0	0	0.0	1	7.7	1	0.6
Araç	44	50.6	21	63.6	29	70.7	2	15.4	96	55.2
Yaya	18	20.7	1	3.0	3	7.3	9	69.2	31	17.8
Araç+Yaya	25	28.7	11	33.3	9	21.9	1	7.7	46	26.4
Toplam	87	100	33	100	41	100	13	100	174	100
Hayvan Otlatan Kişi										
Kendim	8	9.20	1	3.03	1	2.44	0	0.0	10	5.8
Çoban	54	62.07	24	72.73	34	82.93	7	53.85	119	68.4
Ben +Çoban	25	28.74	8	24.24	6	14.63	6	46.15	45	25.9
Toplam	87	100	33	100	41	100	13	100	174	100

Çizelge 3'e göre, yetiştiricilerin %81.0'ü mera ve yaylaları kiralamaktadırlar. Mera ve yaylalara gidiş ve dönüş şekilleri incelendiğinde yetiştiricilerin %55.2'si araçlarla, %26.4'ü ise hem araçla hem de yaya olarak, %17.8'si ise, yalnız yaya olarak göçerlik yaptıkları belirlenmiştir. Yetiştiriciler hayvanlarını mera ve yaylarda %5.8'i kendisi otlatırken, % 68.4'ü çobanla otlatmakta, %25.9'u ise hem kendi hem de çobanla otlattıkları tespit edilmiştir.

Anket yapılan yetiştiriciler, yaylacılık uygulamaları ve problemler konusunda yaya sevk, yayla kiralama, araç bulma, çoban bulma ve yayla yasağı gibi konularda yaşadıkları problemleri dile getirmişlerdir (Çizelge 4). İğdir ilinden Ağrı, Kars ve Ardahan illerinin yaylalarına hayvanlarını otlatmak için götürmek isteyen yetiştiriciler öncelikle hayvanları yaya olarak götürmek istemektedirler. Ancak, devlet kurumları tarafından hayvanların araçla veya

yaya olarak il dışına çıkışları izinli bir şekilde yapılmak zorundadır. Bu durumda da, hayvanların yaya olarak götürülmesine çevrede gidiş güzergâhında bulunan ekili alanlar ve diğer çiftçilerin arazilerine zarar verilebileceği gerekçesiyle İl Tarım ve Orman Müdürlükleri tarafından izin verilmemektedir. Yetiştiriciler ise, yayla yerlerine gidişte hayvanlarını otlatarak götürmek istemekte hem araç parası vermek istememekte, hem de yem tasarrufu sağlamak istemektedirler. Bu kapsamda yetiştiricilerin %67.2' si yaya sevk istemekte ve bu durumu bir problem olarak görmektedir. Yetiştiricilerin %32.8'si ise, yaya sevk probleminin olmadığını ifade etmişlerdir. Yetiştiricilerin %56.3'si hayvanlarının yaylalara götürülmesi için yolların elverişsiz olması ve masraflı olması gibi durumlar nedeniyle araç sıkıntısı çektiklerini ifade ederken, %43.7'i araç sıkıntısı çekmediklerini belirtmişlerdir. Bununla birlikte

yetiştiricilerin hayvanlarını mera ve yaylalardan getirirken, yaya olarak getirmek istemektedirler. Bunun sebebi yaylalar ile yerleşim yerleri arasındaki arazileri otlatarak değerlendirmek istemelerinden kaynaklanmaktadır. Çünkü dönüş

zamanlarında yol güzergahlarında tarım arazileri hasat edilmiş olup, anızların ve diğer arazilerin otlatılması ile yem masraflarının azaltılması düşünülmektedir.

Çizelge 4. Yaylacılık uygulamaları ve problemler

Problemler	Problem Varlığı	İlçeler									
		Merkez		Karakoyunlu		Aralık		Tuzluca		Genel	
		n	%	n	%	n	%	n	%	N	%
Yaya sevk	Var	64	73.6	15	45.5	29	70.7	9	69.2	117	67.2
	Yok	23	26.4	18	54.6	12	29.3	4	30.8	57	32.7
	Toplam	87	100	33	100	41	100	13	100	174	100
Araç Bulma	Var	28	32.2	25	75.8	33	80.5	12	92.3	98	56.3
	Yok	59	67.8	8	24.2	8	19.5	1	7.7	76	43.7
	Toplam	87	100	33	100	41	100	13	100	174	100
Yayla Kiralama	Var	23	26.4	33	100	34	82.9	11	84.6	101	58.1
	Yok	64	73.6	0	0.0	7	17.1	2	15.4	73	41.9
	Toplam	87	100	33	100	41	100	13	100	174	100
Çoban Bulma	Var	3	3.5	4	12.1	1	2.4	5	38.5	13	7.5
	Yok	84	96.6	29	87.9	40	97.6	8	61.5	161	92.5
	Toplam	87	100	33	100	41	100	13	100	174	100
Yayla Yasağı	Var	1	1.2	4	12.1	1	2.4	4	30.8	10	5.8
	Yok	86	98.9	29	87.9	40	97.6	9	69.2	164	94.3
	Toplam	87	100	33	100	41	100	13	100	174	100

Yayla kiralama konusunda da yetiştiricilerin %58.1'i problem yaşadıklarını, %41.9'i ise yaşamadıklarını beyan etmişlerdir. Yaylalara hayvan götüren yetiştiricilerin %7.5'i çoban bulma sıkıntısı çektiklerini, %92.5'i ise çoban bulma sıkıntısı çekmediklerini bildirmişlerdir. Özellikle işsizlik oranının %4.8 olduğu ilde (TUİK, 2017) çoban bulma sıkıntısının olması ilginç bulunmuştur. Bununla birlikte İğdır ilinde yetiştiricilerin büyük çoğunluğu çobanlara hayvan başına ücret ödeyerek mera ve yaylara göndermektedirler. Bu durumun bazı sakıncaları bulunabilir. Çünkü, hayvan başına ücret alan çobanlar mera kanununa göre otlatılacak alanlara koyulacak hayvan sayısından fazla hayvanları otlatmak isteyebilir.

Ayrıca, yetiştiricilerin %5.8'i yayla yasağı problemini dile getirirken (geçici olarak İğdır Korhan yaylası gibi bazı yaylalar), %94.3'i yayla yasağı probleminin olmadığını belirtmişlerdir.

İğdır ilinde anket çalışmasına katılan göçerler, İğdır ilinde koyunculüğün geliştirilmesi için yetiştirici beklentilerini ve önerilerini beyan etmişler ve elde edilen veriler Çizelge 5'te verilmiştir. Çizelge 5'te yetiştiricilerin İğdır ilinde koyunculüğün geliştirilmesi için beklenti ve önerileri konusunda sorulara verdikleri yanıtlara göre; %12.6'ında beyan yok, %39.7 mera-yayla temini, %28.7 parasal destek, %8.0 merada su, %6.9 damızlık hayvan, %1.7 eğitim, %1.2 sağlık ve %1.2 et tesisi istedikleri belirlenmiştir.

Çizelge 5. İğdir ilinde koyunculugun geliştirilmesi için yetiştirici beklentileri

İlçeler	N/%	Koyunculugun geliştirilmesi önerileri								Toplam
		Beyan yok	Mera- Yayla temini	Destek	Merada Su	Damızlık	Eğitim	Sağlık	Et tesisi	
Merkez	n	16	29	28	7	5	1	1	0	87
	%	18.4	33.3	32.0	7.8	5.7	1.1	1.1	0	100
Karakoyunlu	n	2	15	7	4	3	1	1	0	33
	%	6.1	45.5	21.2	12.1	9.1	3	3	0	100
Aralık	n	3	22	10	1	3	0	0	2	41
	%	7.3	53.7	24.3	2.4	7.3	0	0	4.8	100
Tuzluca	n	1	3	5	2	1	1	0	0	13
	%	7.7	23.1	38.5	15.4	7.7	7.7	0	0	100
Genel	N	22	69	50	14	12	3	2	2	174
	%	12.6	39.7	28.7	8.0	6.9	1.7	1.2	1.2	100

Yaylalardan verimli bir şekilde yararlanmak gerektiğini belirten Daşçı ve Çomaklı (2006), bunun için yayla yollarının, hayvanların ve insanların kullanacakları suların ve elde edilen ürünlerin değerlendirilmesi için tesislerin ve yaylalarda barınma yerlerinin yapılması gerektiğini vurgulamışlardır. Bilginturan ve Ayhan (2009), yaptıkları çalışmada koyunculuk işletmelerinin öncelikli olarak % 39.1'inin pazar sorununun olduğunu, % 23.1'i yem fiyatının yüksek olduğunu, % 21.8'i mera alanlarının olmayışını, % 9.2' si kredi sorunu olduğunu, % 6.8'i eğitim ve sağlık sorunları olduğunu ifade ettiklerini bildirmişlerdir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Göçer hayvancılığın yoğun olarak yapıldığı İğdir'da ilkbaharla birlikte koyunlar yerleşim yerlerinin çevrelerinde otlatılmakta ve meraların elverişli hale gelmesiyle birlikte İl Valiliğinin izinleri doğrultusunda meralara çıkmaktadırlar. Yetiştiricilerin %86.8'i Nisan ayında hayvanlarını meralara çıkarmaktadırlar ve %75.3'ü ise Haziran ayında yaylalara göç

etmektedirler. Eylül ayında ise (%83.3'ü) yaylalardan yerleşim alanlarına dönülmektedir. Yetiştiricilerin mera ve yayla' ya çıkış ve iniş zamanları 4342 sayılı mera kanunu kapsamında valilik genel emri ile İl Mera Komisyonu tarafından belirlenen 1 Nisan 2018 - 15 Ekim 2018 tarihleri arasında yapıldığı belirlenmiştir.

Yerleşim yerlerine dönen yetiştiriciler bilinçli olarak otlatılmayan ve yayla dönüşüne bırakılan Köyiçi meraları, anız ve anızlar arasındaki araziler ile hasat sonrası tarla arazilerini ve aralarında bulunan alanları, anızları, bağ ve bahçe içlerini otlatmaktadırlar. Bu uygulama ile çayır, mera ve yayla arazilerinin sonbahar kritik otlatma dönemini sorunsuz olarak geçirilmesi sağlanmaktadır.

Yetiştiricilerin %58.1'i yayla kiralama problemi yaşadıklarını ve %92.5'ü çoban bulma sıkıntısı çektiklerini ifade etmişlerdir. Mera ve yayla kiralama ve çoban konusunda yetkililerin sorunları tespit edip, çözüm yolları geliştirmeleri gerekmektedir.

Göçer yetiştiricilerin %81.0'i il içi, Ağrı, Kars ve Ardahan illerinde bulunan mera ve yaylaları kiralamaktadır. Fakat bu doğal

kaynakların kullanılmasında; mera ve yaylaların ulaşım problemlerinin (yol) çözülmesinin yanı sıra göçerlerin küçükbaş yetiştiriciliğinin geliştirilmesi için dile getirdikleri mera-yayla temini, parasal destek, mera-yaylalarda su, eğitim, sağlık ve ürünlerinin değerlendirilmesi için tesis isteklerinin çözülmesi gereklidir.

Hayvanlarını mera ve yaylalara götürürken, gidiş ve dönüşlerini %55.2'si araçlarla, %17.8'si ise yaya olarak ve %26.4'ü ise hem araçla hem de yaya olarak götürmek isteyerek, gidiş ve dönüş güzergâhlarındaki alanları otlatıp, yem temini sağlamayı amaçlamaktadırlar. Yetkililer tarafından ise otlatılacak arazi sahiplerinin karşı çıkması nedeniyle izin vermemektedirler. Ayrıca, güzergah üzerinde arazileri bulunan yetiştiricilerin kendi hayvanları da mevcut olduğu için arazilerini otlattırmamaları doğru bir yaklaşımdır. Çünkü, bu otlaklara kendilerinin de ihtiyaçları vardır.

Yetiştiricilerin hayvanlarını %5.8'i kendisi, %25.9'sı kendisi+çobanla ve % 68.4'ü ise çobanla hayvanlarını otlattıkları belirlenmiştir. İğdir ilinde hayvan sahiplerinin çobanları ücret karşılığında çalıştırmalarından ziyade, hayvan başına ücret ödeyerek hayvanları çobanlara katmaktadırlar. Bu durumda çobanlar tarafından otlatma alanlarına kapasitenin üzerinde hayvan götürmeleri ihtimalini artırmaktadır. Konu ile ilgili yetkililerin denetimlerini artırmaları gerekmektedir. Aksi takdirde otlakların aşu otlatılmaları söz konusu olabilir.

Sonuç olarak; İğdir ili göçerlerinin doğal otlatma alanlarını kanunlar çerçevesinde kullandıkları tespit edilmiştir. Yetiştiricilerin mera ve yaylalarla ilgili kiralama, çoban bulma, mera-yaylada su, yaya olarak mera-yaylalara gidip gelme istekleri ve yetiştirilen hayvanların değerlendirilmesi ile ilgili sorunlarının bulunduğu ve bu sorunların yetkililer tarafından

tespit edilip çözülmesi gerektiği kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Alçıçek A, Karaavaz K, 2003. Sığır besisinde mısır silajı kullanımı. *Animalia*, 203:68-76.
- Alkoyak A, Çetin O, 2016. Süt Sığırlarında Sıcaklık Stresi ve Korunma Yolları. *Bahri Dağdaş Hayvancılık Araştırma Dergisi*, 5 (1):40-55.
- Anonim, 1998. Mera Kanunu. <http://www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.4342.pdf> (Erişim Tarihi; 23 Aralık 2018).
- Anonim, 2018. İğdir İli 4342 Sayılı Mera Kanunu Kapsamında Mera Yaylak ve Kışlakların Kullanımı Faaliyetlerine Dair Valilik Genel Emri (2018/1). <http://www.igdir.gov.tr/kurumlar/igdir.gov.tr/e-k-1.pdf> (Erişim Tarihi; 22 Aralık 2018).
- Babalık AA, Fakir H, 2017. Korunan ve otlatılan mera alanlarında vejetasyon özelliklerinin karşılaştırılması: Kocapınar Merası örneği. *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 18(3): 207-211.
- Bilgili A, Demir O, Daşcı M, 2017. Orman Yangınlarının Önlenmesinde Sürdürülebilir Uygulama: Kontrollü Hayvan Otlatma. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Dergisi*, 14(1):87-93.
- Bilginturan S, Ayhan V, 2009. Burdur İli Damızlık Koyun ve Keçi Yetiştiriciler Birliği Üyesi Koyunculuk İşletmelerinin Yapısal Özellikleri ve Sorunları Üzerine Bir Araştırma. *Hayvansal Üretim*, 50 (1): 1-8.
- Daşcı M, Çomaklı B, 2006. Yaylacılık ve Tarımsal Açından Önemi. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 37 (2): 275-280.
- Güneş T, Arıkan R, 1988. Tarım Ekonomisi İstatistiği. Ders Kitabı, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını, No.1049, Ankara.
- Herzog F, Seidl I, 2018. Swiss alpine summer farming: current status and future development under climate change. *The Rangeland Journal*, 40: 501-511.

- Karadağ Y, Çınar S, Taşyürek T, Gökalp S, Özkurt M, 2016. Tokat-Kazova ekolojik koşullarında bazı çok yıllık yem bitkilerinin verim ve kalitelerinin belirlenmesi. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 25 (2): 206–21.
- Kuşvuran A, Nazlı Rİ, Tansı V, 2011. Türkiye’de ve Batı Karadeniz Bölgesi’nde Çayır-Mera Alanları, Hayvan Varlığı ve Yem Bitkileri Tarımının Bugünkü Durumu. Gazi Osmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 28 (2): 21-32.
- Marai IFM, Haebe AAM, Gad AE, 2007. Biological Functions In Young Pregnant Rabbit Does As Affected by Heat Stress And Lighting Regime Under Subtropical Conditions of Egypt. Tropical and Subtropical Agro ecosystems, 7: 165-176.
- Mut H, Geze M, Gülümser E, Başaran U, Çopur Doğrusöz M, Ayan İ, 2016. Yozgat’ta yem bitkileri tarımının genel durumu. I. Uluslararası Bozok Sempozyumu, 5–7 Mayıs 2016, Yozgat, 4: 133-139.
- Özalp M, Sütü E, 2011. Fırtına Havzası’nın Yukarı Bölümlerinde Yürütülen Yaylacılık Faaliyetlerinin Zamansal Değişiminin İrdelenmesi ve Bazı Çevresel Sorunların Tespiti. Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 12 (2):148-160.
- Palta Ş, Genç Lermi A, 2018. Korunan ve Korunmayan Doğal Mera Alanlarının Bazı Özelliklerinin Karşılaştırılması: Bartın İli Örneği. Ziraat, Orman ve Su Ürünlerinde Akademik Araştırmalar. Gece Kitaplığı Yayın Evi, s.37-57. Ankara.
- TUİK 2017. Türkiye İstatistik Kurumu. İşgücü İstatistikleri. http://www.tuik.gov.tr/HbGetir.do?id=27699&tb_id=3 (Erişim Tarihi; 23 Aralık 2018).
- TUİK, 2013. Seçilmiş göstergelerle Iğdır. <http://www.tuik.gov.tr/ilGostergeleri/iller/IGDIR.pdf> (Erişim Tarihi; 9 Nisan 2018).
- Yazıcı M., 2016. Modern Göçerlik. Elektronik Sosyal Bilimler Dergisi, 15 (56): 235-252.
- Yolcu H, Tan M, 2008. Ülkemiz yem bitkileri tarımına genel bir bakış. Tarım bilimleri Dergisi 14 (3): 303-312.

Quantitation of Fat Soluble Vitamins in Different Walnut Genotypes and Commercial Cultivars; a Comprehensive and Robust LC-MS/MS Method Validation

Mustafa Abdullah YILMAZ^{1*}

ABSTRACT: Walnut, being both nutritious and delicious, has been regarded as a health food due to its preventive and therapeutic effects. In the present study, a robust LC-MS/MS analytical method was developed to simultaneously quantify five fat soluble vitamins (D₂, D₃, K₂, E, K₁) in eleven walnut genotypes and two commercial cultivars. Linearity, accuracy, inter- and intra-day precision, detection limit (LOD), quantification limit (LOQ) and uncertainty (U at confidence level of 95% (k = 2)) were the validation parameters of the developed LC-MS/MS method. The established linearity ranges for the studied vitamins were between 50 and 1200 mg L⁻¹ for vitamins D₂, D₃, K₁, between 100-2400 mg L⁻¹ for vitamin E and between 200-4800 mg L⁻¹ for vitamin K₂. The coefficients of determination for the vitamins D₂, D₃, K₂, E, K₁ were between 0.9990, 0.9991, 0.9995, 0.9997, 0.9991, respectively. Vitamins D₃, K₂ and K₁ were not present in the analysed walnut samples. On the other hand, vitamins E and D₂ were in high quantities in all studied walnut samples. D₂ and E were the most abundant fat soluble vitamins in MDE32 (29.1 mg g⁻¹ dry plant) and MDE5 (15.2 mg g⁻¹ dry plant) genotypes. Despite the fact that the walnut was selected as real life sample, the validated LC-MS/MS method is enforceable to a broad range of food species.

Keywords: Fat soluble vitamins, analytical method validation, LC-MS/MS, walnut.

¹ Mustafa Abdullah YILMAZ (Orcid ID: 0000-0002-4090-7227), Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Dicle University, Diyarbakir, Turkey

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa Abdullah YILMAZ, e-mail: mustafaabdullahyilmaz@gmail.com

INTRODUCTION

Being the most prevalent tree nut throughout the world, walnut global production has ramped from 1.6×10^6 tons (2004) up to 3.5×10^6 tons (2014) (FAO, 2018). Although its origin is central Asia, cultivation of walnut has latterly reached lands as far as Mexico, Egypt, Ukraine, Romaine or France. Nevertheless, Turkey, Iran, US and China are still the main production countries (FAO, 2018). The improvement of novel walnut genotypes has been innervated by the agriculture of walnut tree in the mentioned different places, their adaption to the environment of cultivating area and the local markets' predilection. Those cultivars embody an enormous genetic inventory of the species that ought to be studied with the aim to understand their particular features and make the most of it.

The interest in walnut consumption and production depends on the health promotion characteristics of the walnut. Consumption of walnut builds up the lipoprotein profile in blood, demonstrates antiatherogenic and anticancer effects, conduces to the adjustment of inflammatory activity and response immunological activity (Yang et al., 2009; Awad and Fink, 2000). Furthermore, walnut consumption isn't affiliated with weight rise (Ibarrola-Jurado et al., 2013). The positive benefits of walnuts in lowering blood cholesterol should not be ignored (Fraser et al., 1992). One reason for these advantages is the tocopherol content of walnut. Experiments have shown that certain foods such as nuts reduces low density lipoprotein and total plasma cholesterol, which in turn reduces the potential risk of coronary heart disease. (Sabaté et al., 1993; Abbey et al., 1994).

Walnut is evaluated as a fine vitamin E source, with tocopherol concentrations betwixt

194 and 297 $\mu\text{g/g}$ (Amaral et al., 2005). Alpha and delta tocopherols are the main ones detected in walnut oil (Crews et al., 2005; Martínez et al., 2006), while high concentration of γ -tocopherol has been found in partly defatted flours (Santos et al., 2017). Mentioned fat-soluble molecules take part in pivotal functions, acting not only as antioxidants but also as membrane stabilizers (Amaral et al., 2005).

Taking into account the nutritional importance of walnuts and important role of fat soluble vitamins, investigating their content in walnuts is of great importance. Nevertheless, the complex and labile ingredients of walnuts have created hassles for detection methods used to determine its vitamin content. Vitamins in nuts have been investigated by various analytical techniques such as UV-Vis, GC-MS, HPLC and LC-MS/MS (Rabadán et al., 2018; Bakkalbaşı et al., 2012; Stuetz et al., 2017;

In the present study, the development and validation of a comprehensive and robust LC-MS/MS method was aimed for simultaneous and quantitative determination of five fat soluble vitamins (D_2 , D_3 , K_2 , E, K_1) in eleven walnut genotypes and two commercial cultivars.

MATERIALS and METHODS

Chemicals and Standard Solutions

Reference standards of fat soluble vitamin A acetate (used as internal standard), vitamin D_2 (99.7%), vitamin D_3 (98.9%), vitamin K_2 (100%), vitamin E (99.5%) and vitamin K_1 (97.7%) were obtained from Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany). Formic acid, hexane and chromatographic grade methanol were obtained from Merck (Darmstadt, Germany). Type 1 pure water was acquired from Sartorius (Goettingen, Germany) Arium ro Ultrapure Water System.

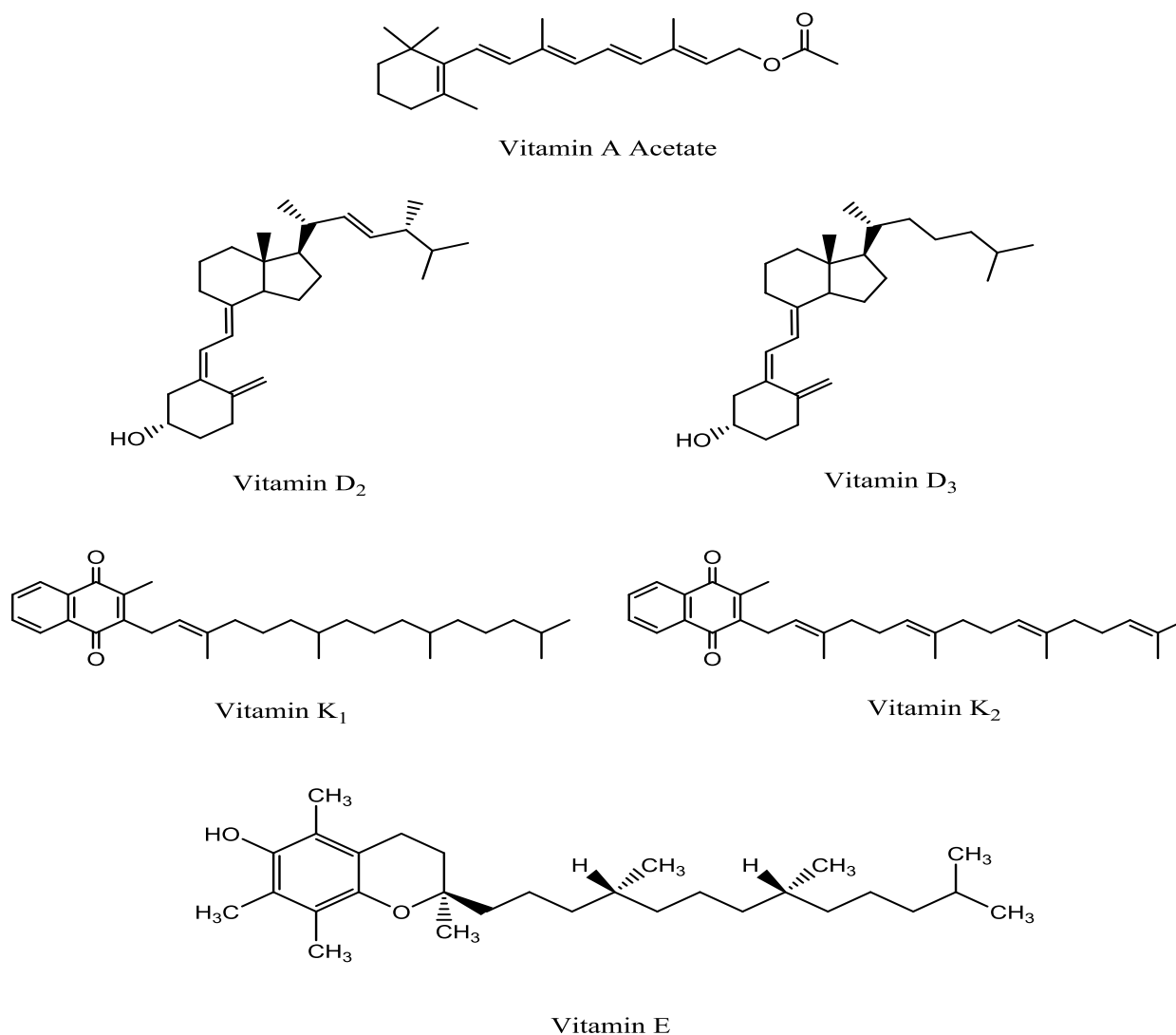


Figure 1. Molecular structures of the vitamin standards used in the LC-MS/MS method

Main stock solutions of vitamin A acetate (2000 mg L⁻¹-IS), vitamin D₂ (80 mg L⁻¹), vitamin D₃ (80 mg L⁻¹), vitamin K₂ (320 mg L⁻¹), vitamin E (160 mg L⁻¹) and vitamin K₁ (80 mg L⁻¹) were prepared from their purchased standards (Figure 1). The prepared standard solutions were kept at -20°C until to be studied. Then, solutions for the calibration points were got ready by diluting the standard stock solutions. Each calibration point and sample solutions were spiked with 50 µL of 5 mg L⁻¹ internal standard solution in order its concentration to be 250 µg/L.

Plant material

Eleven walnut genotypes (MDE2, MDE5, MDE18, MDE24, MDE32, MDE39, MDE42, MDE45, MDE50, MDE56, MDE67) were selected from the Derik district of Mardin province in the Southeast part of Turkey in 2014 and two walnut cultivars (Chandler and Franquette) were collected from commercial plantations of Sanliurfa province, Southeast Turkey. To determine their fat soluble vitamins in their fruits, walnut samples were immediately dried and stored in their shells at room temperature until analysis.

Extraction of walnuts for LC-MS/MS

The air dried walnut fruits were removed from their shells. Afterwards, they were grounded and 0.25 grams of the fruit samples were placed in a 15 mL centrifuge tube. Then 50 μL of 5 mg L^{-1} internal standard solution was added to the sample. Then, 1.5 mL water and 1.5 mL methanol were put in and the mixture was shaken vigorously for 1 min. The centrifuge tube containing the mixture was kept in the ultrasonic bath for 15 minutes. Then, the tube was filled up to 10 mL with hexane. The mixture was shaken for 5 minutes. Then the mixture was centrifuged for 10 minutes (4400 rpm). Then, 1 mL of the supernatant was put into a glass tube and the solvents were evaporated under N_2 gas stream. The extract was dissolved in 1 mL of methanol and filtered through 0,2 μm syringe filter stored in the fridge (-20 $^\circ\text{C}$) prior to LC-MS/MS analysis.

LC-MS Instrumentation and chromatographic conditions

Quantitative investigation of five fat soluble vitamins was performed by using a Nexera model Shimadzu-UHPLC combined with an LCMS 8040 model tandem mass spectrometer. The equipment of the liquid chromatograph was; SIL-30AC autosampler, DGU- 20A3R degasser, CTO-10ASvp column oven and LC-30AD binary pumps. The chromatographic separation was carried out with a Restek Ultra PFPP (150 mm \times 4.6 mm, 5 μm) column. Reversed-phase liquid chromatograph was optimized to achieve satisfactory separation of the vitamins under study. Temperature of the column was fixed at 25 $^\circ\text{C}$. The elution gradient comprised mobile phase A (water, 0.15 % formic acid) and mobile phase B (methanol, 0.15 % formic acid). The following gradient program was applied: 80-100% B (0-20 min), 100% B (20-25 min), 80% B (25-30 min). Flow rate of

the solvent and the injection volume was optimized as 0.6 mL/min and 1 μL , respectively.

The triple quadrupole mass spectrometer was equipped with an electrospray ionization (ESI) source that operated in positive mode. LabSolutions software (Shimadzu) was used for LC- MS/MS data processing. The multiple reaction monitoring (MRM) mode was applied to quantify the vitamins under study following two or three transitions per compound, first one to quantify and the latter to qualify. The mass spectrometer operating conditions were determined as DL temperature, 250 $^\circ\text{C}$; heat block temperature, 400 $^\circ\text{C}$; interface temperature, 350 $^\circ\text{C}$; drying gas flow (nitrogen); 15 L/min and nebulizing gas flow (nitrogen), 3 L/min.

LC-MS/MS analytical method validation studies

In this study, validation and development of a robust and comprehensive LC-MS/MS method was carried out for the quantification of five fat soluble vitamins (D_2 , D_3 , K_2 , E, K_1) in eleven walnut genotypes and two commercial cultivars. The performance features of the analytical method were established by using internal and external standard solutions, spiked and non-spiked samples. Within this in mind, the developed LC-MS/MS method was validated in terms of linearity, limits of detection and quantification (LOD/LOQ), inter-day and intra-day precision (repeatability), accuracy (recovery) and relative standard uncertainty (U% at 95 % confidence level ($k=2$)). The validation parameters of the LC-MS/MS method were given in Table 1.

RESULTS AND DISCUSSION

Linearity

The linearities of the analytes were determined by using internal standard calibration with eight concentration levels for each vitamin analyte, and each concentration level was analyzed in triplicate. Internal standard was used to correct the the analyte loss during sample

preparation. The developed method determined to be linear for the studied vitamins. The correlation coefficients for the vitamins D₂, D₃, K₂, E, K₁, between the ranges of tested concentrations were 0.9990, 0.9991, 0.9995, 0.9997, 0.9991, respectively. The linear regression equations of the calibration curves were shown in Table 1.

Table 1. Analytical parameters belong to the validated LC-MS/MS method (^aRT: Retention time (min), ^bMother ion(m/z): Parent ions of the vitamin compounds (m/z ratio), ^cR²: Coefficient of determination, ^dRSD: Relative standard deviation, ^eLOD/LOQ (µg L⁻¹): Limits of detection and quantification, ^f U (%): percent relative uncertainty at 95% confidence level (k = 2), ^g IS: Internal Standard)

No	Analytes	RT ^a	Mother ion (m/z) ^b	Daughter ions	Ion. mode	Equation	R ^{2c}	RSD% ^d		Linearity Range (µg L ⁻¹)	LOD/LOQ (µg L ⁻¹) ^e	Recovery (%)		U ^f
								Interday	Intraday			Interday	Intraday	
1	Vitamin A acetate (IS) ^g	12.9	329.3	269.3/254.3/145.2	Poz	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Vitamin D ₂	13.9	397.5	69.2/107.2/105.0	Poz	y=1422000x+38095.6	0.9990	0.0247	0.0364	50-1200	5.3/17.7	0.9943	1.0195	0.075
3	Vitamin D ₃	14.0	385.5	259.4/367.4/107.1	Poz	y=821541x+20012.6	0.9991	0.0187	0.0215	50-1200	10.1/33.7	1.0132	1.0323	0.089
4	Vitamin K ₂	17.9	445.4	187.2/227.0	Poz	y=215092x+9826.5	0.9995	0.0353	0.0512	200-4800	25.6/85.3	1.0213	1.0451	0.204
5	Vitamin E	18.0	431.5	165.2/137.2	Poz	y=122530x+19271.7	0.9997	0.0182	0.0388	100-2400	8.3/27.7	1.0254	1.0568	0.164
6	Vitamin K ₁	20.4	451.5	187.2/185.0	Poz	y=431340x+7885.3	0.9991	0.0546	0.0763	50-1200	6.4/21.3	1.0342	1.0587	0.097

Accuracy (recovery) and precision (repeatability)

Precision and accuracy studies of the developed method were carried out by standard addition to a chosen walnut sample. For intraday precision evaluation, fortified samples were analyzed for six replicates within a single day, whereas fortified samples were examined in six replicates per day for three consecutive days to conduct inter-day precision assay. As a result of the intra-day and inter-day studies, RSD % and recovery values were used to assess the precision and accuracy (Table 1). The following equation

was used to calculate the recovery: recovery (%) = (detected concentration – original concentration)/spiked concentration × 100. Interday/intraday RSD % values were determined to be 0.0247/0.0364, 0.0187/0.0215, 0.0353/0.512, 0.0182/0.0388 and 0.0546/0.0763 for vitamins D₂, D₃, K₂, E and K₁, respectively. As for recovery studies, the measured percent recoveries were found to be 0.9943/1.0195, 1.0132/1.0323, 1.0213/1.0451, 1.0254/1.0568 and 1.0342/1.0587 for vitamins D₂, D₃, K₂, E and K₁, respectively.

Limits of detection and quantification (LOD/LOQ)

To evaluate the LOD and LOQ values for the vitamin compounds used, ten identical solutions that contains the lowest concentration signaled by each vitamin standard were prepared and injected to the instrument. The determined limits of detection and quantification values for the studied analytes were as; 5.3/17.7, 10.1/33.7, 25.6/85.3, 8.3/27.7 and 6.4/21.3 for vitamins D₂, D₃, K₂, E and K₁, respectively. LOD and LOQ values were reckoned by the following equations (Equations 1 and 2):

$$\text{LOD} = \text{Mean} + 3 \times \text{Standard Deviation} \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = \text{Mean} + 10 \times \text{Standard Deviation} \quad (2)$$

Standard relative uncertainty (U⁹⁵)

Standard uncertainties of the analytes were determined by the precision and accuracy studies in agreement with the EURACHEM Guide (EURACHEM CITAC Guide, 2004).

Simultaneous quantitation of WSVs in walnut samples by LC-MS/MS

The developed and validated LC-MS/MS method was applied to simultaneously quantify five fat soluble vitamins (vitamins D₂, D₃, K₂, E and K₁) in eleven walnut genotypes (MDE2, MDE5, MDE18, MDE24, MDE32, MDE39, MDE42, MDE45, MDE50, MDE56, MDE67) and two commercial walnut cultivars (Chandler and Franqueete) from the Southeast part of Turkey. According to the quantitative results of the LC-MS/MS analysis, amounts of vitamin D₂ and vitamin E found to be quite high in the studied genotypes and commercial cultivars of walnut samples. However, other studied vitamins (D₃, K₂ and K₁) were not present in any of the walnut samples (Table 2). Figure 2 and Figure 3 shows the TIC chromatogram for the LC-MS/MS analysis of vitamin standards and MDE 2 genotype. Figure 4 shows the LC-MS/MS TIC chromatograms of other walnut samples.

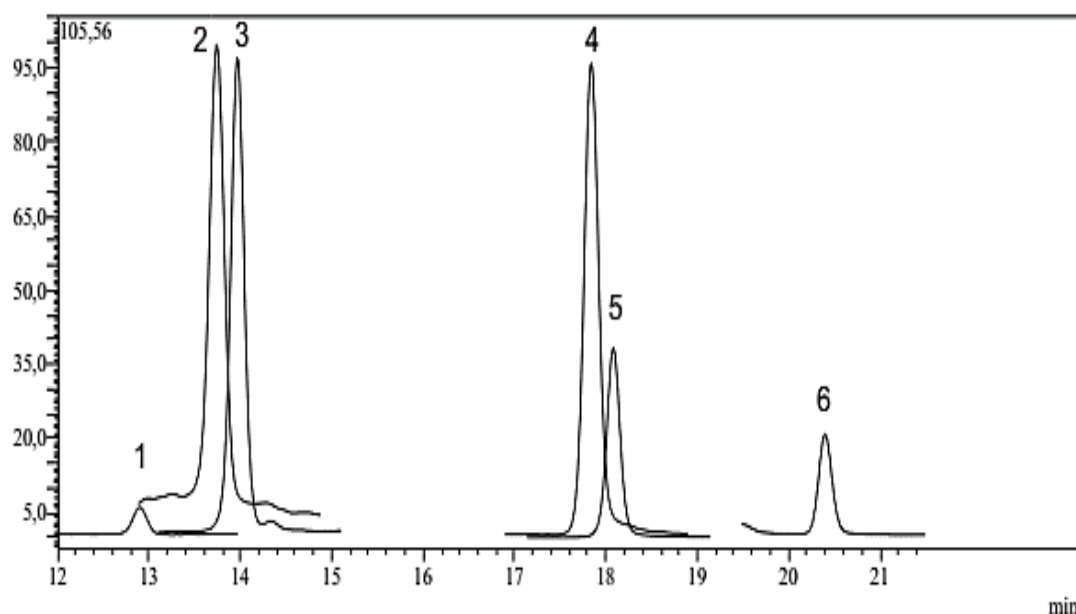


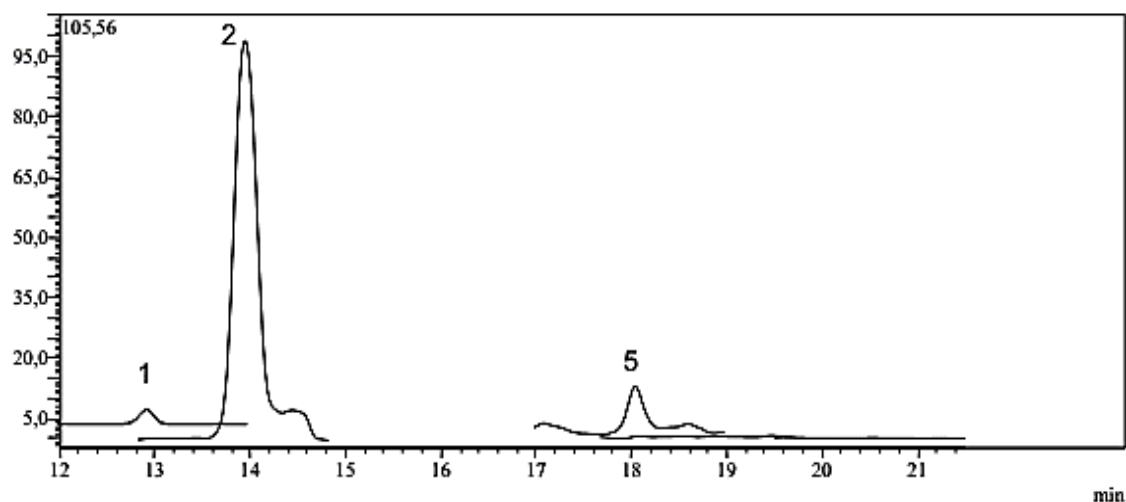
Figure 2. TIC chromatogram of fat soluble vitamin standards (1: vitamin A acetate (IS), 2: vitamin D₂, 3: vitamin D₃, 4: vitamin K₂, 5: vitamin E, 6: vitamin K₁) analysed by LC-MS/MS

Table 1. Quantitative results of fat soluble vitamins in walnut samples by LC-MS/MS (mg analyte/kg dry fruit)

Sample	Vitamin D ₂	Vitamin D ₃	Vitamin K ₂	Vitamin E	Vitamin K ₁
MDE2	28.4	N.D.	N.D.	9.2	N.D.
MDE5	19.8	N.D.	N.D.	15.2	N.D.
MDE18	22.0	N.D.	N.D.	6.2	N.D.
MDE24	21.2	N.D.	N.D.	7.6	N.D.
MDE32	29.0	N.D.	N.D.	7.0	N.D.
MDE39	24.2	N.D.	N.D.	13.6	N.D.
MDE42	28.2	N.D.	N.D.	9.2	N.D.
MDE45	26.8	N.D.	N.D.	6.8	N.D.
MDE50	28.8	N.D.	N.D.	9.2	N.D.
MDE56	21.0	N.D.	N.D.	6.6	N.D.
MDE67	20.6	N.D.	N.D.	6.6	N.D.
Chandler	23.4	N.D.	N.D.	8.8	N.D.
Franquette	26.4	N.D.	N.D.	8.6	N.D.

Being a fat-soluble vitamin, vitamin D (ergocalciferol-D₂, cholecalciferol-D₃, alfalcidol) helps the human body absorb phosphorus and calcium. Calcium, and phosphorus is important for building and maintaining bone strength having the right amount of vitamin D. Vitamin D₂ was the most abundant fat soluble vitamin in all of the studied walnut samples, followed by vitamin E. Considering the fact that vitamin D₃ is only found in animal-sourced foods and vitamin D₂

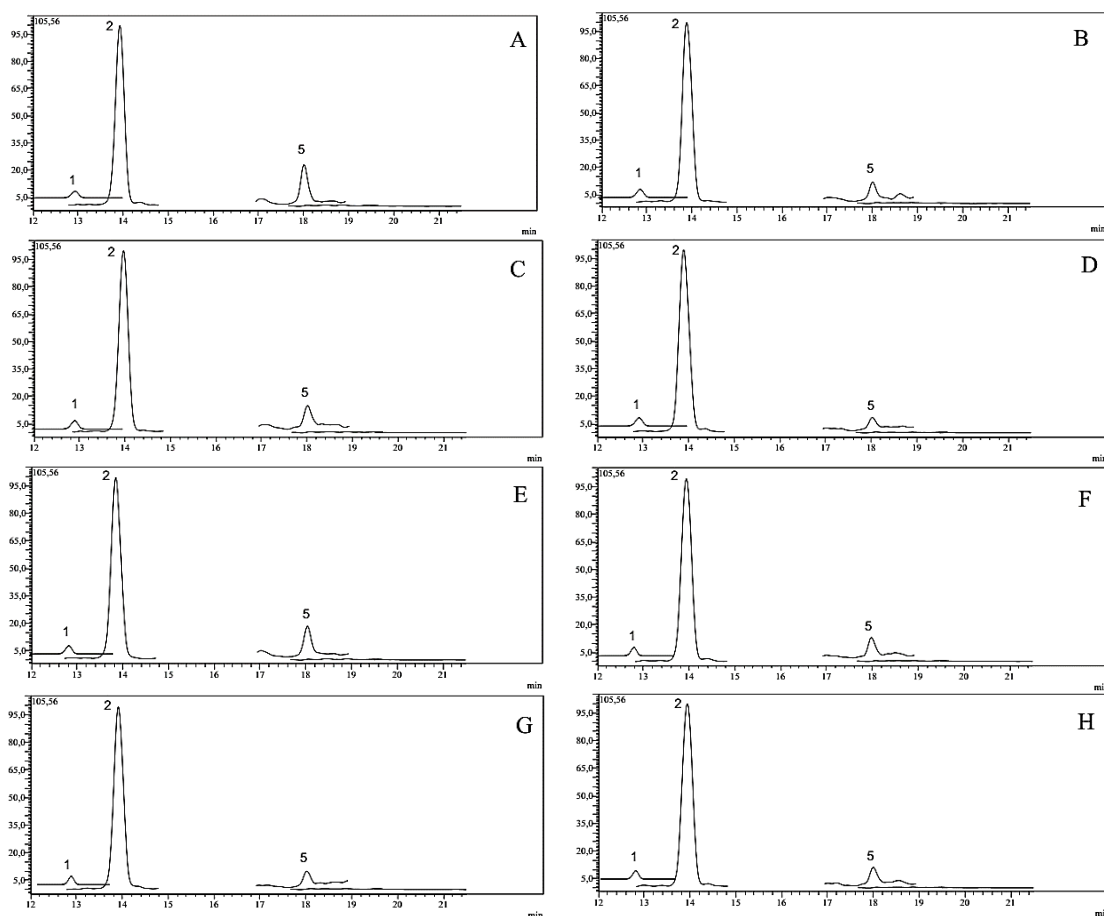
mainly comes from plant sources and fortified foods, it is expected walnuts do not contain vitamin D₃. Being the predominant vitamin in all walnut samples, vitamin D₂ content of the MDE32, MDE50, MDE2 and MDE42 genotypes (29.0, 28.8, 28.4 and 28.2 mg/kg plant, respectively) were the most abundant among the other samples. On the other hand, MDE5 and MDE67 genotypes had the lowest amount of vitamin D₂ (19.8 and 20.6 mg/kg plant, respectively).

**Figure 3.** TIC chromatogram of the genotype MDE2 analysed by LC-MS/MS

Vitamin E is a key component for strong immunity, healthy eyes and skin. MDE5 and MDE39 contained remarkable quantities of vitamin E (15.2 and 13.6 mg/kg dry plant, respectively), while MDE18, MDE56 and MDE67 contained the lowest amount of the vitamin (6.2, 6.6 and 6.6 mg/kg dry plant, respectively). From a general perspective, it is noteworthy that, local walnut genotypes were richer than the commercial cultivars (Chandler and Franquette) in terms of vitamins D₂ and E.

Several recent literatures mentioned some fat soluble vitamins in nuts. In a former study, the impact of roasting on vitamin contents of nuts was investigated and α - and γ - tocopherol (2.1, 1.4 and 0.9 mg α -tocopherol/100 g walnut, respectively) contents of walnut found to be

decreased (Stuetz et al., 2017). In another study, tocopherol contents of seven walnut varieties from Turkey were studied. In this study α -, γ - and δ -tocopherol amounts of walnuts ranged from 9.69 to 14.13, 298.75 to 470.02 and 10.06 to 25.98 mg/kg walnut, respectively (Bakkalbaşı et al., 2014). Savage et al. evaluated the tocopherol contents of different walnut cultivars from Europa, US and New Zealand (Savage et al., 1999). They found that α -, β -, γ - and δ -tocopherol amounts ranged between 14.8-28.7, 1.0-8.2, 206.9-355.0 and 28.0-62.1 μ g/g oil, respectively. A recent study demonstrated that, Lake and Combe varieties of Persian walnuts contained 267.87 and 205.45 μ g/g of γ -tocopherol, respectively (Tsao et al., 2007).



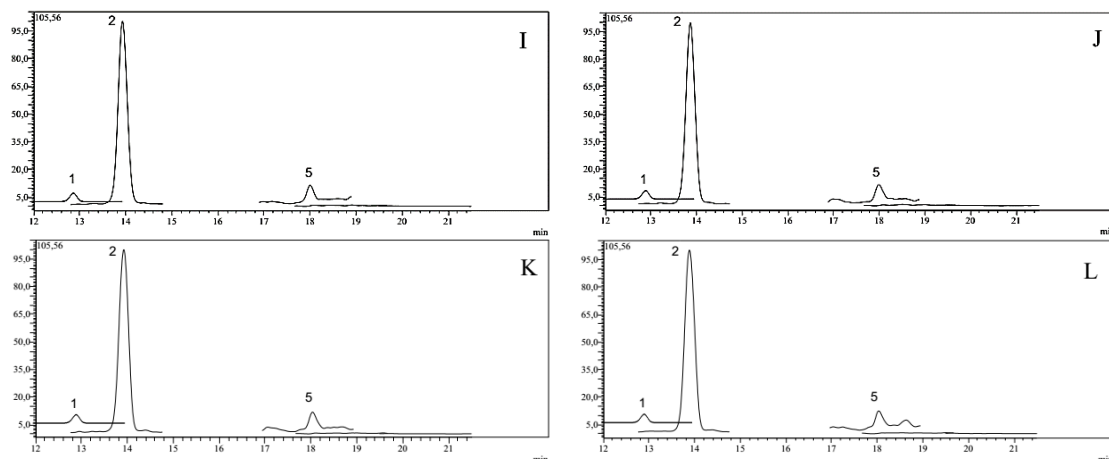


Figure 4. TIC chromatogram of the walnut samples analysed by LC-MS/MS (A: MDE 5, B: MDE 18, C: MDE 24, D: MDE 32, E: MDE 39, F: MDE 42, G: MDE 45, H: MDE 50, I: MDE 56, J: MDE 67, K: Chandler, L: Franquette)

CONCLUSION

To conclude, in the present study a comprehensive and robust LC-MS/MS method was developed and validated for simultaneous quantitation of fat soluble vitamins D₂, D₃, K₂, E and K₁ in eleven walnut genotypes and two commercial walnut cultivars from the Southeast part of Turkey. According to the quantitative results of the LC-MS/MS analysis, amounts of vitamin D₂ and vitamin E found to be quite high in the studied genotypes and commercial cultivars of walnut samples. However, other studied vitamins (D₃, K₂ and K₁) were not present in any of the walnut samples. Additionally, MDE5 and MDE39 were the richest samples in terms of vitamin E. The results of the present study show that walnuts can provide valuable amounts of vitamin D₂ and vitamin E. The data confirm that of walnut genotypes and cultivars are a rich source of significant vitamins that would be very beneficial to human health. The results will be useful to know about the nutritional properties of the walnut genotypes and cultivars, may guide us in designing strategies, might contribute to

breeding studies of walnut genotypes and their commercial production in future.

ACKNOWLEDGEMENT

I give my sincere thanks to Dicle University (DUBTAM) for the laboratory facilities and Prof. Dr. Mikdat Şimşek for his support in supplying the walnut samples.

REFERENCES

- Abbey M, Noaks M, Belling GB, Nestel PJ, 1994. Partial Replacement of Saturated Fatty Acids with Almonds or Walnuts Lowers Total Plasma Cholesterol and Low-Density-Lipoprotein Cholesterol. *American Journal of Clinical Nutrition*, 59:995–999.
- Amaral JS, Alves MR, Seabra RM, Oliveira BPP, 2005. Vitamin E composition of walnuts (*Juglans regia* L.): a 3-year comparative study of different cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 5467–5472.
- Awad AB, Fink CS, 2000. Phytosterols as anticancer dietary components: evidence and mechanism of action. *Journal of Nutrition*, 130: 2127–2130.

- Bakkalbaşı E, Yılmaz ÖM, Poyrazoğlu ES, Artık N, 2014. Tocopherol contents of walnut varieties grown in Turkey and the Effect of Storage on Tocopherol Content. *Journal of Food Processing and Preservation*, 38: 518–526.
- Crews C, Hough P, Godward J, Brereton P, Lees M, Guiet S, Winkelmann W, 2005. Study of the main constituents of some authentic walnut oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 4853–4860.
- EURACHEM CITAC Guide CG4. 2004. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd ed.; Ellison, S. L. R., Williams, A., Eds.; available from www.eurachem.org (Accessed 5 November 2018).
- FAO. 2018. Food and Agriculture Organization of the United Nations FAOSTAT, <http://www.fao.org/faostat/en/?#data> (Accessed 16 October 2018).
- Fraser GE, Sabaté J, Beeson WL, Strahan TMA, 1992. Possible Protective Effect of Nut Consumption on Risk of Coronary Heart Disease. *Archives of Internal Medicine*, 152: 1416–1424.
- Ibarrola-Jurado N, Bulló M, Guasch-Ferré M, Ros E, Martínez-González MA, Corella D, Fiol M, Wärnberg J, Estruch R, Román P, Arós F, Vinyoles E, Serra-Majem L, Pintó X, Covas MI, Basora J, Salas-Salvadó J; PREDIMED Study Investigators, 2013. Cross-sectional assessment of nut consumption and obesity, metabolic syndrome and other cardiometabolic risk factors: the PREDIMED study. *PLoS One*, 8.
- Martínez ML, Mattea MA, Maestri DM, 2006. Varietal and crop year effects on lipid composition of walnut (*Juglans regia*) genotypes. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83: 791–796.
- Rabadán A, Pardo JE, Pardo-Giménez A, Álvarez-Ortí M, 2018. Effect of genotype and crop year on the nutritional value of walnut virgin oil and defatted flour. *Science of the Total Environment*, 634: 1092-1099.
- Sabaté J, Fraser GE, Burke K, Knutsen SF, Bennett H, Linstead K.D, 1993. Effects of Walnuts on Serum Lipid Levels and Blood Pressure in Normal Men. *The New England Journal of Medicine*, 329: 603–607.
- Santos J, Álvarez-Ortí M, Sena-Moreno E, Rabadán A, Pardo JE, Oliveira BPP, 2017. Effect of roasting conditions on the composition and antioxidant properties of defatted walnut flour. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98: 1813–1820.
- Stuetz W, Schlörmann W, Gleis M, 2017. B-vitamins, carotenoids and a-c-tocopherol in raw and roasted nuts. *Food Chemistry*, 221; 222–227.
- Savage GP, Dutta PC, McNeil DL, 1999. Fatty acid and tocopherol contents and oxidative stability of walnut oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76: 1059-1063.
- Tsao R, Yang R, Kramer JKG, Hernandez M, 2007. Fatty Acid Profiles, Tocopherol Contents, and Antioxidant Activities of Heartnut (*Juglans ailanthifolia* Var. *cordiformis*) and Persian Walnut (*Juglans regia* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (4): 1164-1169.
- Yang J, Liu RH, Halim L, 2009. Antioxidant and antiproliferative activities of common edible nut seeds. *LWT - Food Science and Technology*, 42: 1–8.

Mikroenkapsüle *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii* Kullanılarak Üretilen Kefirin Bazı Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi

Selin KALKAN^{1*}

ÖZET: Probiyotikler, gastrointestinal sistemi düzenleyen, bağışıklık sistemini uyarıcı ve konakçı sağlığına faydalı canlı mikroorganizma desteği olarak tanımlanmaktadır. *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii* patenti alınmış tek probiyotik mayadur. Bu çalışmada *S. boulardii* ekstrüzyon yöntemi ile mikroenkapsüle edilerek üretilen probiyotik kefirlerin kimyasal ve mikrobiyolojik kalite parametrelerinin belirlenmesi ve dolayısıyla *S. boulardii*'nin fonksiyonel özellikte, probiyotik fermente süt ürünlerinin üretiminde kullanılma potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, üretilen probiyotik ürünlerin 28 gün boyunca 4 °C'de depolanması gerçekleştirilmiştir. Depolamanın 1, 7, 14, 21 ve 28. günlerinde, üretilen kefirlerin pH, titrasyon asitliği (% L.A.), kül, toplam kuru madde, protein ve yağ oranları gibi kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca örneklerin toplam mezofilik aerobik bakteri sayımı, toplam maya-küf, toplam koliform, laktik asit bakteri sayısı, toplam mezofilik starter kültür sayısı (*Lactococcus* spp.) ile ürünlerde *S. boulardii*'nin canlılık düzeyi tespit edilmiştir. Tüm analizler 3 tekkerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kefir, mikroenkapsülasyon, Probiyotik, *S. boulardii*

Determining Some of the Quality Properties of Kefir Manufactured by Using Microencapsulated *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii*

ABSTRACT: Probiotics are defined as live microorganism support that affects human health positively by regulating the intestinal flora of the host and stimulating the immune system. *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii* is the only probiotic yeast that has been patented. In this study, it was aimed to determine the chemical and microbiological quality parameters of probiotic kefir samples manufactured by using this yeast microencapsulated via extrusion method during storage. Therefore, the potential use of *S. boulardii* will be assessed in the production of functional probiotic fermented dairy products. All probiotic kefir samples were stored for 28 days at 4 °C. The chemical properties of samples such as pH, titration acidity (% L.A.), ash, total dry matter, protein and fat rates were determined on 1st, 7th, 14th, 21st and 28th days of storage. Microbiological characteristics such as total mesophilic aerobic bacteria, total coliform, total lactic acid bacteria, total yeast-mold, total mesophilic starter cultures (*Lactococcus* spp.) and viability of the *S. boulardii* were determined by analyzing the samples. All analyzes were performed in triplicate.

Keywords: Kefir, microencapsulation, probiotic, *S. boulardii*

¹ Selin KALKAN (Orcid ID: 0000-0002-4142-3152), Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 28200, Giresun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Selin KALKAN e-mail: selin.kalkan@giresun.edu.tr

Bu çalışma, Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından FEN-BAP-A-160317-41 proje numarası ile desteklenmiştir.

Geliş tarihi / Received: 21.06.2018
Kabul tarihi / Accepted: 27.09.2018

GİRİŞ

Fermente süt ürünleri içerisinde yer alan kefir, kolaylıkla sindirilebilen, ferahlatıcı, eser miktarda etil alkol içeren ve ekşi tada sahip fermente bir süt ürünüdür. Laktik streptokoklar, termofilik ve mezofilik laktobasiller, leukonostoklar, mayalar (laktozu fermente eden ve edemeyen) ile çoğunlukla asetik asit bakterileri, kefirin doğal mikroflorasını oluşturmaktadır (Güzel-Seydim ve ark., 2005). Kefir danesinde mevcut olan maya ve bakteri türlerinin göstermiş oldukları simbiyotik aktivite sonucunda üründe laktik asit ve etil alkol fermentasyonun bir arada meydana gelmesi, kefiri diğer fermente süt ürünlerinden ayıran en önemli özelliktir (Ünlütürk ve Turantaş, 1998; Yılmaz ve ark.,2006).

Günümüzde prebiyotik ve probiyotik mikroorganizmaları içeren süt ve süt ürünleri tüketici beğenisine sunulmakta ve bunların sağlık yönünden olumlu etkileri üzerinde çalışılmaktadır. Son yıllarda, kefirin sahip olduğu faydalı mikroflorası ve sindirim sistemindeki yararlarıyla tüketim popülerliğinin arttığı bilinmektedir (Sezen ve Koçak, 2006). Probiyotik mikroorganizmaların kullanılarak fonksiyonel bir fermente süt ürününün üretilmiş olduğundan söz edilebilmesi için, probiyotik özellikleri, araştırmalarla kanıtlanmış kültürlerin kullanılması ile bu kültürlerin ürünün üretimi ve olgunlaşması boyunca canlılıklarını sürdürebilmesi gerekmektedir. Aynı zamanda bu kültürlerin, ürünün kompozisyonu, tekstürü ve duyuşal özelliklerini olumsuz yönde etkilememesi beklenmektedir (Stanton ve ark., 1998).

Süt ve süt ürünlerinin üretiminde mayaların önemi oldukça azdır. Yapılan araştırmalarda, mayaların süt ürünlerinin üretiminde starter kültür olarak kullanılması durumunda fermentasyon ve olgunlaşmaya katkıda bulunduğu tespit edilmiştir (Jakobsen ve Narvhus, 1996). *S. boulardii* patenti alınmış tek Probiyotik mayadır (Sazawal ve ark., 2006).

Genetik olarak *S. boulardii*, *S. cerevisiae* ile benzerlik gösterse de metabolizma ve probiyotik özellikleri açısından önemli farklılıkları mevcuttur (Czerucka ve ark., 2007). *S. boulardii* yüksek sıcaklığa toleranslı maya olarak vücut sıcaklığında 37°C'de gelişim gösterir. Yapılan araştırmalarda *S. boulardii*'nin gastrointestinal sistemde (GİS) diğer türlere göre daha dayanıklı olduğu bildirilmiştir (Ble'haut ve ark., 1989). Probiyotik gıda üretimini sınırlayan en önemli etken, kullanılan mikroorganizmaların stabilitesini koruyamamaları ve GİS'de canlılıklarını sürdürememesidir. Son yıllarda yapılan araştırmalarda mikroenkapsülasyon (ME) yönteminin, probiyotiklerin istenilen teknolojik özelliklerinin artırılmasında kullanılan yeni yöntemlerden biri olarak popülerite kazandığı bildirilmektedir. Genel olarak ME teknolojisi ile probiyotik mikroorganizmaların etrafında fiziksel bir bariyer oluşturarak istenmeyen çevre koşullarına karşı mikroorganizmaların canlılığını korumak, bunun yanı sıra beslenme ile ilgili kayıpların da önlenmesini sağlamak istenilmektedir (Kailasapathy, 2002; Argin, 2007; Champagne ve Fustier, 2007; Lacroix ve Yildirim, 2007).

S. boulardii ile ilgili yapılan birçok çalışma, biyoterapötik ajan olarak kullanımının insan sağlığına yararlı olduğunu tespit etmiştir. Probiyotik özellikteki tek maya türü olan *S. boulardii*, fermente süt ve ürünlerinde de kullanılabilen bir mikroorganizmadır. Ancak, *S. boulardii*'nin fermente süt ürünlerinde kullanımı ile oldukça az çalışma bulunmaktadır. Bu çalışma ile bu mayanın biyoterapötik özellikleri süt ürünleriyle birleştirilerek, fonksiyonel yeni fermente bir süt ürünü ortaya çıkarmak hedeflenmiştir. Bu çalışmada, *S. boulardii* ekstrüzyon yöntemi ile mikroenkapsüle edilerek üretilen fonksiyonel özellik kazandırılmış kefir örneklerinin 4 °C'de 28 günlük depolama süresi boyunca kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Liyofize *S. boulardi* Reflor (liyofilize toz; Biocodex, Gentilly, Fransa) olarak temin edilmiştir. Kefir örneklerinin üretiminde ticari starter kültürler (Yayla maya; Doğadan Gıda ve Süt Ürünleri) kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan *S. boulardii* hücreleri 250 mL YEPD (Yeast Extract Peptone Dextrose; 5 g L⁻¹ yeast extract, 10 g L⁻¹ meat peptone ve 20 g L⁻¹ glukoz) besiyerinde aktive edilmiştir. *S. boulardii* mikroenkapsülasyonu için ekstrüzyon yöntemi kullanılmıştır (Chen ve ark., 2006; Krasaekoopt ve ark., 2006; Chen ve ark., 2007). 10¹⁰ KOB mL⁻¹ düzeyinde probiyotik kültürü içeren süspansiyon (% 0.1 pepton ve 0.1mM gliserol) steril %2 sodyum aljinat kaplama materyali çözeltisine, 10⁹ KOB g⁻¹ düzeyinde mikrokapsüller elde edilebilmesi için 1/5 oranında ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 11 mm'lik iğnesi olan steril şırınga ile 0.05 M'lık steril CaCl₂ çözeltisi içerisine enjekte edilmiştir. Oluşan kapsüller, yeterli sertliği kazanmaları amacıyla 30 dakika süre ile çözelti içerisinde bekletilmiş, sonra “whatman≠ 4” filtre kağıdı ile süzülerek ve %0.1'lik steril peptonlu su içinde 4°C'de muhafaza edilmiştir (Chen ve ark., 2007). Mikroenkapsüle *S. boulardii* kullanılarak fonksiyonel kefir üretiminde çiğ süt, 85–90 °C'de 20 dakika ısıtılarak pastörize edilmiştir. Sonrasında 20–25 °C'ye soğutulmuş süte %5 oranında kefir kültürü ve mikroenkapsüle edilen *S. boulardii* kültürü ilave edilmiş ve örnekler 20–25 °C'de 18–24 saat fermentasyona bırakılmıştır. Bu sürenin sonunda örnekler buzdolabı koşullarında olgunlaştırılmış ve elde edilen kefir örnekleri 4 °C'de depolanmıştır (Dinç, 2008).

Kefir örneklerinin kimyasal analizleri depolamanın 1, 7, 14, 21 ve 28. günlerinde gerçekleştirilmiştir. Örneklerin pH değerleri Ohaus marka pH metre ile belirlenmiştir (Kaçar, 2002). Titrasyon asitliği, kuru madde analizi gravimetrik yöntem ile % kuru madde değeri olarak, kül miktarı (%) olarak (AOAC, 1996;

Kurt ve ark., 2003) değerlendirilmiştir. Örneklerin yağ oranı (%) Gerber yöntemine göre (Güngör, 2007), protein içeriği (%) ise Kjeldahl yöntemine belirlenmiştir (Kurt ve ark., 2003).

Mikrobiyolojik analizler için, üretilen probiyotik ürünlerden 10 mL örnek alınarak, içinde 90 mL Maximum Recovery Diluent (MRD, Merck) bulunan erlenlere aktarılarak homojenize edilmiş, 9 mL'lik MRD kullanılarak hazırlanan uygun seyreltilerden, yayma yöntemiyle selektif besiyerlerine ekim yapılmıştır. Toplam mezofilik aerobik bakteri sayımı için Plate Count Agar (PCA; Merck)'a ekim yapıp 37 °C'da 24 saat, koliform bakteri sayımı için Fluoracult Violet Red Bile Agar (FVRBA; Merck)'a ekim yapıp 37 °C'da 24 saat, laktik asit bakterileri için MSR Agar (Lactobacillus Agar acc. to DE MAN, ROGOSA and SHARPE; Merck) besiyerine ekim yapılarak 30 °C'de 24 saat, toplam maya küf için Patato Dextrose Agar (PDA, Merck) besiyerine ekim yapılarak 25 °C'de 3–5 gün, *S. boulardii* sayımı için ise YEPD (Yeast Extract Peptone Dextrose; 5 g L⁻¹ yeast extract, 10 g L⁻¹ meat peptone ve 20 g L⁻¹ glukoz) besiyerine ekim yapılarak 25 °C'de 3-5 gün, toplam mezofilik starter kültür sayımı için ise M17 Agar (Merck) besiyerine ekim yapılarak 37 °C'de 1 gün inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrasında gelişen koloni sayıları tespit edilerek örnekte mikroorganizma konsantrasyonu log KOB mL⁻¹ olarak belirlenmiştir (FDA, 1995; Triqueros ve ark., 2016).

Kefir örneklerinin kimyasal ve mikrobiyolojik analiz sonuçları tesadüf blokları deneme planına göre “Windows SPSS 20.0 software” istatistik paket programı (SPSS Inc., Chiago, IL, USA) kullanılarak yorumlanmıştır. Araştırma sonuçları tek yönlü varyans analizi kullanılarak değerlendirilmiştir (Kalkan, 2014; Özen ve Coşkun, 2014).

BULGULAR VE TARTIŞMA

28 günlük depolama periyodu boyunca kontrol grup kefir (KK) örnekleri ile enkapsüle edilmiş *S. boulardii* kullanılarak üretilmiş probiyotik kefir örneklerinin (SK) kimyasal özellikleri Çizelge 1’de gösterilmiştir. Kefirin asitlik değeri, Türk Gıda Kodeksi Fermente Sütler Tebliği’ne göre, en az %0,6 olması gerekmektedir. Çalışmamızda üretimi yapılan kefir örneklerinin asitlik değerinin Tebliğ’de belirtilen bu değere uygun olduğu gözlemlenmiştir. KK grup örnekler ile SK grup örneklerin depolama boyunca belirlenen pH değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamış iken, titrasyon asitliği değerleri (% L.A.) arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($P<0.05$). Taş ve ark. (2014) benzer olarak, kefir örneklerinin hepsinde depolama boyunca pH değerlerinde bir azalma, asitlik değerlerinde ise bir artma olduğunu tespit etmişlerdir. Dinç (2008) tarafından yapılan çalışmada 120 adet kefir örneğinin pH değeri ortalama 4.21 olarak saptanmıştır. Malek ve ark. (2009), kefir örneklerinin pH değerlerini 4.14 - 4.46, titrasyon asitliğini ise 0.80 olarak (% laktik asit cinsinden) olarak tespit etmişlerdir. Daştan (2015) yapmış olduğu çalışmada incelediği kefir örneklerinin titrasyon asitliği değerlerini (% L.A.) 0.47 – 0.62 arasında olduğunu tespit etmiş iken, Dinç (2008) çalışmamıza benzer olarak kefir örneklerinin ortalama titrasyon asitliği değerinin (% L.A.) 0.78 olduğunu belirtmiştir. Çalışmamız sonuçlarına göre, KK grup örnekler ile SK grup örneklerin kuru madde değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değildir ($P<0.05$). Enkapsüle edilmiş *S. boulardii* kullanılarak yapılan kefir üretimi, kefir kuru maddesi üzerinde önemli bir değişikliğe yol açmamıştır. Dinç (2008) tarafından yapılan çalışmada kontrol grup kefirin kuru madde oranı %13.29 olarak bulunmuştur. Wszolek ve ark. (2001) üretimi yapılan kefir örneklerinde kuru madde miktarını ortalama %11.67, Irigoyen ve ark. (2005) ise %11.70 olarak, çalışmamıza

yakın değerlerde belirlemişlerdir. Çalışmamız sonucunda tespit edilen kül değerleri (%) Taş ve ark. (2014) çalışma sonuçlarına benzerlik göstermektedir. Araştırmacılar kefirlerin % kül miktarını %0.55 -0.66 olarak tespit etmişlerdir. Kefir örneklerinin protein oranları (%) değerlendirildiğinde mikroenkapsüle edilmiş *S. boulardii* kullanılarak yapılan kefir üretiminin, protein değerleri üzerine herhangi bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi Fermente Sütler Tebliği’ne göre kefirin protein miktarının en az %2.8 olmalıdır. Çalışmamız sonuçlarının bu değer üzerinde olduğu, dolayısıyla üretilen kefir örneklerinin tebliğe uygun olduğu belirlenmiştir. Dinç (2008) tarafından yapılan çalışmada, çalışma sonuçlarımıza benzer olarak kefir örneklerinin ortalama protein miktarı %3.71 oranında tespit edilmiştir. Her iki kefir grubu yağ oranları açısından karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık bulunmamaktadır ($P<0.05$). Güngör (2007) tarafından yapılan çalışmada yağ oranları ortalama olarak %2.01 olarak tespit edilmiştir.

Çalışmamız sonucunda tespit edilen KK grup kefir örnekleri ile SK grup kefir örneklerinin mikrobiyolojik analiz değerleri Şekil 1 ve Çizelge 2’de gösterilmiştir. Şekil 1’de de görüldüğü üzere her iki grup kefir örneklerinin toplam mezofilik aerobik bakteri (TMAB) değerleri depolama süresi boyunca düzenli olarak artış göstermiştir. KK grup kefir örnekleri ile SK grup kefir örneklerinin TMAB değerleri arasında yaklaşık 1 logaritmik birimlik bir fark bulunmaktadır ve fark istatistiksel olarak önemlidir ($P<0.05$). Türk Gıda Kodeksi Fermente Sütler Tebliği’ne göre kefirin TMAB düzeyinin en az 10^7 log KOB mL⁻¹ olması gerektiği belirtilmiştir. Taş ve ark. (2014) yapmış oldukları çalışmada, kontrol kefir ile meyveli kefir örneklerinin TMAB düzeylerini 9.08; 9.19 ve 9.80 log KOB mL⁻¹ olarak tespit etmişlerdir. KK grup kefir örnekleri ile SK grup kefir örnekleri arasında maya-küf sayısı açısından önemli bir fark olduğu

görülmektedir ($P<0.05$). Bu durumun SK grup kefir örneklerinin üretimleri sırasında %5 oranında ilave edilen mikroenkapsüle edilmiş *S. boulardii* kullanımında kaynaklandığı düşünülmektedir. Böylelikle çalışmada

hedeflenen Probiyotik mikroorganizma düzeyinin artırılmasının başarıldığı görülmektedir. Türk Gıda Kodeksi Fermente Sütler Tebliği'ne göre kefir en az 10^4 log KOB mL^{-1} düzeyinde maya içermesi gerekmektedir.

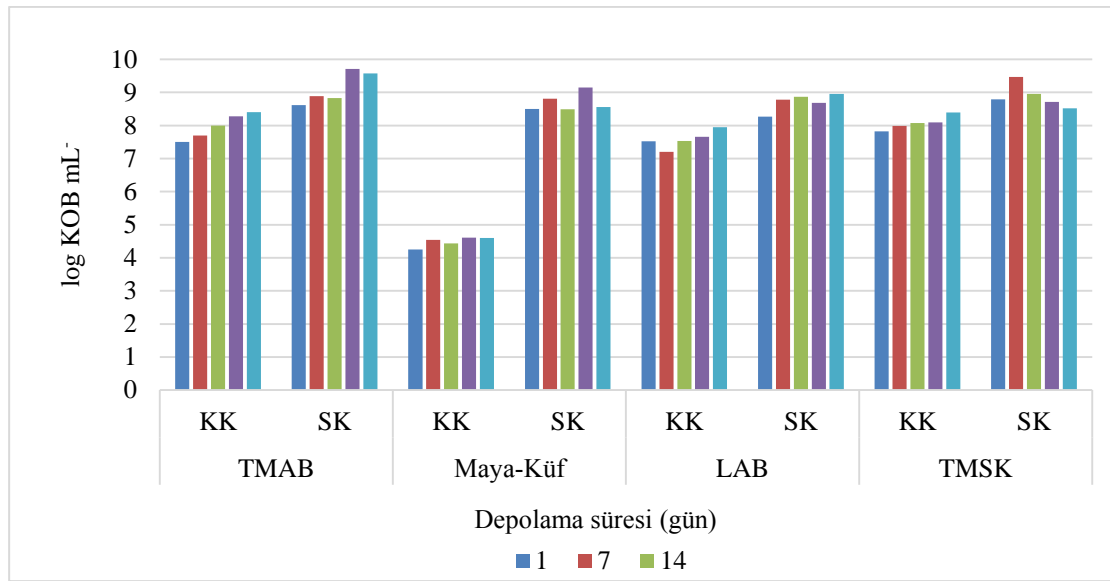
Çizelge 1. Kefir örneklerinin depolama süresi boyunca kimyasal analiz sonuçları

Kimyasal analizler	KK Grup*				
	Depolama süresi (gün)				
	1	7	14	21	28
pH	4.36±0.13 ^{aA}	4.43±0.24 ^{aA}	4.32±0.07 ^{aA}	4.20±0.09 ^{aA}	4.27±0.14 ^{aA}
T.A. (% L.A.)	0.75±0.01 ^{aA}	0.85±0.03 ^{bB}	0.85±0.02 ^{bB}	0.85±0.01 ^{bB}	0.93±0.02 ^{cC}
Kül (%)	0.58±0.03 ^{aA}	0.56±0.02 ^{aA}	0.52±0.10 ^{aA}	0.57±0.07 ^{aA}	0.56±0.08 ^{aA}
KM (%)	12.94±0.93 ^{aA}	12.62±0.49 ^{aA}	12.29±0.15 ^{aA}	12.22±0.58 ^{aA}	12.95±0.38 ^{aA}
Protein (%)	3.26±0.22 ^{aA}	3.47±0.23 ^{aA}	3.43±0.13 ^{aA}	3.27±0.16 ^{aA}	3.27±0.12 ^{aA}
Yağ (%)	2.77±0.27 ^{aA}	2.96±0.05 ^{aA}	2.93±0.24 ^{aA}	2.96±0.15 ^{aA}	2.95±0.17 ^{aA}
Kimyasal analizler	SK Grup*				
	Depolama süresi (gün)				
	1	7	14	21	28
pH	4.21±0.00 ^{aA}	4.23±0.06 ^{aA}	4.17±0.07 ^{aA}	4.15±0.01 ^{aA}	4.18±0.02 ^{aA}
T.A. (% L.A.)	0.95±0.02 ^{aC}	0.85±0.01 ^{bB}	1.03±0.02 ^{cD}	0.97±0.03 ^{aC}	0.98±0.03 ^{aC}
Kül (%)	0.59±0.02 ^{aA}	0.53±0.06 ^{aA}	0.49±0.14 ^{aA}	0.50±0.08 ^{aA}	0.51±0.06 ^{aA}
KM (%)	13.48±0.85 ^{aA}	12.70±0.46 ^{abA}	12.25±0.47 ^{cA}	12.25±0.58 ^{cA}	12.69±0.31 ^{abA}
Protein (%)	3.33±0.30 ^{aA}	3.45±0.26 ^{aA}	3.45±0.18 ^{aA}	3.18±0.16 ^{aA}	3.29±0.16 ^{aA}
Yağ (%)	2.87±0.20 ^{aA}	3.10±0.10 ^{aA}	2.93±0.05 ^{aA}	2.97±0.15 ^{aA}	3.03±0.15 ^{aA}

*Ortalama ve std. hata; KK: Kontrol grup kefir örnekleri; SK: Enkapsüle edilmiş *S. boulardii* kullanılarak üretilmiş probiyotik kefir örnekleri; a-c: Aynı satırdaki farklı üst simgeler $P<0.05$ seviyesinde önemli bir fark olduğunu gösterir. A-D: Aynı sütundaki farklı üst simgeler $P<0.05$ seviyesinde önemli bir fark olduğunu gösterir.

Çalışmamızda elde edilen sonuçlar incelendiğinde, her iki grup kefir örnekleri için tespit edilen maya düzeylerinin bu eşik değer üzerinde olduğu görülmektedir. Mainville ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada kefir örneklerinin 5.09 log KOB mL^{-1} düzeyinde, Guzel-Seydim ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada ise 6.16 log KOB mL^{-1} düzeyinde maya-küf sayısı tespit edilmiştir. Her iki grup kefir örnekleri *Lactobacillus* spp. içerikleri açısından değerlendirildiğinde aralarında yaklaşık 1 logaritmik birimlik bir farklılık bulunduğu ve bu farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu görülmektedir ($P<0.05$). Taş ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada kefir

örnekleri *Lactobacillus* spp. (LAB) içerikleri açısından değerlendirildiğinde, örneklerinin LAB düzeyleri 8.99; 9.35 ve 9.11 log KOB mL^{-1} olarak saptanmıştır. Kefir örneklerinin *Lactococcus* spp. (toplam mezofilik starter kültür) düzeyi, *Lactobacillus* spp. değerlerine benzer olarak her iki grup açısından farklılık göstermektedir ve bu farklılık istatistiksel olarak önemlidir ($P<0.05$). Onaran ve Çufaoğlu (2017) tarafından yapılan çalışmada incelenen kefir örneklerinin *Lactococcus* spp. düzeyi, çalışmamız sonuçlarına benzer olarak 5.3-9.2 log KOB mL^{-1} değerleri arasında değiştiği belirtilmiştir.



Şekil 1. Kefir örneklerinin depolama süresi boyunca mikrobiyolojik analiz sonuçları (log KOB mL⁻¹; KK: Kontrol grup kefir örnekleri; SK: enkapsüle edilmiş *S. boulardii* kullanılarak üretilmiş probiyotik kefir örnekleri; TMAB: Toplam mezofilik aerobik bakteri; LAB: Toplam laktik asit bakterisi; TMSK: Toplam mezofilik staterer kültür)

Çizelge 2. Kefir örneklerinin depolama süresi boyunca mikrobiyolojik analiz sonuçları (log KOB mL⁻¹)

Mikrobiyolojik analizler	KK Grup*				
	Depolama süresi (gün)				
	1	7	14	21	28
TMAB	7.50±0.28 ^{aA}	7.70±0.13 ^{abA}	8.00±0.27 ^{ba}	8.28±0.13 ^{ba}	8.40±0.37 ^{cA}
Maya-Küf	4.25±0.06 ^{aA}	4.54±0.12 ^{ba}	4.44±0.35 ^{abA}	4.26±0.43 ^{aA}	4.61±0.49 ^{cA}
LAB	6.52±0.12 ^{ba}	6.20±0.22 ^{aA}	6.53±0.24 ^{ba}	6.66±0.22 ^{bcA}	6.95±0.22 ^{cA}
Toplam koliform	ND ^{aA}	ND ^{aA}	ND ^{aA}	ND ^{aA}	ND ^{aA}
TMSK	6.55±0.50 ^{aA}	6.99±0.11 ^{ba}	7.08±0.11 ^{ba}	7.09±0.07 ^{ba}	7.39±0.47 ^{cA}
Mikrobiyolojik analizler	SK Grup*				
	Depolama süresi (gün)				
	1	7	14	21	28
TMAB	8.66±0.71 ^{ab}	8.88±0.21 ^{bb}	8.82±0.48 ^{bb}	9.71±0.11 ^{dc}	9.57±0.41 ^{cc}
Maya-Küf	8.50±0.71 ^{ab}	8.81±0.51 ^{bb}	8.49±0.90 ^{aA}	9.15±0.33 ^{cc}	8.55±0.43 ^{ab}
LAB	8.27±0.13 ^{ab}	8.78±0.33 ^{bb}	8.86±0.35 ^{abB}	8.68±0.24 ^{bb}	8.95±0.17 ^{cb}
Toplam koliform	ND ^{aA}	ND ^{abA}	ND ^{cA}	ND ^{cA}	ND ^{abA}
TMSK	8.79±0.22 ^{bb}	9.46±0.50 ^{ac}	8.96±0.28 ^{cb}	8.71±0.07 ^{bb}	8.51±0.74 ^{ab}

*Ortalama ve std. hata; KK: Kontrol grup kefir örnekleri; SK: Enkapsüle edilmiş *S. boulardii* kullanılarak üretilmiş probiyotik kefir örnekleri; ND: Tespit edilmedi; a-c: Aynı satırdaki farklı üst simgeler $P<0.05$ seviyesinde önemli bir fark olduğunu gösterir. A-C: Aynı sütundaki farklı üst simgeler $P<0.05$ seviyesinde önemli bir fark olduğunu gösterir.

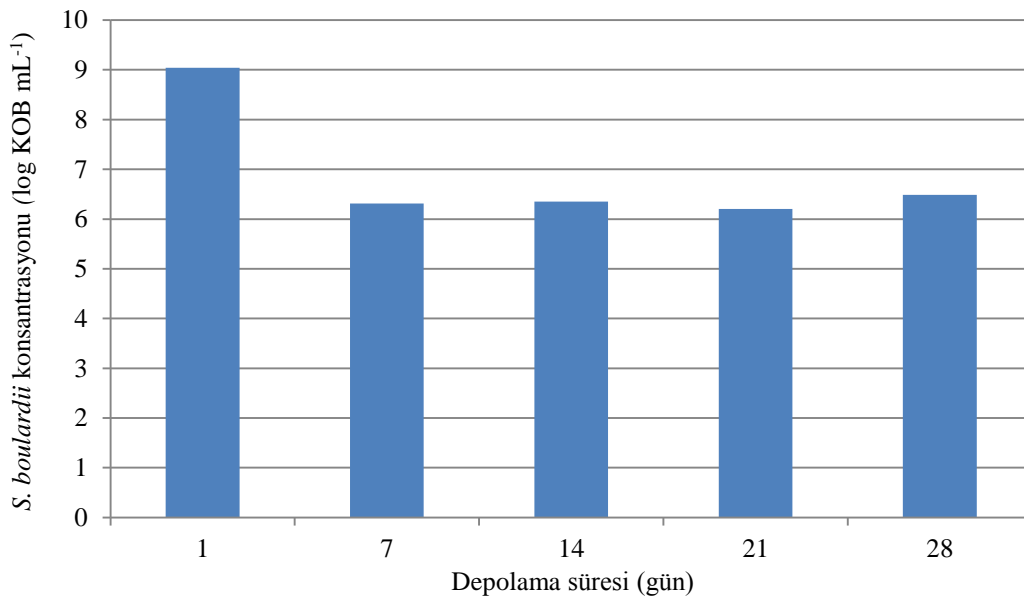
Çalışmamızda üretimi yapılan her iki grup kefir örneklerinin hijyen kontrolü için toplam koliform grup bakteri sayımı da yapılmıştır. Analizler sonucunda, kefir örneklerinin

hiçbirinde toplam koliform bakteri içeriği tespit edilmemiştir

Çalışmamızda üretimi yapılan SK kefir örneklerinin depolama boyunca *S. boulardii* düzeylerindeki değişim Şekil 2'de gösterilmiştir.

Şekil 2’de de gösterildiği gibi, kefir örneklerinin *S. boulardii* düzeyi depolama süresinin başlangıcında 9.04 log KOB mL⁻¹ iken, depolamanın son gününde 6.48 log KOB mL⁻¹ düzeyine düşmüştür. Sağlık etkilerinin görülebilmesi için günlük 10⁶-10⁹ log KOB mL⁻¹ canlı Probiyotik hücresinin alımı insanlar için gerekli görülmektedir (Çıray, 2007). Çalışmamız sonuçlarına göre, kefir örneklerinde depolama süresi boyunca *S. boulardii* düzeyi bu sınırlar içerisinde kalmaktadır. Ürünlerin tüketim sonrasında mide-bağırsak sistemlerinde de canlılıklarını bu düzeyde koruması amacıyla *S.*

boulardii’nin aljinat bazlı mikroenkapsülasyon uygulaması yapılmıştır. Ünal ve Erginkaya (2010) aljinat, pektin ve peynir altı suyu proteini ile enkapsüle edilen *Bifidobacterium bifidum*’un *in vitro* koşullarda canlılık süresini artırdığını bildirmektedirler. Mandal ve ark. (2006), farklı aljinat konsantrasyonları (%2, 3 ve 4) ile mikroenkapsüle edilmiş *Lactobacillus casei* NCDC-298 türünün canlılığını araştırmışlardır. Araştırma sonuçları, aljinat konsantrasyonu artışı ile birlikte bakterinin gastrointestinal koşullara dayanımının arttığı ve yüksek canlılık düzeyini korunduğunu göstermiştir.



Şekil 2. Mikroenkapsüle edilmiş *S. boulardii* kullanılarak üretilmiş probiyotik kefir örneklerinin depolama süresince *S. boulardii* değişimi

SONUÇ

Genel olarak araştırma sonuçları değerlendirildiğinde, mikroenkapsüle *S. boulardii* içeren kefir örneklerinin kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerinin, kefir standart değerleri içerisinde yer aldığı ve tüketime uygun olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen ürün ile genel tüketimi az olan probiyotik süt ürünlerinin tüketiminin artırılması için alternatif bir

fonksiyonel kefir üretimi yapılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre, *S. boulardii*’nin süt ve ürünlerinde probiyotik maya olarak kullanımının ürün kalite kriterleri açısından olumlu sonuçlar verdiği belirlenmiştir. *S. boulardii* probiyotik mayasının gıdalarda kullanımı ile ilgili literatür çalışmaları sınırlı olup, daha fazla araştırılması gerekmektedir. Bu çalışma ile elde edilen veriler, konu ile ilgili ileride yapılacak çalışmalara ışık tutacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından FEN-BAP-A-160317-41 proje numarası ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- AOAC. 1996. Official Methods of Analysis. Washington DC.
- Argin S, 2007. Microencapsulation of Probiotic Bacteria İn Xanthan-Chitosan Polyelectrolyte Complex Gels, Dissertation, University of Maryland, College Park, USA.
- Ble'haut H, Massot J, Elmer GW, 1989. Disposition Kinetics of *Saccharomyces boulardii* in Man and Rat. *Biopharmaceutics & Drug Disposition*, 10: 353–64.
- Champagne C, Fustier P, 2007. Microencapsulation For The Improved Delivery Of Bioactive Compounds Into Foods. *Current Opinion Biotechnology*, 18: 184–190.
- Chen KN, Chen MJ, Lin CW, 2006. Optimal Combination Of The Encapsulating Materials For Probiotic Microcapsules And Its Experimental Verification (R1). *Journal of Food Engineering*, 76: 313–320.
- Chen M, Chen K, Kuo Y, 2007. Optimal Thermotolerance of *Bifidobacterium bifidum* in Gellan–Alginate Microparticles. *Biotechnology and Bioengineering*. 98(2): 411-419.
- Czerucka D, Piche T, Rampal P, 2007. Review article: Yeast as probiotics- *Saccharomycesboulardii*. *Alimentary Pharmacology & Therapeutics*, 26: 767-778.
- Çıray Z, 2007. Piyasada Satılan Ticari Kefirlerin Mikrobiyal Kalitesinin Değerlendirilmesi. İstanbul Medipol Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Daştan S, 2015. Ticari ve Geleneksel Yöntemlerle Üretilen Kefirlerin Mikrobiyolojik Profilinin Belirlenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Dinç A, 2008. Kefirin Bazı Mikrobiyolojik ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- FDA, 1995. Bacteriological Analytical Manual. Food and Drug Administration 16 th Edition. AOAC Int. Gaithersburg MD.
- Guzel-Seydim ZB, Wyffelst JT, Seydim AC, Greene AK, 2005. Turkish Kefir And Kefir Grains: Microbial Enumeration And Electron Microscopic Observation. *International Journal Dairy Technology*, 58: 25-29.
- Güngör Ö, 2007. Meyve Suyu İlaveli Kefirin Depolama Süresince Özelliklerinin Belirlenmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Irigoyen A, Arana I, Castiella M, Torre P, Ibanez FC, 2005. Microbiological, Physicochemical And Sensory Characteristics of Kefir During Storage. *Food Chemistry*, 90: 613-620.
- Jackobsen M, Narvhus J, 1996. Yeasts And Their Beneficial And Negative Effect On The Quality Of Dairy Products. *International Dairy Journal*, 6: 755-768.
- Kaçar A, 2002. Farklı Oranlarda Yağsız Kurumadde İçeren Enerjisi Azaltılmış Dondurmaların Fiziksel, Kimyasal Ve Duyusal Özellikleri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Kailasapathy K, 2002. Microencapsulation Of Probiotic Bacteria: Technology And Potential Applications. *Current Issues in Intestinal Microbiology*, 3, 39-48.
- Kalkan S. 2014. Farklı Antimikrobiyel Maddeler İçeren Yenilebilir Film Kaplamaların Macar Salamında Kullanım Olanakları Ve *Listeria İnnocua* İnaktivasyonu Üzerine Etkileri. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).

- Krasaekoopt W, Bhandari B, Deeth H, 2006. Survival Of Probiotics Encapsulated İn Chitosan-Coated Alginate Beads İn Yoghurt From UHT- And Conventionally Treated Milk During Storage. *LWT-Food Science and Technology*, 39: 177–183.
- Kurt A, Çakmakçı S, Çağlar A, 2003. Süt ve Mamulleri Muayene ve Analiz Metodları Rehberi Genişletilmiş 8. Baskı. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 252/D Erzurum-Türkiye.
- Lacroix C, Yildirim S, 2007. Fermentation Technologies For The Production Of Probiotics With High Viability And Functionality. *Current Opinion Biotechnology*, 18, 176–183.
- Mainville I, Robert N, Lee BH, Farnworth ER, 2006. Polyphasic Characterization Of The Lactic Acid Bacteria in Kefir. *Systematic and Applied Microbiology*, 29: 59-68.
- Malek AM, Dmytrow I, Jasinska M, 2009. Quality Of Kefir Produced Using Active Flora Probiotic. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, 12(3): 5.
- Mandal S, Puniya AK, Singh K, 2006. Effect Of Alginate Concentrations On Survival Of Microencapsulated *Lactobacillus casei* NCDC-298. *International Dairy Journal*, 16: 1190–1195.
- Onaran B, Çufaoğlu G, 2007. Comparison Of Microbial Population Of Household And Commercial Kefirs in Ankara, Turkey. *Veteriner Hekim Dergisi*, 88(1): 52-58.
- Özen F, Çoşkun F, 2014. Bitkisel Ekstrakt Kullanımının Tekirdağ Köftesinin Mikrobiyolojik Ve Duyusal Özellikleri Üzerine Etkisi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 11(3): 100-109.
- Sazawal S, Hiremath G, Dhingra U, 2006. Efficacy Of Probiotics İn Prevention Of Acute Diarrhoea: A Meta-Analysis Of Masked, Randomized, Placebo-Controlled Trials. *Lancet Infectious Diseases*, 6: 374–82.
- Stanton C, Gardiner G, Lynch PB, Collins JK, Fitzgerald G, Ross RP, 1998. Probiotic Cheese. *International Dairy Journal*, 8: 491-496.
- Taş TK, İlay E, Öker A, 2014. Pekmez Ve Erik Kullanılarak Üretilen Kefirlerin Bazı Kalite Kriterlerinin Belirlenmesi. *Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknolojisi Dergisi*, 2(2): 86-91.
- TGK, 2009. Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği, Tebliğ No: 2009/25.
- Trigueros DEG, Fiorese ML, Kroumov AD, Hinterholz CL, Nadai BL, Assunc GM, 2016. Medium Optimization And Kinetics Modeling For The Fermentation Of Hydrolyzed Cheese Whey Permeate As A Substrate For *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii*. *Biochemical Engineering Journal*, 110: 71–83.
- Ünal E, Erginkaya Z, 2010. Probiyotik Mikroorganizmaların Mikroenkapsülasyonu. *Gıda*, 35: 297-304.
- Ünlütürk A, Turantaş F, 1998. Gıda Mikrobiyolojisi. Mengi Tan Basımevi, İzmir-Türkiye.
- Wszolek M, Tamime AY, Muirs DD, Barclay MNI, 2001. Properties of Kefir Made in Scotland and Poland using Bovine, Caprine and Ovine Milk with Different Starter Cultures *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 34: 251-261.
- Yılmaz L, Yılsay TO, Bayazıt AA, 2006. The Sensory Characteristics Of Berry Flavoured Kefir. *Czech Journal Food Science*, 24: 26-32.

Pentacene/n-Si Heteroeklem Aygıtlarının Yapımı ve Karakterizasyonu

Zakir ÇALDIRAN^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada organik yarıiletken özellik gösteren pentacene malzemesi kullanılarak elde edilen doğrultucu kontakların elektriksel özellikleri incelendi. İlk olarak n-Si bir yüzeyine termal buharlaştırma yöntemi ile Al metali kaplandı ve 450 °C de 10 dakika tavlansarak omik kontak elde edildi. Daha sonra termal buharlaştırma yöntemi ile n-Si yarıiletkeninin diğer yüzeyine Pentacene organik filmi kaplandı. Son olarak elektriksel ölçümler için DC saçırma yöntemi ile Pentacene üzerine Ni kaplanarak daire şeklinde sekiz farklı kontak elde edildi. Ni/Pentacene/n-Si/Al heteroeklem aygıtlarının oda sıcaklığında ve karanlıkta I-V (Akım Voltaj) ölçümleri yapıldı. TE teorisi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen aygıtların benzer karakteristik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. D1 numaralı Ni/Pentacene/n-Si/Al heteroeklem aygıtı 0.83 eV engel yüksekliği ve 1.41 idealite faktörü ile Schottky davranış göstermiştir. Ayrıca Cheung ve Norde fonksiyonları gibi farklı metotlar kullanılarak engel yüksekliği ve idealite faktörü ile beraber D1 numaralı Ni/Pentacene/n-Si/Al heteroeklem aygıtının seri direnç değerleri de (Rs) hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Pentacene, heteroeklem aygıt, Schottky diyot, organik yarıiletken

The Fabrication of the Pentacene/n-Si Heterojunction Devices and Characterization

ABSTRACT: In this study, electrical properties of rectifier contacts obtained by using organic semiconducting pentacene material were investigated. Firstly, Al metal was evaporated on one surface of n-Si wafer for back contact by thermal evaporation and then n-Si was annealed at 450 °C for 10 minutes. Then, pentacene organic film was deposited on the other surface of n-Si wafer by thermal evaporation. Finally, eight circle Ni contacts with $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$ area were coated on Pentacene film by sputtering method for the electrical measurements. Current-voltage (I-V) measurements were performed at the room temperature and in dark of Ni/Pentacene/n-Si/Al heterojunction devices. The basic diode parameters such as ideality factors (n) and the barrier heights (Ω) of Ni/Pentacene/n-Si/Al devices were calculated using forward bias I-V curve. The D1 Ni/Pentacene/n-Si/Al heterojunction device showed Schottky behavior with barrier heights of 0.83 eV and ideality factors of 1.41 using thermionic emission (TE) theory. Other devices have similar characteristics. Furthermore, both parameters and series resistance (Rs) of number D1 Ni/Pentacene/n-Si/Al heterojunction device were calculated using different methods as Cheung and Norde functions.

Keywords: Pentacene, heterojunction devices, Schottky diode, organik semiconductor,

¹ Zakir ÇALDIRAN (Orcid ID: 0000-0002-2170-9639), Ardahan Üniversitesi, Ardahan Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Ardahan, TÜRKİYE

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Zakir ÇALDIRAN, zakircaldiran@ardahan.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 13.08.2018
Kabul tarihi / Accepted: 05.10.2018

GİRİŞ

Schootky tipi diyot uygulamaları yarıiletken aygıt teknolojisi için önem arz etmektedir. Yarıiletken teknolojisinin gelişmesi ile Schottky tipi aygıtlar daha da önemli hale gelmiştir (Deniz ve ark., 2018). Schottky engel diyot olarak da ifade edilen bu aygıtlar metal ve yarıiletkenin atomik boyutta birleşmesi ile meydana gelir. Yeni malzeme ve tekniklerin keşfedilmesi bu tip aygıtların kullanım alanlarını da arttırmıştır (Koçyiğit ve ark.,2018; Tataroğlu ark., 2018). Schottky tipi aygıtlar telekomünikasyon teknolojisinde, radar uygulamalarında, optoelektronik aygıtlarda, transistörlerde, LED teknolojisinde, fotovoltaiklerde (PV) ve birçok elektronik sistemlerde kullanılmaktadır (Aydoğan ve ark.,2008; Çaldıran ve ark., 2013a). Schottky engel yüksekliği Schottky tipi aygıtlar için önem arz etmektedir. Bu engel yüksekliği metal yarıiletken arasında bir tabakanın varlığı ile değiştirilebilir (Hendi ve Orainy, 2014; Orak ve Koçyiğit, 2016; Karabulut ve ark., 2018b). İletken polimerler metalle kontak haline getirildiği zaman fotovoltaik, elektroluminesans ve doğrultucu etki gösterdiğinden, elektronik endüstrisinde önemli bir yere sahiptir (Oyama ve ark., 2011; Çaldıran, 2013b). Bununla beraber metal yarıiletken kontaklarının arayüzey özellikleri, güvenilirlik ve kararlılık gibi aygıt performansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir (Aydoğan ve ark., 2010; Karabulut ve ark. 2018a). Aromatik hidrokarbonlardan olan Pentacene malzemesi, organik elektronikte kullanılmak üzere en ümit verici π -konjuge organik materyallerden biri olarak kabul edilmektedir (Oyama ve ark., 2011; Alahmed ve ark. 2013; Türüt ve ark., 2017).

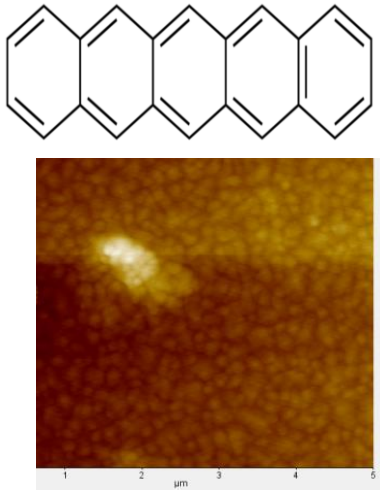
Bu çalışmada molekül yapısı Şekil 1'de verilen organik pentacene yarıiletken malzemesi kullanılarak metal/organik/yarıiletken aygıt yapısı elde edilmiştir. Oda sıcaklığında I-V (akım-voltaj) ölçümleri yapılarak, elde edilen aygıtın temel diyot parametreleri tayin edilmiştir. İdealite faktörü (n) ve engel yüksekliği (Φ) gibi

diyot performansı hakkında önemli bilgiler veren parametreler termoiyonik (TE) metodu ile beraber Nord ve Cheung metotları ile hesaplanarak çıkan sonuçlar karşılaştırıldı.

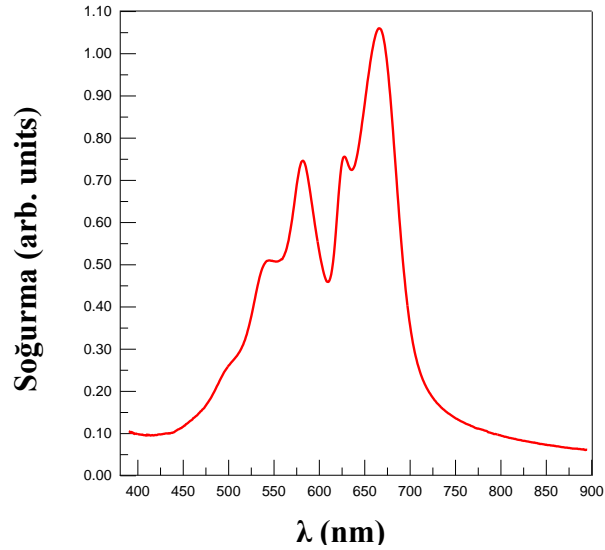
METARYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada taban malzemesi olarak (100) doğrultusuna, 400 μm kalınlığa, 1-10 $\Omega\text{-cm}$ öz dirence sahip n tipi Si kristali kullanılmıştır. Si tabaka dilimlenmiş olarak satın alındı ve numune yüzeyinde herhangi bir kirlilik gözlenmedi. Ancak kristal yüzeyinin her türlü kirliliklerden arındırılması için aygıt fabrikasyonundan önce numuneye kimyasal temizleme işlemi gerçekleştirildi. Kimyasal temizlemede; aseton'da ultrasonik olarak 10 dakika yıkama, metanol'de ultrasonik olarak 10 dakika yıkama, RCA1 ($\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_3$; 6:1:1)'de 60°C'de 10 dakika kaynama, seyreltik HF ($\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$; 10:1) ile 30 saniye yıkama, RCA2 ($\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$; 6:1:1)'de 60°C'de 10 dakika kaynama, seyreltik HF ($\text{H}_2\text{O}:\text{HF};10:1$) ile 30 saniye yıkama son olarak 20 dakika akan deiyonize su içerisine bekletilme ve azot gazı (N_2) ile kurulama işlemleri yapıldı. Omik kontak için kimyasal temizliği yapılmış n -Si tabakasının bir yüzeyine 1×10^{-6} Torr vakum ortamında termal buharlaştırma yöntemi ile Al metali kaplandı ve N_2 ortamında 450 °C'de 10 dakika tavlandı. Daha sonra n -Si tabakasının diğer yüzeyine endüstriyel olarak satın alınan (Sigma-Aldrich) toz haldeki Pentacene malzemesi alümina potalar kullanılarak termal buharlaştırma yöntemi ile 400 °C'de 5×10^{-7} Torr vakum ortamında 1 Å/S'de kaplandı. Aynı şartlarda cam yüzeyine Pentacene filmi kaplanarak soğurma ve AFM ölçümleri alındı. Şekil 1'de cam yüzeyine kaplanmış Pentacene filminin AFM görüntüsü verilmiştir. AFM görüntüsünde filmin yüzeye gayet homojen kaplandığı ve lokalizasyonların oluşmadığı anlaşılmaktadır. Benzer şekilde cam yüzeyine kaplanmış Pentacene filminin soğurma grafiği Şekil 2'de verilmiştir. Bu grafikte

Pentacene filminin 500 nm ile 700 nm gerçekleştirdiği görülmektedir. dalgaboyu aralığında etkili soğurma



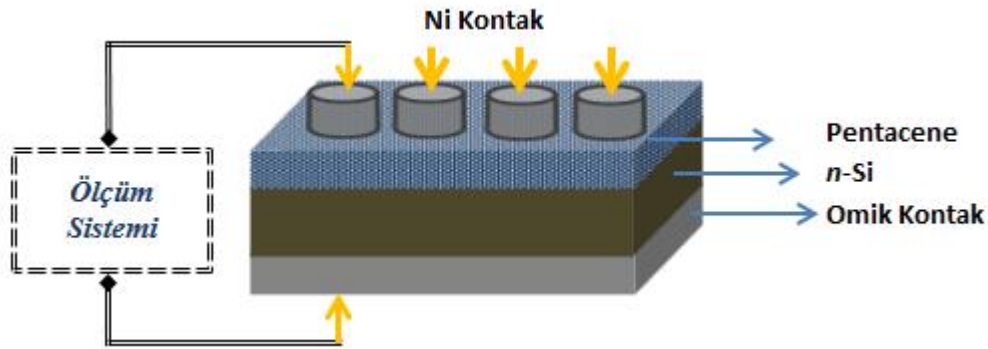
Şekil 1. Pentacene filmini AFM görüntüsü ve Pentacenin molekül yapısı



Şekil 2. Pentacene filminin soğurma grafiği

Son olarak Pentacene filmi yüzeyine DC saçırma yöntemi ile Ni metali kaplanarak kesit görüntüsü Şekil 3’de verilen Ni/Pentacene/*n*-Si/Al heteroeklem diyot yapısı elde edildi.

Yapımı tamamlanan aygıt için “KEITHLEY 487 Picoammeter/Voltage Source” cihazı ile akım-voltaj (*I-V*) ölçümleri oda sıcaklığında ve karanlıkta alındı.



Şekil 3. Ni/Pentacene/*n*-Si/Al Heteroeklem diyodunun kesit görüntüsü

BULGULAR VE TARTIŞMA

I - V ölçümleri kullanılarak diyodun, lineer davranış sergilediği düz beslem tarafındaki değişiminden idealite faktörü, engel yüksekliği ve yüksek akım değerlerine karşılık gelen ve lineerliğin bozulduğu bölge yardımıyla da seri direnç değerleri hesaplandı.

Termoionik Emisyon (TE) teorisine göre, bir Schottky diyodun doğru beslem akımı uygulanan potansiyele bağlı olarak;

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

ifadesi ile verilmektedir (Çaldıran ve ark., 2015). Bu ifade $eV \gg nkT$ olması durumunda üstel terim yanında '1' ihmal edilebilir. Bu durumda ifadenin yeni hali;

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \right] \quad (2)$$

olur. Eşitlik 2. ifadesinin her iki tarafının tabii logaritması alınıp, sonra da V 'ye göre türevi alınır; idealite faktörü için Eşitlik 3. ifadesi elde edilir.

$$n = \frac{e}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (3)$$

İdealite faktörü; diyodun karakteristiğini belirleyen önemli bir parametredir. "n" simgesi ile gösterilir ve birimsiz bir parametredir. İdeal bir diyot için $n=1$ 'dir ve n değeri 1'den uzaklaştıkça, yani değeri büyüdükçe diyot ideal olmayan bir davranış sergiler (Neamen, 1992; Yılmaz ve ark., 2018).

$\ln I$ - V grafiği çizildiğinde, düz beslem kısmındaki lineer bölgeye doğru bir fit çizilerek bu doğrunun eğiminden $dV/d(\ln I)$ elde edilir. Bu değerle birlikte e , (elektronun yükü $=1.6 \times 10^{-19}$ C), k (Boltzmann sabiti $=8.625 \times 10^{-5}$ eV K^{-1}) ve T (mutlak sıcaklık (K)) değerleri Eşitlik 3. ifadesinde yerine yazılarak idealite faktörü değerleri farklı sıcaklık değerleri için hesaplanabilir. Fit edilen doğrunun $V=0$ 'da düşey eksenini kestiği nokta I_0 doyma akım yoğunluğunu verir. Eşitlik 2.'deki I_0 doyma akım yoğunluğu,

$$I_0 = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_b}{kT}\right) \quad (4)$$

ile verilmektedir. Eşitlik 4.'ün her iki tarafının tabii logaritması alınıp Φ_b 'ye göre çözülürse, Eşitlik 5. ile verilen engel yüksekliği ifadesi elde edilir.

$$e\Phi_b = kT \ln(AA^* T^2 / I_0) \quad (5)$$

Burada, A , diyodun etkin alanı ($A=0.00785$ cm^2) A^* , Richardson sabiti olup n -Si için 112 A $K^{-2} cm^{-2}$ 'dir.

Aynı şartlarda elde edilen yedi farklı Ni/Pentacene/ n -Si/Al heteroeklem diyotlarının oda sıcaklığında (300 K) ve karanlıkta elde edilmiş akım-voltaj grafiklerinden hesaplanan idealite faktörleri ve engel yükseklikleri değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1'deki veriler incelendiğinde, idealite faktörü değerleri 1.41 ile 2.38 arasında değişirken buna karşılık aynı aygıtların engel yüksekliği değerleri 0.78 eV ile 0.84 eV arasında değişmektedir.

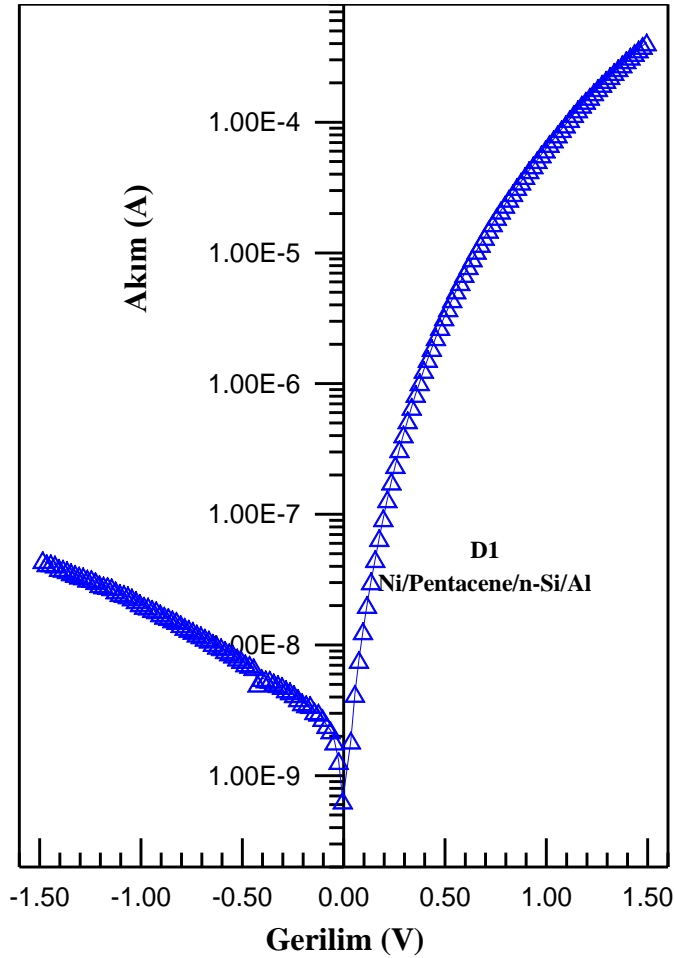
Çizelge 1. Ni/Pentacene/ n -Si/Al heteroeklem aygıtlarının TE metodundan hesaplanan idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri.

Diyot Numarası	n (İdealite Faktörü)	Φ (Engel Yüksekliği)
D1	1.41	0.84
D2	1.51	0.84
D3	1.61	0.84
D4	1.64	0.84
D5	1.66	0.77
D6	2.18	0.81
D7	2.31	0.84
D8	2.58	0.83

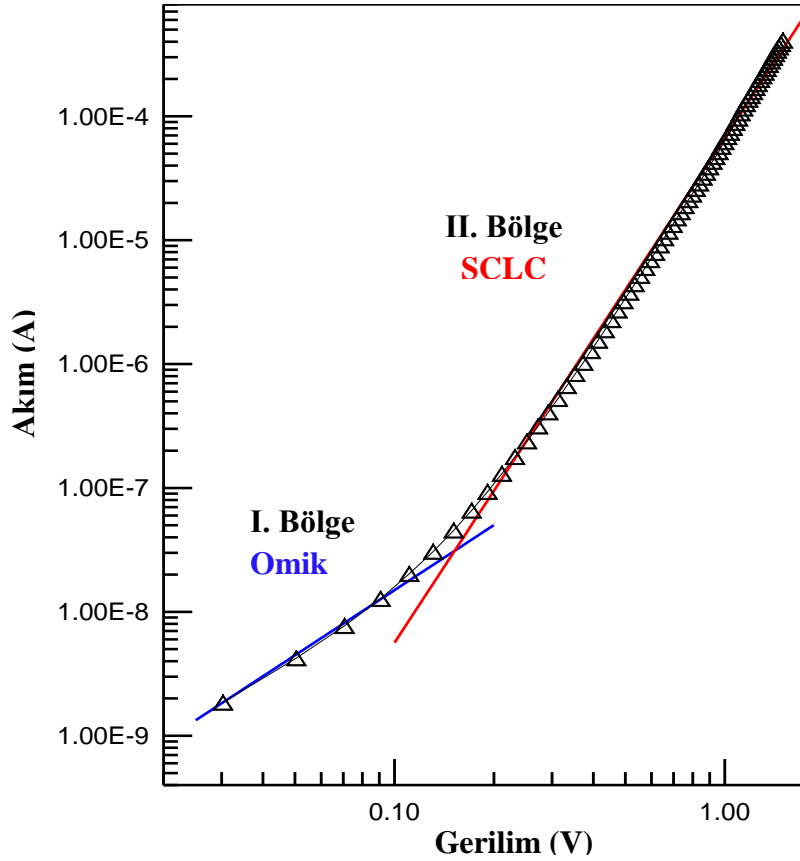
Şekil 4’de D1 numaralı aygıt olarak isimlendirilen Ni/Pentacene/*n*-Si/Al heteroeklem diyodunun oda sıcaklığında alınmış I - V grafiği verilmiştir. Bu grafikten ters beslemede sızıntı akımların dışında hemen hemen hiç akım geçmediği gözlenmektedir. Düz beslem durumunda düşük gerilimlerde yüksek akımların geçtiği ve bu bölgede akımın lineer arttığı gözlenmektedir. Yüksek akım ve yüksek gerilim bölgesinde seri direncin etkili olduğu ve grafikten bükülmelerin olduğu görülmektedir (Brutscher ve Hoheisel, 1988; Yüksel ve ark., 2013; Karabulut ve ark., 2018b).

Şekil 5’de D1 numaralı heteroeklem aygıtın $\log I$ - $\log V$ skalada I - V grafiği verilmiştir. D1

numaralı aygıtın Lineer I - V grafiğinin düz besleminden alınan bu grafiğinin iki farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Şekil 5’de log-log skalada I. bölge olarak ifade edilen düşük voltaj bölgesinde aygıt omik davranış sergilemektedir. Bu bölgede akım elektrik alanı ile orantılıdır. Modern organik aygıtların birçoğu 1940 yılında Mott tarafından yorumlanan SCLC temeline dayanır (Mott, 1940; Çaldıran ve ark., 2013c). D1 aygıtının $\log I$ - $\log V$ skaladaki grafiğinde yüksek voltajın olduğu ve II. böge olarak da ifade edilen bölge SCLC (Sınırlı Uzaklık Akımı) bölgesidir.



Şekil 4. D1 numaralı Ni/Pentacene/*n*-Si/Al heteroeklem aygıtının I - V grafiği



Şekil 5. D1 numaralı Ni/Pentacene/n-Si/Al heteroeklem aygıtının $\log I$ - $\log V$ grafiği

Termoionik (TE) teorisine göre I-V grafiğinin düz besleminde akımın lineer olduğu bölgede Shottky tipi diyotların idealite faktörü ve engel yüksekliği parametreleri hesaplanabilir. Yüksek seri dirence sahip metal-yarıiletken kontaklarda, seri direnç, idealite faktörü ve engel yüksekliği gibi fiziksel parametrelerin tayin edilmesi amacıyla yeni yöntemler geliştirilmiştir. Norde ve Cheung modellerine göre de Shottky tipi aygıtlara ait bu parametreler hesaplanabilir. Norde tarafından $n=1$ durumu için düz beslemin tamamını dikkate alan, seri direnç ve engel yüksekliğini tanımlayan ifade, $F(V)$ fonksiyonudur. $F(V)$ fonksiyonu Eşitlik 6'daki gibi tanımlanır.

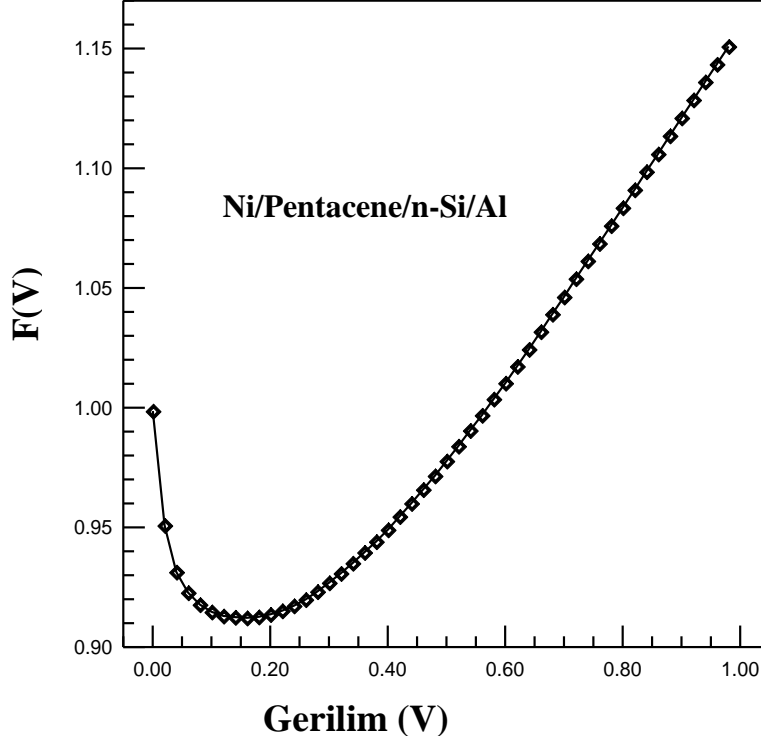
$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \left(\frac{kT}{2} \right) \ln \left(\frac{I(V)}{AA * T^2} \right) \quad (6)$$

$F(V)$ 'deki γ ifadesi I-V grafiğinden elde edilen idealite faktöründen (n) büyük bir tam sayıdır. Burada ki I_0 ve V_0 değeri minimum noktadaki akım ve gerilim değerleridir. Sonuç olarak engel yüksekliği ve seri direnç ifadeleri;

$$\phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (7)$$

$$R_s = \frac{kT(\gamma - n)}{qI_0} \quad (8)$$

şeklinde hesaplanır. Şekil 6'de D1 numaralı Ni/Pentacene/n-Si/Al heteroeklem diyodunun F-V grafiği verilmiştir. Norde fonksiyonları kullanılarak $F(V_0)=0.91$ V ve $V_0 = 0.16$ V değerlerine karşılık engel yüksekliği (Φ_b) ve seri direnç (R_s) değerleri sırası ile 0.96 eV ve 44.5 k Ω olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. D1 numaralı Ni/Pentacene/n-Si/Al heteroeklem aygıtının $F(V)$ - V grafiği

Aygıta uygulanan gerilim yeterince büyük olduğunda arayüzey halleri, arayüzey yalıtkan tabakası ve seri direnç etkisinden dolayı I - V grafiği önemli ölçüde lineerlikten sapar. Bu durumda yüksek akım ve yüksek gerilim bölgesinde bükülmenin olduğu seri direnç

bölgesi oluşur. Lineerliğin olmadığı bu bölgede idealite faktörü, engel yüksekliği ve Seri direnç gibi parametrelerinin hesaplanmasında Cheung ve Cheung (Cheung ve Cheung, 1986), tarafından farklı bir model sunulmuştur.

$$I = A.J = \left[AA^*T^2 \exp\left(\frac{-e\Phi_b}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (9)$$

uygulanan gerilim V 'nin IR_s kadarlık miktarı seri direnç bölgesine düşeceği için V yerine $(V) -$

IR_s yazarak Eşitlik 9. aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir.

$$I = A.J = \left[AA^*T^2 \exp\left(\frac{-e\Phi_b}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{e(V - IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (10)$$

$$V = \left(\frac{nkT}{e} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) + n\Phi_b + IR_s \quad (11)$$

Eşitlik 11'in $\ln I$ 'ya göre türevi alınır;

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{e} + IR_s \quad (12)$$

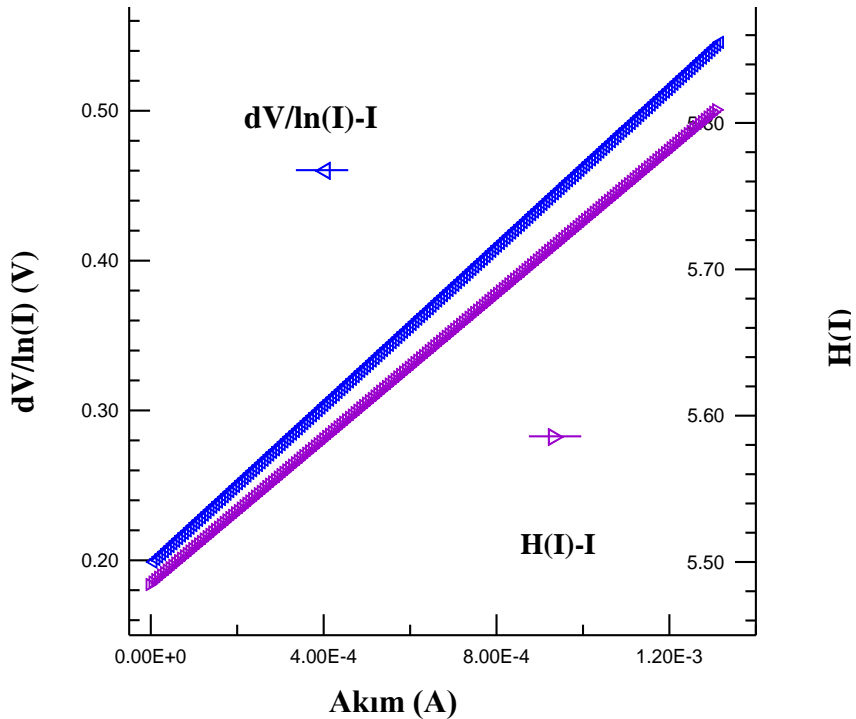
ifadesi elde edilir. Eşitlik 12'de $dV/d(\ln I)$ 'nın I 'ya göre grafiği bir doğru olacaktır. Bu grafikten elde edilecek olan doğrunun eğimi nötral bölge direncini ya da R_s seri direncini verecektir. Bu doğrunun düşey eksenini kestiği noktadan (n) idealite faktörü bulunabilir (Aydoğan 2003). Potansiyel engeli Φ_b 'yi bulmak için;

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{e} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) \quad (13)$$

şeklinde bir $H(I)$ fonksiyonu tanımlanabilir. Eşitlik 11 ve 12'den;

$$H(I) = n\Phi_b + IR_s \quad (14)$$

yazılabilir. Eşitlik 14'de $H(I)-I$ grafiği çizildiğinde bu grafik de bir doğru şeklinde olacak ve bu doğrunun eğimi de R_s seri direncini verecektir. Bu doğrunun $H(I)$ eksenini kestiği noktadan da engel yüksekliği $e\Phi_b$ bulunur.



Şekil 7. D1 numaralı Ni/Pentacene/n-Si/Al heteroeklem aygıtının $dV/d(\ln I)-I$ ve $H(I)-I$ grafiği

Şekil 7’de D1 numaralı Ni/Pentacene/n-Si/Al heteroeklem diyodunun $dV/d(\ln I)$ ’nın I ’ya karşı çizilen grafiğinden elde edilmiş bir fit gösterilmektedir. Bu doğrunun $I=0$ ’da düşey eksenini kestiği noktadan idealite faktörü (n) 8.3 ve doğrunun eğiminden de seri direnç değeri 0.32 k Ω olarak elde edildi. Şekil 10’da Eşitlik 14. yardımıyla elde edilen $H(I)-I$ grafiğinin fiti

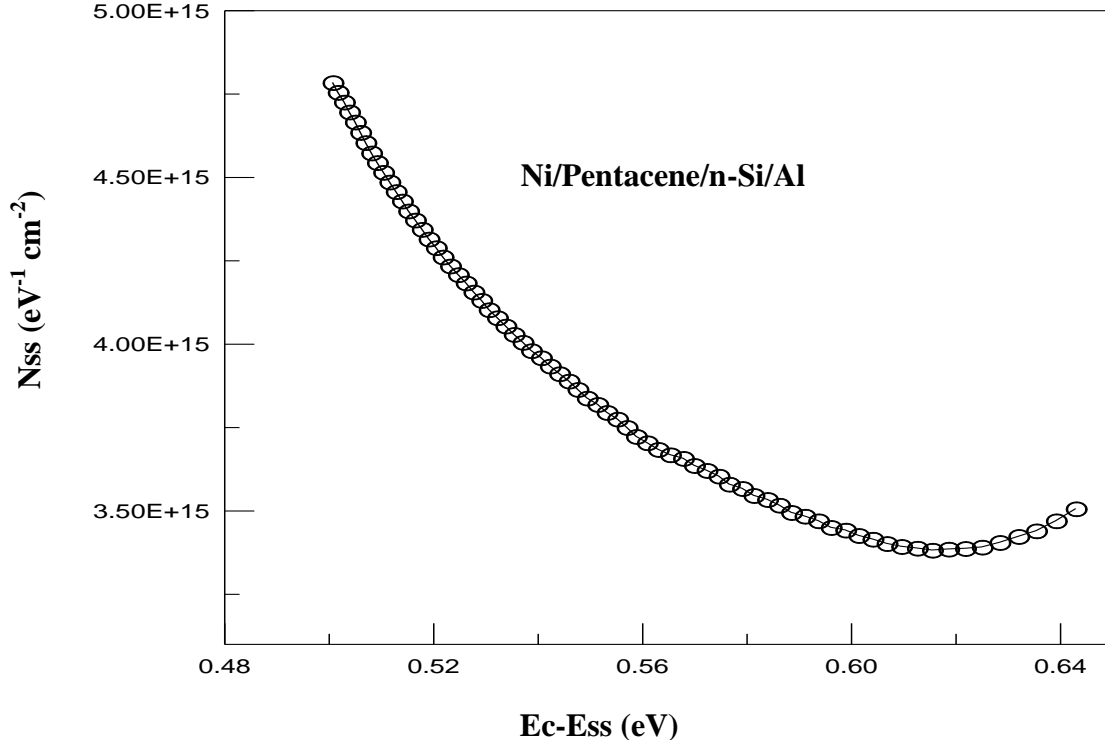
verilmiştir. $I=0$ iken doğrunun düşey eksenini kestiği noktadan engel yüksekliği (Φ) 0,91 eV ve doğrunun eğiminden de seri direnç (R_s) 0.33 k Ω olarak hesaplandı. $dV/d(\ln I)$ ’nın I ’ya karşı çizilen grafikten hesaplanan idealite faktörünün lineer I-V grafiğinden hesaplanan idealite faktöründen daha büyük çıktığı görülmektedir.

Çizelge 2. D1 numaralı Ni/Pentacene/n-Si/Al heteroeklem aygıtının farklı metotlar ile hesaplanan idealite faktörü ve engel yüksekliği ve seri direnç değerleri.

<i>I-V</i>		<i>dV/d(lnI)-I</i>		<i>H(I)-I</i>		<i>F(V)-V</i>	
<i>n</i>	Φ (eV)	<i>n</i>	R_s (k Ω)	Φ (eV)	R_s (k Ω)	Φ (eV)	R_s (k Ω)
1.41	0.84	8.3	0.32	0.91	0.33	0.96	44,5

D1 numaralı Ni/Pentacene/n-Si/Al heteroeklem diyodunun oda sıcaklığındaki akım-voltaj grafiği kullanılarak farklı yöntemler ile hesaplanan idealite faktörü (n), engel yüksekliği (Φ) ve seri direnç (R_s) değerleri Çizelge 2’de verilmiştir. Çizelge 2’deki veriler incelendiğinde, TE metodu ile hesaplanan idealite faktörü değeri Cheung metodu ile hesaplanan idealite faktörü değerinden daha küçüktür (daha ideal). Bu durum geleneksel metot (TE) ile Cheung metodunun I-V grafiğinin farklı bölgelerine fit yapılarak hesaplama yapılmasına, seri direnç etkisine, arayüzey hallerine ve arayüzey tabakası üzerindeki gerilim düşüşüne atfedilebilir (Karataş and Turut 2006; Reddy 2014; Asubay ve ark., 2014; Deniz ve ark., 2018). Çizelge 2’deki verilere göre $dV/d(\ln I)-I$ ile $H(I)-I$ eğrilerinden hesaplanan seri direnç değerleri

arasında benzerlik görülürken, Cheung fonksiyonlarından elde edilen değerler ile Norde fonksiyonlarından elde edilen değerler arasında da farklılıklar vardır. Bu fark, Norde fonksiyonları I-V grafiğinin düz beslem kısmının tamamına uygulanırken Cheung fonksiyonları ile yapılan hesaplamalarda sadece yüksek akım ve yüksek gerilim değerlerinde etkili olan seri direnç bölgesi değerlendirmeye alınmasından kaynaklanmaktadır. Bununla beraber engel yüksekliği değerleri Cheung ve Norde fonksiyonları ile yapılan hesaplamalarda daha yüksek çıkmıştır. Bu durum, hesaplama metotlarının grafiğin farklı bölgelerine uygulanması ile beraber arayüzey boyunca etkili olan pentacene tabakasının varlığına atfedilebilir (Asubay ve ark., 2014; Deniz ve ark., 2018; Orak ve ark., 2018).



Şekil 8. D1 numaralı Ni/Pentacene/*n*-Si/Al heteroeklem aygıtının N_{ss} - E_c-E_{ss} grafiği

Schottky tipi diyotların düz-beslem I - V karakteristiklerinden hesaplanan engel yüksekliği ve idealite faktörü değerleri yarıiletkenlerde dengede olan arayüzey enerji halleri ile kontrol edilebilir (Deniz ve ark., 2016). Şekil 8'de D1 numaralı Ni/Pentacene/*n*-Si/Al heteroeklem diyodunun arayüzey hal yoğunluğunun (N_{ss}), arayüzey hal enerjisine ($E_{ss} - E_c$) karşı değişimleri verilmiştir. Arayüzey hal yoğunluğu, uygulanan voltaj ile ve silisyumun bant aralığı içindeki bir pozisyona karşılık gelen her bir uygulama voltajı ile değişir. Bu değişimler rekombinasyon merkezindeki azalmaya ve *n*-Si yarıiletken ile pentacene tabakanın arasındaki bir arayüzey tabakasının varlığına atfedilebilir (Yüksel ve ark., 2013). D1 numaralı aygıtın düz beslem I - V grafiğinden elde edilen arayüzey hal yoğunluğu (N_{ss}), $3 \times 10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ile $4.8 \times 10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ arasında değişmektedir. Bu değişim rekombinasyon merkezlerinin azalmasına ve Ni metali ile *n*-Si arasındaki Pentacene organik

malzemesinin oluşturduğu arayüzey elektronik durumlarının varlığına atfedilebilir (Çaldıran ve ark., 2013a).

SONUÇ

Bu araştırma çalışmasında inorganik özellikle *n* tipi silisyum yarıiletkeni (*n*-Si) ile organik yarıiletken özellik gösteren pentacene'den elde edilen Ni/Pentacene/*n*-Si/Al heteroeklem aygıtının elektriksel özellikleri incelendi. Oda sıcaklığında ve karanlıkta yapılan I - V (akım-voltaj) ölçümlerinden idealite faktörü ve engel yüksekliği gibi temel diyot parametreleri TE metodu ile hesaplandı. I - V ölçümlerinden elde edilen grafikten ters beslemde aygıttan hemen hemen akım geçmediği ve düz beslemde düşük gerilim değerlerinde akım değerlerinin lineer olarak arttığı gözlemlendi. Düz beslem altında lineer bölgeden yapılan hesaplamada, elde edilen sekiz farklı aygıtın benzer özellik gösterdiği ve engel yüksekliği değerlerinin 0.77 ev ile 0.84 eV arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Bu

sonuçlardan Ni/Pentacene/n-Si/Al heteroeklem aygıtının Schottky tipi doğrulma özelliğine sahip olduğunu ve Pentacene malzemesinin Ni ile *n*-Si arasında yüksek engelin oluşmasını sağladığını görülmüştür. Ni/Pentacene/n-Si/Al aygıtının (D1) düz beslem logI-logV grafiği çizilmiş bu grafiğin iki farklı bölgelerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu bölgeler düşük voltajlarda omik iletkenliği ve yüksek voltajlarda SCL (space charge limited) iletkenliğini göstermektedir. D1 numaralı Ni/Pentacene/n-Si/Al aygıtının TE metodunun yanı sıra Norde ve Cheung yöntemleri ile de idealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnç değerleri hesaplanmıştır. Norde ve Cheung yöntemleri ile yapılan hesaplanmalarda D1 numaralı Ni/Pentacene/n-Si/Al aygıtının idealite faktörü ve seri direnç değerleri TE metodundan elde edilen değerlerden farklı çıkmıştır. Oluşan bu fark *I-V* grafiğinin farklı bölgeleri dikkate alarak yapılan hesaplamaya, seri direnç etkisine ve ara yüzey durumlarına atfedilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ardahan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) ile desteklenmiştir (Proje no: 2018/005).

KAYNAKLAR

Alahmed ZA, Mansou SA, Aydın ME, Yakuphanoglu F, 2013. Hybrid photodiodes based on 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene:poly[2-methoxy-5-(2ethyl)hexoxy-phenylenevinylene]/p silicon. *Solid State Communications*, 163:23-27.

Asubay S, Genisel MF, Ocak YS, 2014. Electrical parameters of a DC sputtered Mo/n-type 6H-SiC Schottky barrier diode. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 28, 94–97.

Aydoğan Ş, İncekara Ü, Türüt A, 2010. Determination of contact parameters of Au/Carmine/n-Si Schottky device. *Thin Solid Films*, 518:7156–7160.

Aydoğan S, Sağlam M, Türüt A, 2008. Reverse bias capacitance–voltage characteristics of Al/polyaniline/p-Si/Al structure as a function of temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354: 4991–4995.

Brutscher N, Hoheise M, 1988. Schottky diodes with high series resistance: A simple method of determining the barrier heights. *Solid-State Electronics*, 31:87-89.

Çaldıran Z, 2013b. Au/Antrakinon/p-Si/Al Schottky Diyodun Temel Karakteristik Parametrelerinin Sıcaklığa Bağlı I-V (Akım-Voltaj) ve C-V (Kapasite-Voltaj) Ölçümlerinden Tayin Edilmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

Çaldıran Z, Aydoğan Ş, Yesildag A, Ekinci D, Kurudirek SV, Türüt A, 2015. Temperature-dependent current–voltage measurements of Au/C9H7N/p-Si: Characterization of a metal–organic–semiconductor device. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 34:58–64.

Çaldıran Z, Deniz A.R, Aydoğan Ş, Yesildag A, Ekinci D, 2013a. The barrier height enhancement of the Au/n-Si/Al Schottky barrier diode by electrochemically formed an organic Anthracene layer on n Si. *Superlattices and Microstructures*, 56:45–54.

Çaldıran Z, Deniz AR, Şahin Y, Metin Ö, Meral K, Aydoğan Ş, 2013c. The electrical characteristics of the Fe₃O₄/Si junctions. *Journal of Alloys and Compounds*, 552:437–442.

Cheung SK, Cheung NW, 1986. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Appl. Phys. Lett.*, 58:382.

Deniz AR, Çaldıran Z, Biber M, İncekara Ü, Aydoğan Ş, 2018. Investigation of electrical properties of Ni/Crystal Violet (C₂₅H₃₀CIN₃)/n-Si/Al diode as a function of temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 763:622-628.

- Deniz AR, Çaldıran Z, Metin Ö, Meral K, Aydoğan Ş, 2016. The investigation of the electrical properties of Fe₃O₄/n-Si heterojunctions in a wide temperature range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 473:172–181.
- Hendi AA, Orainy RH, 2014. Rectifying properties of TIPS-pentacene:rhodamine blend organic semiconductor-on-p-silicon diodes. *Synthetic Metals*, 193:31–34.
- Karabulut A, Orak İ, Türüt A, 2018a. The photovoltaic impact of atomic layer deposited TiO₂ interfacial layer on Si-based photodiodes. *Solid State Electronics*, 144:39–48.
- Karabulut A, Orak İ, Canlı S, Yıldırım N, Türüt A, 2018b. Temperature-Dependent Electrical Characteristics of Alq₃/p-Si Heterojunction. *Physica B: Condensed Matter*, 550, 68-74.
- Karataş, Ş. and Türüt, A., 2006. The determination of electronic and interface state density distributions of Au/n-type GaAs Schottky barrier diodes. *Physica B*, 381, 199-203.
- Koçyiğit A, Karteri İ, Orak I, Uruş S, Çaylar M, 2018. The structural and electrical characterization of Al/GO-SiO₂/p-Si photodiode. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 103:452–458.
- Mönch W, 1988. *Phys. Rev. B*, 37:7129–7132.
- Mott NF, Gurney RW, 1940. *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Dover Public., Inc., New York.
- Neamen D.A, 1992. *Semiconductors Physics and Devices*, R. R. Donnelley & Sons Company, Sydney.
- Orak İ, Koçyiğit A, 2016. The Electrical Characterization Effect of Insulator Layer between Semiconductor and Metal. *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der./Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech.* 6(3): 57-67.
- Orak İ, Koçyiğit A, Karataş Ş, 2018. The Analysis of the Electrical and Photovoltaic Properties of Cr/p-Si Structures Using Current-Voltage Measurements. *Silicon* (2018) 10:2109–2116.
- Oyama N, Takanashi Y, Kaneko S, Momiyama K, Suzuki K, Hirose F, 2011. Pentacene/n-Si heterojunction diodes and photovoltaic devices investigated by I–V and C–V measurements. *Microelectronic Engineering*, 88:2959–2963.
- Reddy, V.R., 2014. Electrical properties and conduction mechanism of an organic-modified Au/NiPc/n-InP Schottky barrier diode. *Applied Physics A*, 116, 1379-1387.
- Tataroğlu A, Ahmedova C, Barim G, Al-Sehemi A, Karabulut A, Al-Ghamdi A, Farooq WA, Yakuphanoglu F, 2018. Electronic and optoelectronic properties of Al/coumarin doped Pr₂Se₃-Ti₂Se/p-Si devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29(15), pp. 12561-12572.
- Tung R.T, 2001. *Mater. Sci. Eng. Rep R Rep.*, 35:1–138.
- Türüt A, Karabulut A, Efeoğlu H, 2017. Electrical characteristics of atomic layer deposited Au/Ti/Al₂O₃/n-GaAs MIS structures over a wide measurement temperature. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 19(5-6), pp. 424-433.
- Yılmaz M, Cirak BB, Aydoğan S, Grilli ML, Biber M, 2018. Facile electrochemical-assisted synthesis of TiO₂ nanotubes and their role in Schottky barrier diode applications. *Superlattices and Microstructures*, 113:310–318.
- Yüksel ÖF, Tuğluoğlu Gülveren NB, Safak H, Kus M, 2013. Electrical properties of Au/perylene-monoimide/p-Si Schottky diode. *Journal of Alloys and Compounds*, 577:30–36.