

Cilt / Volume: 12, Sayı / Issue: 3

Eylül / September, 2022

ISSN 2146-0574

E-ISSN 2536-4618

FBED / JIST

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

**IĞDIR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

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



FBED / JIST

IĞDIR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of the Institute
of Science and Technology

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



Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Kısaltılmış Başlık: Iğdır Üniv. Fen Bil. Enst. Der.

Journal of the Institute of Science and Technology

Abbreviated Title: J. Inst. Sci. and Tech.

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

Basılı ISSN: 2146-0574

Elektronik ISSN: 2536-4618

Veri Tabanı / Indexed by

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

Sahibi / Owner

Doç. Dr. Ahmet TAN / Assoc. Dr. Ahmet TAN

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü / Graduate Education Institute Director

Baş Editör / Editor in Chief

Doç. Dr. Fikret TÜRKAN / Assoc. Prof. Dr. Fikret TÜRKAN

Yardımcı Editörler / Associate Editors

Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT / Assoc. Prof. Dr. Adem KOÇYİĞİT

Doç. Dr. Ersin GÜLSOY / Assoc. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY

Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO / Assist. Prof. Dr. Ümit YILDIKO

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

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI / Assist. Prof. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI

Danışma Kurulu/ Advisory Board

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

Prof. Dr. Kağan KÖKTEN / *Field Crop*, Bingol 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, Azərbaycan

Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR, *Biochemistry*, Anadolu University, Eskişehir, Turkey

Prof. Dr. Özkan AKSAKAL, *Botanical*, Ataturk University, Erzurum, Turkey

Prof. Dr. Salih DOĞAN, *Zoology*, Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Turkey

Doç. Dr. Üyesi Mehmet POLAT, *Horticulture*, Isparta University, Isparta, Turkey

Dr. Snezana ANDJELKOVIC, *Forage Crops*, Institute Za Krmno Bilje, Krusevac, Republic of Serbia

Dr. Öğr. Üyesi Asim FARAZ, *Zootekni*, Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan

Yayın ve Mizanpaj Editörleri / Editorial Reviews and Layouts

Dr. Öğr. Üyesi Ayşe KARACALI TUNÇ

Öğr. Gör. Dr. Adem AKDAĞ

Öğr. Gör. Rabia ACEMİOĞLU

Tasarım / Design

Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK

Web link: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/jist>

Mail address: fbed@igdir.edu.tr

ULUSAL EDITÖRLER KURULU
NATIONAL EDITORIAL BOARD

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

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

ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU
INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Muhammad HANIF, <i>Mathematic</i> Lahore Üniversitesi, Lahore, Pakistan	Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, Food and Nutrition, Czech Uni. of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic
Prof. Dr. Çetin Kaya Koç, <i>Computer Engineering</i> University of California, Santa Barbara	Prof. Dr. Tan YANWEN, <i>Economics</i> South China Agricultural University, Guangzhou, China
Prof. Dr. Muhammad SARWAR KHAN, <i>Agri. Biotechnology</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Prof. Dr. Zafar IQBAL, <i>Veterinary Science</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
Prof. Dr. Abdul WAHID, <i>Department of Botany</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, <i>Dep. of Bus. Admin.</i> Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece
Prof. Dr. Khalid JAVED, <i>Dep. of Livestock Prod.</i> University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan	Dr. Reza ABDI, <i>Physics</i> University of Bonab, İran
Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, <i>Forestry</i> , Beijing Forestry University, China	Dr. Asim FARAZ, <i>Zootekni</i> , Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan
Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, <i>Chemistry</i> , Neft Kimya Prosesleri İnstitutu, Azərbaycan	Dr. Snezana ANDJELKOVIC, <i>Forage Crops</i> Institute for Forage Crops (IFC), Krusevac, Republic of Serbia
Prof. Dr. Afsun SUJAYEV, <i>Chemistry</i> , Institute of Additive Chemistry of the ANAS, Azərbaycan	Dr. Abdul WAHEED, <i>Animal Science</i> Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan
Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, <i>Food Science and Technology</i> Free University of Bozen, Bolzano, Italy	Dr. Ferhat ABBAS, <i>Vet- Animal Science, CASVAB</i> University of Balochistan, Balochistan, Pakistan

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

DİL EDITÖRLERİ
LANGUAGE CONSULTANTS

Dr. Öğr. Üyesi Didem ERDEL
İğdır Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Öğr. Gör. Talha YILDIZ
İğdır Üniversitesi, İğdir, Türkiye

İSTATİSTİK EDITÖRLERİ
STATISTICS CONSULTANTS

Doç. Dr. Samet Hasan ABACI
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

Dr. Cem TIRINK
İğdır Üniversitesi İğdir, Türkiye

İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)
YAYIN İLKELERİ

1. FBED, Uluslararası hakemli bir dergi olup yılda dört kez yayınlanır. Dergimiz herhangi bir ücret talep etmemektedir. Makalelerin tümüne açık erişimle ulaşılabilir ve tam metin olarak indirilebilir.
2. Dergiye gönderilebilecek makale konuları Bahçe bitkileri, Bilgisayar mühendisliği, Bitki koruma, Biyoloji, Biyosistem mühendisliği, Çevre mühendisliği, Elektrik elektronik mühendisliği, Endüstri mühendisliği, Fizik, Gıda mühendisliği, İnşaat mühendisliği, Kimya, Makina mühendisliği, Matematik, Moleküler biyoloji ve genetik, Orman mühendisliği, Peyzaj mimarlığı, Su ürünleri, Tarım ekonomisi, Tarla bitkileri, Toprak bilimi ve bitki besleme ve Zootekni'dir. Dergide orijinal araştırma makalesi, derleme, teknik not yayımlanabilir.
3. Tüm yazılar iki profesyonel hakem tarafından değerlendirilir, Editör ve Yayın Kurulu tarafından incelenir.
4. FBED Türkçe ve İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makalesi, teknik not ve derleme (toplam yayınların %20) yayımlanmaktadır.
5. Yayınlanması istenilen eserlerin herhangi bir yerde yayınlanmamış veya yayınlanmak üzere herhangi bir dergiye gönderilmemiş olması zorunludur.
6. Dergiye yayınlanmak üzere gönderilen eserlerle birlikte Telif Hakkı Devir Sözleşmesi de tüm yazarlarca (farklı adreslerde bulunan yazarlar forma ait tüm bilgileri doldurarak ayrıca imzalamak suretiyle gönderebilirler) imzalanarak gönderilmelidir.
7. Eserlerin tüm sorumluluğu yazarlarına aittir.
8. Aynı sayıda ilk isim olarak bir yazarın en çok iki makalesi basılır.
9. Eserler bilim etiği ilkelerine uygun olarak hazırlanmalı, gerekliyse Etik Kurul Raporu'nun bir kopyası eklenmelidir.
10. Herhangi bir sorunuz için lütfen fbed@igdir.edu.tr adresine başvurun.

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

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

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Bahçe Bitkileri/ Horticulture

Araştırma Makalesi / Research Article

The Change of Microbial Load and Quality in Fresh-Cut Leek Treated with Ozonated Water during Cold Storage
Suda Ozon Uygulanmış Taze Kesilmiş Pırasada Depolama Boyunca Mikrobiyolojik Yük ve Kalite Değişimi
Bekir GÜLAL, Mehmet Ali KOYUNCU, Hakan KULEAŞAN

1201

Araştırma Makalesi / Research Article

Root Architectures of Hybrid Pepper Variety Candidates with Low Temperature Stress Tolerance
Düşük Sıcaklığa Tolerant Hibrit Biber Çeşit Adaylarının Kök Mimarileri
Rüveyda ÖZGEN, Ahmet BALKAYA

1213

Derleme Makalesi / Review Article

Effects of Drought on Pome Fruit Species
Yumuşak Çekirdekli Meyve Türlerinde Kuraklığın Etkileri
Zaki Ahmad FAIZI, Ahmet ÖZTÜRK

1224

Bilgisayar Mühendisliği / Computer Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Weather Detection from Sky Images with Dense Convolutional Neural Network
Yoğun Evrişimli Sinir Ağı ile Gökyüzü Görüntülerinden Hava Durumu Tespiti
Abdullah ŞENER, Burhan ERGEN

1238

Araştırma Makalesi / Research Article

Recognition of Aras Bird Species From Their Voices With Deep Learning Methods
Aras Kuş Türlerinin Ses Özellikleri Bakımından Derin Öğrenme Yöntemleriyle Tanınması
Seda BAYAT, Gültekin IŞIK

1250

Araştırma Makalesi / Research Article

Classification of Cataract Disease with a DenseNet201 Based Deep Learning Model
Halit ÇETİNER, İbrahim ÇETİNER

1264

Araştırma Makalesi / Research Article

Model Based Demand Order Estimation by Using Optimal Architecture Artificial Neural Network with Metaheuristic Optimizations
Özlem İMİK SİMŞEK, Barış Baykant ALAGÖZ

1277

Bitki Koruma / Plant Protection

Araştırma Makalesi / Research Article

Mite Species of Almond Trees in the District of Süleymanpaşa (Tekirdağ)
Süleymanpaşa İlçesi (Tekirdağ) Badem Ağaçlarında Bulunan Akar Türleri
Neslihan Merve UÇAN, Nihal KILIÇ

1292

Derleme Makalesi / Review Article

The Exotic Arthropoda Pest Species in the Flora of the Eastern Mediterranean Region
Doğu Akdeniz Bölgesi Florasında Saptanan Zararlı Egzotik Arthropoda Türleri
Mehmet Rifat ULUSOY, Asime Filiz ÇALIŞKAN KEÇE, Doğancahan KAHYA

1306

Biyoloji / Biology

Araştırma Makalesi / Research Article

Analysis of Emotional Eating Status in University Students
Esmanur ORUÇ, Arif PARMAKSIZ, Abuzer AÇIKGÖZ

1322

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of ABO and Rh Blood Group Frequencies in Southern Kazakhstan and North Eastern Anatolian Populations
İlhami GÖK

1331

Araştırma Makalesi / Research Article

Association of IL-4 and IL-1 Ra Gene Polymorphisms with the Risk of Bladder Cancer
Fikriye POLAT, Günsel BİNGÖL, Songül BUDAK DİLER

1336

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis and Cholinesterase Inhibitory Potentials of (5-formylfuran-2-yl) methyl 3,4-dimethoxy/nitro benzoates
Mehmet KOCA*

1345

Araştırma Makalesi / Research Article

Surface Sterilization Optimization in Seeds of Şalak Apricot Variety (*Prunus armeniaca L. cv. Şalak*)
Yasemin KEMEÇ HÜRKAN, Cüneyt AKI

1358

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Allergenic Pollens in the Atmosphere of Trabzon Province by Volumetric Method
Trabzon İli Atmosferindeki Alerjenik Polenlerin Volumetrik Yöntemle Belirlenmesi
Mustafa Kemal ALTUNOĞLU, Ünal ŞAHİN, Mevlüt KARATAŞ, Serap YILMAZ, Salih AKPINAR, Gül Esmâ AKDOĞAN, Adem BIÇAKÇI

1364

Araştırma Makalesi / Research Article

Respect of Ethnobotany and Gastronomy of Edible Wild Plants: Edremit Gulf (Balıkesir) Example
Yenilebilir Doğal Bitkilerin Etnobotanik ve Gastronomik Açından Değerlendirilmesi: Edremit Körfezi (Balıkesir) Örneği
Hatice İNCİ ALADI, Fatih SATIL, Selami SELVİ

1375

Çevre Mühendisliği / Environmental Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Nickel Toxicity in Soil in The Presence of Microplastics and Biosolids
Mikroplastik ve Biyokati Varlığında Toprakta Nikel Toksisitesinin Belirlenmesi
Fatma Cansu ULUTUĞ, Emel TOPUZ

1386

Araştırma Makalesi / Research Article

Removal of Arsenic From Water With Low Cost and Environmentally-benign Adsorbents
Düşük Maliyetli ve Çevre Dostu Adsorbentler ile Sulardan Arsenik Giderimi
Seda TÖZÜM AKGÜL, Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU

1395

Araştırma Makalesi / Research Article

Effects of Window Shape, Size and Position on Natural Ventilation of Building
Pencere Şekli, Konumu ve Boyutunun Binaların Doğal Havalandırmasına Etkisi
Bahar YILDIRIM, Bahtiyar ÖZTÜRK, Hülya AYKAÇ ÖZEN

1405

Araştırma Makalesi / Research Article

Methylene Violet Removal by Adsorption from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Produced from White Cap Mushroom (*Agaricus Bisporus*)
Beyaz Şapkalı Mantardan (*Agaricus Bisporus*) Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyon ile Metilen Violet Giderimi
Özkan AYDIN, Ahmet Fırat KARABULUT

1413

Derleme Makalesi / Review Article

Effect of Nanoparticle Addition to Biohydrogen Production via Dark Fermentation Process and Life Cycle Analysis Approach
Biyohidrojen Üretimine Nanopartikül Madde İlavasının Karanlık Fermantasyon Sürecine Etkisi ve Yaşam Döngü Analizi Yaklaşımı
Hamdi MURATÇOBANOĞLU, Fatma MURATÇOBANOĞLU, Sevgi DEMİREL

1426

Derleme Makalesi / Review Article

Review on Uranium(VI) Adsorption Capacities From Aqueous Solutions of Hydrogel-Based Biocomposite Adsorbents
Hidrojel Bazlı Biyokompozit Adsorbanların Sulu Çözeltilerden Uranyum (VI) Adsorpsiyon Kapasiteleri Üzerine Derleme
Nergiz KANMAZ

1436

Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effect of Harmonics Caused by Non-Linear Loads and Power Imbalance Between Phases on Neutral Current
Lineer Olmayan Yüklerin Sebep Olduğu Harmoniklerin ve Fazlar Arası Güç Dengesizliğinin Nötr Akımına Etkisi
Faruk KÜRKER

1456

Araştırma Makalesi / Research Article

Stability Region of a Time-Delayed Single-Area Load Frequency Control System with Demand Response and Fractional-Order PI Controller
Kesir Dereceli PI Denetleyici ve Dinamik Talep Cevabı İçeren Zaman Gecikmeli Bir Bölgeyi Yük Frekans Kontrol Sistemlerinin Kararlılık Bölgelerinin Belirlenmesi
Deniz KATIPOĞLU

1468

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigations of hysteresis based direct torque controlled and field oriented controlled IPM drives for electric vehicle applications
Osman Emre ÖZÇİFLİKÇİ, Mikail KOÇ

1477

Fizik / Physics

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis, Crystal Structure and Hydrogen Bond Properties of {[HNC5H4B(OH)(OCH3)-4]2PdCl2} New Compound
{[HNC5H4B(OH)(OCH3)-4]2PdCl2} Yeni Bileşimin Sentezi, Kristal Yapısı ve Hidrojen Bağ Özellikleri
Elif GÜNGÖR, Hülya KARA SUBAŞAT

1489

Araştırma Makalesi / Research Article

Theoretical investigation of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of Ti2RuSn reverse-Heusler alloy in XA structure
XA yapıdaki Ti2RuSn ters-Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi
Erol ALBAYRAK

1496

Araştırma Makalesi / Research Article

Electrical Characterization of n-type doped metal oxide/p-type Si Photosensitive Heterojunction
Işığa Duyarlı n-tipi Katkılı Metal oksit/p-tipi Si Heteroekleminin Elektriksel Karakterizasyonu
Fatih ÜNAL, Sıtkı AKTAŞ

1506

Araştırma Makalesi / Research Article

Dynamic Investigations of Rare Gas-NO+ Interactions
Fatih ÖZKALAYCI

1518

Araştırma Makalesi / Research Article

Structural and Magnetic Properties of Electrodeposited Cobalt-Polypyrrole Composite Films
Mürşide HACİİSMAİLOĞLU

1529

Gıda Mühendisliği / Food Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Use of Ancient Wheat (*Einkorn and Emmer*) to Improve the Nutritional and Functional Properties of Gevrek
Tekmile CANKURTARAN KÖMÜRCÜ

1539

Araştırma Makalesi / Research Article

Anticancer, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Some Mediterranean Plants Extracts
Sevgi OĞUZ AKIN, Özlem YEŞİL ÇELİKTAŞ, Canan SEVİMLİ GÜR

1550

Araştırma Makalesi / Research Article

Antioxidant Activity and Phenolic Components of Cabernet Sauvignon Red Wines At Different Storage Conditions
Esma Nur GEÇER, Nilüfer VURAL, Rahmi Ertan ANLI

1558

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of the Cooking Losses of Vitamins B1, B2, and B3 in Chicken Meats Using Boiling and Frying Methods
Haşlama ve Kızartma Yöntemleri Uygulanan Tavuk Etlerindeki Vitamin B1, B2 ve B3 Pişirme Kayıplarının Belirlenmesi
Jale ÇATAK

1569

İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Comparison of Different Types of Steel Structures Under Earthquake Forces Using StaSTEEL and SAP2000
Deprem Etkileri Altındaki Farklı Tiplerde Çelik Yapıların StaSTEEL ve SAP2000 Kullanılarak Karşılaştırılması
Sepanta NAİMİ, Önder PEKER

1577

Araştırma Makalesi / Research Article

Examination of Mechanical and Durability Properties of Fly Ash Based and Slag Added Geopolymer Concretes
Uçucu Kül Esaslı ve Cüruf Katkılı Geopolimer Betonların Mekanik ve Durabilite Özelliklerinin Araştırılması
Nisa YAZICI, Fatma KARAGÖL

1592

Kimya / Chemistry

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of inhibition effect of folic acid (vitamin B9) on angiotensin-converting enzyme activity purified from human plasma
Zehra BAŞ

1607

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of Nirmatrelvir with Different Crystal Structures Effective on SARS-CoV-2 by In Silico Approaches
Burçin TÜRKMEÑOĞLU

1615

Araştırma Makalesi / Research Article

In Vitro Effects of Diclofenac Sodium on Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase and Glutathione Reductase Enzymes Purified from Sheep Spleen Tissue

Koyun Dalak Dokusundan Saflaştırılan Glukoz-6-Fosfat Dehidrogenaz ve Glutasyon Redüktaz Enzimi Üzerine Diklofenak Sodyumun İn Vitro Etkileri

Çiğdem ÇOBAN, Yusuf TEMEL, Mehmet ÇİFTÇİ

1624

Araştırma Makalesi / Research Article

Analysis of Naproxen in Rabbit Plasma by GC-MS Method

Tavşan Plazmasında Naproksenin GC-MS Yöntemi ile Analizi

Bilal YILMAZ

1635

Araştırma Makalesi / Research Article

Comparison of The Effect of Raw and Expanded Perlite on Water Based Drilling Mud

Ham ve Genleştirilmiş Perlitin Su Bazlı Sondaj Çamuruna Etkisinin Karşılaştırılması

Abdullah ÖZKAN, Çağlar EKER, Vildan ÖZKAN

1644

Araştırma Makalesi / Research Article

Hydrogen Production from Hydrolysis of Sodium Borohydride and Potassium Borohydride Using PtAu/CNT Nanocomposite as Catalyst

Katalizör Olarak PtAu/CNT Nanokompozit Kullanılarak Sodyum Borhidrür ve Potasyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi

Tülin AVCI HANSU, Saliha ÖZARSLAN

1657

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis and Characterization of Schiff Bases and Cu(II) and Ni(II) Complexes of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Compounds

Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS) Bileşiklerinin Schiff Bazları ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bestami ATİK, Cahit DEMETGÜL

1665

Araştırma Makalesi / Research Article

Theoretical Investigation of 1H and 13C NMR Spectra of Diethanol Amine Dithiocarbamate RAFT Agent

Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanının 1H ve 13C NMR Spektrumlarının Teorik İncelenmesi

Kenan GÖREN, Mehmet BAĞLAN, İsmail ÇAKMAK

1677

Araştırma Makalesi / Research Article

Microwave Assisted and Montmorillonite-K10 Catalyzed Alcoholysis of Benzonornadiene Oxide: Synthesis of Regioselective New Alkoxy Alcohols by Wagner–Meerwein Rearrangement

Benzonornadien Oksit'in Mikrodalga Destekli ve Montmorillonite-K10 Katalizli Alkolizi: Wagner–Meerwein Düzenlenmesi ile Regioseçici Yeni Alkoksil Alkollerin Sentezi

Ramazan KOÇAK

1690

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Trace Elements in Rumex nepalensis, Inula discoidea, Tripleurospermum callosum, and Thymus migricus Plants Using ICP-MS Application

Abdülmelik ARAS

1703

Araştırma Makalesi / Research Article

Natural Compounds Targeting VEGFRs in Kidney Cancer: An In silico Prediction

Burak KUZU, Fuat KARAKUŞ

1711

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis, Characterization and Thermal Studies of New Carboxamide Ligand and Co(II), Ni(II), Cu(II) and Fe(II) Metal Complexes Containing Sulfonamide Group

Sülfonamid Grubu İçeren Yeni Karboksamid Ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Fe(II) Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Çalışmaları

Rabia BÜYÜKKONUK ÖZKILIÇ, Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI, Mehmet SÖNMEZ

1723

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Aflatoxin in Apricot Kernel with UFLC-FD Method and In-Laboratory Method Validation

UFLC-FD Metodu ile Kayısı Çekirdeğinde Aflatoksin Tayini ve Laboratuvar İçi Metot Validasyonu

Yılmaz UĞUR, Rukiye YAMAN

1734

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis and Characterization of Unsymmetrical Schiff Base and Transition Metal Complexes

Asimetrik Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Halide Sinem ÇAKRAN, Cahit DEMETGÜL

1743

Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Experimental, Numerical and Statistical Investigation of Cutting Force in the Machining of AISI H13 Hot Work Tool Steel
AISI H13 Sıcak İş Takım Çeliğinin İşlenmesinde Kesme Kuvvetinin Deneysel, Nümerik ve İstatistiksel Olarak İncelenmesi
Mahir AKGÜN

1758

Matematik / Mathematics

Araştırma Makalesi / Research Article

A Study on the Conversion of Wood Model Widely Used in Lactation to the Model with the Biologically Meaningful Parameters
Mehmet KORKMAZ

1770

Araştırma Makalesi / Research Article

New Solution Approaches for Multi-Objective Solid Transportation Problem Using Some Aggregation Operators
Nurdan KARA, Hale GONCE KÖÇKEN

1776

Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic

Araştırma Makalesi / Research Article

Effects of Exogenous Linoleic Acid on Barley (*Hordeum vulgare L.*) Seedlings Under Salinity
Cüneyt UÇARLI

1790

Tarım Ekonomisi / Agricultural Economy

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effects of Sugar Beet Quota Applications on Sugar Beet Production in Kayseri Province
Kayseri İlinde Şeker Pancarı Kota Uygulamalarının Şeker Pancarı Üretimine Etkileri
Kasım ŞAHİN

1801

Araştırma Makalesi / Research Article

Reducing Energy Use and Greenhouse Gas Emissions in Greenhouse Tomato Production with Input Optimization Approach: The Case of Antalya Province
Örtü Altı Domates Üretiminde Enerji Kullanımı ve Sera Gazı Emisyonunun Girdi Optimizasyonu Yaklaşımı ile Azaltılması: Antalya İli Örneği
Kadir ŞAHİN, Murat KÜLEKÇİ

1808

Tarla Bitkileri / Field Crops

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effects of Foliar Zinc Application on Yield and Quality Components of Pea (*Pisum sativum L.*) in Mediterranean Climate Conditions
Akdeniz İklimi Koşullarında Yaprakdan Çinko Uygulamasının Bezelyede (*Pisum sativum L.*) Verim ve Kalite Özelliklerine Etkileri
Feride ÖNCAN SÜMER, Nermin YARAŞIR

1820

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effects of Different Sowing and Harvesting Times on Hay Quality of Mountain spinach (*Atriplex nitens*) Grown in Arid Conditions
Kıraç Şartlarda Yetiştirilen Selvi Sirken (*Atriplex nitens*)'in Otunun Kalitesi Üzerine Farklı Ekim Zamanları ve Biçim Dönemlerinin Etkileri
İşıl TEMEL, Bilal KESKİN, Süleyman TEMEL

1831

Zootekni / Animal Science

Araştırma Makalesi / Research Article

The Use of Whey Powder Additions for Grass Silage: Effects on Nutrient Content, Fermentation Properties and Aerobic Stability
Şevin GÜLTEKİN, Emrah KAYA

1843

Araştırma Makalesi / Research Article

Bibliometric Analysis for Genomic Selection Studies in Animal Science
Hasan ÖNDER, Cem TIRINK

1849

Araştırma Makalesi / Research Article

Calf Breeding Practices in Dairy Farms in Andırın District of Kahramanmaraş Province
Kahramanmaraş İli Andırın İlçesinde Faaliyet Gösteren Sığırcılık İşletmelerinde Buzağı Yetiştirme Teknikleri
Ali KAYGISIZ, İbrahim TAPKI, Ömer DAŞ

1857

Araştırma Makalesi / Research Article

Chemical Composition and Methane Production Capabilities of Fallen Tree Leaves in Autumn
Sonbaharda Dökülen Ağaç Yapraklarının Kimyasal Kompozisyonu ve Metan Üretim Kapasiteleri
Müjde MALGAZ, Ali İhsan ATALAY

1871

Atıf İçin: Gülal B, Koyuncu M A, Kuleaşan, H, 2022. Suda Ozon Uygulanmış Taze Kesilmiş Pırasada Depolama Boyunca Mikrobiyolojik Yük ve Kalite Değişimi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1201 - 1212.

To Cite: Gülal B, Koyuncu M A, Kuleaşan, H, 2022. The Change of Microbial Load and Quality in Fresh-Cut Leek Treated with Ozonated Water during Cold Storage. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1201 - 1212.

Suda Ozon Uygulanmış Taze Kesilmiş Pırasada Depolama Boyunca Mikrobiyolojik Yük ve Kalite Değişimi

Bekir GÜLAL¹, Mehmet Ali KOYUNCU¹, Hakan KULEAŞAN²

ÖZET: Çalışmada ozon uygulamasının soğukta depolama boyunca taze kesilmiş ‘Lincoln’ pırasa çeşidinin mikrobiyolojik yükü ve kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Derimi yapılan pırasalar hemen laboratuvara nakledilerek 3 gruba ayrılmıştır. Taze kesim işleminden sonra suda 1 ve 2 ppm ozon uygulanmış pırasa örnekleriyle kontrol grubu köpük kaselere yerleştirilerek streç filmle (16 µ) kaplanmıştır. Ambalajlanmış pırasalar 0±1 °C ve %90±5 oransal nemde 30 gün boyunca depolanmıştır. Depolama süresince 6 gün aralıklarla pırasalarda ağırlık kaybı (%), yalancı gövde sertliği (N), suda çözünebilir kuru madde (%), yalancı gövde rengi (L*,C* ve h°) solunum hızı (mLCO₂ kg⁻¹h⁻¹), titre edilebilir asitlik (TEA, g 100 mL⁻¹), mikrobiyolojik yük ve duyuşal özellikler belirlenmiştir. Ozon uygulamaları kontrole kıyasla ağırlık kayıplarını azaltmıştır. Çalışmada depolama boyunca tüm uygulamalarda sertlik değerleri azalmıştır. Her ne kadar TEA üzerine etkisi istatistik olarak önemli çıkmasa da, pırasalarda TEA miktarının korunması ve solunum hızının baskılanmasında en iyi sonuçlar 2 ppm O₃ uygulamasından elde edilmiştir. Soğukta depolama boyunca toplam maya küf ve bakteri sayısının azaltılması bakımından en etkili uygulamanın 2 ppm O₃ olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, taze kesilmiş Lincoln pırasa çeşidinin suda ozon (1-2 ppm) uygulaması yapılarak, 0±1 °C ve %90±5 oransal nemde 30 gün depolanabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Allium porrum*, depolama, kalite, mikrobiyolojik yük, ozon

The Change of Microbial Load and Quality in Fresh-Cut Leek Treated with Ozonated Water during Cold Storage

ABSTRACT: In the present research, the effect of ozone treatments on the quality and microbial load of fresh-cut leek cv. ‘Lincoln’ during cold storage were investigated. Harvested leek samples were immediately transferred to the laboratory and divided into 3 groups for treatments. After fresh-cut processes, ozone treated (1 and 2 ppm) and control samples were packaged in polystyrene foam tray covered with stretch film (16 µ) and stored for 30 days at 0 ± 1 °C and 90 ± 5% relative humidity (RH). Some quality analysis including weight loss (%), pseudo stem firmness (N) and colour (L*,C*and h°), total soluble solids (%), respiration rate (mL CO₂ kg⁻¹h⁻¹), titratable acidity (g 100 mL⁻¹), microbial load and sensory evaluation were performed at 6 day intervals during storage. Ozone treatments decreased weight loss of fresh-cut leeks compared to control. In the present study, the pseudo stem firmness in all treatments decreased with increasing storage time. The 2 ppm ozone was the best treatment for suppressing respiration rate and maintaining TA of leek during cold storage, although the effect of treatments on TA was not statistically significant. 2 ppm ozone treated leeks had lower yeast, mold and bacteria counts compared to other treatments. As a result, it was determined that fresh-cut leek stems treated with ozonated water (1-2 ppm) could be stored for 30 days at 0 ± 1 °C and 90 ± 5% RH.

Keywords: *Allium porrum*, microbial load, storage, quality, ozone

¹ Bekir GÜLAL (Orcid ID: 0000-0002-7126-2695), Mehmet Ali KOYUNCU (Orcid ID: 0000-0003-4449-6709), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Isparta, Türkiye

² Hakan KULEAŞAN (Orcid ID: 0000-0002-0893-0689), Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehmet Ali KOYUNCU, e-mail: koyuncu.ma@gmail.com

Bu çalışma Bekir GÜLAL’ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Pırasa ülkemizde kışlık sebze olarak kullanılan ve hemen hemen bütün bölgelerimizde üretilip tüketilen bir sebze türüdür. Özellikle karasal iklimin hüküm sürdüğü bölgelerimizde kışlık sebze tüketiminin çok önemli bir bölümünü oluşturur ve beslenmede önemli bir yeri vardır (Vural ve ark., 2000). Sebzeler arasında üretimi ve fiyatı en istikrarlı türlerden biri olan pırasanın üretimine yıllar itibariyle bakıldığında bu özelliği kolayca tespit edilebilir. Lif açısından zengin olan pırasanın insan beslenmesinde önemli bir yeri vardır. Son zamanlarda artan pırasa ihracatının bu türün üretiminin artmasında önemli bir rol oynadığı bilinmektedir.

Doğal, taze ve sağlıklı hazır gıdalar için bilinçli tüketiciler tarafından artan talepler doğrultusunda son yıllarda dünyada taze kesilmiş meyve ve sebze pazarında gelişmeler oldukça hızlanmıştır (Shah ve Nath, 2006; Oms-Oliu ve ark., 2010). Ülkemizde de gelişmiş ülkeler kadar hızlı olmasa da taze kesilmiş bahçe ürünlerine karşı ilgi her geçen gün artmaktadır. Uluslararası Taze Kesilmiş Ürün Birliği (The International Fresh-cut Produce Association) taze kesilmiş ürünleri %100 kullanılabilir özelliğe sahip soyulmuş, kesilmiş veya dilimlenerek paketlenmiş, tazeliğini koruyan ve besin değeri yüksek meyve ve sebzeler olarak tanımlamaktadır. Bu ürünler için az işlenmiş (lightly processed), minimal işlenmiş (minimally processed), kısmen işlenmiş (partially processed) ve önceden hazırlanmış (pre-prepared) gibi farklı ifadeler kullanılsa da ürünün temel karakteristiklerini belirtmesi bakımından genellikle taze kesilmiş (fresh-cut) ürünler olarak adlandırılmıştır (Küçükbasmacı Sabır, 2017).

Taze kesilmiş ürün alanındaki gelişmeler; dezenfeksiyondan paketlemeye, soğukta taşımadan pazarlamaya kadar derim sonrası her aşamada alternatif uygulamalara yönelmeyi hızlandırmıştır. Bunlardan birisi de uzun yıllardır değişik alanlarda kullanılan, ancak taze meyve ve sebze muhafazasında son yıllarda ön plana çıkmaya başlayan ozondur. Ozon (O₃) bilindiği gibi yapısında üç adet oksijen atomu bulunduran, normal atmosfer koşullarında gaz formunda olan bir moleküldür. Kendine has bir kokusu olup, bu sayede bulunduğu ortamda rahatlıkla fark edilebilir. Bu nedenle belirli bir orandan sonra insan sağlığı için risk oluşturan ozona karşı kullanıcı kokuyu hemen fark ederek tedbir alabilmektedir. Aslında insanoğlunun ozonu içme sularında etkili bir dezenfektan olarak kullanımını 1860'lara kadar geriye gitmektedir. Pratikte ozonun bu yüksek oksitleme özelliğinden günümüzde otuzdan fazla değişik sektör faydalanmaktadır (Graham, 1997; Bolel ve ark., 2019). Çünkü yaygın olarak kullanılan klor ve benzeri kimyasal maddelere kıyasla değişik mikroorganizmalarla mücadelede daha iyi sonuçlar vermektedir (Sharma ve ark., 2003). Ozon uygulamaları yaygın olarak, havaya ozon gazı vermek ve ozon gazını su içinde eritmek şeklinde yapılmaktadır (Palou ve ark., 2007). Derim sonrası dönemde meyve ve sebzelerde ozon uygulamaları; ozonlanmış su ile ön yıkama, ozon atmosferinde depolama ve belirli bir süre ozon gazı ile muamele etme şeklinde yapılmaktadır. Ozon taze meyve ve sebzeleri dezenfekte etmek ve muhafaza süresini uzatmak, kuru meyve ve sebzeleri dezenfekte etmek, pestisit ve mikotoksinleri indirgemek, ortamdaki etileni parçalamak ve enzim aktivitelerini azaltmak gibi amaçlarla kullanılmaktadır (Perkins, 1997; Xu, 1999).

Taze meyve ve sebzelerde derimden tüketilene kadar geçen zamanda besin kalitesi ile su içeriğinde azalma ve mikrobiyolojik bozulma gibi olaylar meydana gelebilmektedir. Bu ürünlerde kalite özelliklerinin tüketilene kadar mümkün olduğunca muhafaza edilmesi ve israfın sınırlandırılması önemlidir. Taze kesme işlemi dahil olmak üzere derimden tüketici sofrasına kadar soğuk zincirin tüm aşamalarında gösterilen özen bu kayıpları azaltacaktır. Taze kesilmiş bahçe ürünlerinin soğuk zincirinde depolama aşaması önemli bir yer kaplamakta olup, bu aşamadaki kayıpları azaltmak son derece kıymetlidir. Bunun için soğukta depolama sırasında taze kesilmiş ürünlerde metabolik

faaliyetleri yavaşlatmaya ve mikrobiyolojik yükünü düşürmeye yönelik uygulamalar seçilmelidir. Bu nedenle başta ambalajlama işlemi olmak üzere kullanılan dezenfektan maddeler önemlidir. Bütün bu bilgiler doğrultusunda mevcut çalışmada, suda ozon uygulamasıyla taze kesilmiş 'Lincoln' pırasa çeşidinde soğukta muhafaza boyunca kalite kayıplarının azaltılması ve depolama süresinin uzatılması hedeflenmiştir.

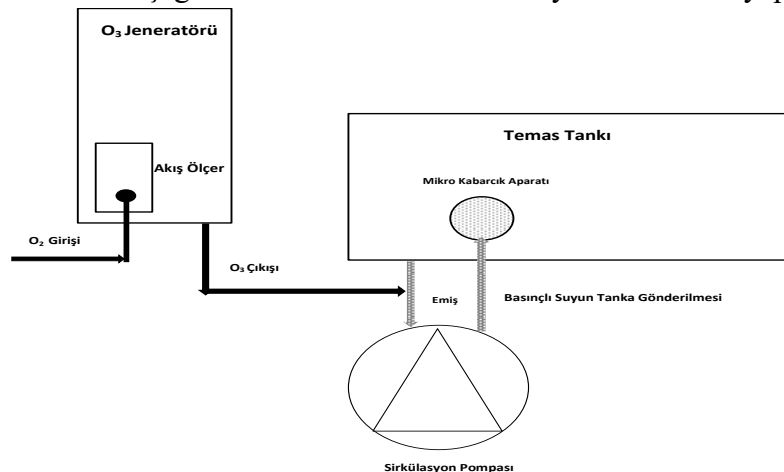
MATERYAL ve METOT

Bitkisel Materyal, Uygulamalar ve Soğukta Depolama

Denemede materyal olarak Lincoln pırasa (*Allium porrum*) çeşidi kullanılmıştır. Pırasalar Burdur ilinin Bucak ilçesinden, ticari olarak yetiştiricilik yapan bir üreticinin bahçesinden temin edilmiştir.

Optimum derim zamanında (irilik, yalancı gövde uzunluğu ve renk özelliklerine bakılarak) usulüne uygun olarak derilen pırasalar Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü Derim Sonrası Fizyolojisi laboratuvarına getirilmiştir (5-6 °C sıcaklığa sahip soğutmalı araçla). Pırasalar zorlanmış hava ile (2°C) ön soğutma işlemine (yaklaşık 5-6 saat, gövde iç sıcaklığı 5°C'ye düşene kadar) tabii tutulmuştur. Ön soğutma işleminden sonra pırasalar serin ve steril koşullar altında 5-6 °C sıcaklıktaki çeşme suyuna birkaç kez daldırarak bahçe kaynaklı toz vb. kalıntılar uzaklaştırılmıştır. Yıkama işlemi tamamlanan pırasalar 3 gruba ayrılarak taze kesim işlemi yapılmıştır. Taze kesim işlemleri steril ve serin koşullarda ürünlerin ısınmasına izin vermeyecek sürelerde tamamlanmıştır. Taze kesim işlemi keskin bıçak kullanılarak her bir pırasa örneği 15-20 cm uzunluğunda olacak şekilde elle yapılmıştır. Denemede kullanılan ozon gazı bu uygulamalar için özel olarak geliştirilen 20 g saat⁻¹ kapasiteli jeneratör (Ozonoks System- Model: CFY20, Antalya, Türkiye) tarafından elde edilmiştir. Ozon gazı şekil 1'de şematize edildiği gibi soğuk su içerisinde çözülmüştür. Sudaki ozon jeneratör üzerine entegre edilen sensör (OZ7MA5, Almanya) ile otomatik olarak ölçülmüştür. Bütün bu uygulamalar 5±1°C sıcaklığa sahip ozon uygulama kabini içerisinde yapılmıştır.

Taze kesim işleminden sonra ilk iki grup pırasa örneği 1 ve 2 ppm ozon içeren 5-6 °C sıcaklığa sahip saf suya 15 dk boyunca daldırılmıştır. Üçüncü grup örnekler sadece 5-6 °C sıcaklığa sahip saf suya aynı süreyle daldırılarak kontrol olarak denemeye dahil edilmiştir. Uygulamalardan sonra pırasalar aynı sıcaklığa sahip soğuk odada (5±1°C) üzerindeki su damlacıkları uzaklaştırılmaya kadar fan altında bekletilmiştir. Kuruyan ürünler yine serin ve steril koşullarda hızlı bir şekilde köpük kaselere (500 gr kapasiteli) yerleştirilerek üzeri streç filmle (16 µ) kaplanmıştır. Ambalajlanan pırasalar 0±1 °C ve %90±5 oransal nemde 30 gün boyunca depolanmıştır. 6 gün aralıklarla depodan çıkarılan pırasa örneklerine aşağıda belirtilen fiziksel ve kimyasal analizler yapılmıştır.



Şekil 1. Ozonun soğuk su içerisinde çözümü

Fiziksel ve kimyasal analizler

Ağırlık kaybı:

Çalışmada depolama öncesi tartılıp streç filmle kaplı kaseler içerisinde depoya yerleştirilen pırasa (450-500 g) örnekleri her altı günlük dönemde soğuk odadan çıkartılarak hassas terazi (0.01 g duyarlılık, Scaltec) ile tartılmış ve başlangıç değerine göre ağırlık kayıp oranları (%) hesaplanmıştır.

Yalancı gövde sertliği:

Ölçümler deneme başlangıcında ve her analiz döneminde depodan çıkartılan pırasaların gövdesi üzerinde, tamamen beyaz ve yeşilimsi kısımlarda olacak şekilde iki ayrı yerinden yapılmıştır. Her tekerrürde 8 adet pırasa örneği kullanılmıştır. Sertlik ölçümlerinde Lloyd-LF model tekstür cihazı kullanılmıştır. Cihaza bağlı bilgisayarda bulunan bir program aracılığıyla 50 N kapasiteli load celle bağlı 5 mm çapındaki prob 100 mm dk⁻¹ sabit hızla pırasa gövdesine batırılmış (6 mm) ve bu süreçte saptanan en yüksek kuvvet Newton (N) cinsinden sertlik değeri olarak değerlendirilmiştir.

Yalancı gövde rengi:

Depolama süresince deneme örneklerinde (her tekerrürde 8 adet pırasa örneğinde) renk değişimi Minolta marka (Model: CR-300) renk cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Sonuçlar L^* , a^* , b^* , değerleri cinsinden belirlenmiş ve buna göre kroma (C^*) ve hue (h°) değerleri hesaplanmıştır (Koyuncu ve ark., 2019).

Suda çözünür kuru madde (SÇKM) ve titre edilebilir asitlik (TEA) miktarı:

Her dönem 5 adet (her tekerrürde) pırasa örneğinin katı meyve sıkacağı yardımıyla suyu çıkartılarak SÇKM miktarı (%) dijital refraktometre (Atago Pocket PAL-1) ile belirlenmiştir. Aynı örnekten 10 mL pırasa suyu alınarak pH değeri 8.1'e gelinceye kadar 0.1 N NaOH ile titre edilmiş ve harcanan NaOH miktarı üzerinden TEA miktarı (g 100 mL⁻¹) belirlenmiştir.

Solunum hızı:

Her dönem 100-150 g pırasa örneği 0.5 L hacmindeki tamamen gaz sızdırmaz plastik kavanozlara tartılarak oda sıcaklığında 2-3 saat bekletilmiştir. Bir enjektör ile kavanozlardan alınan gaz örneği gaz kromatografisine (GC) verilerek ortamdaki CO₂ miktarı belirlenmiştir. Elde edilen CO₂ miktarı üzerinden solunum hızı (mL CO₂ kg⁻¹h⁻¹) hesaplanmıştır (Erbaş ve Koyuncu, 2016).

Mikrobiyolojik analizler:

Toplam bakteri sayımı için her kaptan rastgele seçilen ve örnekleme yoluyla 25 g pırasa örneği alınarak 225 mL % 0.85'lik steril fizyolojik tuzlu su (FTS) içerisinde 5 dk çalkalanarak bekletilmiştir. İşlem sonrasında toplam mezofil aerobik bakteri sayısının belirlenmesi amacıyla hazırlanacak olan 10⁻¹ dilüsyondan 10⁻⁵ dilüsyona kadar yayma kültür yöntemi ile steril plate count agar (PCA) plakalarına aseptik koşullarda ekim yapılmıştır. Ekim yapılan petri kapları 30°C sıcaklıkta 48 saat inkübe edilip bakteri sayımları yapılmıştır (Karahan ve ark., 2002). Toplam maya-küf sayımı için her kaptan rastgele seçilen 25 g örnek alınarak 225 mL % 0.85'lik FTS içerisinde 5 dk çalkalanarak bekletilmiştir. İşlem sonrasında toplam maya ve küf sayısının belirlenmesi amacıyla hazırlanan 10⁻¹ dilüsyondan 10⁻⁵ dilüsyona kadar yayma kültür yöntemi ile steril potato dekstroz agar (PDA) plakalarına aseptik koşullarda ekim yapılmıştır. Ekim yapılan petri kapları 30°C sıcaklıkta 72 saat inkübe edilerek maya-küf sayımları yapılmıştır (Karahan ve ark., 2002).

Duyusal analizler:

Pırasa dilimlerinde dış görünüş (görsel kalite) değerlendirmesinde 1-9 skalası kullanılmıştır. Buna göre; 1-4 puan alan pırasalar: pazarlanamaz, 5 ve üzeri değer alanlar: pazarlanabilir, 7-8 puan

verilen örnekler: iyi ve 9 puan ile değerlendirilenler çok iyi olarak kabul edilmiştir. Duyusal değerlendirmede 5 kişilik deneyimli bir panelist grubu yer almıştır. Panelistlere örnekler usulüne uygun olarak 3 tekerrürlü ve her bir tekerrürde 5 dilim pırasa olacak şekilde sunulmuştur (Erbaş ve Koyuncu, 2016).

İstatistik analizler:

Deneme tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak yürütülmüş ve verilerin istatistik analizleri JMP 7 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Grup ortalamaları arasındaki farkların belirlenmesinde Tukey çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ağırlık Kaybı

Bahçe ürünlerinde ağırlık kaybı hem doğrudan ürün miktarında azalmaya, hem de belirli bir orandan sonra görsel kalite kaybına neden olduğu için oldukça önemlidir. Bu çalışmada, taze kesilmiş Lincoln pırasa çeşidinde soğukta depolama boyunca ölçülen ağırlık kaybı (%) değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Pırasalarda, muhafaza süresinin ve ozon uygulamasının etkisi istatistik olarak önemli bulunurken ($P<0.05$), depolama süresi (DS) \times uygulama (U) interaksyonu önemsiz olmuştur. Beklendiği gibi depolama süresine paralel olarak tüm uygulamalarda ağırlık kayıpları artmış, ancak ozon uygulanan pırasalarda kayıplar daha az olmuştur. Depolama sonunda kontrol grubunda ağırlık kaybı % 2.44 olurken, bu değer 1 ppm ve 2 ppm O_3 uygulanan örneklerde sırasıyla % 1.95 ve 2.05 olarak saptanmıştır. Görüldüğü gibi 1 ve 2 ppm'lik doz ağırlık kaybı bakımında istatistik olarak aynı grupta bulunurken, uygulamalar ile kontrol farklı gruplarda yer almıştır (Çizelge 1.). Glowacz ve ark. (2015) biberlerde ozonun depolama sırasında ağırlık kaybı üzerine etkisinin önemli olmadığını ancak hıyar ve kabaklarda bariz olduğunu rapor etmişlerdir. Sürekli $0.1 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ozon uygulaması hıyar ve kabakta %40 oranında ağırlık kaybını azaltmıştır. Bu durum denemede kullanılan ürünlerin kabuk yapısı ve buna bağlı olarak ozonun etkinliğindeki farklılıkla açıklanmıştır. Öte yandan Fang-chun ve Qun, (2003) brokolide ozon uygulamalarının ağırlık kaybını arttırdığını belirlemişlerdir. Bunu uygulanan yüksek dozun brokolide yüzeyde deformasyonlar yaparak su buharı kaybını hızlandırmış olabileceği ile açıklayabiliriz. Çalışmamızı destekler nitelikte farklı tür ve çeşitlerde derim sonrası ozon uygulamasının ağırlık kaybını azalttığı belirtilmiştir (Ali ve ark., 2014; Bolel, 2017; Bayar Aydınoglu ve ark., 2017). Ozonun depolama boyunca ağırlık kayıplarını azaltmadaki etkinliği onun ürünlerin solunum hızını baskılama özelliği ile de ilişkilendirilebilir.

Yalancı gövde sertliği

Taze kesilmiş Lincoln pırasa çeşidinde soğukta depolama boyunca gövde sertliği (N) üzerine sadece depolama süresinin etkisi önemli ($P<0.05$) bulunmuştur (Çizelge 1). Bütün uygulamalarda muhafaza süresinin artmasına bağlı olarak pırasa dilimlerinde gövde eti sertliği azalmıştır. Başlangıçta 49.34 N olan gövde sertliği, 30 günlük depolama sonunda ortalama 38.32 N'ye kadar düşmüştür. Denemeler sonunda her ne kadar istatistik olarak fark bulunmasa da 1 ppm O_3 uygulanan pırasalar en sert (44.82 N) bulunurken, 2 ppm O_3 uygulaması buna yakın bir değer vermiştir (44.06 N). Rodoni ve ark. (2010) derim sonrası kısa süreli ozon gazı uygulamasının meyvelerin yumuşamasını geciktirdiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca, kivi ve kavunda ozon uygulamalarının meyve eti sertliğini korumada etkili olduğu belirlenmiştir (Luo ve ark., 2019; Chen ve ark., 2020). Benzer şekilde dut meyvelerinde 2 ppm ozon ve ön soğutma uygulamaları da meyve eti sertliğini korumuştur (Han ve ark., 2017). Önceki yıllarda yürütülen çalışma bulgularına ve istatistik olarak önemli olmasa da bu çalışmada 1 ve 2 ppm

ozon uygulamalarından elde edilen sonuçlara dayanarak, ozonun ürünlerde hem metabolizmayı hem de su kaybını yavaşlatarak sertlik üzerine olumlu sonuçlar ürettiği söylenebilir.

Suda çözünür kuru madde miktarı

Taze kesilmiş pırasalarda SÇKM miktarı üzerine depolama süresi, uygulama ve depolama süresi \times uygulama interaksiyonunun etkisi istatistik olarak önemli ($P<0.05$) olmuştur (Çizelge 1). Depolama başında % 6.50 olan SÇKM değeri 30. günün sonunda % 6.03 (1 ppm O₃) ile % 7.20 (kontrol) arasında değişmiştir. Depolama boyunca değişkenlik gösteren SÇKM değerleri 1 ppm O₃ uygulaması hariç başlangıç değerine kıyasla artmıştır. Bu artış kontrol örneklerinde daha bariz olmuştur. Sonuçlarımıza benzer şekilde De Souza ve ark. (2018) ozon uygulamasının havuçlarda depolama sırasında SÇKM artışını yavaşlatarak derim sonrası kaliteye katkı sağladığını rapor etmişlerdir. Diğer taraftan dut meyvelerinde 2 ppm ozon ve ön soğutma kombinasyonunun SÇKM miktarını arttırdığı bildirilmiştir (Han ve ark., 2017). Farklı çalışmalardan farklı sonuç alınması, denemelerde kullanılan tür ve çeşitlerin ozon uygulamalarına karşı değişik düzeyde tepki vermesiyle açıklanabilir. Öte yandan ürünlerin klimakterik olması ya da olmaması da ozon uygulamasının etki seviyesini değiştirecektir. Klimakterik meyvelerde derim sonrası dönemde ozon uygulamasının solunum hızı ve olgunlaşma metabolizması üzerinden daha fazla ekili olabileceği beklenebilir. Nitekim taze kesilmiş kavunlarda ozon uygulamasının kontrol örneklerine kıyasla bariz şekilde SÇKM artışını engellediği bildirilmiştir (Dilmaçunal ve ark., 2014).

Titre edilebilir asit miktarı

TEA miktarı üzerine sadece depolama süresinin etkisi istatistik olarak önemli ($P<0.05$) bulunmuştur (Çizelge 1). TEA miktarlarında muhafaza süresince artış azalış şeklinde dalgalanmalar olsa da depolama sonunda başlangıç değerine göre azalış gözlemlenmiştir. Başlangıçta 0.096 g 100 mL⁻¹ olan TEA miktarı, depolama sonunda 0.082 g 100 mL⁻¹ (%1 ppm O₃ ve kontrol) ile 0.089 g 100 mL⁻¹ (2 ppm O₃) arasında değişmiştir. Elde edilen değerlerin birbirine çok yakın olması literatür sonuçlarıyla uyumludur. Muhafaza sonundaki azalışları çalışmada elde edilen solunum verileri ile ilişkilendirmek mümkündür (Çizelge 3). Solunumla ürünlerde organik asitlerin kullanıldığı bilinmektedir. Ortalama solunum hızı değerinin en düşük (66.88 mLCO₂ kg⁻¹h⁻¹, Çizelge 3.) olduğu 2 ppm O₃ uygulamasında, kısmen de olsa TEA değerinin yüksek (0.091 g 100 mL⁻¹) bulunması anlamlıdır. Bulgularımızı destekler şekilde, Glowacz ve ark. (2015) ozon uygulamasının kırmızı dolmalık biberlerde, Buluc ve Koyuncu (2021) ise narlarda meyve asitliğini daha iyi koruduğunu bildirmişlerdir. Aynı şekilde kavunlarda ozon uygulaması indirgen şeker ve titre edilebilir asitlik miktarını yüksek düzeyde korumuştur (Chen ve ark, 2020). Araştırmamızda elde edilen TEA miktarları ve izlenen değişimlerin literatür bulguları ile genel olarak uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Yalancı gövde rengi

Depolama süresince gövde rengi L^* , C^* ve hue (h°) değerleri üzerine sadece muhafaza süresinin etkisi önemli ($P<0.05$) olmuştur (Çizelge 2). Muhafaza sonunda en düşük L^* değeri 2 ppm O₃ (68.83) uygulamasında saptanırken, bunu sırasıyla 1 ppm O₃ (69.87) ve kontrol (71.59) uygulamaları takip etmiştir. Başlangıç değerleriyle kıyaslandığında depolama sonunda, tüm uygulamalarda L^* değerleri azalırken, h° değerlerinde artışlar saptanmıştır. İstatistik olarak önemli bulunmasa da C^* değerlerinde uygulamalara göre farklılıklar gözlenmiş ve sadece 1 ppm O₃ uygulamasında artış saptanmıştır. Aslında doğrudan bir rengi ifade etmeyen C^* değeri, ölçülen rengin canlılığı hakkında bilgi verir. Dolayısıyla C^* değeri rakamsal olarak arttıkça ilgili ürünün rengindeki canlılığın (doygunluğun) da arttığı söylenebilir (Erbaş ve Koyuncu, 2016). Çalışmamızda 1 ppm O₃ uygulamasının C^* değerini kısmen arttırdığı belirlenmiştir. Taze kesilmiş yeşil renkli ürünlerde kesme işlemi klorofil kaybına yol

açarak renkte sararmaya neden olurken, havuç gibi ürünlerde ise beyazlaşma ve renk değişimi olabilmektedir. Ozonun oksitleme özelliğine bağlı olarak bahçe ürünlerinde, doz ve süreye göre değişmekle beraber kabuk ve doku renklerinde açılmalar olduğu bildirilmiştir (Bolel, 2017). Biberlere 10 dk süreyle ozonlu su (2 ppm) uygulaması depolama süresince biberlerin yeşil rengini korumuştur (Özen ve ark., 2020). Benzer şekilde ozon gazının depolama sürecinde hıyarlarda meyvenin yeşil rengini koruduğu bildirilmiştir (Sao-Dam ve ark., 2021). Bizim çalışmamızda ozon uygulamalarının rengin korunmasındaki etkisi literatür bulguları kadar bariz olmamıştır. Bunda pırasa gövdelerinin ağırlıklı olarak beyaz renge sahip olmaları etkili olmuş olabilir. Diğer taraftan, Tümay (2019) bazı yeşil yapraklı sebzelerde ozon uygulamasının yeşil renk değişimi üzerine etkisini önemsiz bulmuştur. Görüldüğü gibi tür ve çeşide, uygulama şekil ve dozlarına göre ozon uygulamalarının depolama boyunca ürün rengi üzerine etkileri farklılık gösterebilmektedir.

Çizelge 1. Taze kesilmiş Lincoln pırasa çeşidinde ozon uygulamasının depolama boyunca ağırlık kaybı (%), gövde sertliği (N), SÇKM (%) ve TEA (g 100 mL⁻¹) miktarı üzerine etkisi

Uygulamalar	Başlangıç	Depolama Süresi					Ort.
		6. gün	12. gün	18. gün	24. gün	30. gün	
Ağırlık Kaybı							
Kontrol	-	0.57	0.85	1.39	2.02	2.44	1.46a
1 ppm O ₃	-	0.45	0.85	1.22	1.60	1.95	1.21b
2 ppm O ₃	-	0.49	0.94	1.32	1.63	2.05	1.28b
<i>Ortalama</i>		0.50e	0.88d	1.31c	1.75b	2.15a	
Gövde Sertliği							
Kontrol	49.34	44.87	44.40	42.23	41.88	37.16	43.31 ^{öd}
1 ppm O ₃	49.34	48.72	47.16	44.87	41.68	37.14	44.82
2 ppm O ₃	49.34	44.62	43.91	43.37	42.42	40.67	44.06
<i>Ortalama</i>	49.34a	46.07ab	45.15ab	43.49b	41.99bc	38.32c	
SÇKM							
Kontrol	6.50c-e	9.87a	7.03b-e	8.40b	6.47de	7.20b-e	7.58a
1 ppm O ₃	6.50c-e	9.83a	7.07b-e	7.20b-e	6.60c-e	6.03e	7.21ab
2 ppm O ₃	6.50c-e	7.90bc	7.37b-e	6.17e	7.77b-d	6.63c-e	7.06b
<i>Ortalama</i>	6.50c	7.20a	7.16bc	7.26b	6.94bc	6.62bc	
TEA							
Kontrol	0,096	0.093	0.070	0.085	0.103	0.082	0.088 ^{öd}
1 ppm O ₃	0,096	0.089	0.075	0.098	0.082	0.082	0.087
2 ppm O ₃	0,096	0.090	0.094	0.081	0.092	0.089	0.091
<i>Ortalama</i>	0.096a	0.090ab	0.079b	0.088ab	0.092ab	0.084b	
Önemlilik dereceleri							
<i>Depolama Süresi (DS)</i>		<i>Uygulama (U)</i>				<i>DS × U</i>	
Ağırlık kaybı	**					**	
Gövde Sertliği	**					ÖD	
SÇKM	**					**	
TEA	*					ÖD	

ÖD: Önemli değil, *: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$, Satır ve sütunlarda değişik harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmuştur ($P < 0.05$).

Çizelge 2. Taze kesilmiş Lincoln pırasa çeşidinde ozon uygulamasının depolama boyunca gövde rengi (L^* , C^* , h°) üzerine etkisi

Uygulamalar	Başlangıç	Depolama Süresi					Ort.
		6. gün	12. gün	18. gün	24. gün	30. gün	
L^*							
Kontrol	76.53	74.85	76.51	77.93	75.43	71.59	75.47 ^{öd}
1 ppm O ₃	76.53	75.30	73.33	75.25	76.85	69.87	74.52
2 ppm O ₃	76.53	76.47	75.57	73.01	75.36	68.83	74.29
<i>Ortalama</i>	76.53a	75.54a	75.14a	75.40a	75.88a	70.10b	
C^*							
Kontrol	26.56	28.24	24.53	17.95	29.98	24.34	25.27 ^{öd}
1 ppm O ₃	26.56	26.21	31.16	22.93	26.10	27.53	26.75
2 ppm O ₃	26.56	24.92	27.48	27.71	27.39	21.12	25.86
<i>Ortalama</i>	26.56ab	26.46ab	27.72a	22.86b	27.82a	24.33ab	

Suda Ozon Uygulanmış Taze Kesilmiş Pırasada Depolama Boyunca Mikrobiyolojik Yük ve Kalite Değişimi

Çizelge 2 devamı

		h°						
Kontrol		62.16	62.86	64.48	69.28	60.65	64.83	64.04 ^{öd}
1 ppm O ₃		62.16	63.17	62.39	63.85	61.76	64.91	63.04
2 ppm O ₃		62.16	62.56	61.69	63.03	61.29	69.37	63.35
<i>Ortalama</i>		62.16bc	62.86bc	62.85bc	65.39ab	61.23c	66.37a	
		Önemlilik dereceleri						
<i>Depolama Süresi (DS)</i>		<i>Uygulama (U)</i>						
L*	**	ÖD						
C*	*	ÖD						
h°	**	ÖD						

ÖD: Önemli değil, *: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$, Satır ve sütunlarda değişik harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmuştur ($P < 0.05$).

Solunum hızı

Taze kesilmiş pırasaların solunum hızı ($\text{mL CO}_2 \text{ kg}^{-1}\text{h}^{-1}$) üzerine kontrole kıyasla ozon uygulamalarının ve depolama süresinin etkisi önemli ($P < 0.05$) bulunmuştur (Çizelge 3). 12. günden sonra tüm uygulamalarda solunum hızında dikkate değer bir artış olmuştur. Ozon uygulamaları solunum hızını bariz bir şekilde baskılamış ve yüksek dozda (2 ppm) etki kısmen daha güçlü olmuştur. Kontrol örneklerinde ortalama solunum hızı $94.28 \text{ mLCO}_2 \text{ kg}^{-1}\text{s}^{-1}$ olurken, bu değer 1 ve 2 ppm ozon uygulamalarında sırasıyla 69.75 ve $66.88 \text{ mLCO}_2 \text{ kg}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Benzer şekilde suda çözülmüş ve gaz halinde ozon uygulanmış biberlerde depolama boyunca kontrol örneklerine göre solunum hızı daha düşük olmuştur (Özen ve ark., 2021). Buluç ve Koyuncu (2021) fasıllı ozon uygulamalarının narlarda soğukta depolama sürecinde solunum hızını baskıladığını rapor etmişlerdir. Derim sonrası metabolik aktivitedeki yavaşlamanın bir göstergesi olan baskılanmış solunum hızı, taze ürünlerdeki yaşlanma ve kalite kayıplarını geciktirmektedir. Dolayısıyla solunum hızını düşüren uygulamalar derim sonrası kalite kayıplarını yavaşlatarak ürünlerin depolanma süresini uzatmaktadır. Bolel ve ark. (2019) ozonun antioksidan bileşiklerin oranını yükselterek meyvelerin sistemik dirençlerini arttırdığını ve böylece hücredeki solunumla ilgili süreçleri yavaşlattığını bildirmişlerdir. Ayrıca ozon uygulamalarının, bir stres faktörü olarak hücrede solunumla ilgili enzimlerin faaliyetlerini yavaşlatarak da meyvelerde solunumu baskıladığı düşünülmektedir. Gerek uygulamaların pırasada depolama boyunca solunum hızını azaltması, gerekse solunum hızının belirli bir artıştan sonra azalma eğilimi göstermesi literatür bulgularıyla uyumlu bulunmuştur.

Çizelge 3. Taze kesilmiş Lincoln pırasa çeşidinde ozon uygulamasının depolama boyunca solunum hızı ($\text{mL.CO}_2 \text{ kg}^{-1}\text{s}^{-1}$), mikrobiyolojik yük ($\log \text{cfu g}^{-1}$) ve dış görünüş (puan) üzerine etkisi

Uygulamalar	Başlangıç	Depolama Süresi					
		6. gün	12. gün	18. gün	24. gün	30. gün	Ort.
Solunum hızı							
Kontrol	34.97	18.60	76.97	167.45	164.99	102.73	94.28a
1 ppm O ₃	34.97	22.44	37.85	101.21	127.87	94.14	69.75ab
2 ppm O ₃	34.97	17.44	14.87	108.95	105.74	119.30	66.88b
<i>Ortalama</i>	34.97b	19.49b	43.23b	125.87a	132.86a	105.39a	
Toplam maya-küf sayısı							
Kontrol	4.73e	4.81de	4.93d	5.24c	5.42c	6.80a	5.32a
1 ppm O ₃	4.73e	3.76g	3.88g	4.21f	4.39f	5.63b	4.43b
2 ppm O ₃	4.73e	2.19k	2.54j	2.90i	3.28h	4.24f	3.31c
<i>Ortalama</i>	4.73b	3.58f	3.78e	4.11d	4.37c	5.56a	
Toplam bakteri sayısı							
Kontrol	5.38e	5.38de	5.53d	5.96c	6.41b	7.52a	6.03a
1 ppm O ₃	5.38e	4.31hı	4.53gh	4.80fg	5.08ef	5.21e	4.88b
2 ppm O ₃	5.38e	3.37k	3.73j	4.02ij	4.13i	4.26hı	4.15c
<i>Ortalama</i>	5.38b	4.35f	4.59e	4.93d	5.21c	5.66a	

Çizelge 3 devamı

		Dış görünüş					
Kontrol	9.00a	9.00a	8.72a	7.72a	6.00b	3.39c	7.31b
1 ppm O ₃	9.00a	9.00a	9.00a	8.44a	7.89a	4.94b	8.05a
2 ppm O ₃	9.00a	9.00a	9.00a	8.56a	7.56a	5.00b	8.02a
<i>Ortalama</i>	9.00a	9.00a	8.91ab	8.24b	7.15c	4.44d	
		Önemlilik dereceleri					
<i>Depolama Süresi (DS)</i>		<i>Uygulama (U)</i>			<i>DS × U</i>		
Solunum hızı	**	*			ÖD		
Toplam maya-küf sayısı	**	**			**		
Toplam bakteri sayısı	**	**			**		
Dış görünüş	**	**			*		

ÖD: Önemli değil, *: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$, Satır ve sütunlarda değişik harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmuştur ($P < 0.05$).

Mikrobiyolojik yük

Taze kesilmiş pırasalarda toplam maya-küf miktarı üzerine depolama süresinin, uygulamaların ve bunlar arasındaki interaksiyonunun etkisi önemli ($P < 0.05$) olmuştur (Çizelge 3). Beklendiği gibi kontrol grubunda maya-küf düzeyinde başlangıçtan 30. güne kadar devamlı bir artış gözlenirken, ozonun maya-küf sayısı üzerine etkinliği depolamanın ilk günlerinden itibaren görülmeye başlanmıştır. Ancak depolama süresine bağlı olarak ozon uygulanmış pırasalarda da maya-küf sayısı kısmen artmıştır. Bu artış ozon dozu ile ters orantılı seyretmiştir. Nitekim denemenin sonunda maya-küf düzeyinde en yüksek artış 6.80 log cfu g⁻¹ ile kontrol uygulaması olurken, bunu sırasıyla 1 ppm O₃ (5.63 log cfu g⁻¹) ve 2 ppm O₃ (4.24 log cfu g⁻¹) izlemiştir. Ozon uygulanmış örneklerde depolamanın ilk haftasında maya-küf sayısının en düşük seviyeye ulaşım zamana bağlı olarak tekrar artması, ozonun dezenfeksiyon karakteristiği ile uyumludur. Bilindiği üzere ozon ortam koşullarından da etkilenerek belirli bir süre sonra oksijene dönüşmektedir. Bu nedenle ortama sürekli düşük dozda ya da fasıllı olarak ozon uygulamanın mikrobiyolojik yükü sınırladığı bildirilmiştir (Buluç ve Koyuncu, 2021).

Denemede toplam bakteri sayısı üzerine hem depolama süresi ve uygulamaların hem de süre×uygulama interaksiyonunun etkisi önemli ($P < 0.05$) bulunmuştur (Çizelge 3). Depolama boyunca bakteri sayısındaki değişim maya-küf düzeyindeki artışa oldukça benzerlik göstermiştir. Depolama sonunda pırasaların bakteri düzeyine en iyi etki eden uygulama 2 ppm O₃ (4.26 log cfu g⁻¹) olurken, bunu sırasıyla 1 ppm O₃ (5.21 log cfu g⁻¹) ve kontrol (7.52 log cfu g⁻¹) uygulamaları izlemiştir. Dokular dilimleme, kesme veya soyma yoluyla yaralandığında buralardan dışarıya verilen besinler mikrobiyal büyümeyi (mezofilik bakteriler, maya ve küfler) uyarmakta ve arttırmaktadır. Kesme ve yaralama işleminden sonra mikrobiyal bulaşma riski, kesilmemiş meyve ve sebzelerinkinden yüksektir. Carletti ve ark. (2013) ozon uygulamalarının taze bahçe ürünlerinde toplam bakteri, maya ve küf gelişimini azalttığını bildirmişlerdir. Benzer şekilde, ozon uygulamalarıyla kavunda mikroorganizma sayısının azaltıldığı ve meyvede çürüme oranının düşürüldüğü rapor edilmiştir (Chen ve ark., 2020). Değişik meyve ve sebze türlerinde doza, uygulama şekli ve süresine bağlı olarak ozon uygulamalarının mikrobiyolojik yükü düşürdüğü bulgusu (Song ve ark., 2003; Dilmaçunal ve ark., 2014; Glowacz ve ark., 2015; Sao-Dam ve ark., 2021) çalışma sonuçlarımızla uyumludur.

Duyusal değerlendirmeler

Ozon uygulamaları ve depolama süresi taze kesilmiş pırasaların dış görünüşlerini önemli düzeyde ($P < 0.05$) etkilemiştir. Soğukta depolama boyunca pırasalarda dış görünüş puanları azalmış, ancak ozon uygulanmış örneklerde bu kayıplar daha sınırlı olmuştur. Kontrol grubundaki pırasalar dış görünüş puanları bakımından uygulama yapılan örneklerden depolamanın 12. gününden itibaren farklılaşmaya başlamıştır. Bu fark depolama sonunda daha bariz olmuş ve 30. günde ozon uygulanmış

pırasalar hala pazarlanabilir seviyede (5.00) ya da bu eşiğe çok yakın (4.94) puanlar alabilmiştir. Kontrol örnekleri depolamanın 24. gününden sonra dış görünüş bakımından pazarlanabilir özelliklerini kaybetmiş ve depolama sonunda 3.39 puan almıştır. Ozon uygulamalarının depolama boyunca pırasaların dış görünüşünü daha iyi koruması, hücresel düzeyde metabolik aktiviteleri baskılamasıyla açıklanabilir. Ayrıca uygulamaların ürünlerin mikrobiyolojik yüklerini düşürmesinin de dış görünüş üzerine olumlu yansıdığı düşünülmektedir. Nitekim ozonlu su uygulanan biberlerin duysal kalite puanları depolama süresince yüksek bulunmuştur (Özen ve ark., 2020). Aynı durum ozon uygulanarak kontrollü atmosferde depolanan Hicaznar nar meyvelerinde de görülmüştür (Bolel ve ark., 2019). Değişik türlede yürütülen benzer çalışmalarda da ozonun dış görünüş üzerinde olum sonuçlar verdiği rapor edilmiştir (Çağatay, 2006; Ali ve ark., 2014; Dilmaçunal ve ark., 2014). Bu bakımdan çalışma bulgularımız literatür sonuçlarıyla büyük oranda benzerlik göstermektedir.

SONUÇ

Çalışmada beklendiği gibi depolama süresinin uzamasına bağlı olarak tüm uygulamalarda sertlik değeri azalırken, ağırlık kaybı artmıştır. Ancak ozon uygulanmış pırasalarda bu kayıplar daha az olmuştur. Solunum hızı ile toplam maya-küf ve bakteri sayısını en iyi baskılayan uygulamanın 2 ppm O₃ olduğu belirlenmiştir. Çalışmada suda 1-2 ppm ozon uygulamalarıyla taze kesilmiş Lincoln pırasa çeşidinin, streç filmle kaplı köpük kaseler içinde 0±1 °C ve %90±5 oransal nemde 30 gün depolanabileceği belirlenmiştir. Kontrol örneklerinde bu sürenin yaklaşık bir hafta daha kısa olduğu ortaya konmuştur. Ancak farklı doz ve uygulama şekilleriyle bu konuda daha detaylı çalışmalara ihtiyaç vardır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Ali A, Ong M K, Forney C F, 2014. Effect of Ozone Pre-Conditioning on Quality and Antioxidant Capacity of Papaya Fruit During Ambient Storage. *Food Chemistry*, 142, 19-26.
- Bayar-Aydınoglu D, Koyuncu MA, Erbaş E, 2017. Cold Storage of Pomegranate Arils Treated with Ozone Gas. *Fruit Science* 4(2): 26-32.
- Bolel H, Koyuncu MA, Erbaş D, 2019. The Combined Effect of Controlled Atmosphere with Ozone and Prochloraz Treatment on Storage Life and Quality of Pomegranate cv. Hicaznar. *Academic J. Agri.* 8(2), 195-202.
- Bolel, 2017. Ozon Uygulanmış Narın Kontrollü ve Modifiye Atmosfer Koşullarında Depolanması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Buluc O, Koyuncu MA, 2021. Effects of Intermittent Ozone Treatment on Postharvest Quality and Storage Life of Pomegranate. *Ozone: Science & Engineering*, 43 (5):427-435.
- Carletti L, Botondi R, Moschetti R, Stella E, Monarca D, Cecchini M, Massantini R, 2013. Use of Ozone in Sanitation and Storage of Fresh Fruits and Vegetables. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 11(3-4), 585-589.
- Chen C, Zhang H, Zhang X, Dong C, Xue W, Xu W, 2020. The Effect of Different Doses of Ozone Treatments on the Postharvest Quality and Biodiversity of Cantaloupes. *Postharvest Biology and Technology*, 163, 111-124.

- Çağatay Ö, 2006. Ozon Uygulamasının Kirazın Soğukta Depolanma Süresi Üzerine Etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- De Souza L P, Faroni LRDA, Heleno,FF, Cecon PR, Gonçaves TDC, da Silva GJ, Prates LHF, 2018. Effects of Ozone Treatment on Postharvest Carrot Quality. *LWT-Food Science and Technology*, 90: 53-60.
- Dılmaçunal T, Erbaş D, Koyuncu MA, Onursal CE, Kuleaşan H, 2014. Efficacy of Some Antimicrobial Treatments Compared to Sodium Hypochlorite on Physical, Physiological and Microbial Quality of Fresh-Cut Melons (*Cucumis melo L. var. inodorus*). *LWT-Food Science and Technology*, 59(2), 1146-1151.
- Erbaş D, Koyuncu MA, 2016. 1-Metilsiklopropen Uygulamasının Angeleno Erik Çeşidinin Depolanma Süresi ve Kalitesi Üzerine Etkileri. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*,53(1), 43-50.
- Fang-chun L S M K, Qun W, 2003. Effects of Ozone on Quality of Fresh-Cut Broccoli. *Food Science and Technology*, 8, 1-8.
- Glowacz M, Colgan R, Rees D. 2015. Influence of Continuous Exposure to Gaseous Ozone on the Quality of Red Bell Peppers, Cucumbers and Zucchini. *Postharvest Biology and Technology* 99: 1-8.
- Graham DM, 1997. Use of Ozone for Food Processing, *Food Technology*, 51: 72–75.
- Han Q, Gao H, Chen H, Fang X, Wu W, 2017. Precooling and Ozone Treatments Affects Postharvest Quality of Black Mulberry (*Morus nigra*) fruits. *Food chemistry*,221, 1947-1953.
- Karahan AG, Cicioğlu BA, Çakmakçı ML, 2002. Genel Mikrobiyoloji Uygulama Kılavuzu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları No: 24, Isparta, Türkiye.
- Koyuncu MA, Erbaş D, Onursal CE, Seçmen T, Güneşli A, Üzümcü SS, 2019. Postharvest Treatments of Salicylic Acid, Oxalic Acid and Putrescine Influences Bioactive Compounds and Quality of Pomegranate during Controlled Atmosphere Storage. *Journal of Food Science and Technology* 56(1): 350-359.
- Küçükbasmacı Sabır F, 2017. Minimal İşlem Görmüş ve Diğer Bahçe Ürünlerinin Depolanması. Bahçe Ürünlerinin Muhafazası ve Pazara Hazırlanması, SOMTAD Yayınlar Ders Kitabı No: 1, 293-309, Antalya, Türkiye.
- Luo A, Bai J, Li R, Fang Y, Li L, Wang D, Kou L, 2019. Effects of Ozone Treatment on the Quality of Kiwifruit During Postharvest Storage Affected by *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*. *Journal of Phytopathology*,167(7-8), 470-478.
- Oms-Oliu G, Rojas-Graü M, Gonzalez LA, Varela P, Soliva-Fortuny R, Hernando MIH, Martin-Belloso O, 2010. Recent Approaches Using Chemical Treatments to Preserve Quality of Fresh-Cut Fruit: A Review. *Postharvest Biology and Technology*, 57(3), 139-148.
- Özen T, Koyuncu M A, Erbaş D, 2021. Effect of Ozone Treatments on the Removal of Pesticide Residues and Postharvest Quality in Green Pepper. *Journal of Food Science and Technology*,58(6), 2186-2196.
- Palou L, Crisosto CH, Smilanick JL 2007. Exposure of Cold-Stored Fresh Fruit to Ozone Gas: Effect on the Development of Postharvest Diseases. IOA Conference and Exhibition, Valencia, Spain.
- Perkins M, 1997. Ozone in Food Processing Applications. Past Experience, Future Potential and Regulatory Issues. Presented at ConneCTECH'97, Atlanta, USA.
- Rodoni L, Casadei N, Concellon A, Chaves Alicia AR, Vicente AR, 2010. Effect of Short-Term Ozone Treatments on Tomato (*Solanum lycopersicum L.*) Fruit Quality and Cell Wall Degradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,58(1), 594-599.

- Sao Dam M, Nguyen VD, Zsom T, Nguyen LLP, Hitka G, 2021. Ozone Treatment on Cucumber and Tomato During Simulated Retail Storage. *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, 17(S1), 45-52.
- Shah NS, Nath N, 2006. Minimally Processed Fruits and Vegetables-Freshness with Convenience. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 43(6), 561-570.
- Sharma RR, Demirci A, Beuchat LR, Fett WF, 2003. Application of Ozone for Inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 on Inoculated Alfalfa sprouts. *Journal of Food Processing and Preservation*, 27: 51–64.
- Song J, Fan L, Forney CF, Hildebrand PD, Jordan MA, Renderos W, McRae KB, 2003. Ozone and 1-MCP Treatments Affect the Quality and Storage Life of Fresh Carrots. *XXVI International Horticultural Congress: Issues and Advances in Postharvest Horticulture* 628 (pp. 295-301).
- Tümay M, 2019. Ozonun, Bazı Yeşil Yapraklı Sebzelerde Antimikrobiyel Etkisinin Belirlenmesi. Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Vural H, Eşiyok D, Duman İ, 2000. *Kültür Sebzeleri (Sebze yetiştirme)*. Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova İzmir. 440 s.
- Xu L, 1999. Use of Ozone was Replace to Improve the Safety of Fresh Fruits and Vegetables. *Food Technology*,53(10), 58-63.

Atıf İçin: Özgen R, Balkaya A, 2022. Düşük Sıcaklığa Tolerant Hibrit Biber Çeşit Adaylarının Kök Mimarileri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1213 - 1223.

To Cite: Özgen R, Balkaya A, 2022. Root Architectures of Hybrid Pepper Variety Candidates with Low Temperature Stress Tolerance. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1213 - 1223.

Düşük Sıcaklığa Tolerant Hibrit Biber Çeşit Adaylarının Kök Mimarileri

Rüveyda ÖZGEN¹, Ahmet BALKAYA^{2*}

ÖZET: Düşük sıcaklık stresine dayanıklılık yönünden bitki türleri arasında genotipik düzeyde farklılıklar bulunmaktadır. Son yıllarda düşük sıcaklığa tolerat yeni çeşitler geliştirilmektedir. Bu çalışmada, hibrit çeşit ıslahı ile düşük sıcaklığa tolerat olarak geliştirilen 28 F1 hibrit dolmalık biber çeşit adayının kök yapıları ve köklenme düzeylerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Hibrit dolmalık biber çeşit adaylarının hem serada ve hem de açıkta birçok kök parametresi yönünden, kontrol çeşide (Benino F₁) göre daha iyi bir köklenme yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca biber genotiplerinin kök mimarileri yönünden fenotipik çeşitliliğin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Çalışmada; ortalama toplam kök uzunluğu, 764.48 cm (HD-6) ile 1120.40 cm (HD-16), kök yüzey alanı 619.47 cm² (HD-9) ile 963.14 cm² (HD-26), kök çapı 2.50 (HD-3) ile 4.98 mm (HD-27) ve kök hacmi ise 47.77 cm³ (HD-3) ile 147.54 cm³ (HD-27) arasında değişim göstermiştir. Tüm kök parametreleri birlikte değerlendirildiğinde; toplam kök uzunluğu yönünden HD-16, kök çapı ve kök hacmi değerleri yönünden HD-27, kök yüzey alanı yönünden HD-26 ve kök kuru ağırlığı yönünden ise HD-22 genotipinin ümit var oldukları saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *C. annuum*, kök sistemi, WinRhizo, mimari, fenotipik çeşitlilik

Root Architectures of Hybrid Pepper Variety Candidates with Low Temperature Stress Tolerance

ABSTRACT: There are genotypic differences between plant species in terms of resistance to low temperature stress. In recent years, new varieties that are tolerant to low temperature have been developed. In this study, it was aimed to compare the root structures and rooting capacities of 28 F1 hybrid bell pepper cultivar candidates developed as low temperature tolerant by hybrid variety breeding. It was determined that hybrid combinations of hybrid bell pepper in both greenhouse and open field have a better rooting structure in terms of many root parameters compared to the control variety (Benino F₁). In addition, it was determined that the phenotypical diversity was high level in terms of root architectures in hybrid bell pepper cultivar candidates. In the study, the average total root length was between 764.48 cm (HD-6) and 1120.40 cm (HD-16), the root surface area was between 619.47 cm² (HD-9), root diameter was between 2.50-4.98 mm, and 963.14 cm² (HD-26) and the root volume was varied between 47.77 cm³ (HD-3) and 147.54 cm³ (HD-27). When all root parameters are evaluated together; HD-16 genotype for total root length, HD-27 genotype for root diameter and root volume, HD-26 genotype for root surface area and HD-22 genotype for dry root weight were determined as promisingly.

Keywords: *C. annuum*, root system, WinRhizo, architecture, phenotypic diversity

¹Rüveyda ÖZGEN ([Orcid ID: 0000-0001-7641-8751](https://orcid.org/0000-0001-7641-8751)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bahçe Bitkileri Ana Bilim Dalı, Samsun, Türkiye

²Ahmet BALKAYA ([Orcid ID: 0000-0001-9114-615X](https://orcid.org/0000-0001-9114-615X)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Samsun, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Ahmet BALKAYA, e-mail: abalkaya@omu.edu.tr

Bu çalışma, Yükseköğretim Kurulu 637280 numaralı Rüveyda Özgen'in yüksek lisans tezinin bir kısmını oluşturmaktadır.

GİRİŞ

Abiyotik stres faktörlerinden biri olan sıcaklık, düşük ya da yüksek sıcaklık şeklinde bitkilerin büyüme ve gelişmesini olumsuz yönde etkilemektedir. Düşük sıcaklık stresine dayanıklılık yönünden sebze türleri arasında belirgin farklılıklar vardır. Sebzelere düşük sıcaklıklarda oluşan zararlanmalar, birçok faktöre bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bunlar; bitkinin genotipik yapısı, bitki bünyesindeki içsel maddeler ve biyokimyasal değişimler, bitkiye uygulanan kültürel uygulamalar, düşük sıcaklığın ortaya çıkış zamanı, düşük sıcaklığın derecesi, sıcaklığın düşüş hızı şeklinde sıralanabilir. Stres oluşturan bu faktörler genellikle karşılıklı olarak etkileşerek bitkinin soğuğa olan dayanımını sağlamakta veya duyarlılık (sensitivity) seviyelerinin artmasına neden olmaktadır (Eriş, 1985; Günay, 1992; Özgen ve Balkaya, 2021). Düşük sıcaklık koşullarında, bitkilerde morfolojik, fizyolojik ve biyokimyasal olarak birçok değişim meydana gelmektedir. Bunlar bitkilerde turgor kaybı ile stoma kontrolünde bozulmalar, büyümede yavaşlama, rozet oluşumu, absisik asit (ABA) miktarında artış, membran lipit kompozisyonunda değişim, prolin ve çözünebilir karbonhidratların birikimi ve antioksidant enzimlerin aktivitelerinde önemli düzeyde artışlar vb. olarak sıralanabilir (Takabe ve ark. 2006; Zhao ve Zhang, 2006; Tuteja ve Islam, 2012).

Biber bitkisinde büyüme ve gelişme, en iyi 25-30 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (Wien, 1997). Gece sıcaklığının düşük olduğu durumlarda, biber fidelerinde kalın ve küçük yaprakların oluştuğu gözlenmiş ve bitkilerin daha kısa boylu olduğu tespit edilmiştir (Sánchez ve ark., 2015). Düşük ışık yoğunluğu ve sıcaklıktan (<14 °C) dolayı biberde dişi organının işlevi bozulmakta ve yeteri kadar çiçek tozu oluşmamaktadır. Buna rağmen oluşan çiçek tozlarının canlılığında azalmaların olduğu görülür. Sera sıcaklığı 5 °C'nin altına düştüğünde ve ısıtmanın olmadığı durumlarda ise bitkilerin fonksiyonlarında belirgin azalışlar meydana gelmektedir. Ayrıca, 0°C'nin altındaki uzun süreli soğuklarda biber yetiştiriciliğinde bitki ölümleri de gerçekleşmektedir (Keleş, 2007).

Biyotik ve abiyotik stres faktörlerine karşı dayanıklılıkta, çeşit performansını etkileyen en önemli kriterlerden birisi de bitkilerin kök yapısıdır. Bitkinin büyüme ve gelişme aşamalarında, stres faktörleri nedeniyle kök gelişiminde azalışlar meydana gelmektedir (Biles ve ark., 1989). Bitkilerde kök mimarisi; bitkinin büyüme hızı, verim, stres faktörlerine dayanıklılık, besin alımı ve çevresel değişimlere adaptasyon sağlaması yönünden önemli bir unsurdur. Bitkilerde kök gelişim mimarileri, toprak özellikleri ile de çok yakından ilişkilidir. Aynı yetiştirme ortamında, bitki türünün ve cinsinin genetik özelliklerine göre kök oluşum yapıları da değişiklikler göstermektedir (Işık, 2012). Mmolawa ve Or (2000), bitkilerde gelişimin yetiştiği alanda su ile gübrenin sızma ve dağılmasına, sulama yöntemine, toprak tipine, bitki kök dağılımına ve bitki besin maddesi alımına, suyun ve gübrenin oranına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Kök sisteminin gelişmesinde toprağın bir takım fiziksel özelliklerinin yanı sıra toprak nem içeriği de önemli bir etkidir. Uygulanan sulama yöntemi veya sulama düzeyi, kök sisteminin yatay ve düşey gelişimini etkilemesinin yanı sıra bitki besin maddelerinin toprak içerisinde taşınmasını da sağlamaktadır. Farklı kök derinliğine sahip olan bitkilerin su ve besin maddesi alımlarındaki farklılıklar verimde de etkisini göstermektedir (Wiesler ve ark., 1994). Son yıllarda çeşit ıslahı çalışmalarında, kök sistemi güçlü, su ve besin alım kapasitesi yüksek olan çeşitlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

Capsicum cinsi içerisinde kültüre alınan türler, kök yapıları ve köklenme özellikleri yönünden belirgin farklılıklar göstermektedir. Karaağaç ve ark. (2020), *Capsicum* türlerinin kök yapılarının incelenmesi amacıyla yaptıkları çalışmada, *C. baccatum* ve *C. chinense* türlerinin kök mimarisi özelliklerinin, *C. annuum* türüne göre daha üstün olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, kök uzunluğu ve kök yüzey alanı yönünden *C. chinense*, kök hacmi ve kök kuru ağırlığı değerleri yönünden ise *C.*

baccatum türünün daha fazla ön plana çıktığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde Fita ve ark. (2013), *Capsicum* cinsine ait dört türde biber genotiplerinin kök mimarisini incelemişlerdir. Araştırmada, Bol37r genotipinin (*C. baccatum*) kök özellikleri yönünden öne çıktığı belirlenmiştir. Kanal ve ark. (2021), *C. baccatum* türüne ait biber genotiplerinde fenotipik kök özellikleri yönünden çeşitliliğin oldukça yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Ülkemizde düşük sıcaklık stresine tolerant yerli sebze çeşitlerinin sayısı oldukça azdır. Bu nedenle ıslah programlarının sayısının hızla artırılması gerekmektedir. Bu gibi ıslah programları, düşük sıcaklığa tolerant yerli sebze çeşitlerinin geliştirilmesini mümkün kılacak ve bu durum tohumluk ithalatını azalacaktır. Sıcaklığa dayanıklı çeşitlerin kullanılmasıyla ısı masrafı olmadan ya da az bir masrafla daha ucuza ve daha geniş bir üretim sezonunda sebze yetiştiriciliğinin yapılabilmesi mümkün olabilecektir (Özgen ve Balkaya, 2021). Abiyotik stres koşullarında bitkilerde köklerdeki dallanma sayısı, kök uzunlukları, kök yüzey alanları, kök hacmi vb. özellikler yönünden kök morfolojilerinde belirgin değişiklikler olmaktadır (Luo ve ark. 2019). Bu çalışma ile ülkemizde Üniversite ve Özel sektör (Ondokuz Mayıs Üniversitesi-Genetika Tohumculuk) iş birliğiyle gerçekleştirilen düşük sıcaklığa tolerant biber çeşit ıslahı programıyla geliştirilen biber çeşit adaylarının kök mimarisini oluşturan unsurların dijital kök görüntüleme sistemlerinden yararlanarak incelenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL ve METOT

Araştırma, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Araştırma ve Uygulama Serasında yürütülmüştür. Kök analizi sonuçlarının değerlendirilmesi, Bahçe Bitkileri Bölümü Fizyoloji laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. OMÜ BAP 1903-Sanayi İş birliği Araştırma Projeleri kapsamında melezleme ıslahı programı sonucunda geliştirilen düşük sıcaklığa tolerant 28 adet dolmalık biber çeşit adayları ve kontrol çeşit olarak düşük sıcaklığa tolerant dolmalık tip olan Benino F1 çeşidi kullanılmıştır.

Hibrit dolmalık biber genotiplerinin tohum ekimleri, proje ortağı firma (Genetika Tohumculuk Tarım Sanayi ve Ticaret Ltd. Şirketi) tarafından, torf ve perlit (3:1) karışımı ile hazırlanan ortamla doldurulmuş olan viyollere yapılmıştır. Dolmalık biber fideleri, 3-4 gerçek yapraklı döneme gelinceye kadar 25 ± 2 °C sıcaklık değerine sahip kontrollü serada 3 tekerrürlü ve her bir kombinasyondan 30 adet fide olacak şekilde yetiştirilmiştir. Fidelerin dikimleri, 3:1 oranında torf ve perlit karışımından oluşan 2.5 litrelik saksılara 18.04.2018 tarihinde yapılmıştır. Deneme tesadüf bloklarında faktöriyel deneme desenine göre kurulmuştur. Fideler iki farklı ortamda (sıcaklık kontrollü sera bölmesinde (25 °C, kontrol) ve açıkta tarla koşullarında) saksılarda 40 gün süreyle yetiştirilmiştir. Bitki kök mimarisinin incelenmesinde dijital WinRhizo kök analiz programından yararlanılmıştır. Bitkilerde kök sistemi mimarisi, bitki köklerinde meydana gelen ana kök sayıları, kök ucu, yan kök dallanma sayısı, kesişen kök sayıları ve kök yüzey alanlarının matematiksel olarak izdüşümlerinin hesaplanması ile belirlenmektedir (Sarıbaş, 2019). Çalışmada dikimden itibaren 40. günün sonunda (27.05.2018 tarihinde) yetiştirme ortamından alınan bitki kökleri, dikkatli bir şekilde yıkanıp kâğıt havlu ile kurutulduktan sonra A3 boyutundaki asetat üzerine yerleştirilmiş ve ince uçlu pens yardımı ile detaylı bir şekilde temizlenip ayrılmıştır. Tarama işlemine hazır hale getirilmiş olan biber kökleri, cihazın tarayıcı kısmına konularak 400 dpi çözünürlükte üç boyutlu olarak bilgisayar veri ortamına aktarılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Dolmalık biber genotiplerinde kök analizinin yapılaş aşamaları (a. Kökün yıkanması, b. Kökün pens ile temizlenmesi, c. Kökün tarama işlemine hazırlanması, d. Kökün WinRhizo tarayıcıya yerleştirilmesi ve bilgisayarda taranması).

Bitkilerde kök gelişiminin aynı toprak üstü organların gelişiminde olduğu gibi, üç boyutlu olan ve kompleks bir gelişim sistemi olduğu bilinmektedir (Bektaş, 2021). Araştırmada, WinRhizo programı ile yapılan kök taraması sonucunda hibrit dolmalık biber genotiplerinde aşağıda belirtilen kök parametreleri üç boyutlu olarak incelenmiştir (Karaağaç ve ark., 2020; Kanal ve ark., 2021).

a. Toplam kök uzunluğu (cm): Kılcal yapıda bulunan saçak kökler dahil olmak üzere tüm köklerin toplam uzunlukları tespit edilmiştir.

b. Ortalama kök çapı (mm): Tüm kök uzantıları bireysel olarak tek tek incelenmiş ve ortalama kök çapı değerleri hesaplanmıştır.

c. Kök yüzey alanı (cm²): Taraması üç boyutlu olarak yapılan tüm köklerin dış çeperleri kök yüzey alanı olarak belirlenmiştir.

d. Kök hacmi (cm³): Genotiplerin kökleri tarayıcıdan geçirilerek WinRhizo program yardımıyla kök hacmi değerleri tespit edilmiştir.

e. Kök kuru ağırlığı (g): Biber bitkilerinde kök kısımları kantitatif olarak ayrılarak, 80 °C' de 72 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Kuruyan kökler hassas terazide (0.001 g) tartılarak kök kuru ağırlıkları belirlenmiştir (Karaağaç ve Balkaya, 2010). Bu kantitatif analiz işlemi, dikim işlemi öncesi ve dikimden 40. gün sonra olmak üzere iki kez yapılmıştır. Hibrit dolmalık biber genotiplerinde kök özellikleri yönünden elde edilen veriler JMP 5.01 istatistik programında varyans analizine tabi tutulmuş ve DUNCAN çoklu karşılaştırma sistemine göre benzerlik ve farklılık gruplandırmaları yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 28 hibrit dolmalık biber genotipinde ve bir ticari çeşitte (Benino F₁) incelenen kök mimarisi parametreleri (toplam uzunluk, ortalama kök çapı, yüzey alanı, kök hacmi ve kök kuru ağırlığı) yönünden yapılan varyans analizinde istatistiksel olarak genotipler arasında önemli düzeyde farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Biber genotiplerinde kök kanopisini oluşturan unsurlarda meydana gelen değişimler ve tespit edilen bu farklılıkların nedenleri aşağıda alt başlıklar halinde sunulmuştur.

Biber Genotiplerinin Toplam Kök Uzunluğu Değerlerinin Değişimi

Bitkisel yetiştiricilikte özellikle besin noksanlığı ve su kısıntısı gibi stres koşullarında köklerin toprağın derinlerine inerek su ve bitki besin maddesi alınımının kolaylaşması yönünden toplam kök uzunluğunun fazla olması istenmektedir (Lambers ve ark., 2006; Comas ve ark., 2013). Araştırmada, dikimden itibaren 40. gün sonunda toplam kök uzunluğu (cm) değerleri incelendiğinde; 598.77 cm ile 1120.40 cm arasında dağılım gösterdiği saptanmıştır. Toplam kök uzunluğu değeri en fazla HD-16 genotipinde ve en düşük Benino F₁ çeşidinde ölçülmüştür (Çizelge 1).

Düşük Sıcaklığa Tolerant Hibrit Biber Çeşit Adaylarının Kök Mimarileri

Çizelge 1. Hibrit dolmalık biber genotiplerinde fide dikiminden itibaren 40. gün sonunda toplam kök uzunluğu (cm) değerlerinin değişimi

Genotip No	Arazi	Sera	Ortalama
HD-1	976.47	a-d	1200.87
HD-2	991.49	a-c	1021.05
HD-3	1085.16	a	1098.26
HD-4	1035.75	ab	1017.23
HD-5	916.67	b-h	1038.57
HD-6	800.39	f-1	728.58
HD-7	909.94	b-h	1071.71
HD-8	953.64	a-e	981.85
HD-9	821.10	e-1	746.90
HD-10	862.00	c-1	987.10
HD-11	862.65	c-1	945.08
HD-12	865.45	c-1	1153.85
HD-13	819.48	e-1	1148.73
HD-14	934.61	a-g	964.23
HD-15	945.79	a-f	1036.79
HD-16	908.41	b-h	1332.38
HD-17	870.61	c-1	1037.88
HD-18	804.83	e-1	1047.85
HD-19	741.90	ij	1059.79
HD-20	900.97	b-h	1165.37
HD-21	774.06	hi	1097.92
HD-22	879.31	c-1	1035.97
HD-23	910.09	b-h	1015.47
HD-24	790.19	g-1	1014.88
HD-25	833.72	d-1	1160.17
HD-26	812.68	e-1	1077.19
HD-27	851.51	c-1	1091.88
HD-28	938.28	a-g	1074.73
Benino F ₁	601.23	j	596.30
Ortalama	875.81	b	1032.71
P <	0.05		a

Açıkta ve serada yetiştirilen dolmalık biber genotiplerinin toplam kök uzunlukları yönünden belirgin düzeyde farklılıklar gösterdikleri belirlenmiştir. Dolmalık biber genotipleri içerisinde, açık arazide yetiştirilen HD-3 (1085.16 cm) genotipi ve serada yetiştirilen HD-16 (1332.38 cm) genotipleri toplam kök uzunluğu değerleri yönünden en yüksek performansı sergilemişlerdir (Çizelge 1). Denemede kontrol olarak kullanılan Benino F₁ çeşidinin toplam kök uzunluğu değerleri; açık arazide 601.23 cm ve sera koşullarında 596.30 cm olarak ölçülmüştür. Araştırma sonucunda, kontrol çeşidin kök uzunluğu değerinin, düşük sıcaklığa tolerat hibrit dolmalık biber genotiplerinin gerisinde kaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 1). Bu durum yüksek sıcaklıkta kökleri daha iyi gelişmesinden kaynaklanır. Ayrıca kök uzunluğu bakımından serada yetiştirilen dolmalık biber bitkilerinin kök uzunluğu değerleri (1032.71 cm), arazide yetiştirilen bitkilere göre (875.81 cm) daha üstün performans göstermiştir (Çizelge 1).

Özgen (2019) bitki besin elementlerinin eksikliği ya da fazlalığının toplam kök uzunluğu ile doğrudan ilişkili olduğunu bildirmiştir. *Capsicum* türlerinde toplam kök uzunluklarının belirlenmesi ile ilgili bazı kantitatif çalışmalar yapılmıştır. Karaağaç ve ark. (2020), *Capsicum* türlerine ait biber genotiplerinde toplam kök uzunluğu değerlerinin 519.89-1109.50 cm arasında dağılım gösterdiğini tespit etmişlerdir. Kanal ve ark. (2021), farklı *C. baccatum* türüne ait genotiplerde toplam kök uzunluğu değerinin en fazla 1959.15 cm olduğunu ölçmüşlerdir. NeSmith ve ark. (1992) dolmalık biber çeşitlerinde farklı büyüklüklerde saksıların, kök gelişimi üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada, fide dikiminden itibaren 23 gün sonrasına kadar saksı büyüklüğünün bitki kök oluşumu üzerinde etkisinin çok az düzeyde olduğu, fide dikiminden itibaren 45. gün sonunda ise saksı büyüklüğüne bağlı olarak yaprak alanı ve bitki kuru ağırlıklarının kısmi olarak azalışlar gösterdiğini saptamışlardır. Araştırma sonucunda elde etmiş olduğumuz bulguların, diğer araştırmacıların bulduğu

verilerden farklı olmasının nedeni; genotip etkisi, bitkilerin kök yapısı, saksı büyüklüğü ve yetiştirildiği gün sayısından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Biber genotiplerinde ortalama kök çapı değerlerinin değişimi

Saçak kök eğiliminin önemli bir göstergesi olan kök çapı değerinin düşük olması, kökün absorpsiyon yeteneğini olumlu yönde etkilemektedir (Sarıbaş ve ark., 2019). Ortalama kök çapı değerleri, 2.50 mm- 4.98 mm arasında dağılım göstermiştir. Dolmalık biber genotiplerinde en yüksek ortalama kök çapı değeri, açık arazi koşullarında HD-21 (5.81 mm) genotipinde ve sera koşullarında ise HD-27 (5.78 mm) genotipinde ölçülmüştür. En düşük ortalama kök çapı değeri ise açık arazide HD-16 (2.44 mm), HD-3 (2.45 mm) genotiplerinde ve sera ortamında HD-20 (2.34 mm), HD-21 (2.34 mm) ve HD-5 (2.35 mm) genotiplerinde tespit edilmiştir. Benino F₁ çeşidinde ise ortalama kök çapı değerlerinin açık arazi koşullarında 2.50 mm ve sera ortamında ise 3.85 mm olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2).

Karaağaç ve ark. (2020) farklı *Capsicum* türü biber genotipleri üzerinde yapmış oldukları çalışmada; *C. annuum* türünde ortalama kök çapının 2.45 mm, *C. baccatum* türünde 3.18 mm ve *C. chinense* türünde ise 2.80 mm olduğunu ölçmüşlerdir. Araştırmacılar, biber anaç ıslahına yönelik kök analiz çalışmalarında kök hacmine ek olarak saçak kök oranı kriterinin de göz ardı edilmemesi gerektiğini bildirmişlerdir. Gough (2001), malç kullanılmadan açık arazide yetiştirilen dolmalık biber bitkilerinin her birinde, ortalama 50 ile 60 adet saçak kökün geliştiğini, kırmızı malç altında yetiştirilen bitkilerde ortalama 20 adet ve siyah ve gümüş malç altında yetişen bitkilerde ise 9 adet saçak kökün geliştiğini bildirmiştir. Araştırmacı, ayrıca kök derinliği arttıkça oluşan kök sayılarının da azalış gösterdiğini belirtmiştir. Karaağaç ve ark. (2020) bitkilerin stres altında toplam kök uzunluğu ve kök hacmini değiştirerek farklı kök adaptasyonları gösterdiğini bildirmişlerdir.

Çizelge 2. Biber genotiplerinde ortalama kök çapı (mm) değerleri

Genotip No	Arazi		Sera		Ortalama	
HD-1	3.60	b-d	3.29	c-e	3.45	b-f
HD-2	2.93	b-d	4.11	a-d	3.52	b-f
HD-3	2.45	d	2.54	de	2.50	f
HD-4	3.27	b-d	3.09	c-e	3.18	b-f
HD-5	3.11	b-d	2.35	e	2.73	ef
HD-6	3.05	b-d	2.57	de	2.81	ef
HD-7	3.83	b-d	3.67	b-e	3.75	b-e
HD-8	3.65	b-d	4.53	a-c	4.09	a-c
HD-9	3.76	b-d	3.17	c-e	3.46	b-f
HD-10	3.52	b-d	4.03	a-e	3.78	b-e
HD-11	2.94	b-d	2.93	c-e	2.94	d-f
HD-12	3.41	b-d	3.48	c-e	3.45	b-f
HD-13	3.09	b-d	2.87	c-e	2.98	c-f
HD-14	2.86	b-d	3.08	c-e	2.97	c-f
HD-15	2.80	b-d	2.64	de	2.72	ef
HD-16	2.44	d	2.70	de	2.57	f
HD-17	3.36	b-d	4.27	a-d	3.81	b-e
HD-18	2.64	cd	2.77	de	2.71	ef
HD-19	3.45	b-d	3.60	b-e	3.53	b-f
HD-20	3.22	b-d	2.34	e	2.78	ef
HD-21	5.81	a	2.54	e	4.18	a-c
HD-22	3.39	b-d	3.13	c-e	3.26	b-f
HD-23	3.26	b-d	3.21	c-e	3.24	b-f
HD-24	3.06	b-d	5.26	ab	4.16	ab
HD-25	2.75	b-d	3.23	c-e	2.99	c-f
HD-26	4.05	bc	3.18	c-e	3.62	b-f
HD-27	4.18	b	5.78	a	4.98	a
HD-28	3.05	b-d	3.56	b-e	3.30	b-f
Benino F ₁	2.50	d	3.85	b-e	3.17	b-f
Ortalama	3.29		3.37			
P <	0.05					

Biber genotiplerinin toplam kök yüzey alanı değerlerinin değişimi

Köklerin su ve besin alım kapasitesini etkileyen önemli kriterlerden birisi de kök yüzey alanıdır. Kök yüzey alanının fazla olması, köklerin su ve besin alım kapasitesini olumlu yönde artırmaktadır. Dolmalık biber genotipleri arasında kök yüzey alanına ait değerlerin, istatistiksel açıdan önemli düzeyde farklılık gösterdiği bulunmuştur. Ortalama kök yüzey alanı değerleri, 563.48 cm² ile 963.14 cm² arasında dağılım göstermiştir (Çizelge 3). Açık arazide yetiştirilen bitkilerin kök yüzey alanına ait veriler incelendiğinde; HD-23 (999.91 cm²) ve HD-22 (985.84 cm²) dolmalık biber genotiplerinde en yüksek kök yüzey alanı değerleri ölçülmüştür. Açıkta yetiştiricilikte ise en düşük kök yüzey alanı değerleri HD-9 (640.80 cm²) ve HD-6 (656.24 cm²) genotiplerinde tespit edilmiştir.

Sera koşullarında yetiştirilen bitkilerde ise en yüksek kök yüzey alanı değerleri sırasıyla; HD-8 (1036.30 cm²), HD-26 (1003.14 cm²) ve HD-10 (975.59 cm²) genotiplerinde bulunmuştur. Benino F₁ çeşidi, hem açık arazide (464.92 cm²) hem de sera ortamında (662.04 cm²) yetiştirildiğinde, kök yüzey alanı değerlerinin hibrit dolmalık biber genotiplerine göre daha düşük performans gösterdiği saptanmıştır. Serada yetiştirilen bitkilerde ortalama kök yüzey alanı değerlerinin (869.34 cm²), açıkta yetiştirilenlere göre (794.69 cm²) daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yetiştirme ortamları arasındaki bu farklılığın istatistiksel olarak önemli düzeyde olduğu bulunmuştur (Çizelge 3).

Çizelge 3. Dolmalık biber melezlerinin toplam kök yüzey alanı değerlerinin değişimleri (cm²)

Genotip No	Arazi		Sera		Ortalama	
HD-1	709.01	g-1	874.33	a-e	791.67	b-f
HD-2	738.96	d-1	902.61	a-d	820.78	a-e
HD-3	817.29	b-h	791.74	a-e	804.51	a-f
HD-4	824.11	b-h	905.29	a-d	864.70	a-e
HD-5	760.16	c-1	861.76	a-e	810.96	a-f
HD-6	656.24	h1	644.41	de	650.32	f-h
HD-7	929.84	a-c	963.98	ab	946.91	ab
HD-8	857.78	a-h	1036.30	a	931.45	a-c
HD-9	640.80	ı	598.14	e	619.47	gh
HD-10	663.01	h1	975.59	ab	819.30	a-e
HD-11	729.04	e-1	748.71	b-e	738.88	e-g
HD-12	726.25	f-1	879.65	a-e	802.95	a-f
HD-13	903.02	a-e	845.61	a-e	874.31	a-e
HD-14	875.58	a-g	865.62	a-e	870.60	a-e
HD-15	857.78	ag	862.60	a-e	860.19	a-e
HD-16	771.38	c-1	937.29	a-c	854.33	a-e
HD-17	916.19	a-c	974.01	ab	945.10	a-c
HD-18	722.71	f-1	834.47	a-e	778.59	c-g
HD-19	722.44	f-1	904.86	a-d	813.65	a-f
HD-20	800.79	c-1	955.61	ab	878.20	a-e
HD-21	912.59	a-d	897.90	a-d	905.24	a-e
HD-22	985.84	ab	897.75	a-d	941.80	a-c
HD-23	999.91	a	915.27	a-d	957.59	ab
HD-24	895.67	a-f	920.99	a-d	908.33	a-d
HD-25	721.69	f-1	787.49	a-e	754.59	d-g
HD-26	923.14	a-c	1003.14	ab	963.14	a
HD-27	675.75	h1	932.81	a-c	804.28	a-f
HD-28	875.36	a-g	830.87	a-e	853.11	a-e
Benino F ₁	464.92	j	662.04	c-e	563.48	h
Ortalama	794.69	b	869.34	a		
P <	0.05					

Karaağaç ve ark. (2020) biber genotiplerinde ortalama kök yüzey alanı değerlerinin, 581.27 cm²-890.70 cm² arasında dağılım gösterdiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, *C. annuum* türü içerisinde yer alan biber çeşitlerinde kök yüzey alanı değerlerinin; sivri biber çeşidinde 581.21 cm², California Wonder tipi biber çeşidinde 600.52 cm², Charleston biber çeşidinde 601.13 cm² ve kapyalı biber çeşidinde ise 644.73 cm² ölçüldüğünü tespit etmişlerdir. Araştırma sonuçları, belirtilen literatür ile uyumluluk göstermiştir. Peláez-Anderica ve ark. (2011) biber genotiplerinde kök özellikleri yönünden

ortaya çıkan genetik çeşitliliğinin biber ıslahında kök sistemlerinin geliştirilmesinde yararlı olabileceğini bildirmişlerdir. Bu çalışma sonucunda, hibrit dolmalık biber genotiplerinin arasında kök yüzey alanı değerlerini yönünden fenotipik çeşitliliğin oldukça fazla olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3).

Biber genotiplerinde toplam kök hacmi değerlerinin değişimi

Bitkisel üretimde yetiştiriciliği etkileyen kök parametreleri yönünden, en önemli kriterlerden birisi de kök hacmidir. Kök hacmi değerleri yönünden dolmalık biber genotipleri arasında, istatistiksel olarak önemli düzeyde farklılıkların olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4). Ortalama kök hacmi değerleri, 47.72 cm³ ile 147.54 cm³ arasında dağılım göstermiştir. Kök hacmi verileri bir bütün olarak incelendiğinde arazide 40. gün sonucunda HD-21 (134.51 cm³) genotipinde en yüksek kök hacmi değeri elde edilmiştir. En düşük kök hacmi ise HD-16 (47.13 cm³) ve HD-18 (47.72 cm³) genotiplerinde ölçülmüştür. Kök hacmi değerleri yönünden dolmalık biber genotiplerinin serada yetiştirildiklerinde (77.24 cm³), açık araziye göre (66.54 cm³) daha fazla kök hacmi değerlerine ulaşıldığı belirlenmiştir (Çizelge 4). Benino F₁ çeşidinin kök hacmi değerleri ise açık arazide 30.69 cm³ ve serada 64.75 cm³ olduğu tespit edilmiştir. Bu çeşidin kök hacminin, düşük sıcaklığa tolerat hibrit dolmalık biber çeşit adaylarından oldukça düşük olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4. Dolmalık biber genotiplerinin kök hacmi (cm³) değerlerinin değişimleri

Genotip No	Arazi	Sera	Ortalama
HD-1	65.38	77.21	71.29
HD-2	53.48	64.64	59.06
HD-3	49.91	45.62	47.77
HD-4	66.95	70.16	68.55
HD-5	60.06	44.08	52.07
HD-6	53.79	49.29	51.54
HD-7	90.03	87.70	88.87
HD-8	75.38	117.63	96.51
HD-9	60.93	53.80	57.36
HD-10	59.34	89.86	74.60
HD-11	53.76	55.12	54.44
HD-12	62.59	74.71	68.65
HD-13	69.24	60.28	64.76
HD-14	63.32	69.68	66.50
HD-15	59.93	57.32	58.63
HD-16	47.13	62.84	54.99
HD-17	76.99	106.52	91.76
HD-18	47.72	58.60	53.16
HD-19	62.48	81.27	71.87
HD-20	64.35	56.07	60.21
HD-21	134.51	89.01	111.76
HD-22	83.22	71.06	77.14
HD-23	81.56	73.37	77.46
HD-24	68.67	123.41	96.04
HD-25	49.82	61.96	55.89
HD-26	93.17	83.67	88.42
HD-27	78.87	216.22	147.54
HD-28	66.39	74.14	70.26
Benino F ₁	30.69	64.75	47.72
Ortalama	66.54	77.24	a
P<	0.05		

Özgen (2019), bitkilerde kök hacminin hastalıklara karşı dayanıklılığı artıran önemli bir köklenme faktörü olduğunu bildirmiştir. Karaağaç ve ark. (2020), *C. annuum* türüne ait biber genotiplerinde kök hacmi değerlerinin 33.15 cm³ ile 40.55 cm³, *C. baccatum* türünde 39.03 cm³ (CB27) ile 73.91 cm³ (CB4) ve *C. chinense* türüne ait biber genotiplerinde ise 39.05 cm³ (CC59) ile 71.38 cm³ (CC76) arasında dağılım gösterdiğini belirlemişlerdir. Araştırma sonuçları ile belirtilen literatürdeki kök hacmi değerleri, biber genotiplerine göre değişmekle birlikte genel olarak benzerlik gösterdiği bulunmuştur.

Biber genotiplerinin toplam kök kuru ağırlığı değerlerinin değişimi

Araştırmada hibrit dolmalık biber genotipleri kök kuru ağırlık değerleri yönünden varyans analizi yapıldığında istatistiksel olarak önemli düzeyde farklılıkların olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 5). Ortalama kök kuru ağırlıkları, dolmalık biber genotipleri arasında 0.89 g ile 1.60 g arasında değişim göstermiştir (Çizelge 5).

Çizelge 5. Dolmalık biber genotiplerinde fide dikim zamanı ve 40. gün sonunda kök kuru ağırlıklarına (g) ait sonuçlar

Genotip No	Başlangıç Kuru Ağırlık		Arazi		Sera		Ortalama Kuru Ağırlığı	
HD-1	0.03	d-g	0.79	f-h	1.62	ab	1.21	b-ı
HD-2	0.03	e-g	1.26	a-e	1.47	a-e	1.37	a-c
HD-3	0.02	g	0.91	e-h	0.97	hı	0.94	ıj
HD-4	0.03	d-g	1.05	d-h	1.48	a-e	1.26	b-g
HD-5	0.07	a	0.91	e-h	0.88	ı	0.89	j
HD-6	0.04	c-g	0.81	f-h	1.12	e-ı	0.96	h-j
HD-7	0.05	b-d	1.24	b-e	1.53	a-d	1.38	a-c
HD-8	0.05	b-d	1.03	d-h	1.57	a-c	1.30	b-f
HD-9	0.02	f-g	0.69	h	1.19	d-ı	0.94	ıj
HD-10	0.03	e-g	0.73	gh	1.40	a-g	1.07	e-j
HD-11	0.02	f-g	0.94	d-h	1.05	g-ı	0.99	g-j
HD-12	0.06	ab	1.06	d-h	1.26	b-h	1.16	b-j
HD-13	0.04	b-e	1.30	a-d	1.35	b-g	1.33	a-e
HD-14	0.03	d-g	1.16	c-f	1.20	c-ı	1.18	b-ı
HD-15	0.05	a-c	1.11	d-g	1.25	b-h	1.18	b-ı
HD-16	0.05	b-d	0.91	e-h	1.22	c-ı	1.06	e-j
HD-17	0.02	f-g	1.21	b-e	1.29	b-h	1.25	b-g
HD-18	0.05	b-d	0.97	d-h	1.36	b-g	1.17	b-j
HD-19	0.03	e-g	0.99	d-h	1.17	d-ı	1.08	d-j
HD-20	0.03	d-g	1.26	a-e	1.21	c-ı	1.24	b-h
HD-21	0.03	d-g	1.51	a-c	1.30	b-h	1.41	a-c
HD-22	0.03	e-g	1.64	a	1.56	a-c	1.60	a
HD-23	0.03	e-g	1.53	a-c	1.34	b-h	1.43	ab
HD-24	0.02	f-g	1.28	a-e	1.46	a-e	1.37	a-c
HD-25	0.04	c-g	0.99	d-h	1.08	f-ı	1.03	f-j
HD-26	0.04	c-g	1.23	b-e	1.42	a-f	1.33	a-e
HD-27	0.02	f-g	1.05	d-h	1.76	a	1.40	a-c
HD-28	0.02	f-g	1.57	ab	1.14	e-ı	1.35	a-d
Benino F ₁	0.04	c-f	1.03	d-h	1.27	b-h	1.15	c-j
Ortalama	0.03		1.11	b	1.31	a		
P<	0.05							

Açık arazide 40 gün süre ile yetiştirilen dolmalık biber genotiplerinin kuru kök ağırlıkları incelendiğinde en yüksek değer, HD-22 (1.64 g) ve en düşük ise HD-9 (0.69 g) genotipinde saptanmıştır. Serada yetiştirilen genotiplerde ise en yüksek değer HD-27 (1.76 g) ve en düşük değer HD-5 (0.88 g) genotipi olarak kaydedilmiştir. Benino F₁ çeşidinde ise açık arazide kök kuru ağırlığının 1.03 g ve serada yetiştirildiğinde ise kök kuru ağırlığının 1.27 g olduğu bulunmuştur. Karaağaç ve ark. (2020) *C. annuum* türü biber çeşitlerinde yapılan kantitatif analizler sonucunda kök kuru ağırlığı değerlerinin; sivri biber çeşidinde 0.54 g, California Wonder tipi biber çeşidinde 0.52 g, Charleston biber çeşidinde 0.35 g ve kopya biber çeşidinde ise 0.59 g olduğunu bulmuşlardır. Kanal ve ark. (2021) *C. baccatum* türüne ait biber genotiplerinin kuru kök ağırlıklarını incelediğinde en yüksek değer, 3.05 g ve en düşük ise 0.48 g olduğunu bildirmişlerdir. Araştırma sonuçları, dolmalık biber genotiplerinin kök kuru ağırlıkları yönünden belirtilen literatürlerdeki çalışma sonuçları ile benzerlik gösterdiğini ortaya koymuştur.

SONUÇ

Dolmalık biber melez kombinasyonlarının kök sistem mimarisi verileri yönünden genel olarak incelendiğinde hem serada ve hem de açıkta birçok kök parametresi yönünden hibrit dolmalık biber genotiplerinin, kontrol çeşide göre daha iyi bir kök sistem mimarisi ve köklenme yeteneğine sahip

olduklarını göstermiştir. Araştırma sonucunda, dolmalık biber genotipleri arasında toplam kök uzunluğu, kök yüzey alanı, kök çapı ve kök hacmi değerleri yönünden fenotipik çeşitliliğin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Kök mimarisini oluşturan tüm kök unsurları, açıkta ve serada elde edilen ortalama değerler yönünden birlikte değerlendirildiğinde; toplam kök uzunluğu yönünden HD16, kök çapı ve kök hacmi değerleri yönünden HD27, kök yüzey alanı yönünden HD26 ve kök kuru ağırlıkları yönünden ise HD22 genotipinin ilk sırada yer aldığı saptanmıştır. Öne çıkan hibrit dolmalık biber adaylarının gelecekte hem biber anaç ıslah programlarında değerlendirilmesi ve hem de firma tarafından hibrit çeşit olarak Standart Tohumluk Kaydına (tescil) başvuru yapılması planlanmaktadır.

TEŞEKKÜR

Araştırma, Sanayi ile İş Birliği Araştırmalarını Destekleme Programı (1903 kodlu projeler) kapsamında Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından PYO.ZRT.1903.16.001 proje numarası ile desteklenmiştir. Projenin yürütülmesinde maddi katkıları için Ondokuz Mayıs Üniversitesi ve Genetika Tohumculuk Firmasına teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- Bektaş H, 2021. The Effect of Salt Stress on Root Development and Architecture in Common Grasspea (*Lathyrus sativus* L.) Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi 23: 793-799.
- Biles CI, Martyn RD, Wilson HD, 1989. Isozymes and General Proteins from Various Watermelon Cultivars and Tissue Types. Hort Science, 24 (5): 810-812.
- Comas L, Becker S, Cruz VMV, Byrne PF, Dierig DA, 2013. Root Traits Contributing to Plant Productivity under Drought. Frontiers in Plant Science, 4: 442.
- Eriş A, 1985. Bahçe Bitkileri Fizyolojisi. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Notları, No: 11.
- Fita A, Alonso J, Martínez I, Avilés JA, Mateu MC, Rodríguez-Burruezo A, 2013. Evaluating Capsicum spp. Root Architecture under Field Conditions. In XVth EUCARPIA, Capsicum and Eggplant Working Group Meeting pp. 373-376.
- Gough RE, 2001. Color of Plastic Mulch Affects Lateral Root Development but not Root System Architecture in Pepper. Hort Science, 36 (1): 66-68. 7.
- Günay A, 1992. Özel Sebze Yetiştiriciliği. Cilt IV. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü, 103s.
- Işık, F. (2012). Minirhizotron Kamera ile Elde Edilen Kök Yoğunluğu Görüntüleri Esas Alınarak Yapılan Sulamaların Biberin Kök Gelişimi, Verimi ve Su Kullanım Randımanlarına Etkisi. Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi.
- Kanal A, Balkaya A, Karaağaç O, 2021. *Capsicum baccatum* Türüne Ait Biber Genotiplerinin Fenotipik Kök Özellikleri Yönünden Seleksiyonu. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 26 (1): 19-93.
- Karaağaç O, Balkaya A, 2010. Bafra Kırmızı Biber Popülasyonlarının (*Capsicum annuum* L. var. *conoides* (Mill.) Irish) Tanımlanması ve Mevcut Varyasyonun Değerlendirilmesi. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 25 (1): 10-20.
- Karaağaç O, Taş K, Özgen R, Kanal A, Balkaya A, 2020. Capsicum Türlerinin Kök Yapılarının İncelenmesi ve Kök Özellikleri Yönünden Karşılaştırılması. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 30 (2): 266-279.

- Keleş D, 2007. Farklı Biber Genotiplerinin Karakterizasyonu ve Düşük Sıcaklığa Tolerans. Adana Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Lambers H, Shane MW, Cramer MD, Pearse SJ, Veneklaas EJ, 2006. Root Structure and Functioning for Efficient Acquisition of Phosphorus: Matching Morphological and Physiological Traits. *Annals Botany*, 98: 693-713.
- Luo W, Li J, Ma X, Niu H, Hou S, Wu F, 2019. Effect of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Uptake of Selenate, Selenite, and Selenomethionine by Roots of Winter Wheat. *Plant and Soil*, 438 (1): 71-83.
- Mmolawa K, Or D, 2000. Root Zone Solute Dynamics Under Drip Irrigation: A Review. *Plant and Soil*, 222 (1): 163-190.
- NeSmith DS, Bridges DC, Barbour JC, 1992. Bell Pepper Responses to Root Restriction. *Journal of Plant Nutrition*, 15 (12): 2763-2776.
- Özgen R, Balkaya A, 2021. Serada Sonbahar Dönemi Dolmalık Biber Yetiştiriciliğinde Hibrit Çeşit Adaylarının Meyve Kalitesi ve Verim Performansları. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (1): 78-89.
- Özgen T, 2019. Patlıcan (*Solanum melongena* L.) Genotiplerinin *Fusarium oxysporum* f. sp. *melongenae*'ya Dayanıklılık Düzeylerinin ve Kök Yapılarının İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Peláez-Anderica E, Rodríguez-Burruezo A, Prohens J, Fita A, 2011. Root Seedling Morphology Diversity in *Capsicum* spp. *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Horticulture*, 68 (1): 535-536.
- Sánchez EG, Heuvelink E, Stanghellini C, 2015. Physiological Processes Affected by Low Night Temperatures in Sweet Pepper Plants. *Procedia Environmental Sciences*, 29: 253-254.
- Sarıbaş HŞ, 2019. Aşılı Patlıcan Üretiminde Genetik Kaynakların Anaç Islah Programında Değerlendirilmesi ve Yerli Hibrit Anaçların Geliştirilmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Sarıbaş HŞ, Balkaya A, Kandemir D, Karaağaç O, 2019. Yerli Patlıcan Anaçlarının (*Solanum melongena* x *Solanum aethiopicum*) Köklenme Potansiyeli ve Fenotipik Kök Mimarisi. *Black Sea Journal of Agriculture*, 2 (3): 138-146.
- Takabe T, Rai V, Hibino T, 2006. Metabolic Engineering of Glycinebetaine. *Abiotic Stress Tolerance in Plants*, 137-151.
- Tuteja N, Islam S, 2012. Enhancement of Androgenesis by Abiotic Stress and Other Pretreatments in Major Crop Species. *Plant Science*, 182: 134-144.
- Wien HC, 1997. *The Physiology of Vegetable Crops*. Department of Fruit and Vegetable Science, Cornell University. 259-293, USA.
- Wiesler F, Horst WJ, 1994. Root Growth of Maize Cultivars under Field Conditions as Studied by the Core and Method and Relationships to Shoot Growth. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. 157 (5): 351-358, 1994.
- Zhao F, Zhang H. 2006. Salt and Paraquat Stress Tolerance Results from Co expression of the Suaeda Salsa Glutathione S-transferase and Catalase in Transgenic Rice. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 86 (3): 349-358.

Atf İçin: Faizi Z A, Öztürk A, 2022. Yumuşak Çekirdekli Meyve Türlerinde Kuraklığın Etkileri. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1224 - 1237.

To Cite: Faizi Z A, Öztürk A, 2022. Effects of Drought on Pome Fruit Species. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1224- 1237.

Yumuşak Çekirdekli Meyve Türlerinde Kuraklığın Etkileri

Zaki Ahmad FAIZI^{1*}, Ahmet ÖZTÜRK²

ÖZET: Elma, armut, ayva, trabzonhurması, yenidünya, muşmula ve alıç dünyada önemli üretim potansiyeline sahip yumuşak çekirdekli meyve türleri arasındadır. Sıcaklık yetiştiriciliği sınırlandıran en önemli iklim faktörüdür. Son yıllarda küresel iklim değişikliğiyle birlikte kuraklığın artması ve su kaynaklarına erişimin azalması sıcaklığın en önemli etkileri olarak ortaya çıkmaktadır. Su stresi altındaki yumuşak çekirdekli meyve türlerinde ortaya çıkan morfolojik, biyokimyasal, fizyolojik ve moleküler değişimlerin etkisi ile verim ve kalite parametrelerinin düşmesi dolayısıyla ağaçların ekonomik verim değerleri olumsuz etkilenmektedir. Dayanıklılık ıslahı, kaolin, melatonin, anti-transpirant (brasinolid), gövde azaltması, silika, nitrik oksit, besin maddesi uygulaması, mikorizal funguslar ve bitki gelişimini teşvik eden rizobakteriler ile aşılama, toprak işleme uygulamaları ve gölgelik örtü sistemleri farklı yöntemler ve uygulamalar stres faktörlerinin olumsuz etkilerini azalabilmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmada yumuşak çekirdekli bazı meyve türlerinde kuraklığın etkileri ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dayanıklılık ıslahı, Kuraklık, Kuraklığa tepki, Yumuşak çekirdekli meyveler

Effects of Drought on Pome Fruit Species

ABSTRACT: Apple, pear, quince, persimmon, loquat, medlar and hawthorn are among the pome fruit species with significant production potential in the world. Temperature is the most important climatic factor which can lead to limiting the cultivation. The increase in drought with global climate change and the difficulty in accessing water resources are emerging as the most important effects of temperature in recent years. With the effect of morphological, biochemical, physiological and molecular changes in pome fruit species under water stress, it leads to a decrease in quality parameters, yield and negatively affecting the economic yield value of pome fruit trees. Resistance breeding, kaolin, melatonin, anti-transpirant (brasinolide), stem reduction, silica, nitric oxide, nutrient application, inoculation with mycorrhizal fungi and plant growth-promoting rhizobacteria, soil tillage practices and shade cover systems are different methods and applications that are widely used in order to reduce the negative effects of water stress on pome fruit trees. In this study, the effects of drought on some pome fruit species were tried to be revealed.

Keywords: Drought, Drought response, Pome fruits, Resistance breeding

¹ Zaki Ahmad FAIZI ([Orcid ID: 0000-0002-1429-6493](https://orcid.org/0000-0002-1429-6493)), Ondokuz Mayıs University, Post Graduate Institute, Horticulture Department, Samsun, Türkiye

² Ahmet ÖZTÜRK ([Orcid ID: 0000-0002-8800-1248](https://orcid.org/0000-0002-8800-1248)), Ondokuz Mayıs University, Horticulture Department, Samsun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Zaki Ahmad FAIZI, e-mail: zaky.faizi1369@gmail.com

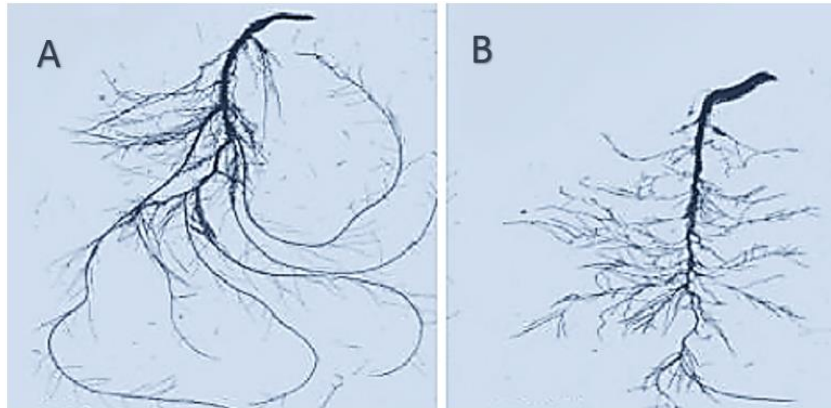
GİRİŞ

Meyveler dünyada hem ekonomik getirileri hem de sağlık açısından yararları dolayısıyla en yaygın tarımı yapılan ürünler arasında yer almaktadırlar. Buna karşın tarımsal alanların giderek azalması ve iklim değişikliği gibi nedenlerden dolayı üretim miktarları ve alanları olumsuz etkilenmektedir. Son yıllarda küresel iklim değişikliğine bağlı olarak etkisini her geçen gün hissettiren kuraklık, bitkinin ihtiyacını karşılayacak suyun toprakta bulunmaması olarak tanımlanmaktadır (Mahajan ve Tuteja, 2005; Örs ve Ekinci, 2015). Bitkilerde büyüme ve verimi etkileyen en önemli iklimsel faktör olan kuraklık pekçok morfolojik, fizyolojik, biyokimyasal ve moleküler tepkiyi ortaya çıkarmakta olup bitkiler bu olumsuz çevre koşullarına adapte olabilmek için farklı tolerans mekanizmaları ortaya koymaktadır (Pou ve ark., 2013; Nader, 2019). Kuraklık stresi altındaki bitkilerde akuaporin gen ifadesinde artış yada azalış şeklinde değişimler olabilmektedir (Tyerman ve ark., 2002). Hassas ve toleranslı çeşitler arasında akuaporin ifadesinde farklılıklar gözlenmektedir (Lian ve ark., 2004). Gelecekte artan dünya nüfusuna paralel olarak evsel, belediye, endüstriyel ve çevresel ihtiyaçlar nedeniyle daha fazla suya ihtiyaç duyulacaktır. Küresel iklim değişikliği ve artan kuraklık nedeniyle artan su tüketimindeki eğilime bağlı olarak suyun kullanımına yönelik planlamaların yapılması ve özellikle tarımsal su kıtlığının çözümüne yönelik adımların atılması önem arz etmektedir (Jadhav ve ark., 2018). Bu çalışma ile ülkemizde ve dünyada üretimi en fazla yapılan yumuşak çekirdekli meyve türlerinde kuraklığın etkileri mevcut literatürler ışığında incelenmeye çalışılmıştır.

Yumuşak Çekirdekli Meyve Ağaçlarının Kuraklığa Tepkileri

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarının kuraklığa morfolojik tepkileri

Kuraklıkta yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarının sürgün gelişimi, yaprak genişlemesi ve sürgün uzaması yavaşlamaktadır (Hardie ve Martin, 2000). Ancak kök büyümesinde meydana gelen azalma yaprak ve sürgün gelişimindeki azalmadan daha azdır (Dry ve ark., 2000). Bu nedenle nemli koşullara göre kurak koşullarda elma ağaçlarının kökleri toprağın daha derinlere ulaşarak derin toprak katmanlarındaki suyu alarak büyümelerini sürdürmektedirler (Song ve ark., 2020). Elmada kurak koşullarda normal koşullara göre kök morfolojisinde değişiklikler meydana gelmektedir (Şekil 1) (Qi ve ark., 2019). Kuraklığın armutta gövde çapı ve yaprak alanı (Kucukyumuk, 2020) ile bitki boyu ve yaş kök ağırlığını (Gür, 2018) azalttığı tespit edilmiştir. Ayvada sürgün uzunluğu, sürgün çapı, bitki toplam taze ağırlığı, bitki toplam kuru ağırlığının kuraklıkla azaldığı belirlenmiştir (Bolat ve ark., 2014). Yenedünya ağaçlarında su stresinin bitki boyu, gövde çapı, toplam yaprak kuru ağırlığı, toplam yaprak alanı ve özgül yaprak ağırlığı üzerine etki etmiştir (Gugliuzza ve ark., 2020).



Şekil 1. Elma fidanlarında (*Malus hupehensis*) kuraklık stresi altında kök morfolojisinde meydana gelen değişiklikler. A- kontrol. B- su stresinde (Qi ve ark., 2019)

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarının kuraklığa biyokimyasal tepkileri

Bitkilerin kuraklık stresiyle başa çıkma kabiliyetlerinin, su kaybı sırasında antioksidan enzimlerin aktivitelerini artırarak reaktif oksijen türlerinin temizleme yetenekleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Sadeghnezhad ve ark., 2016; Auler ve ark., 2017; Noctor ve ark., 2018; Wang ve ark., 2019). Kuraklık koşulları altında transgenik elmalardaki reaktif oksijen türlerinin transgenik olmayan elmalardan önemli ölçüde düşük olduğu, düşükliğünün nedenin ise süperoksit dismutaz, peroksidaz ve katalaz gibi antioksidan enzimlerin yüksek aktivitelerinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Jia ve ark., 2019). Katalaz, stoma iletkenliğini azaltarak aşırı su kaybının önlenmesine katkıda bulunur (Beis ve Patakas, 2012).

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarının kuraklığa fizyolojik tepkileri

Kuraklık stresinde şekerlerin rolü Çizelge 1'de sunulmuştur. Kuraklık stresinde şekerlerin rolü yumuşak çekirdekli meyvelerinin fizyolojik tepkilerinde çok belirgindir. Armutta kuraklıkla birlikte fotosentez ve stomatal iletkenlik azalmaktadır (Kucukyumuk, 2020). Şiddetli kuraklık trabzonhurmasında kloroza, yaprak ve meyvelerde dökülmelere, hücre ölümlerine, meyvelerde küçülmeye, şeker birikiminin gecikmesine, renk kaybına, meyve kalitesi ve verimde düşüşe neden olmaktadır (Badal ve ark., 2010). Armudun kuraklık stresiyle birlikte toplam fenolik madde, çözünebilir şeker, prolin, antioksidan enzimlerin aktiviteleri, Fe, Mg ve Mn değerlerinin arttığı, N, Cu, B, Zn, P, Ca ve K değerlerinin ise azaldığı belirtilmektedir (Gur, 2018). Ayvada kurak koşullarda bağlı su içeriği ve klorofil indeksinin azaldığı, ancak elektrolit sızıntısının arttığı bildirilmiştir (Bolat ve ark., 2014).

Çizelge 1. Kuraklık stresinde şekerlerin rolü

Fizyolojik olarak	Fotosentez	Yüksek şeker birikmesi, fotosentezi önemli ölçüde engeller ve bodur büyüme ve nekrotik yapraklara yol açar (Sami ve ark., 2016). Düşük konsantrasyonlarda eksojen glikoz gibi şekerler fotosentezi, rezerv mobilizasyonu ve taşınmasını artırırken, yüksek şeker konsantrasyonları karbonhidrat depolamasını ve büyümeyi teşvik eder (Rolland ve ark., 2002).
	Yaşlanma	Şekerler yaşlanmayı hızlandırmaktadır (Doorn, 2008).
	Çiçeklenme	Ortamdaki yüksek glikoz seviyeleri çiçeklenmeyi önemli ölçüde geciktirir ve düşük glikoz seviyesi çiçeklenmeyi uyarır (Smeekens ve ark., 2010).
	Hipokotil büyümesi	Glukoz ve sakaroz gibi şekerler hipokotil uzamasını inhibe eder (Gibson, 2005).
Sinyal molekülü olarak	Fotosentez ile ilişkili genlerin azalması	Yüksek şeker konsantrasyonu, fotosentez ile ilişkili genlerin baskılanmasını tetikler (Hammond ve ark., 2011).
	Yaşlanma ile ilgili genlerin artması	Dışsal glikoz ve düşük nitrojen uygulaması, yaşlanma ile ilişkili genlerin (SAG'ler) ifadesini yüz kata kadar artırır (Wingler ve ark., 2006).
Prolin birikimine etkisi		Çözünür şeker birikimi prolin içeriğini artırır (Sami ve ark., 2016).
Yapraklar üzerine etkisi	Stoma kapanması	Glikoz, kuraklık stresi altında bitkinin adaptasyon kabiliyetini artırır, stoma kapanmasını teşvik eder (Osakabe ve ark., 2014)
	Membran koruması	Şeker birikimi, su eksikliğinde hücre zarının oksidasyonunu engeller (Arabzadeh, 2012).
	Yaprak şişkinlik	Çözünür şekerler yaprakların şişkinliğini, yaprak su içeriğini ve ozmotik dengeyi korur, hücre zarının ve proteinlerin dehidrasyonunu önler (Sami ve ark., 2016).

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarının kuraklığa moleküler tepkileri

Çok yıllık bitkilerde kuraklık toleransının genetik mekanizması yaygın olarak incelenmektedir (Joshi ve ark., 2016). Alıç fidanlarının yapraklarında, stres hormonu olan ABA kurak dönemlerde köklerde sentezlenerek stomaların kapanmasına ve genlerin ifadesinde değişikliğe neden olduğu bildirilmiştir. Ayrıca kuraklıkla birlikte yüksek ROS ve kalsiyum iyonları konsantrasyonunun genetik programda bir değişikliğe de neden olduğu bildirilmiştir (Stellfeldt ve ark., 2018). Elmada MdATG8i gibi bazı genlerin aşırı kuraklık stresine toleransa neden olduğu bildirilmiştir (Wang ve ark., 2016; Jia ve ark., 2021). Elmalarda kuraklıkla birlikte MdNPR1 geninin azaldığı bildirilmiştir (Joshi ve ark., 2020). Transkriptom çalışmalar sayesinde kuraklık stresine karşı ifade olunan pek çok gen bölgesi saptanmış olup bu çalışmalar halen devam etmektedir (Rushton ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2018). Transkripsiyonel düzenleme mekanizmaları da bitkinin kuraklık stresinde kritik rol oynamaktadır. Akuaporinler hücreler arasındaki su hareketinin düzenlenmesinde ve ksilemdeki tıkanmaların düzeltilmesinde görev yapmakta (Lovisolo ve ark., 2010; Turgay, 2015) ve stres etmenlerine yanıt olarak çok sayıda protein birikiminde artış ve enzimlerin aktivitesinde değişikliklere neden olur (Budak ve ark., 2013). Akuaporin genlerinin ifadesindeki azalma bitki dokularındaki hücreden hücreye suyun hareketini azaltmıştır (Turgay, 2015; Macho ve ark., 2018).

Yumuşak çekirdekli meyve anaçları ve çeşitlerinin kuraklık etkileşimi

Meyvecilikte çeşitlerin olumsuz toprak ve iklim koşullarından etkilenmesini en aza indirmek ve buldukları ortama daha kolay adapte olmaları anaç kullanımı ile sağlanabilmektedir (Hepaksoy, 2019). Anaçlar suyun topraktan alımını kontrol edip transpirasyonu düzenleyerek kuraklığa toleransta önemli bir rol oynarlar (Tramontini ve ark., 2013). Armutta incelenen çöğür, BA 29, Farold 40, OHxF 333 ve Fox 11 anaçları arasında kuraklık stresine en dayanıklı anaçların BA 29 ve OHxF 333 olduğu bildirilmiştir (Gür, 2018). Kuraklık şartlarında köklerdeki sitokin hormon seviyesinin azalmasıyla beraber çeşitlerin vegetatif gelişimi azalır (Lovisolo ve ark., 2010). Gelişmiş kök sistemine sahip olan anaçlar olumsuz çevre şartlarına uyum sağlamak için değişiklikler göstermektedir (Zhang, 2017). Wang ve ark. (2012) *Malus prunifolia* ve *Malus hupehensis* elma çöğür anaçlarında yürüttükleri çalışmada süperoksit dismutaz, peroksidaz, askorbat peroksidaz, glutatyon redüktaz ve dehidroaskorbat redüktaz aktivitelerinin *M. prunifolia*'da *M. hupehensis*'e göre daha fazla bulunduğu tespit edilmiştir.

Kuraklığın Yumuşak Çekirdekli Meyve Türlerine Etkileriyle İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar

Armut'ta kuraklığın etkileri üzerine yapılan çalışmalar

Su, armut yetiştiriciliğinde ticari sürdürülebilirliğin sağlanmasında en önemli faktörlerden birisidir. OHF333 üzerine aşılı 'Deveci', 'Ankara', 'Margarita' armut çeşitlerinde uyguladığı farklı kuraklık stresinin genç armut ağaçları üzerindeki etkilerini tespit etmeyi amaçlayan Küçükyumuk (2020) fotosentez, stomatal iletkenlik, SPAD, gövde çapı ve yaprak alanı bakımından 'Deveci' çeşidinin, 'Ankara' ve 'Margarita' çeşitlerine göre kuraklık stresine daha dayanıklı çeşit olduğunu belirtmiştir. Su stresinin membran geçirgenliği, lipid peroksidasyonu, toplam fenolik madde, çözünebilir şeker, prolin ve antioksidan enzim aktivitesi ile Fe, Mg ve Mn değerlerinin artmasına karşın bağıl su içeriği, klorofil yoğunluğu ile mineral maddelerden N, Cu, B, Zn, P, Ca ve K miktarlarının ise azalmasına neden olduğu belirtilmiştir (Sami ve ark., 2016; Gür, 2018). Velez ve ark. (2021) hasatta meyve yapısını, klorofil ve karotenoidler gibi pigmentleri, renk indeksini, fenol, şeker ve asit içeriğini etkilemediği ancak önemli ölçüde su tasarrufu sağlandığı için kısıtlı sulamanın tropik koşullarda armut üretimi için önerilen verimli bir sulama tekniği olduğunu vurgulamıştır. Bazı armut türlerinin (*P. biossieri*, *P. communis*, *P. glabra*, *P. salicifolia* ve *P. syriaca*) farklı su stresi

seviyelerine fotosentetik tepkilerini inceleyen Babaei ve ark. (2021) kuraklık stresi seviyelerinin tüm türlerde morfolojik ve fizyolojik tepkileri önemli ölçüde sınırladığını, yaprak bağıl su içeriğini, net fotosentez hızını, stoma iletkenliğini, terleme hızını ve hücreler arası karbondioksit konsantrasyonunu azalttığını belirtmişlerdir. Kuraklığa dayanıklı anaçlar elde etmek amacıyla yapılan araştırmada *P. salicifolia*'nın kuraklığa daha toleranslı olduğu ifade edilmiştir (Tatari ve ark., 2020). Armut türlerinde akrabalığa bağlı olarak kuraklığa tolerans yada dayanım düzeylerinin farklılık gösterdiği, yabancıların kültürlere göre daha yüksek kuraklık toleransına sahip olduğu bildirilmiştir (Paudel ve ark., 2019). Meyve bahçelerinde yapılan malç uygulamasının kuraklığa karşı suyun tutulmasında etkili olduğu ve bu uygulamanın stoma iletkenliği, yaprak sıcaklığı ve klorofil içeriği üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu vurgulanmıştır (Lepaja ve ark., 2018). Hızlı meyve büyüme aşamasında 'Triumph de Vienne' armut çeşidinde kısıtlı sulama ile meyve kalitesi artmış, ağaçların verimi olumsuz etkilenmeden önemli ölçüde su tasarrufu sağlanmıştır (Moreno ve ark., 2017). Armutun morfolojik, fizyolojik ve gaz değişim özellikleri üzerine paklobutrazol'un morfolojik ve fizyolojik özellikleri modifiye ederek etki ettiği, bitkilerin su stresini tolere etmesini sağladığı ifade edilmektedir (Dbara ve ark., 2021). Farklı armut ve ayva anaçları üzerine aşılı bir yaşlı 'Flemish Beauty' armut çeşidinin büyüme, su ilişkileri ve antioksidan aktivitelerini inceleyen Sharma ve Sharma (2008) bitki boyu, sürgün ve kök kuru ağırlıklarının su stresi ile önemli ölçüde azaldığını, Kainth armut çöğürü ve BA 29 ayva klon anaçlarının su stresi koşullarında oksidatif hasara karşı daha iyi koruma mekanizması sergilediğini vurgulamışlardır. Armut yetiştiriciliğinde kültürel uygulamalardan olan meyve seyreltmesi su stresinin etkilerini azaltmak için uygulanabilmektedir. 'Conference' armut çeşidinde kısıtlı sulama ve meyve seyreltme uygulamasının hasatta ve hasat sonrasındaki etkilerini inceleyen Lopez ve ark. (2011) kısıtlı sulamanın hasatta meyve sertliğini, SÇKM ve asit içeriğini artırdığını; meyve seyreltmenin, meyve etilen üretimini artırdığını, artan etilen düzeyinin de kuraklık durumunda istenilen daha erken hasata yol açabileceğini ve bu nedenle meyve seyreltme ve su kısıtının armutta pazarlanabilir meyve miktarını artırmak için yararlı bir teknik olduğunu ifade etmişlerdir. Ancak yüksek işçilik maliyeti ve toplam pazarlanabilir ürün miktarındaki azalma nedeniyle tam ve kısıtlı sulama şartlarında meyve seyreltmesinin önerilemeyeceği belirtilmiştir (Marsal ve ark., 2010). Anaçların (Malling H ve Quince Sydo) farklı su kısıtlama seviyelerinde (100, 50, 25, 0) 'Abbe Fetel' armudunun su tüketimi ve yaprak performansı üzerine etkisini inceleyen Losciale ve ark. (2014) şiddetli su stresini koşullarında gövde su potansiyeli, stoma iletkenliği ve yaprak net fotosentezinin her iki anaçta da benzer şekilde azaldığını, meyve bahçelerinde suyun daha iyi yönetimi için doğru anaç seçiminin önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Ayva'da kuraklığın etkileri üzerine yapılan çalışmalar

Ayva (*Cydonia oblonga*) diğer yumuşak çekirdekli meyve türlerine göre daha az bakım gerektirmesinin yanında, insan beslenmesi için gerekli besin maddeleri ve faydalı bileşikler açısından zengin bir meyvedir. Ayva ağaçlarının su stresine tepkisi ve stresten korunma mekanizmasını anlamak için yapılan bir araştırmada, su stresinin başlangıcından maksimum su stresi oluşuncaya kadar oluşan stres tolerans mekanizması nedeniyle yaprak turgoru korunmuş, korunan bu yaprak turgorunun yüksek yaprak iletkenliği ve iyi gelişmiş yaprak üretimine katkıda bulunduğu ve su stresine toleransta bu durumun etkili olduğu belirtilmiştir (Grinan ve ark., 2019). MA ayva anacının bazı morfolojik, fizyolojik ve biyokimyasal özellikleri ve tomurcuk oluşumu üzerine farklı su stresinin etkilerini inceleyen Bolat ve ark. (2014) su stresinin morfolojik, fizyolojik ve biyokimyasal özellikler ile aşu başarısını önemli ölçüde etkilediğini, artan su stresinin nisbi sürgün uzunluğu, çapı ve toplam bitki yaş ve kuru ağırlıklarını azalttığını bildirmişlerdir. Araştırmacılara göre, su stresindeki artışın anaçta daha

yüksek peroksidaz aktivitesi ve fenol içerikleri ile sonuçlandığını, stresin etkisinin su stresinin artmasıyla arttığını, bu nedenle de yetiştiricilerin hem fidanlıkta hem de su kıtlığının olduğu meyve bahçelerinde MA ayva anacını kullanırken dikkatli olmaları gerektiğini ifade etmişlerdir.

Elma'da kuraklığın etkileri üzerine yapılan çalışmalar

Diğer meyve türlerinde olduğu gibi elma da su stresi ve kuraklıktan etkilenmektedir. Kuraklık stresi koşullarında meydana gelen tepkilerle ilgili pekçok çalışma yapılmıştır. Anaç seçiminin bir bitkide antioksidan sistemi geliştirerek kuraklık direncini artırabileceğini bildiren Liu ve ark. (2012) *Malus sieversii* ve *M. hupehensis* anaçları üzerine aşılı 2 yaşlı 'Gale Gala' elma çeşidinde kuraklık stresi ile bitkilerde toplam biyokütle, yaprak alanı, sürgün çapı ve büyüme oranı gibi değerlerde azalma meydana geldiğini belirtmişlerdir. Farklı elma anaçlarını orta ve şiddetli kuraklık stresi altında inceleyen Sakalauskaite ve ark. (2006) orta derecede uygulanan stresle birlikte çöğür hariç tüm anaçlarda; şiddetli kuraklık sonucunda ise tüm anaçlarda yaş ve kuru ağırlığın kontrole göre % 50 oranında azaldığını, kuraklığın yaprakların erken yaşlanıp dökülmesine ve yaprak alanının azalmasına neden olduğunu bildirmişlerdir. Wang ve ark. (2012) *Malus prunifolia* ve *Malus hupehensis* elma anaçlarında su kısıtı şartlarında enzim aktivitesinin *M. prunifolia*'da *M. hupehensis*'e göre daha fazla bulunduğu, su stresine tepki olarak, *M. prunifolia* ve *M. hupehensis*'in yapraklarında oksidatif hasarı en aza indirmek için antioksidan enzimlerinin ve antioksidan aktivitelerinin arttığını bildirmişlerdir. Kısıtlı su uygulamaları iri meyveli 'Honeycrisp' elma çeşidinde acı benek hastalığını engellemektedir (Reid ve Kalcsits, 2020). Kuraklık stresinin elmada CO₂ asimilasyonu ve enerji bölünmesi üzerine etkisini belirleyen Ping ve Bai (2015) kuraklık arttıkça yaprak nispi su oranı, net fotosentez oranı ve stoma iletkenliğini azalttığını, ancak klorofil konsantrasyonunun değişmeden kaldığını bildirmişlerdir. Elma ağaçları şiddetli kuraklık altında CO₂ fiksasyonunu azaltmaktadır.

Alıç'ta kuraklığın etkileri üzerine yapılan çalışmalar

Yumuşak çekirdekli meyve türlerinden armut yetiştiriciliğinde kurak koşullara dayanımı bakımından anaç olarak kullanılan alıç (*Crataegus aronia* L.) kuraklık toleransı yüksek bir türdür (Özçağırın ve ark., 2005). Kuraklık şiddeti arttıkça alıçta toplam klorofil içeriğinin kuraklık stresinden etkilenmemesine rağmen, kuraklık stresine tepki olarak karotenoid içeriği, nisbi su içeriği ve gövde su potansiyelinin azaldığı ifade edilmiştir. Ayrıca ozmotik ayarlamalar arttıkça prolin ve toplam çözünür karbonhidrat konsantrasyonunun da arttığı belirtilmiştir (Ashkavand ve ark., 2014). Alıç bitkisinin yapılan bazı uygulamalarla orta ve kademeli kuraklık stresini tolere edebildiği ancak su stresinin oksidatif strese neden olduğu vurgulanmıştır. Alıç (*Crataegus aronia* L.) fidanlarında 60 günlük su kısıtının gövde büyümesinde % 44, çap büyümesinde % 39 azalmaya neden olduğu ve fidanların morfolojik özelliklerinin kuraklık stresi altında azaldığı bildirilmiştir (Ashkavand ve ark., 2016). Kuraklık stresine maruz bırakılan *Crataegus laevigata* ve *Crataegus monogyna* olmak üzere iki alıç türünde kuraklık stresinin her iki alıç türünde de epikateşin ve hiperoksit seviyeleri ile antioksidan kapasitesinde artışa neden olduğu belirtilmiştir (Kirakosyan ve ark., 2003).

Yenidünya'da kuraklığın etkileri üzerine yapılan çalışmalar

Bir yaşlı aşılı yenedünyanın yaprak ve köklerinde sorbitol üretimi üzerine su stresinin etkilerini inceleyen Cui ve ark. (2003) yapraklarda ve köklerde sorbitol birikiminin stres durumlarında arttığını ve yeniden sulama sonrasında tekrar azaldığını belirlemişlerdir. Yenedünyada artan su stresi seviyelerinde bitki su durumu ile gaz değişim parametreleri arasında ilişki olduğu belirtilmektedir. 'Algerie' yenedünya çeşidinde artan su stresi seviyelerinin sulanmayan bitkilerde yaprak sıcaklığında sabit bir artışa neden olmadığı, sulanmayan bitkilerin, su stresinin şiddeti nedeniyle solduğu ve bazı yapraklarını kaybettiği vurgulanmıştır (Stellfeldt ve ark., 2018). Hasat sonrası kısıtlı sulama

stratejilerinin 'Cordona' ve 'Algerie' yenidoğya çeşitlerinde çiçek açma, hasat tarihleri ve ekonomik getiri üzerine etkilerini inceleyen Ballester (2018) erken ve geç kısıtlı sulama stratejilerinin her iki çeşitte de çiçeklenmeye neden olduğu, su kısıtı uygulamalarının verim üzerinde herhangi bir zararlı etki olmaksızın yüzde 30'dan fazla su tasarrufu sağladığını belirtmişlerdir. Yine 'Algerie' yenidoğya çeşidinde iki farklı kısıtlı sulama stratejisinin erken çiçeklenme ve erken hasadı teşvik etme kapasiteleri açısından düzenli kısıtlı sulamanın daha başarılı olduğu, hasat sonrası kısıtlı sulamanın, kontrole göre tam çiçeklenmeyi 10-20 gün erkene aldığı ve bu durumda meyve değeri artışı ile daha erken gelişmiş ve yüksek değere sahip verime yol açtığı belirtilmiştir (Hueso ve Cuevas, 2008). Ayva üzerine aşılı 'Marchetto' yenidoğya çeşidinde su stresinin büyüme ve metabolizma üzerindeki etkisini değerlendiren Gugliuzza (2020) yenidoğya'nın, kuraklığa orta derecede toleranslı bir tür olduğunu, şiddetli kuraklığın tüm büyüme parametrelerini ve özellikle yaprak büyümesini azalttığını, hafif stresli bitkilerde sorbitol birikiminin yaprak susuzluğuna karşı erken bir koruyucu mekanizma ve biyokimyasal bir belirteç olabileceğini belirtmiştir.

Trabzonhurması'nda kuraklığın etkileri üzerine yapılan çalışmalar

Trabzonhurması sulama suyuna oldukça fazla ihtiyaç duymaktadır. Kuraklık özellikle fizyolojik meyve dökümü ve meyve üretimini etkileyen temel çevresel faktör olarak kabul edilmektedir (Özaçığiran ve ark., 2005; Badal ve ark., 2010). Japon trabzonhurması'nın (*Diospyros kaki* Thunb. 'Nishiura') üç farklı meyve büyüme aşamasında kuraklık stresine tepkilerini araştıran Yakushiji ve ark. (2012) meyve büyüme aşamasına bakılmaksızın, kuraklık stresi yaşayan ağaçların yaprak su potansiyelinin düştüğünü, birinci meyve büyüme aşaması (erken hızlı büyüme) sırasında, kuraklık stresli ağaçların meyve eti suyu potansiyeli ve turgor basıncının sulamanın durdurulmasından sonra hızla azaldığını ve kuraklık stresli ağaçlarda meyve eti sertliğinin azaldığını, şiddetli erken meyve dökümünün meydana geldiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar ikinci meyve büyüme aşamasında (yavaş büyüme) su stresinin et turgorunu azalttığını, olgun hızlı büyüme aşamasındaki kuraklık stresinin meyve suyu miktarı üzerine çok az etkiye sahip olduğunu belirtmişler ve Japon trabzonhurması'nda meyve suyu durumunun kuraklık stresine tepkilerinin meyve büyüme aşamalarına bağlı olduğunu vurgulamışlardır.

Yumuşak Çekirdekli Meyve Ağaçlarında Kuraklık Stresine Toleransı Artırıcı Bazı Uygulamalar

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarının kuraklığa dayanımında farklı yaklaşımlar ve uygulamaların yapılması söz konusudur. Bu uygulama ve yaklaşımlar aşağıda kısaca açıklanmaya çalışılmıştır.

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarında dayanıklılık ıslahı

Kuraklık stresi nedeniyle meyve ağaçlarının genetik potansiyellerinin ancak % 50'si kadar verim alınabilmektedir. Bu nedenle, kuraklığa karşı bitki dayanıklılığını oluşturmak ve bitkinin tüm genetik potansiyelini göstermesini sağlamak bitki ıslahında en temel yaklaşımlardan birisi olmuştur (Özcan, 2020). Kuraklık koşullarında dirençli elma çeşitlerinin köklerinde yapılan araştırmalarda, MdMYB88 ve MdMYB124 genlerinin uzun süreli kuraklık koşullarında kök hidrolik iletkenliğinin korunmasında önemli rol oynadığı ve bu nedenle adaptif kuraklık toleransına katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. Buna ilave olarak, MdMYB88 ve MdMYB124'ün kuraklığa tepki olarak selüloz ve linyin köklü hücre duvarlarının birikimini düzenlediği gösterilmiştir (Geng ve ark., 2018).

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarında dopamin uygulamaları

Elma fidanlarına 100 µM dopamin uygulamasının kuraklık stresinin etkilerini azalttığı bildirilmiştir. Dopaminin, fotosentetik pigmentlerin bozulmasını engellediği ve kuraklık stresi altında

net fotosentetik hızı arttırdığı tespit edilmiştir. Dopamin antioksidan enzimlerin aktivitesine aracılık ederek H₂O₂ içeriğini de azaltır. Bunu yanında, dopamin kuraklık stresi altında azot, sekonder metabolitler ve amino asitlerin metabolizması ile ilgili genlerin ekspresyonunu düzelttiği bildirilmiştir (Gao ve ark., 2020). Dopaminin elma ağaçlarının yaşlanmasını engellediği ve besin maddelerinin alımını, taşınmasını ve emilimini düzenleyerek kuraklık koşulları altında besin konsantrasyonlarını etkilediği saptanmıştır (Liang ve ark., 2018).

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarında kaolin uygulamaları

Kaolin, ışığı yansıtıcı özelliğe sahip, değişik işlemlerden geçirilmiş kil mineralidir. Beyaz, gözeneksiz, aşındırıcı olmayan, şişmeyen, iyi öğütülmüş alimino silikat (Al₄Si₄O₁₀(OH)₈) bileşimli, suda kolay dağılan ve geniş bir pH aralığında kimyasal olarak inert olma gibi özelliklere sahiptir (Özcan, 2020). Kaolinin su stresi altında, elma ağaçlarının su kullanım verimliliğini azalttığı; fotosentezi, stoma iletkenliğini, terlemeyi ve meyve verimini arttırdığı bildirilmiştir (Glenn, 2010; Glenn, 2016). Armut ağaçlarında su stresi altında uygulanan kaolinin ağaçların sulama suyu ihtiyacını azalttığı, indolasetik asit ve giberellik asit aktivitelerini yükselttiği bildirilmiştir (Fayed ve ark., 2018). İran'ın Alborz kentinde sürekli kısıtlı sulama altında erkenci iki elma çeşidinde (Golab ve Shaf-Abadi) kaolin uygulamalarının etkilerini araştıran Faghieh ve ark. (2021) kısıtlı sulama uygulamalarının meyve ağırlığını ve meyve boyunu önemli ölçüde azalttığını, % 6 kaolin uygulamasının meyve ağırlığını, meyve boyunu, meyve eti sertliğini ve yaprak prolin seviyesini arttırdığını bildirmişlerdir. Kuraklık stresine karşı % 6 kaolinin kullanılabileceği belirtilmiştir.

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarında melatonin uygulamaları

Melatonin bitkilerde doğal olarak oluşan kuraklık stresine tepki ile bağlantılı küçük bir moleküldür. Elmada kuraklık koşulları altında melatonin uygulamasının, ROS temizleme mekanizmaları yoluyla klorofil bozulmasında azalmaya ve yaşlanmada gecikmeye yol açtığı vurgulanmıştır (Arnao ve ark., 2020, Tiwari ve ark., 2020). Yenidünya (*Eriobotrya japonica*) fidanlarında melatoninin Ca⁺² sinyali, nişasta ve sükroz metabolizması, bitki hormonu sinyal transdüksiyonuna duyarlı transkripsiyon faktöründe yer alan genleri düzelttiğini bildiren Wang ve ark. (2021) endojen melatoninin, IAA ve sitokinin içeriklerini arttırdığını ve kuraklık koşullarında ise ABA içeriğini azalttığını bildirmişlerdir.

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarında anti-transpirant (brassinosteroid) uygulamaları

Elma ağaçlarının kuraklık stresi koşulları altında 0.10 ppm konsantrasyonundaki brassinosteroid uygulamasının büyümenin fizyolojik ve biyokimyasal süreçlerin korunmasına yardımcı olduğu belirtilmiştir (Kumari ve ark., 2020).

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarında silika (silisyum) uygulamaları

Silisyumun meyve ağaçlarının antioksidan savunma sistemini geliştirdiği, yapıcı antioksidan enzim aktiviteleri ile kuraklığa karşı artan direnç arasındaki ilişkiyi geliştirdiği ifade edilmiştir. Kuraklıkta silikon uygulaması sonucunda, bazı antioksidan enzimlerin (SOD, CAT ve GR) aktivitelerini ve ayrıca lipidlerin yağ asidi doymamışlığını ve fotosentetik pigmentlerin içeriğini artırdığı bildirilmiştir (Balakhnina ve Borkowska, 2013). Alıç fidanlarının farklı silika nanopartikül konsantrasyonlarının (0, 10, 50 ve 100 mg^{-L}) ve üç toprak nem uygulamasının (stres, orta derecede stres ve şiddetli stres) kombinasyonlarına fizyolojik ve biyokimyasal tepkilerini araştıran Ashkavand ve ark. (2015) fidanları kuraklık stresine maruz bırakmadan önce 45 gün sulamıştır. Kuraklık koşullarında, silika nanopartiküllerin fotosentetik hızı ve stomatal iletkenlik üzerindeki etkisinin belirgin olduğu, ayrıca karbonhidrat ve prolin içeriğinde azalma görüldüğü bildirilmiştir. Sonuç olarak,

silika nanopartiküllerin alıç fidanlarında kritik fizyolojik ve biyokimyasal fonksiyonları sürdürmede olumlu bir rol oynadığı belirtilmiştir.

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarında nitrik oksit uygulamaları

Nitrik Oksit (NO), bitkilerde çeşitli abiyotik streslere karşı indüklenen direnç, büyüme ve gelişimin fizyolojik metabolik süreçlerinde yer alan anahtar bir sinyal molekülü olarak ortaya çıkmıştır. Trabzonhurması (*Diospyros lotus*) fidanlarının üzerine yapılan bir araştırmada 100 µmol/L sodyum nitroprusit (SNP), nitrik oksit donörü olarak uygulanmıştır. Kuraklık stresi altında, sodyum nitroprusit uygulamaları fidanların su potansiyelini (ψ_w) ve klorofil içeriğini arttırdığı ve kuraklıktan etkilenmesini azalttığı bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2014).

Yumuşak çekirdekli meyve bahçelerinde modern sulama sistemleri uygulaması

Sulamayı optimize etmek ve su kullanım etkinliğini artırmak için Arjantin gibi bazı verimli armut bölgelerinde hala yaygın olan salma ve karık sulama yöntemlerinden kaçınılarak damla sulama ile sulama yapılması gerektiği bildirilmiştir (Musacchi ve ark., 2021).

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarında besin maddesi uygulaması

Potasyumun bitkilerde su dengesini sağlayarak kuraklığa toleransı artırdığı, kuru tarım yapılan alanlarda çinkolu gübrenin ve yapraktan yapılan bor uygulamasının verimi artırdığı belirtilmektedir (Dasilva ve ark., 2011). Kuraklık stresi altındaki elma (*Malus hupehensis*) fidanlarının köklerinden potasyum alımında azalma gözlemlendiği, bu nedenle yapraktan potasyum uygulamasının elma ağaçlarının kuraklık stresi koşullarına direnmesine yardımcı olduğu, yapraktan uygulamanın fizyolojik süreçleri düzelttiği, verimi ve kaliteyi olumlu etkilediği ifade edilmiştir (Qi ve ark., 2019). Geciken yaprak yaşlılığı ve endojen poliamin seviyesindeki azalmadan dolayı kalsiyum (Ca) kuraklığa toleransı artırmaktadır. Kurak koşullarda bitki su içeriğini düzenlemede önemli bir potansiyele sahip olan selenyum (Se) bitki dokularında su içeriğinin istenilen miktarda kalmasını sağlamak ve bitki kök sisteminde su alımını artırmaktadır (Tripathi ve ark., 2014).

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarında mikorizal funguslar ve bitki gelişimini teşvik eden rizobakteriler (PGPR) ile aşılama

Arbusküler mikorizal mantarların elma ağaçlarının kuraklık direncini protein kinaz yolundaki genleri düzenleyerek arttırdığı ve elmaların şeker içeriğinin korunması sağladığı bildirilmiştir (Huang ve ark., 2020; Noceto ve ark., 2021). Arbusküler mikorizal mantarların toprak uygulaması ile elma fidanlarında büyümeyi arttırdığı, sürgünlerde N, K, P ve B, köklerde N, S, Cu, Fe, Mn, Mo ve Ti içeriğinin yükseldiği saptanmıştır (Gastol ve ark., 2016; Basile ve ark., 2020). Çok sayıda araştırma simbiyoz mikroorganizma uygulamalarının (*Mesorhizobium sp.*, *Burkholderia sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Rhizophagus irregularis*, *Funneliformis geosporum*, *Claroideoglossum claroideum*, *Rhizophagus irregularis*, *Funneliformis mosseae*, *Pseudomonas fluorescens*) kuraklık stresine toleransın artırılmasında etkili olduğunu göstermiştir (Aalipour ve ark., 2020; Anli ve ark., 2020).

Yumuşak çekirdekli meyve bahçelerinde toprak işleme uygulamaları

Kuru tarım koşullarında ve özellikle yağış rejiminin düzensiz, yağış miktarının az olduğu durumlarda toprak işlenerek suya rekabet eden bitkilerin ortamdaki uzaklaştırılması gereklidir. Yarı kurak şartlarda azaltılmış toprak işleme yöntemi daha yüksek verim elde edilmesini sağlamaktadır (Bayram, 2015). Kurak bölgelerde 17 yaşındaki elma ağaçlarının 16 m derinliğe kadar olan toprak tabakalarının şiddetli kurumaya uğradığı ve bu bölgelerde elma üretimi ve kalitesinin düştüğü bildirilmiştir (Yunqiang ve ark., 2015; Peng ve ark., 2017). Bu bölgelerde toprakta teraslama ve malç uygulamaları toprak buharlaşmasını azalmış ve topraktaki suyu muhafaza etmiştir (Li ve ark., 2018).

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarında gövde azaltma ve budama uygulamaları

Elma ağaçlarında orta ve şiddetli budamanın büyüme mevsiminde terlemeyi sırasıyla % 10.4 ve % 28.5 oranında önemli ölçüde azalttığı vurgulanmıştır. Normal yağışlı yıllarda elma bahçeleri için orta derecede budama, kurak yıllarda ise şiddetli budamanın bir alternatif olabileceği belirtilmektedir (Ye ve ark., 2021).

Yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarında gölgelik örtülü sistemleri

Gölgeleme kurak ve yarı kurak bölgelerde karbon kazancını ve su kullanım verimliliğini artırır (Montanaro ve ark., 2009). Gölgeleme ağlarının su stresi rejimlerinde meyve ağaçlarının fizyolojik ve morfolojik özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir (Nicolas ve ark., 2005; Sofo ve ark., 2009) trafında bildirmişlerdir. Elma bahçelerinde iyi sulama ve su kısıtı koşullarında ışığı azaltmanın (gölgelemenin) bahçenin sürdürülebilirliğinin değerlendirildiği bir araştırmada, su kısıtı olduğunda gölgelemeyi % 50'ye çıkarmanın su tasarrufuna ve su stresiyle ilişkili yüksek kaliteli verimin korunmasına yardımcı olduğu, gölgelemenin su tasarrufunda sürdürülebilir ve güvenli bir bahçecilik tekniği olarak düşünülebilir (Lopez, 2018; Boini ve ark., 2021). Örtülü yetiştiricilik sistemlerinin meyve ağaçlarının fotosentetik performansını iyileştirdiği, su kısıtı altında artan biyokütle birikimini sağladığı, vejetatif büyüme sırasında su stresini yönetmek için etkili bir alternatif olduğu kanıtlanmıştır (Cordoba ve ark., 2021). Ağ sistemleri kurak ve yarı kurak bölgelerde armut yetiştiriciliği için tavsiye edilmiştir (Musacchi ve ark., 2021).

SONUÇ

Su stresi altında armut, ayva, elma, alıç, yenidünya ve trabzonhurması gibi yumuşak çekirdekli meyve türlerinde literatürlere göre bu değişimler kalitenin bozulması, verimin düşmesi ve ağaçların ekonomik verimliliğini olumsuz şekilde etkilemektedir. Bu yüzden farklı yöntemler ve uygulamalar kullanarak bu olumsuz etkiler ve değişimler en aza indirilmeye çalışılmalıdır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Anli M, Baslam M, Tahiri A, Raklami A, Symanczik S, Boutasknit A, Meddich A, 2020. Biofertilizers as Strategies to Improve Photosynthetic Apparatus, Growth and Drought Stress Tolerance in the Date Palm. *Frontiers in Plant Science*, 1560.
- Arnao MB, Hernández-Ruiz J, 2020. Is phyto-melatonin a new plant hormone? *Agronomy*, 10(1): 95.
- Aalipour H, Nikbakht A, Etemadi N, Rejali F, Soleimani M, 2020. Biochemical Response and Interactions between Arbuscular Mycorrhizal Fungi and Plant Growth Promoting Rhizobacteria during Establishment and Stimulating Growth of Arizona Cypress (*Cupressus arizonica* G.) under Drought Stress. *Scientia Horticulturae*, 261:108923.
- Arabzadeh N, 2012. The Effect of Drought Stress on Soluble Carbohydrates (Sugars) in Two Species of Haloxylon *Persicum* and *Haloxylon Aphyllum*. *Asian Journal of Plant Sciences*, 11(1): 44-51.
- Ashkavand P, Tabari M, Zarafshar M, Tomášková I, Struve D, 2015. Effect of SiO₂ Nanoparticles on Drought Resistance in Hawthorn Seedlings. *Forest Research Papers*, 76(4): 350-359.
- Ashkavand P, Tabari M, Zarafshar M, 2014. Assessment of Drought Resistance in Hawthorn and Mahaleb Seedlings with Emphasis on Biochemical Parameters. *Zagros Forests Research*, 1(1): 1-18.
- Ashkavand P, Tabari M, Zrafshar M, 2016. The Growth and Physiology Characteristics of Mahaleb (*Prunus mahaleb*) and Hawthorn (*Crataegus aronia* L.) Seedlings to Drought Stress. *Iranian Journal of Forest*, 8(3): 277-289.
- Auler PA, Amaral MN, Rodrigues G, Dos S, Benitez LC, Maia LC, Souza GM, Braga EJB, 2017. Molecular Responses to Recurrent Drought in Two Contrasting Rice Genotypes. *Planta*, 246(5): 899-914.

- Basile B, Rouphael Y, Colla G, Soppelsa S, Andreotti C, 2020. Appraisal of emerging crop management opportunities in fruit trees, grapevines and berry crops facilitated by the application of biostimulants. *Scientia Horticulturae*, 267: 109330.
- Bayram M, 2015. Yarı Kurak Bir Bölgede Sürdürülebilir Toprak İşleme Yöntemlerinin Toprak Kalitesinin Değerlendirilmesi Yoluyla Belirlenmesi. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Doktora Tezi (Basılmış)*.
- Babaei L, Sharifani MM, Darvishzadeh R, Abbaspour N, Henareh M, 2021. Impact of Drought Stress on Photosynthetic Response of Some Pear Species. *International Journal of Horticultural Science and Technology*, 8(4): 353-369.
- Balakhnina T, Borkowska A, 2013. Effects of Silicon on Plant Resistance to Environmental Stresses. *International Agrophysics*, 27(2).
- Ballester C, Buesa I, Soler E, Besada C, Salvador A, Bonet L, Intrigliolo DS, 2018. Postharvest Regulated Deficit Irrigation in Early and Intermediate Maturing Loquat Trees. *Agricultural Water Management*, 205: 1-8.
- Badal E, Buesa I, Guerra D, Bonet L, Ferrer P, Intrigliolo DS, 2010. Maximum Diurnal Trunk Shrinkage Is A Sensitive Indicator of Plant Water, Stress in *Diospyros kaki* (Persimmon) Trees. *Agricultural Water Management*, 98(1): 143-147.
- Beis A, Patakas A, 2012. Relative Contribution of Photoprotection and Anti-Oxidative Mechanisms to Differential Drought Adaptation Ability in Grapevines. *Environmental and Experimental Botany*, 78: 173-183.
- Bolat I, Dikilitas M, Ercisli S, İkinci A, Tonkaz T, 2014. The Effect of Water Stress on Some Morphological, Physiological, and Biochemical Characteristics and Bud Success on Apple and Quince Rootstocks. *The Scientific World Journal*, 769732.
- Boini A, Manfrini L, Morandi B, Corelli Grappadelli L, Predieri S, Daniele GM, López G, 2021. High Levels of Shading as a Sustainable Application for Mitigating Drought, in Modern Apple Production. *Agronomy*, 11(3): 422.
- Budak H, Akpınar BA, Unver T, Turktas M, 2013. Proteome Changes in Wild and Modern Wheat Leaves upon Drought Stress by Two Dimensional Electrophoresis and Nanolc-ESI-MS/MS. *Plant Molecular Biology*, 83(1-2): 89-103.
- Cordoba NHA, Trujillo MMP, Rincon BEC, Velazco NF, Magnitskiy S, Moreno LP, 2021. Shading Reduces Water Deficit in Strawberry (*Fragaria ananassa* Duch.) Plants during Vegetative Growth. *Biorxiv*.
- Cui SM, Chen GL, Nii N, 2003. Effects of Water Stress on Sorbitol Production and Anatomical Changes in the Nuclei of Leaf and Root Cells of Young Loquat Trees. *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science*, 72(5): 359-365.
- Dbara S, Boussetta W, Hafi M, Mars M, 2021. Performance Assessment of Three Old Pear Cultivars (*Pyrus communis* L.) to Cope Drought Caused by Climate Change. *Journal of Horticulture and Postharvest Research*, 351-366.
- Doorn WG, 2008. Is The Onset of Senescence in Leaf Cells of Intact Plants Due to Low or High Sugar Levels?. *Journal of Experimental Botany*, 59 (8): 1963-1972.
- Dry PR, Loveys BR, Düring H, 2000. Partial Drying of the Root zone of Grape. I. Transient Changes In Shoot Growth and Gas Exchange. *Vitis*, 39(1): 3-7.
- Dasilva EC, Nogueira RJMC, Da Silva MA, De Albuquerque MB, 2011. Drought Stress and Plant Nutrition. *Plant Stress*, 5(1): 32-41.
- Faghih S, Zamani Z, Fatahi R, Omid M, 2021. Influence of Kaolin Application on Most Important Fruit and Leaf Characteristics of Two Apple Cultivars under Sustained Deficit Irrigation. *Biological Research*, 54(1): 1-15.
- Fayed T, El-mohsen MAA, Ali MM, El-karim MSA, 2018. Enhancing water use efficiency of “Le Conte” pear trees under deficit irrigation conditions. *Biosci. Res.* 15:4452-4464.
- Gibson SI, 2005. Control of plant development and gene expression by sugar signaling. *Current opinion in plant biology*, 8(1): 93-102
- Glenn DM, 2010. Canopy gas exchange and water use efficiency of (‘Empire’) apple in response to particle film, irrigation, and microclimatic factors. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 135: 25-32.
- Gastol M, Domagała-Świątkiewicz I, Bijak M, 2016. The effect of mycorrhizal inoculation and phosphorus application on the growth and mineral nutrient status of apple seedlings. *Journal of Plant Nutrition*, 39(2): 288-299.
- Glenn DM, 2016. Effect of highly processed calcined kaolin residues on apple productivity and quality D.M. *Sci. Hortic. (Amsterdam)*. 201: 101-108.
- Gao T, Zhang Z, Liu X, Wu Q, Chen Q, Liu Q, Li C, 2020. Physiological and transcriptome analyses of the effects of exogenous dopamine on drought tolerance in apple. *Plant Physiology and Biochemistry*, 148: 260-272.
- Geng D, Chen P, Shen X, Zhang Y, Li X, Jiang L, Guan Q, 2018. MDMYB88 And MDMYB124 Enhance Drought Tolerance by Modulating Root Vessels and Cell Walls in Apple. *Plant Physiology*, 178(3): 1296-1309.
- Grinan I, Rodríguez P, Nouri H, Wang R, Huang G, Morales D, Galindo A, 2019. Leaf Mechanisms Involved in The Response of *Cydonia oblonga* Trees to Water Stress and Recovery. *Agricultural Water Management*, 221: 66-72.

- Gugliuzza G, Talluto G, Martinelli F, Farina V, Lo Bianco R, 2020. Water Deficit Affects the Growth and Leaf Metabolite Composition of Young Loquat Plants. *Plants*, 9(2): 274.
- Gür İ, 2018. Effects of Water Stress Applied on Some Pear Rootstocks for Morphological and Biochemical Changes. Süleyman Demirel University, Ph.D. Thesis (printed).
- Hammond JP, Broadley MR, Bowen HC, Spracklen WP, Hayden RM, White PJ, 2011. Gene expression changes in phosphorus deficient potato (*Solanum tuberosum* L.) leaves and the potential for diagnostic gene expression markers. *PloS one*, 6(9): e24606.
- Hepaksoy S, 2019. Meyvecilikte Anaç Kullanımı: Armut Anaçları. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 12(2): 69-74
- Hardie WJ, Martin SR, 2000. Shoot Growth on defruited Grapevines: A Physiological Indicator for Irrigation Scheduling. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 6(1): 52-58.
- Huang D, Ma M, Wang Q, Zhang M, Jing G, Li C, Ma F, 2020. Arbuscular mycorrhizal fungi enhanced drought resistance in apple by regulating genes in the MAPK pathway. *Plant Physiology and Biochemistry*, 149: 245-255.
- Hueso JJ, Cuevas J, 2008. Loquat as a Crop Model for Successful Deficit Irrigation. *Irrigation Science*, 26(3): 269-276.
- Jia D, Jiang Q, Nocker S, Gong X, Ma F, 2019. An apple (*Malus domestica*) NAC transcription factor enhances drought tolerance in transgenic apple plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 139: 504-512.
- Jia X, Gong X, Jia X, Li X, Wang Y, Wang P, Ma F, 2021. Overexpression of MdATG8i Enhances Drought Tolerance by Alleviating Oxidative Damage and Promoting Water Uptake in Transgenic Apple. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(11): 5517.
- Joshi RK, Bharat SS, Mishra R, 2020. Engineering drought tolerance in plants through CRISPR/Cas genome editing. *3 Biotech*, 10(9): 1-14.
- Jadhav PV, Kale PB, Moharil MP, Gawai DC, Dudhare MS, Munje SS, Dani RG, 2018. Genetic Engineering of Crop Plants for Salinity and Drought Stress Tolerance: Being Closer to the Field. *Abiotic Stress Tolerance Mechanisms in Plants*, 1: 1-84.
- Kirakosyan A, Seymour E, Kaufman PB, Warber S, Bolling S, Chang SC, 2003. Antioxidant Capacity of Polyphenolic Extracts from Leaves of *Crataegus laevigata* and *Crataegus monogyna* (Hawthorn) Subjected to Drought and Cold Stress. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(14): 3973-3976.
- Küçükyumuk C, 2020. Drought Response of Young Pear Trees (*Pyrus comminus*). *Applied Ecology and Environmental Research*, 18(6): 7769-7781.
- Kumari S, Thakur A, Singh N, Chandel JS, Rana N, 2020. Influence of drought stress and brassinosteroid on growth and physio-biochemical characteristics of apple plants. *Indian Journal of Horticulture*, 77(1): 88-93.
- Liang B, Gao T, Zhao Q, Ma C, Chen Q, Wei Z, Ma F, 2018. Effects of exogenous dopamine on the uptake, transport, and resorption of apple ionome under moderate drought. *Frontiers in plant science*, 9: 755.
- Lepaja L, Kullaj E, Lepaja K, Avdiu V, Zajmi A, 2018. Effect of Water Stress on Some Physiological Indices in Young Pear Trees. In XXX International Horticultural Congress, 1253: 71-76.
- Lopez G, Larrigaudière C, Girona J, Behboudian MH, Marsal J, 2011. Fruit Thinning in 'Conference' pear Grown under Deficit irrigation: Implications for Fruit Quality at Harvest and after Cold Storage. *Scientia Horticulturae*, 129(1): 64-70.
- Losciale P, Zibordi M, Manfrini L, Morandi B, Pierpaoli E, Corelli GL, 2014. Rootstock Effect on Water Consumption in Pear 'Abbé Fetel'. In XXIX International Horticultural Congress on Horticulture: Sustaining Lives, Livelihoods and Landscapes 1130: 403-408.
- Lian HL, Yu X, Ye Q, Ding XS, Kitagawa Y, Kwak SS, Tang ZC, 2004. The Role of Aquaporin RWC3 in Drought Avoidance in Rice. *Plant and Cell Physiology*, 45(4): 481-489.
- Liu B, Li M, Cheng L, Liang D, Zou Y, Ma F, 2012. Influence of Rootstock on Antioxidant System in Leaves and Roots of Young Apple Trees in Response to Drought Stress. *Plant Growth Regulation*, 67(3): 247-256.
- Lovisololo C, Perrone I, Carra A, Ferrandino A, Flexas J, Medrano H, Schubert A, 2010. Drought-Induced Changes in Development and Function of Grapevine (*Vitis* spp.) Organs and in Their Hydraulic and Non-Hydraulic Interactions at the Whole-Plant Level: a Physiological and Molecular Update. *Functional Plant Biology*, 37(2): 98.
- Li H, Zhao X, Gao X, Ren K, Wu P, 2018. Effects of water collection and mulching combinations on water infiltration and consumption in a semiarid rainfed orchard. *Journal of Hydrology*, 558: 432-441.
- Lopez G, Boini A, Manfrini L, Torres-Ruiz JM, Pierpaoli E, Zibordi M, Corelli GL, 2018. Effect of Shading and Water Stress on Light Interception, Physiology and Yield of Apple Trees. *Agricultural Water Management*, 210: 140-148.
- Mahajan S, Tuteja N, 2005. Cold, Salinity and Drought Stresses: An Overview. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 444(2): 139-158.

- Montanaro G, Dichio B, Xiloyannis C, 2009. Shade Mitigates Photoinhibition and Enhances Water Use Efficiency in Kiwifruit under Drought. *Photosynthetica*, 47(3): 363-371.
- Marsal J, Behboudian MH, Mata M, Basile B, Del CJ, 2010. Fruit Thinning in 'Conference' Pear Grown under Deficit Irrigation to Optimise Yield and to Improve Tree Water Status. *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 85(2): 125-130.
- Moreno HAC, Vélez SJE, Intrigliolo DS, 2017. Effect of Deficit Irrigation on Yield and Quality of Pear (*Pyrus communis* cv. Triumph of Vienna). *Agronomia Colombiana*, 35(3): 350-356.
- Macho RMA, Herrera RMB, Brejcha R, Schäffner AR, Tanaka N, Fujiwara T, Camacho CJJ, 2018. Boron Toxicity Reduces Water Transport From Root to Shoot in Arabidopsis Plants. Evidence for a Reduced Transpiration Rate and Expression of Major PIP Aquaporin Genes. *Plant and Cell Physiology*, 59(4): 841-849.
- Musacchi S, Iglesias I, Neri D, 2021. Training systems and sustainable orchard management for European pear (*Pyrus communis* L.) in the Mediterranean area: A review. *Agronomy*, 11(9): 1765.
- Nicolas E, Torrecillas A, Dellamico J, Alarcón JJ, 2005. Sap Flow, Gas Exchange, and Hydraulic Conductance of Young Apricot Trees Growing under a Shading Net and Different Water Supplies. *Journal of Plant Physiology*, 162(4): 439-447.
- Nader KB, Stoll M, Rauhut D, Patz CD, Jung R, Loehnertz O, Gomès E, 2019. Impact of Grapevine Age on Water Status and Productivity of *Vitis vinifera* L. cv. Riesling. *European Journal of Agronomy*, 104: 1-12.
- Noctor G, Reichheld JP, Foyer CH, 2018. ROS-Related Redox Regulation and Signaling in Plants. In *Seminars in Cell & Developmental Biology*, 80: 3-12.
- Noceto PA, Bettenfeld P, Bousageon R, Hériché M, Sportes A, van Tuinen D, Wipf D, 2021. Arbuscular mycorrhizal fungi, a key symbiosis in the development of quality traits in crop production, alone or combined with plant growth-promoting bacteria. *Mycorrhiza*, 31(6): 655-669.
- Osakabe Y, Yamaguchi SK, Shinozaki K, Tran LS, 2014. ABA Control of Plant Macroelement Membrane Transport Systems in Response to Water Deficit and High Salinity. *The New Phytologist*, 202(1): 35-49.
- Özcan M, 2020. Bahçe Bitkilerinde Stres Fizyolojisi. Ders Notu Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bahçe Bitkileri Anabilimdalı.
- Özçağırın R, Ünal A, Özeker E, İsfendiyaroğlu M, 2005. Ilıman İklim Meyve Türleri, Yumuşak Çekirdekli Meyveler, Cilt-II, 73-126. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, İzmir, Türkiye.
- Örs S, Ekinci M, 2015. Kuraklık Stresi ve Bitki Fizyolojisi. *Derim*, 32(2): 237-250.
- Paudel I, Gerbi H, Zisovich A, Sapir G, Ben DS, Brumfeld V, Klein T, 2019. Drought Tolerance Mechanisms and Aquaporin Expression of Wild vs. Cultivated Pear Tree Species in the Field. *Environmental and Experimental Botany*, 167: 103-832.
- Ping M A, Bai, TH, 2015. Effects of Progressive Drought on Photosynthesis and Partitioning of Absorbed Light in Apple Trees. *Journal of Integrative Agriculture*, 14(4): 681-690.
- Peng X, Guo Z, Zhang Y, Li J, 2017. Simulation of long-term yield and soil water consumption in apple orchards on the Loess Plateau, China, in response to fertilization. *Scientific Reports*, 7(1): 1-11.
- Pou A, Medrano H, Flexas J, Tyerman SD, 2013. A Putative Role for TIP and PIP Aquaporins in Dynamics of Leaf Hydraulic and Stomatal Conductances in Grapevine under Water Stress and Re-Watering. *Plant, Cell & Environment*, 36(4): 828-843.
- Qi J, Sun S, Yang L, Li M, Ma F, Zou Y, 2019. Potassium uptake and transport in apple roots under drought stress. *Horticultural Plant Journal*, 5(1): 10-16.
- Reid M, Kalcsits L, 2020. Water Deficit Timing Affects Physiological Drought Response, Fruit Size, and Bitter Pit Development for 'Honeycrisp' apple. *Plants*, 9(7): 874.
- Rolland F, Moore B, Sheen J, 2002. Sugar Sensing and Signaling in Plants. *The Plant Cell*, 14: 185-205.
- Rushton PJ, Somssich IE, Ringler P, Shen QJ, 2010. WRKY Transcription Factors. *Trends in Plant Science*, 15(5): 247-258.
- Sharma SAV, Sharma N, 2008. Effect of Rootstocks on Leaf Water Potential, Water Relations, Antioxidant Activities and Drought Tolerant in Flemish Beauty Pear under Water Stress Conditions. *Indian Journal of Plant Physiology*, 13(3): 266-271.
- Sakalauskaite J, Kviklys D, Lanauskas J, Duchovskis P, 2006. Biomass Production, Dry Weight Partitioning and Leaf Area of Apple Rootstocks under Drought Stress. *Sodininkyste Ir Darzininkyste*, 25(3): 283-291.
- Sami F, Yusuf M, Faizan M, Faraz A, Hayat S, 2016. Role of Sugars under Abiotic Stress. *Plant Physiology and Biochemistry*, 109: 54-61.

- Sadeghnezhad E, Sharifi M, Zare MH, 2016. Profiling of Acidic (Amino and Phenolic Acids) and Phenylpropanoids Production in Response to Methyl Jasmonate-Induced Oxidative Stress in *Scrophularia Striata* Suspension Cells. *Planta*, 244(1): 75-85.
- Smeeckens S, Ma J, Hanson J, Rolland F, 2010. Sugar Signals and Molecular Networks Controlling Plant Growth. *Current Opinion In Plant Biology*, 13(3): 274-279.
- Stellfeldt A, Maldonado MA, Hueso JJ, Cuevas J, 2018. Gas Exchange and Water Relations of Young Potted Loquat cv. *Algerie* under Progressive Drought Conditions. *Journal of Integrative Agriculture*, 17(6): 1360-1368.
- Song X, Gao X, Wu P, Zhao X, Zhang W, Zou Y, Siddique KH, 2020. Drought responses of profile plant-available water and fine-root distributions in apple (*Malus pumila* Mill.) orchards in a loessial, semi-arid, hilly area of China. *Science of the Total Environment*, 723: 137739.
- Sofa A, Dichio B, Montanaro G, Xiloyannis C, 2009. Shade Effect on Photosynthesis and Photoinhibition in Olive during Drought and Rewatering. *Agricultural Water Management*, 96(8): 1201-1206.
- Tatari M, Jafari A, Shirmardi M, Mohamadi M, 2020. Using Morphological and Physiological Traits to Evaluate Drought Tolerance of Pear Populations. *International Journal of Fruit Science*, 20(4): 837-854.
- Tramontini S, Vitali M, Centioni L, Schubert A, Lovisolò C, 2013. Rootstock Control of Scion Response to Water Stress in Grapevine. *Environmental and Experimental Botany*, 93: 20-26.
- Tiwari RK, Lal MK, Kumar R, Chourasia KN, Naga KC, Kumar D, Zinta G, 2020. Mechanistic insights on melatonin mediated drought stress mitigation in plants. *Physiologia Plantarum*. doi:10.1111/pp1.13307
- Turgay G, 2015. *Asma (Vitis vinifera L.) Aquaporin Genlerinin Biyoinformatik Analizi ve Farklı Dokularda İfade Profillerinin Belirlenmesi*. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Tyerman SD, Niemietz CM, Bramley H, 2002. Plant Aquaporins: Multifunctional Water and Solute Channels with Expanding Roles. *Plant, Cell & Environment*, 25(2): 173-194.
- Tripathi DK, Singh VP, Chauhan DK, Prasad SM, Dubey NK, 2014. Role of Macronutrients in Plant Growth and Acclimation: Recent Advances and Future Prospective. *Improvement of Crops in the Era of Climatic Changes*, 197-216.
- Velez SJE, Balaguera LHE, Alvarez HJG, 2021. Effect of Regulated Deficit Irrigation (RDI) on the Production and Quality of Pear Triunfo De Viena Variety under Tropical Conditions. *Scientia Horticulturae*, 278: 109880.
- Wang P, Sun X, Jia X, Wang N, Gong X, Ma F, 2016. Characterization of an autophagy-related gene MdATG8i from apple. *Frontiers in plant science*, 7: 720.
- Wang D, Chen Q, Chen W, Guo Q, Xia Y, Wang S, Liang G, 2021. Physiological and Transcription Analyses Reveal the Regulatory Mechanism of Melatonin in Inducing Drought Resistance in Loquat (*Eriobotrya japonica*) Seedlings. *Environmental and Experimental Botany*, 181: 104291.
- Wang YT, Chen ZY, Jiang Y, Duan BB, Xi ZM, 2019. Involvement of ABA and Antioxidant System in Brassinosteroid-Induced Water Stress Tolerance of Grapevine (*Vitis vinifera* L.). *Scientia Horticulturae*, 256: 108596.
- Wang S, Liang D, Li C, Hao Y, Ma F, Shu H, 2012. Influence of Drought Stress on the Cellular Ultrastructure and Antioxidant System in Leaves of Drought Tolerant and Drought Sensitive Apple Rootstocks. *Plant Physiology and Biochemistry*, 51: 81-89.
- Wingler A, Purdy S, Maclean JA, Pourtau N, 2006. The Role of Sugars in Integrating Environmental Signals during the Regulation of Leaf Senescence. *Journal of Experimental Botany*, 57(2): 391-399.
- Yakushiji H, Sugiura H, Azuma A, Yamasaki A, 2012. Responses of Water Status and Fruit Quality of Japanese Persimmon (*Diospyros kaki*) to Drought Stress. In V International Symposium on Persimmon 996: 265-269.
- Ye M, Zhao X, Biswas A, Huo G, Yang B, Zou Y, Gao X, 2021. Measurements and modeling of hydrological responses to summer pruning in dryland apple orchards. *Journal of Hydrology*, 594: 125651.
- Yunqiang W, Mingan S, Zhipeng L, Zhang C, 2015. Characteristics of dried soil layers under apple orchards of different ages and their applications in soil water managements on the Loess Plateau of China. *Pedosphere*, 25(4): 546-554.
- Zhang L, Cheng J, Sun X, Zhao T, Li M, Wang Q, Xin H, 2018. Overexpression of VAWRKY14 Increases Drought Tolerance in Arabidopsis by Modulating the Expression of Stress-Related Genes. *Plant Cell Reports*, 37(8): 1159-1172.
- Zhang L, 2017. *Grapevine Root Growth under Water Stress and its Relationship to Root Water Uptake*. Universite De Bordeaux, Doctoral Dissertation.
- Zhang L, Wang J, Ai C, An M, Qin Z, 2014. Photosynthesis of *Diospyros lotus* Seedlings under Drought Stress Responding to Exogenous Nitric Oxide. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 30(3): 623-628.

Atf İçin: Şener A, Ergen B, 2022. Yoğun Evrişimli Sinir Ağı ile Gökyüzü Görüntülerinden Hava Durumu Tespiti. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1238 - 1249.

To Cite: Şener A, Ergen B, 2022. Weather Detection from Sky Images with Dense Convolutional Neural Network. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1238 - 1249.

Yoğun Evrişimli Sinir Ağı ile Gökyüzü Görüntülerinden Hava Durumu Tespiti

Abdullah ŞENER^{*1}, Burhan ERGEN²

ÖZET: Hava durumu koşulları değiştirilemez bir yapı olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak hava koşullarının tespit edilip belirlenmesi bireylerin fiziksel aktivitelerini planlamasında yardımcı olabilmektedir. Yapılan çalışmada farklı gökyüzü görüntüleri ile hava durumu tespiti işlemlerini son yıllarda bilgisayar alanında popüler çalışma konularından biri olan görüntü sınıflandırma yöntemleriyle gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Çalışmada farklı hava koşullarına ve çözünürlüklere sahip görüntüden oluşan veri seti kullanılmıştır. Çeşitli veri artırma yöntemleri kullanılarak veri setindeki görüntü sayıları arttırılmıştır. Görüntüler üzerinde görüntü işleme teknikleri uygulanarak görüntülerin özellik haritaları çıkarılmıştır. Çalışmanın ilerleyen bölümünde görüntüler üzerinde temelde DenseNet görüntü sınıflandırma modeli kullanılarak %96.4 doğruluk oranı ile sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen sınıflandırma sayesinde doğruluk oranı yüksek hava durumu tespiti gerçekleştirilebilir.

Anahtar Kelimeler: Görüntü sınıflandırma, Görüntü İşleme, Veri Arttırma, DenseNet

Weather Detection from Sky Images with Dense Convolutional Neural Network

ABSTRACT: Weather conditions appear as an unchangeable structure. However, determining and determining weather conditions can help individuals plan their physical activities. In the study, it has been tried to perform different sky images and weather detection processes with image classification methods, which is one of the popular work subjects in the computer field in recent years. In the study, a data set consisting of images with different weather conditions and resolutions was used. The number of images in the data set has been increased by using various data augmentation methods. The feature maps of the images were obtained by applying image processing techniques to the images. In the next part of the study, the classification process was carried out on the images with an accuracy rate of 96.4% using the DenseNet image classification model. Thanks to the classification performed, weather detection with high accuracy can be achieved.

Keywords: Image classification, Image Processing, Data Augmentation, DenseNet

¹ Abdullah ŞENER ([Orcid ID: 0000-0002-8927-5638](https://orcid.org/0000-0002-8927-5638)), Bingöl Üniversitesi, Genç Meslek Yüksekokulu, Bilgisayar Teknolojileri Programı, Bingöl, Türkiye

² Burhan ERHEN ([Orcid ID: 0000-0003-3244-2615](https://orcid.org/0000-0003-3244-2615)), Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Abdullah ŞENER, e-mail: asener@bingol.edu.tr

GİRİŞ

Fiziksel çevre unsurlarının bireyin hayatına önemli etkileri bulunmaktadır. Bireyler gündelik planlarını genellikle fiziksel çevre unsurlarını göz önünde bulundurarak yaparlar. Fiziksel çevre unsurlarının başında hava durumu koşulları gelmektedir. Hava durumu koşulları çoğu zaman bireylerin gündelik aktivitelerini belirlerken göz önünde bulundurdıkları etkenlerin başında gelmektedir. Bireyin hayatı için önemli olan bu yapının tespiti bireylerin hayatlarını kolaylaştırmada önemli etkisi olacaktır. Bilimsel olarak farklı yollarla hava durumu tespiti yapılmaktadır. Mevcut hava koşulları tespiti sistemleri, hava koşullarını belirlemek için bir dizi pahalı sensörlere ve bu sensörlerden gelen bilgileri insanların tecrübelerine göre yorumlanmasına ihtiyaç duymaktadır. Bu işlemlerin bilgisayarlı görme teknikleri kullanılarak tek bir görüntü üzerinden gerçekleştirilmesi hem maliyet hem de zaman açısından daha faydalı olacaktır. Tek bir görüntü üzerinden hava durumu koşullarının tespiti insanlar için basit ve kolay bir işittir. Bu işlem, otonom bir sistem için daha yüksek bir zorluk seviyesine sahiptir. Tek bir görüntüyü giriş verisi olarak alan iyi bir hava sınıflandırıcı sistem tasarlayarak doğruluk oranı yüksek hava durumu tespiti gerçekleştirilebilir. Yapılan çalışmada farklı hava koşullarına sahip gökyüzü görüntüleri üzerinde görüntü sınıflandırma yöntemleri uygulanarak hava durumu tespiti yapılmaya çalışılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Makine öğrenmesinin bir alt alanı olan derin öğrenme, tıbbi görüntü işleme, bilgisayarla görme, konuşma analizi ve doğal dil işleme gibi araştırma alanlarında yaygın olarak kullanılan bir araçtır. Son yıllarda, donanım maliyetlerinin azalmasıyla bilgi işlem gücünün artması ve çok sayıda yeni veri kümesinin oluşturulması nedeniyle derin öğrenme büyük ilgi görmüştür (Pacal ve ark., 2020). Bir tür derin öğrenme algoritması olan evrişimli sinir ağları (CNN'ler), birçok görüntü işleme uygulamalarında elde ettiği başarı ile derin öğrenme alanında merkezi hale gelmiştir (Lecun ve ark., 2015). Çalışmaların farklı alanlarda derin öğrenme ile yaptıkları çalışmalara bakıldığında; Mesut ve Burhan yaptıkları çalışmada biyomedikal görüntülerde derin öğrenme kullanarak mevcut yöntemleri kıyaslamışlardır (Toğaçar ve Ergen, 2019). Funda ve İsmail yaptıkları çalışmada derin öğrenme modeli ile yüz ifadelerinden duygu tespiti üzerine yeni bir model geliştirmişlerdir (Akgül, ve Funda, 2022). Murat ve Ali türkçe metin sınıflandırması için derin sinir ağlarında önceden eğitilmiş kelime yerleştirmeleri kullanarak doğruluğun iyileştirilmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır (Aydoğan ve Karcı, 2020). Pacal ve Karaboga gerçek zamanlı derin öğrenme tabanlı otomatik polip algılama sistemi oluşturmuşlardır (Pacal ve Karaboga, 2021) Son zamanlarda donanım gereksinimlerinin kolaylıkla bulunabilmesi nedeniyle derin öğrenme alanı birçok yeni araştırmaya konu olmuş ve birçok yeni araştırmacının yeni araştırmalar yapmasına olanak sağlamıştır. Ayrıca Amazon, NVIDIA ve Google gibi firmalar, modelleri uzaktan eğitmek için derin öğrenme için bulut tabanlı çözümler sundu. Tüm bu iyileştirmeler, derin öğrenme yöntemlerinin kullanıcılara daha hızlı ulaşmasını sağladı.

Görüntü sınıflandırma uygulamaları son zamanlarda elde edilen sonuçlar dikkate alındığında popüler çalışmalar arasında girmiştir (Liu ve ark., 2019). Görüntü sınıflandırma işlemi benzer özelliklere sahip görüntülerin gruplandırılması işlemidir. Görüntü sınıflandırma, görüntü üzerindeki her bir pikselin konumundaki gri değerlerini kullanarak anlamlı bilgilere dönüştürme ve bu bilgileri kullanma işlemidir. Görüntü sınıflandırma, görüntü üzerindeki pikselleri spektral değerlerini alan kuralları kullanarak veya piksellerin oluşturdukları şekil, desen, piksellerin komşulukları vb. gibi özelliklerini kullanarak görüntüleri sınıflara bölme işlemidir (Gao, 2009). Görüntü Sınıflandırma işleminin temel amacı görüntüler üzerinde incelemeler yaparak aynı spektral özelliklere sahip görüntülerin bir araya getirilip gruplandırılması işlemidir (Campbell, 1996). Sınıflandırma işlemi yapılırken genel olarak piksellerin parlaklık değerlerinin birleşimini temel olarak alır. Bir sınıflandırma

işleminde hedeflenen sonuç; hedeflenen bölgenin özellik haritası ve çıkarılan özellik haritasının doğruluğuna ilişkin bilgilerdir (Wilkie, 1996).

Hava görüntüleri üzerinde hava durumlarının belirlenmesinde uzmanların karar verme sürecinin zamanla yerini yapay zekâ destekli cihazlara bırakması bekleniyor. Birçok bilimsel çalışma bu sürecin gelişmesine katkıda bulunmuştur ve etmeye de devam edecektir (Huntingford ve ark., 2019; Mirbabaie ve ark., 2021). Literatür taramasında, derin öğrenme yöntemleri kullanılarak farklı hava koşulları görüntülerinin sınıflandırılmasıyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları incelenecek olursa, (Toğaçar, ve Ergen, 2022), derin öğrenme modeli ile süper çözünürlük, semantik segmentasyon yaklaşımları ve ikili yelken balığı optimizasyon yöntemi kullanılarak bulut görüntülerinin sınıflandırılması üzerine bir çalışma yapmışlardır. (Dhananjaya ve ark., 2021) yaptıkları çalışmada otonom sürüş için hava ve ışık seviyelerini sınıflandırma işlemi gerçekleştirmişlerdir. Makine öğrenimi aracılığıyla hava durumunun havalimanı performansı üzerindeki etkisinin tahmine dayalı sınıflandırması ve anlaşılması üzerine (Schultz ve ark.,2021) bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. (Triva ve ark.,2022) ön görüş kamerası görüntülerine dayalı araç ortamında hava durumu sınıflandırması adlı çalışmalarını yapmışlardır. (Manzo ve Pellino, 2021) yer tabanlı bulut sınıflandırması için transfer öğrenim sisteminde oylanması üzerine bir çalışma yapmışlardır. (Jehong ve ark.,2018) evrişimsel sinir ağlarını kullanarak hava durumu sınıflandırması üzerinde çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada Alexnet ile çok sınıflı SVM (Alexnet-MCSVM) birlikte kullanılmış sonuç olarak görüntü sınıflandırmada sırası ile %86 ve %75 doğruluk oranları elde edilmiştir. Çok sınıflı SVM (Resnet-MCSVM) ile birlikte Resnet'in doğruluk oranları ise %92 ve %88 olarak elde edilmiştir. (Li ve ark.,2018) derin öğrenmeye dayalı hava durumu görüntü tanıma konusu üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada %92 doğruluk oranı elde edilmiştir. (Jose ve ark.,2018) Hava Durumu Sınıflandırması: Yeni birçok sınıflı veri seti, veri büyütme yaklaşımı ve Evrişimli Sinir Ağlarının kapsamlı değerlendirmeleri konusu üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları sınıflandırma çalışmalarında en yüksek başarı oranına ResNet-50 ile ulaşılmıştır. ResNet-50 ile %80 doğruluk oranı elde edilmiştir.

Yapılan çalışmada farklı sınıflara ve hava koşullarına sahip gökyüzü görüntüleri üzerinde ilk olarak yeniden boyutlandırma ve veri artırma işlemleri uygulanmıştır. Daha sonra evrişimli sinir ağları ile birlikte DenseNet sınıflandırma modeli kullanarak sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile hava durumu tespiti yapılmaktadır. Yapılan bu çalışma sayesinde evrişimli sinir ağlarının görüntü sınıflandırmasındaki doğruluk oranının başarısına katkıda bulunulmuştur. Bu sayede maliyeti az ve doğruluk oranı yüksek hava durumu tahminleri yapılabilir.

Çalışmanın ilerleyen bölümlerine bakıldığında; 2. bölümde Materyal ve Metotlardan bahsedilmiştir. Ayrıca yine bu bölümde önerilen yöntem ile ilgili bilgiler yer almaktadır. Deneysel analiz sonuçlarına 3. bölümde yer verilmiştir. Tartışma ve sonuçlar ise 4. ve 5. bölümde yer almaktadır.

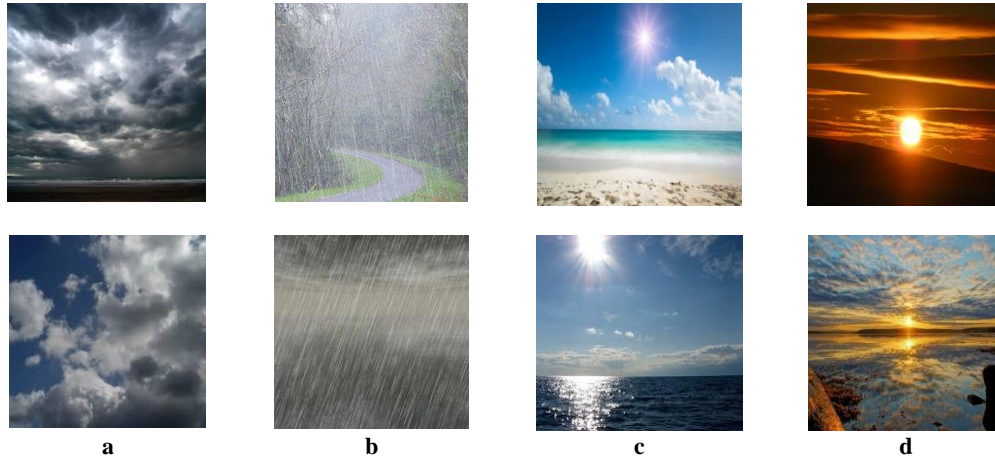
MATERYAL VE METOT

Bu bölümde sınıflandırma işlemi gerçekleştirilen veri seti ve sınıflandırma işleminde kullanılan model hakkında bilgiler içermektedir.

Veri Seti

Yapılan çalışmada test edilecek olan modelin performansını değerlendirmek için farklı sınıflara ait 1530 gökyüzü görüntüleri içeren açık kaynaklı bir veri seti kullanılmıştır. Veri setindeki görüntüler Flickr, Unsplash ve Pexels'ten alınan Creative Commons lisansını içeren görüntüler internetten toplanarak kullanılmıştır. Bu veri seti alien_test, Bulutlu, Sisli, Yağmurlu, Açık-Parlak ve Gün doğumu olmak üzere 6 kategoriden oluşmaktadır. Sırası ile bu kategorilere bakıldığında; alien_test,

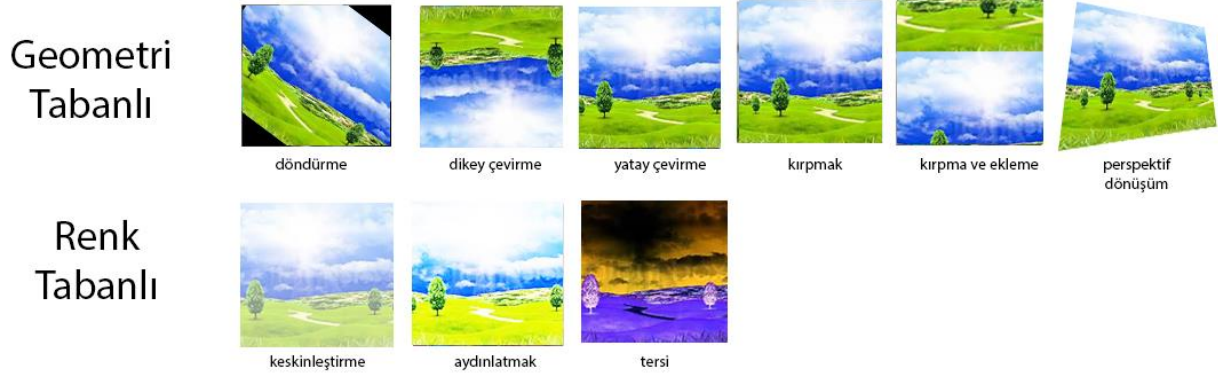
bulutlu, sisli, yağmurlu, açık-parlak ve gün doğumu etiketlerinden oluşmaktadır. Veri setinde bulunana alien_test, sisli kategorileri ve bazı gerçeği yansıtmayan görüntüler gerçeği yansıtmadığı için bu çalışmada göz ardı edilerek çalışmada geriye kalan 4 kategoride toplamda 1125 görüntü kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan görüntülerin kategorilere göre sayılarına bakıldığında; 300 bulutlu, 215 yağmurlu, 253 açık ve 357 gün doğumu görüntülerinden oluşmaktadır. Veri setinde her görüntünün yalnızca bir hava durumu kategorisi vardır. Şekil 1’de veri setine ait bazı görüntüler gösterilmektedir (Veri Seti). Veri setindeki görüntülerin %80 eğitim, %10 test ve %10 geçerleme veri kümesi olmak üzere üçe bölünmüştür. Bu oranlar doğrultusunda 900 görüntü eğitim, 113 görüntü test ve 112 görüntü ise doğrulama için kullanılmıştır. Ayrıca veri setinde modelin eğitiminde göz ardı edilen alien_test kategorisindeki görüntüler modelin doğrulama işleminde kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan modelin eğitiminde renkli görüntüler tercih edilmiştir. Modelin veri seti içerisindeki tüm verileri aynı anda sistemde işlenmesi zaman, bellek ve öğrenme açısından maliyetli olacağından veri seti yığınlar bölünmüştür. Bu nedenle modelin mini-batch boyutu 32 olarak belirlenmiştir. Şekil 1’de çalışmada kullanılan veri setine ait bazı görüntüler gösterilmektedir.



Şekil 1. Hava durumu verilerinin sınıflarını temsil eden örnek görüntüler: a) bulutlu b) yağmurlu c) açık-parlak d) gün doğumu (Veri Seti)

Veri Arttırma

Makine öğrenmesi ve derin öğrenme çalışmalarında karşılaşılan en büyük sorunlardan birisi ağ için eğitim verisinin eksikliğidir. Veri eksikliğinden dolayı oluşturulan ağ ezberleme yoluna giderek veri seti dışında verileri tanıma ve bunları sınıflandırmada sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu sorunu gidermek için gerekli yollardan birisi; eğitim veri sayısının artırılmasıdır, diğer bir yol ise veri arttırma (Augmentation) yöntemidir. Bu yöntem ile mevcut veri setindeki görüntüler üzerinde bazı işlemler uygulanarak daha fazla yapay görüntü elde edilmektedir. Veri arttırma işleminde genellikle görüntülere yatay çevirme, görüntüyü 90o döndürme, görüntünün rastgele parlaklık kontrastı ile oynama, bulanıklık, optik bozulma, belirli bir ölçekte görüntüyü döndürme, transpoze ve ızgara bozulması veri arttırma yöntemi uygulanarak yapay görüntüler elde edilmektedir. Veri arttırma yöntemlerinden bazıları Şekil 2’de gösterilmektedir.



Şekil 2. Veri artırma yöntemlerinden örnekler

Derin Öğrenme

Bir veya birden fazla gizli katmandan oluşan yapay sinir ağı ve bu sinir ağları ile benzerlik gösteren makine öğrenmesi yöntemlerini içeren metod derin öğrenme olarak ifade edilmektedir (Deng ve Yu, 2014). Derin öğrenmede amaç içerdiği en az bir yapay sinir ağını kullanarak bilgilerden farklı yeni bilgilerin elde edilmesidir. Derin öğrenme yöntemleri gözetimli, yarı gözetimli ve gözetimsiz olarak gerçekleştirilmektedir (Yoshua ve ark., 2015). Biyolojik alanlarda bilginin öğrenilmesi ve bilgilerden yeni çıkarımlar yapılması modellenerek yapay sinir ağları oluşturulmuştur. Bilgisayarların öğrenmesi ve yeni çıkarımlar yapması süreci temelde insan beynin çalışma prensibinden esinlenerek gerçekleştirilmektedir. Temelde aynı işi yapmaya çalışsa da yapay sinir ağları ile insan beyni arasında çeşitli farklılıklar vardır. İki yapı karşılaştırıldığında sinir ağlarının statik ve sembolik olma eğilimi varken, beyin ise dinamik ve analogdur (Marblestone ve ark., 2016; Olshausen, 1996; Yoshua ve ark., 2015).

Derin öğrenme yöntemleri arasında popülerliği en yüksek olan yöntemlerden birisi evrişimli sinir ağları (CNN) mimarisidir (Gu ve ark., 2018). CNN mimarisi görüntüleri sınıflandırırken, benzer özellikleri bir araya getirmek ve nesnelere tanımak için beynin görsel korteksini referans almaktadır (Min ve ark., 2017; Milletari ve ark., 2016). CNN mimarisi görüntüler üzerinde farklı katmanlarda farklı çalışmalar yapmaktadır. CNN mimarisi evrişim katmanı, doğrusal olmayan katman, havuzlama katmanı, düzleştirme katmanı ve tam bağlı katmanlarının birleşimidir (Hanbay, 2020).

CNN mimarisinin yapısına ve katmanların özelliklerine bakılacak olursa; en yoğun matematiksel işlemlerin gerçekleştiği katman evrişim katmanıdır. Evrişim katmanı CNN mimarisinin temelini oluşturmaktadır. Bu katmanda görüntülere bazı filtreler uygulanarak düşük ve yüksek seviyeli özellik saptama işlemi gerçekleştirilir. Doğrusal olmayan katmanda sistemde doğrusal olmayan durumların belirlenmesi gerçekleştirilmektedir. Bu katmanda en iyi sonucu Relu fonksiyonu vermektedir. Relu fonksiyonu Denklem 1’de gösterildiği gibidir.

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(T)g(t - T)dT \quad (1)$$

Fonksiyonun çıktısı Denklem 2’de gösterildiği gibidir.

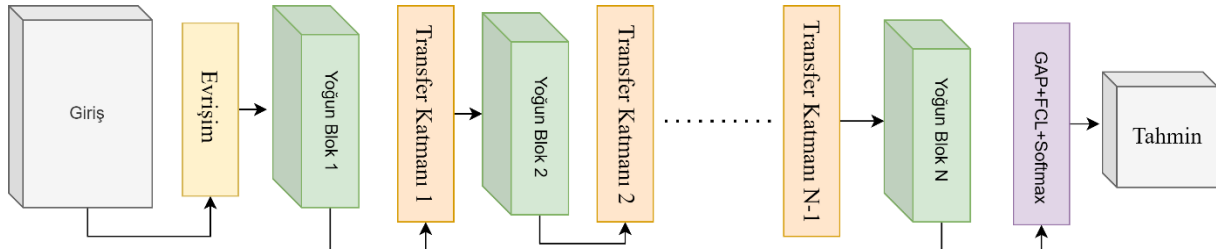
$$f(x) = \max(0, x) \quad (2)$$

Havuzlama katmanında ise özellik haritalarının boyutu küçültülüp sistem üzerindeki ağırlık sayısı azaltılarak ağ içerisindeki parametrelerin sayısının azaltılması işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu işlemleri maximum havuzlama (görüntü nxn matrislere bölünerek bu matrisler içindeki en yüksek değer alınarak) veya ortalama havuzlama (görüntü nxn matrislere bölünerek bu matrisler içindeki

değerlerin ortalaması alınarak) işlemi ile gerçekleştirmektedir. Düzleştirme Katmanının görevi CNN mimarisinin son katmanı olan tam bağlı katmanın girişi için verileri hazırlamaktır. Genellikle bu katman kendisine gelen verileri tek boyutlu bir matrise dönüştürerek bu işlemi gerçekleştirir. Tam bağlı katman giriş katmanı ve çıkış katmanı arasında ilişki kurma işlemi gerçekleştirilmektedir (Niepert ve ark. 2016; Kurt, 2018).

DenseNet

Yoğun bağlantılı evrişim ağında, ağda bulunan her katman bir önceki katmanın bilgilerini giriş olarak alır ve bu bilgiye bulunduğu katmanın bilgilerini de ekleyerek bir sonraki katmana giriş verisi olarak vermektedir. Bu şekilde yoğun bağlantılı evrişim ağlarında katmanlar ileriye doğru birbirlerine bağlanmaktadır (Kumar, 2019). Yoğun bağlantılı evrişim ağının en büyük özelliği yayılım sağlayarak özelliklerin yeniden kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bu şekilde sistemdeki parametre sayısı azalmaktadır (Huang ve ark., 2017). Şekil 3'te yoğun bağlantılı evrişim ağı ve Şekil 4'te 4 genişlemeli 5 katmanlı DenseNet mimarisi gösterilmektedir (Ajayi ve Wang, 2019).

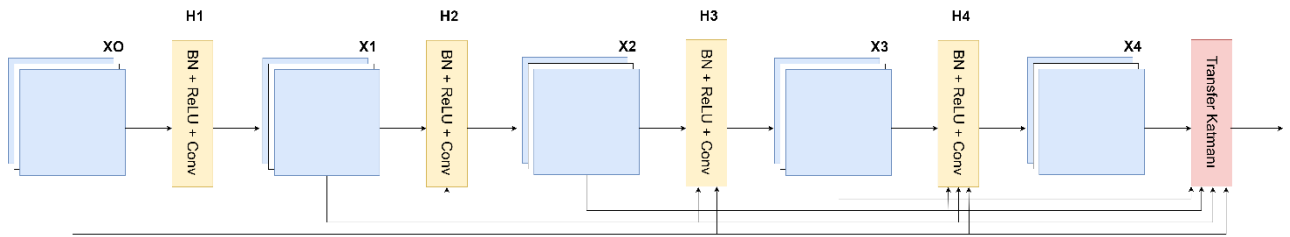


Şekil 3. DenseNet mimarisi (Ajayi ve Wang., 2019)

DenseNet'in Yapısı

Geleneksel ileri beslemeli sinir ağları, $H_l(\cdot)$ işlemlerinin bir bileşimini uyguladıktan sonra l^{th} katmanının çıktısını bir sonraki $(l + 1)^{th}$ katmanına bağlamaktadır. Normalde bu bileşim bir evrişim işlemi veya havuzlama katmanlarında, toplu normalleştirme ve etkinleştirme işlevlerini içermektedir. DenseNet yapısı Denklem 3'te gösterildiği gibidir:

$$x_l = H_l(x_{l-1}) \quad (3)$$



Şekil 4. 4 genişlemeli 5 katmanlı DenseNet mimarisi (Ajayi ve Wang, 2019)

ResNet'in yapısı, yukarıda açıklanan yapıya atlama bağlantısı da dâhil ederek oluşturulmaktadır. ResNet'in denklemi Denklem 4'te gösterildiği gibidir:

$$x_l = H_l(x_{l-1}) + x_{l-1} \quad (4)$$

DenseNet ile ResNet arasındaki fark yukarıda verilen denklemlerde ortaya çıkmaktadır. DenseNet, katmanı çıkış işlemi özellik haritalarını gelen özellik haritalarıyla toplamak yerine onları birleştirerek gerçekleştirmektedir. Bu bilgiler göz önünde bulundurulduğunda DenseNet denkleminin güncellenmiş hali Denklem 5'te gösterildiği gibidir:

$$x_l = H_l([x_0, x_1, x_2, \dots, x_{l-1}]) \quad (5)$$

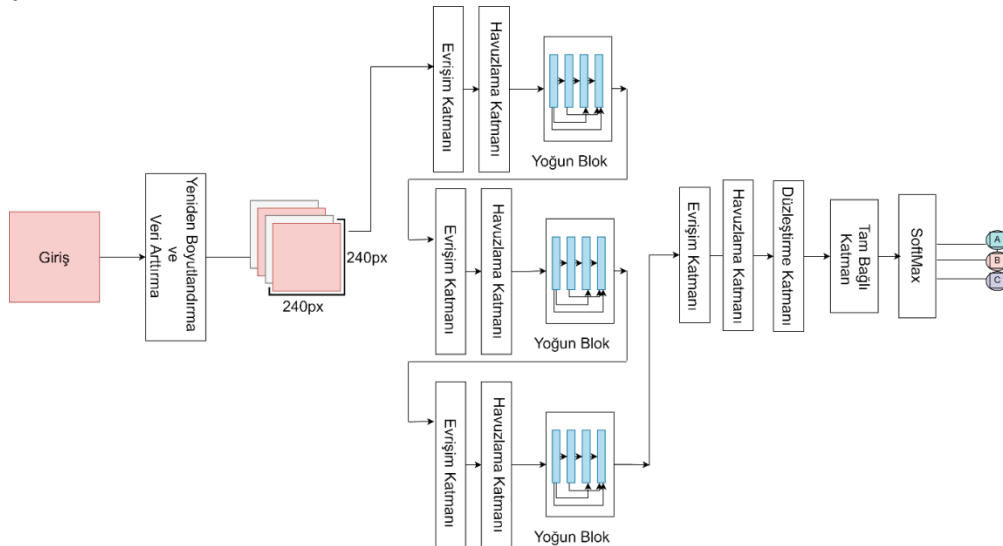
DenseNet'te özellik haritaları birleştirildiği için kanal boyutu her katmanda artmaktadır. Her seferinde k özellik haritaları üretmek için Hl oluşturulduğunda, lth katmanı için genelleme yapılırsa denklem Denklem 6'da gösterildiği gibidir:

$$k_1 = k_0 + k * (l - 1) \quad (6)$$

Yukarıdaki denklemde k parametresi büyüme oranıdır. Büyüme oranı, ağı her katmanda ne kadar bilgi ekleneceğini düzenler. Özellik haritaları, ağı bilgisi olarak görülebilir. Her katmanın önceki özellik haritalarına ve dolayısıyla kolektif bilgiye erişimi vardır. Somut k özellik bilgi haritalarında, her katman daha sonra bu toplu bilgiye yeni bir bilgi ekleyerek ilerler.

Önerilen Yaklaşım

Yapılan çalışmada farklı gökyüzü görüntüleri üzerinde sınıflandırma işlemi için önerilen derin sinir ağına dayalı modelin yapısı Şekil 5'te verilmiştir. Çalışmada görüntüler girdi olarak alındıktan sonra ilk yapılacak işlem hem bilgisayar hafızası için hem de sınıflandırma işleminin daha hızlı yapılabilmesinde önemli olan yeniden boyutlandırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Derin sinir ağlarının eğitilmesi için girdi olarak verilen görüntülerin boyutlarının aynı olması gerekmektedir. Girdi olarak verilen görüntüler evrişimli sinir ağı (CNN) mimarisinde işlenmeden önce belirlenen sabit bir boyuta getirilir. Görüntüler sabit boyuta getirilirken çok fazla küçültülmemesi gerekmektedir. Görüntü gereğinden fazla küçültülürse bu sefer görüntünün sınıflandırılması için gerekli olan bilgi çıkarımı zorlaşacaktır (Şahin ve ark.,2020). Bu uyarılar göz önünde bulundurularak farklı çözünürlüğe sahip görüntüler DenseNet sınıflandırma mimarisinin de görüntü boyutu olan 240x240 çözünürlük boyutuna getirilmiştir. Veri setindeki görüntülerin %80 eğitim, %10 test ve %10 geçerleme veri kümesi olmak üzere üçe bölünmüştür. Modelin mini-batch boyutu 32 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen modelin eğitim ve test işlemleri 25 adım olarak seçilmiştir. Modelin hiper-parametreleri belirlendikten sonra çözünürlüğü düşürülmüş görüntüler önerilen derin sinir ağına verilerek eğitim ve test işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. Önerilen yaklaşımın genel tasarımı ve süreç adımları

BULGULAR VE TARTIŞMA

Oluşturulan modellerin performansı karmaşıklık matrisi yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Karmaşıklık Matrisi oluşturulurken kullanılan bazı terimlere bakıldığında; DP: Doğru Pozitif, YP: Yanlış Pozitif, DY: Doğru Negatif ve YN: Yanlış Negatiftir. Sınıfların kesinlik, hassasiyet, doğruluk ve F1-Skor değerleri Denklem 7,8,9 ve 10 ile hesaplanmaktadır.

$$Kesinlik = \frac{DP}{DP + YP} \quad (7)$$

$$Hassasiyet = \frac{DP}{DP + YN} \quad (8)$$

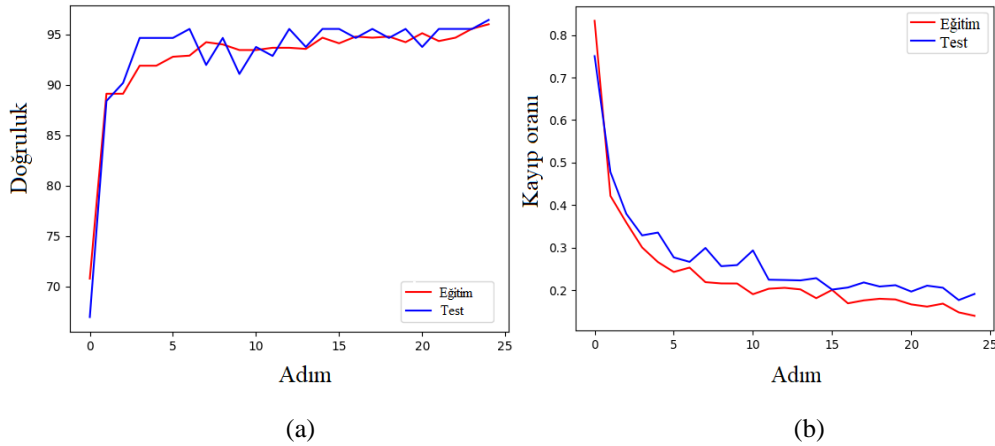
$$Doğruluk = \frac{DP + DN}{DP + DN + YP + YN} \quad (9)$$

$$F1 - Skor = \frac{2x KesinlikxHassasiyet}{Kesinlik + Hassasiyet} \quad (10)$$

Yapılan çalışmada DenseNet modelinin eğitim-test işlemleri ve modelde kullanılan veri seti dosyalarının işlenmesi için Python 3.6 kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan bilgisayarın işletim sistemi 64-bit Windows 10'dur. Diğer donanım bilgileri ise NVIDIA GeForce® RTX™ 3060 6 GB ekran kartı, 11. Nesil Intel® Core™ i7 2,3 GHz (24M Önbellek, 4,6 GHz'e kadar, 8 Çekirdek) işlemci ve 16 GB bellek.

Yapılan çalışmanın deneysel sonuçlarına bakıldığında; toplamda 25 adımda gerçekleşen eğitim ve test aşamalarının ilk adımında eğitim ve test kayıp oranları 0.83 ve 0.75 değerlerini gösterirken eğitim ve test doğruluk oranları 70.7 ve 66.9 değerlerini göstermiştir. İlk beş adım sonrasında eğitim ve test kayıp oranları 0.26 ve 0.33 değerlerini gösterirken eğitim ve test doğruluk oranları 91.8 ve 94.6 değerlerini göstermiştir. Değerlerden de anlaşılacağı gibi kayıp verilerinde azalma, doğruluk oranlarında ise yükselme gerçekleşmiştir.

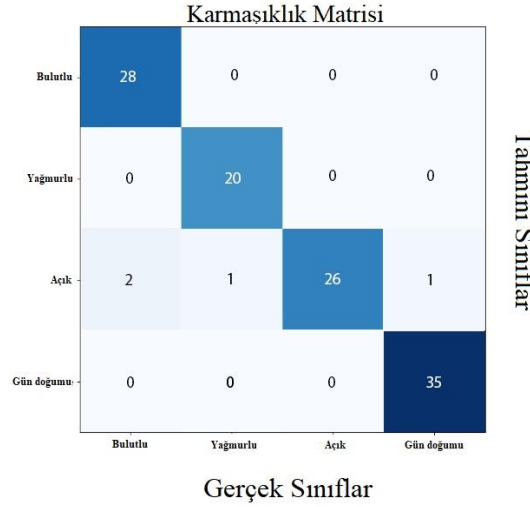
Yirmi adım sonrasında eğitim ve test kayıp oranları 0.17 ve 0.21 değerlerini gösterirken eğitim ve test doğruluk oranları 94.2 ve 95.5 değerlerini göstermiştir. Yirmi adımda ise eğitim ve test kayıp oranları azalmaya devam ederken, eğitim doğruluk oranında ilk on beş adıma göre ufak bir azalma görülmüştür, test doğruluk oranı ise sabit kalmıştır. Yirmi beş adım sonrasında eğitim ve test kayıp oranı 0.13 ve 0.19 değerlerini gösterirken eğitim ve test doğruluk oranları 96 ve 96.4 değerlerini göstermiştir. Geliştirilen modelin eğitim – test doğruluk oranı grafiği ile eğitim- test kayıp oranı grafiği Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. (a) Eğitim vs. test doğruluk oranı grafiği, (b) Eğitim vs. test kayıp oranı grafiği

Hava durumu bir bölgede belirli bir zamanda meydana gelen meteorolojik olaylardır. Hava durumu tespiti bir bölgede belirli bir zaman içerisinde meydana gelebilecek meteorolojik olayların gözlem ve analizlere dayandırılarak belirlenmesidir. Bireyler gündelik hayatlarında aktivite planlarını hava durumu koşullarına göre şekillendirirler. Yapılan çalışmada yoğun evrişimli sinir ağı modeli kullanılarak gökyüzü görüntülerinden hava durumu tespiti gerçekleştirilmiştir. . Bu çalışmada evrişimli sinir ağı modelinde DenseNet mimarisinin kullanılmasıyla doğruluk oranı yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Ancak veri setindeki görüntülerin sayısı ve görüntülerin çözünürlük kalitesi geliştirilen

modelin performansını doğrudan etkilemektedir. Geliştirilen modelde gerçek sınıf ve sınıflandırıcının tahmin ettiği sınıfın gösterildiği karmaşıklık matrisi Şekil 7 'de gösterildiği gibidir.



Şekil 7. Karmaşıklık matrisi

Sınıflandırmada işleminde kullanılan modelin karmaşıklık matrislerinin metrik değerleri çizelge 1'de gösterilmektedir. Çizelge 1'de hesaplanan değerler, Şekil 6'da gösterilen karmaşıklık matrisi ve Denklem 7,8,9,10 kullanılarak hesaplanmıştır. Model en yüksek doğruluk oranını %99,12 ile yağmurlu ve gün doğumu kategorilerinde göstermiştir.

Çizelge 1. Modelin karmaşıklık matrisinin metrik değerleri

Sınıflar	n (gerçek sınıf)	n (sınıflandırılmış)	Doğruluk	Kesinlik	Hassasiyet	F1-Skor
Bulutlu	30	28	%98.23	0.99	0.93	0.97
Yağmurlu	21	20	%99.12	0.99	0.95	0.98
Açık	26	30	%96.46	0.87	0.99	0.93
Gün doğumu	36	35	%99.12	0.99	0.97	0.99

SONUÇ

Yapılan çalışmada bilinen yöntemlerden farklı bir yöntem kullanarak farklı sınıflara ait gökyüzü görüntüleri aracılığıyla hava durumu tespiti yapılmıştır. Bu yöntem bilgisayar ortamında görüntüleri ortak özelliklerine göre sınıflara ayırıp daha sonra gelecek görüntünün sınıfını tahmin etme temeline dayanmaktadır. Farklı çözünürlüklere sahip 4 farklı hava durumu; Bulutlu, Yağmurlu, Açık-Parlak ve Gün doğumu görüntüleri olmak üzere toplamda 1125 adet görüntü bu yöntemi eğitmek ve test etmek için kullanılmıştır. Yapılan çalışmada ilk olarak görüntüler üzerinde yeniden boyutlandırma ve veri artırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki aşamada görüntülerin özellik haritaları çıkarılıp sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sınıflandırma işleminde %96.4 doğruluk oranı elde edilmiştir.

DenseNet mimarisi temel alınarak geliştirilen sınıflandırma modelinin sonuçları benzer veri setleri ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla Çizelge 2'de karşılaştırılmıştır. Çizelge 2 incelendiğinde önerilen yaklaşımın kategorilere göre elde ettiği doğruluk oranları sırası ile Bulutlu %98.23, Yağmurlu %99.12, Açık %96.46 ve Gün doğumu %99.12'dir. Önerilen modelin doğruluk oranları, Ajayi ve Wang'ın önerdikleri modele göre tüm kategorilerde daha yüksek sonuçlar vermiştir. Toğaçar ve ark.'nın önerdikleri model az bir farkla Açık ve Bulutlu kategorilerinde önerilen model göre başarılı sonuçlar vermiştir. Diğer kategorilerde ise önerilen model daha iyi sonuçlar vermiştir. Önerilen yaklaşımın yağmurlu ve gün doğumu hava görüntüleri üzerindeki sınıflandırma başarısı benzer çalışmalar göz önüne alındığında daha iyi sonuç vermiştir.

Çizelge 2. Aynı veri setini kullanan diğer çalışmaların analiz sonuçları ve bu çalışmanın analiz sonuçları

Makale	Yıl	Sınıf	Model/Metot	% Doğruluk
Ajayi ve Wang	2019	Bulutlu	Selection Based on Accuracy Intuition and diversity (SAID)	81.5
		Yağmurlu		95.2
		Açık		88.4
		Gün doğumu		81.7
Toğaçar ve ark.	2021	Bulutlu	Convolutional Neural Network (CNN) and Spiking Neural Network (SNN)	98.48
		Yağmurlu		97.58
		Açık		97
		Gün doğumu		98.48
Önerilen Yaklaşım	2022	Bulutlu	DenseNet	98.23
		Yağmurlu		99,12
		Açık		96.46
		Gün doğumu		99.12

Günümüzde hava koşulları tespitinde, hava koşulları pahalı sensörlere ve bu sensörlerden gelen bilgileri insanların tecrübelerine göre yorumlanmasına ihtiyaç duymaktadır. Gerçekleştirilen sınıflandırma işlemindeki başarı göz önüne alındığında pahalı sensörlere ve bu sensörlerden gelen bilgilerin tecrübeli kişiler tarafından yorumlanmasının kullanılmaması hem az maliyetli hem de daha kısa zamanda hava koşulları tespiti yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. İlerleyen çalışmalarda veri setinde kullanılan görüntülerin çözünürlüğü üzerinde iyileştirmeler gerçekleştirilip farklı sınıflandırma modellerinin başarı oranları üzerinde karşılaştırma yapılmaya çalışılacaktır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları, aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder

KAYNAKLAR

- Ajayi GO, Wang Z (2019) Multi-class weather classification from still image using said ensemble method. In: Proceedings of 2019 South African Univ Power Eng Conf Mechatronics/Pattern.
- Akgül, İ., & Funda, Akar. (2022). Derin Öğrenme Modeli ile Yüz İfadelerinden Duygu Tanıma. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(1), 69-79.
- Aydoğan, M., & Karci, A. (2020). Improving the accuracy using pre-trained word embeddings on deep neural networks for Turkish text classification. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 541, 123288.
- Bengio, Yoshua; LeCun, Yann; Hinton, Geoffrey, (2015). "Deep Learning". Nature, doi:10.1038/nature14539.
- Bengio, Yoshua; Lee, Dong-Hyun; Bornschein, Jorg; Mesnard, Thomas; Lin, Zhouhan, (2015). Towards Biologically Plausible Deep Learning. arXiv:1502.04156v3.
- Campbell, J.B, (1996). Introduction to Remote Sensing. Guilford Press, , New York, 621 s.
- Dhananjaya, M. M., Kumar, V. R., & Yogamani, S. (2021). Weather and light level classification for autonomous driving: Dataset, baseline and active learning. In 2021 IEEE International Intelligent Transportation Systems Conference (ITSC) (pp. 2816-2821). IEEE.
- Gao J., (2009). Digital analysis of remotely sensed imagery. The Mc Graw-Hill Companies, USA.
- Gu J, Wang Z, Kuen J, Ma L, Shahroudy A, Shuai B, Chen T, et al., (2018). Recent advances in convolutional neural networks. arXiv:1512.07108.
- Hanbay K., (2020). Hyperspectral image classification using convolutional neural network and two-dimensional complex Gabor transform. Journal of the faculty of engineering and architecture of gazi university, 35(1):443-456.

- Huang G, Liu Z, Van Der Maaten L, Weinberger KQ., (2017). Densely connected convolutional networks. In Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Honolulu:IEEE p. 4700-4708.
- Huntingford, C., Jeffers, E.S., Bonsall, M.B., Christensen, H.M., Lees, T., Yang, H., (2019). Machine learning and artificial intelligence to aid climate change research and preparedness. *Environ. Res. Lett.* 14 (12), 124007. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab4e55>.
- Jehong An, Yunfan Chen, Hyunchul Shin, (2018). Weather Classification using Convolutional Neural Networks. 2018 International SoC Design Conference (ISOCC), <https://doi.org/10.1109/ISOCC.2018.8649921>.
- Jose Carlos Villarreal Guerra, Zeba Khanam, Shoaib Ehsan, Rustam Stolkin, Klaus McDonald-Maier, (2018). Weather Classification: A new multi-class dataset, data augmentation approach and comprehensive evaluations of Convolutional Neural Networks. 2018 NASA/ESA Conference on Adaptive Hardware and Systems(AHS), <https://doi.org/10.1109/AHS.2018.8541482>.
- Kumar R., (2019). Adding binary search connections to improve densenet performance. 5th International Conference on Next Generation Computing Technologies, Dehradun: NGCT- 2019;2019. SSRN: <https://ssrn.com/abstract=3545071>.
- Kurt F., (2018). Sinir Ağlarında Hiper Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi. Ankara:Hacettepe Üniversitesi.
- L. Deng and D. Yu, , (2014). “Deep Learning: Methods and Applications,” *Found. Trends® Signal Process.*, vol. 7, no. 3–4, pp. 197–387.
- Li X, Shen X, Zhou Y, Wang X, Li TQ., (2020). Classification of breast cancer histopathological images using interleaved DenseNet with SENet (IDSNet). *PloS One.* 2020;15(5):e0232127.
- Li-Wei Kang, Ke-Lin Chou, Ru-Hong Fu, (2018). Deep Learning-Based Weather Image Recognition. 2018 International Symposium on Computer, Consumer and Control(IS3C).<https://doi.org/10.1109/IS3C.2018.00103>.
- Manzo, M., & Pellino, S. (2021). Voting in transfer learning system for ground-based cloud classification. *Machine Learning and Knowledge Extraction*, 3(3), 542-553.
- Marblestone, A. H., Wayne, G., & Kording, K. P. (2016). Toward an integration of deep learning and neuroscience. *Frontiers in computational neuroscience*, 94.
- Milletari F. Navab N. Ahmadi SA., (2016). V-net: Fully convolutional neural networks for volumetric medical image segmentation. Fourth International Conference on 3D Vision, 3DV 2016. ABD: IEEE; 2016. p. 565- 571.
- Min S, Lee B, Yoon S., (2017). Deep learning in bioinformatics. *Briefings in bioinformatics*, 2017;18(5):851-869.
- Mirbabaie, M., Stieglitz, S., Frick, N.R.J., (2021). Artificial intelligence in disease diagnostics: A critical review and classification on the current state of research guiding future direction. *Health Technol. (Berl)* 11 (4), 693–731. <https://doi.org/10.1007/s12553-021-00555-5>.
- Niepert M. Ahmed M. Kutzkov K., (2014). Learning convolutional neural networks for graphs. In International conference on machine learning, . Germany:2016. p. 2014-2023.
- Olshausen, B. A., (1996). Emergence of simple-cell receptive field properties by learning a sparse code for natural images. *Nature*, 381 (6583): 607–609. Bibcode:1996Natur.381..607O.[doi:10.1038/381607a0](https://doi.org/10.1038/381607a0). PMID 8637596. S2CID 4358477.
- Pacal, I., & Karaboga, D. (2021). A robust real-time deep learning based automatic polyp detection system. *Computers in Biology and Medicine*, 134, 104519.
- Pacal, I., Karaboga, D., Basturk, A., Akay, B., & Nalbantoglu, U. (2020). A comprehensive review of deep learning in colon cancer. *Computers in Biology and Medicine*, 126, 104003.
- Schultz, M., Reitmann, S., & Alam, S. (2021). Predictive classification and understanding of weather impact on airport performance through machine learning. *Transportation Research Part C: Emerging Technologies*, 131, 103119.

- Şahin, F., Işık, G., Şahin, G., & Kara, M. K. (2020). Estimation of PM10 levels using feed forward neural networks in Iğdir, Turkey. *Urban Climate*, 34, 100721.
- Toğaçar, M., & Ergen, B. (2019). Biyomedikal Görüntülerde Derin Öğrenme ile Mevcut Yöntemlerin Kıyaslanması. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 31(1), 109-121.
- Toğaçar, M., & Ergen, B. (2022). Classification of cloud images by using super resolution, semantic segmentation approaches and binary sailfish optimization method with deep learning model. *Computers and Electronics in Agriculture*, 193, 106724.
- Toğaçar, Mesut; Ergen, Burhan; Cömert, Zafer. (2021) Detection of weather images by using spiking neural networks of deep learning models. *Neural Computing and Applications*, 33.11: 6147-6159.
- Triva, J., Grbić, R., Vranješ, M., & Teslić, N. (2022). Weather Condition Classification in Vehicle Environment Based on Front-View Camera Images. In 2022 21st International Symposium INFOTEH-JAHORINA (INFOTEH) (pp. 1-4). IEEE.
- Veri Seti: <https://www.kaggle.com/vijaygiitk/multiclass-weather-dataset> (15.11.2021).
- Wilkie, D. S., (1996). Remote sensing imagery for natural resources monitoring: a guide for first-time users. Columbia Univ. Press.
- X. Liu, Z. Deng, Y. Yang., (2019). Recent progress in semantic image segmentation. *Artif. Intell. Rev.* 52 (2019), 1089–1106, <https://doi.org/10.1007/s10462-018-9641-3>.
- Y. Lecun, Y. Bengio, G. Hinton, Deep learning, *Nature* 521 436–444, <https://doi.org/10.1038/nature14539>.

Atf İçin: Bayat S, Işık G, 2022. Aras Kuş Türlerinin Ses Özellikleri Bakımından Derin Öğrenme Yöntemleriyle Tanınması. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1250 - 1263.

To Cite: Bayat S, Işık G, 2022. Recognition of Aras Bird Species From Their Voices With Deep Learning Methods. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1250 - 1263.

Aras Kuş Türlerinin Ses Özellikleri Bakımından Derin Öğrenme Yöntemleriyle Tanınması

Seda BAYAT^{1*}, Gültekin IŞIK²

ÖZET: Bu çalışmada İğdır Aras Nehri Kuş Cenneti'nde sıklıkla görülen kuş türlerinin seslerinden tanınması üzerinde durulmuştur. Bu amaçla derin öğrenme yöntemleri kullanılmıştır. Biyolojik çeşitliliğin incelenmesi ve analiz edilmesi için akustik gözetleme çalışmaları yapılmaktadır. Bu iş için pasif dinleyici/kaydedici adındaki aygıtlar kullanılmaktadır. Genel olarak bu kaydedici aygıtlarla toplanan ham ses kayıtlarının üzerinde çeşitli analizler gerçekleştirilir. Bu çalışmada, kuşlardan elde edilen ham ses kayıtları tarafımızca geliştirilen yöntemlerle işlenmiş ve daha sonra derin öğrenme mimarileriyle kuş türleri sınıflandırılmıştır. Sınıflandırma çalışmaları, Aras Kuş Cenneti'nde çokça görülen 22 kuş türü üzerinde yapılmıştır. Ses kayıtları 10 saniyelik klipler haline getirilmiş daha sonra bunlar birer saniyelik log mel spektrogramlara çevrilmiştir. Sınıflandırma yöntemi olarak derin öğrenme mimarilerinden Evrişimsel Sinir Ağları (CNN) ve Uzun Kısa-Dönemli Bellek Sinir Ağları (LSTM) kullanılmıştır. Ayrıca bu iki modelin yanında Öğrenme Aktarımı yöntemi de kullanılmıştır. Öğrenme aktarımı için kullanılan ön-eğitilmiş evrişimsel sinir ağlarından VGGish ve YAMNet modelleriyle seslerin yüksek seviyeli öznitelik vektörleri çıkarılmıştır. Çıkarılan bu vektörler sınıflandırıcıların giriş katmanlarını oluşturmuştur. Yapılan deneylerle dört farklı mimarinin ses kayıtları üzerindeki doğruluk oranları ve F1 skorları bulunmuştur. Buna göre en yüksek doğruluk oranı (acc) ve F1 skoru sırasıyla %94.2 ve %92.8 ile VGGish modelinin kullanıldığı sınıflandırıcıyla elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ses sınıflandırma, kuş tanıma, öğrenme aktarımı, log mel-spektrogram, vggish, yamnet

Recognition of Aras Bird Species From Their Voices With Deep Learning Methods

ABSTRACT: This study focuses on recognizing bird species from their voices, which are frequently seen in Aras River Bird Sanctuary of İğdır. For this purpose, deep learning methods were used. Acoustic monitoring is carried out to examine and analyze biological diversity. Passive acoustic listeners/recorders are used for this work. In general, various analyzes are performed on the raw sound recordings collected with these recording devices. In this study, raw sound recordings obtained from birds were processed with the methods developed by us, and then bird species were classified with deep learning architectures. Classifications were carried out on 22 bird species that are frequently seen in Aras Bird Sanctuary. Audio recordings were made into 10-second clips and then converted into one-second log mel spectrograms. Convolutional Neural Networks (CNN) and Long Short-Term Memory Neural Networks (LSTM), which are deep learning architectures, were used as classification methods. In addition to these two models, the Transfer Learning method was also used. High-level feature vectors of sounds were extracted with VGGish and YAMNet models, which are pre-trained convolutional neural networks, used for transfer learning. These extracted vectors formed the input layers of the classifiers. Accuracy rates and F1 scores of four different architectures were found through experiments. Accordingly, the highest accuracy rate (acc) and F1 score were obtained with the classifier using the VGGish model with 94.2% and 92.8%, respectively.

Keywords: Sound classification, bird recognition, transfer learning, log mel-spectrogram, vggish, yamnet

¹ Seda BAYAT ([Orcid ID: 0000-0002-8427-9971](https://orcid.org/0000-0002-8427-9971)), İğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, İğdır, Türkiye

² Gültekin IŞIK ([Orcid ID: 0000-0003-3037-5586](https://orcid.org/0000-0003-3037-5586)), İğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, İğdır, Türkiye

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

Bu çalışma Seda BAYAT'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Kuşlar, biyolojik çeşitliliğin korunmasında önemli bir ekolojik türdür. Kuşlar renkleri, tüyleri, ebat ve şekillerinin yanında sesleriyle de birbirinden ayrılır. Bütün kuş türlerinin kendilerine özgü sesleri vardır. İnsanlar bu sesleri dinleyerek kuş türlerini tanıyabilir. Kuş sesleri konusunda kulak aşinalığı fazla olan bir insan, çok sayıda kuş türünü birbirinden ayırt edebilir. İnsanların bu yeteneği yapay öğrenme çalışmalarına esin kaynağı olmuştur.

Derin öğrenme yapay öğrenme alanının popüler konularından biridir. Bu yöntemler, bilgisayarlara insan-benzeri zeki bilişsel özellikler kazandırmayı amaçlar. Öğrenme, tanıma gibi edimler bu bilişsel özelliklerdendir. Bu yaklaşımda, öğrenilmesi istenen probleme (göreve) özgü çokça veri toplanır. Bu verileri işleyecek güçlü bilgisayarlar kullanarak veriler arasında bir örüntü bulunmaya çalışılır. Örüntüyü bulmak için son yıllarda yeni algoritmalar geliştirilmiştir.

Derin öğrenme algoritmaları farklı veri türleri ve alanlarda şimdiye kadar başarıyla uygulanmıştır. Görüntü işleme (Akhtar & Mian, 2018), ses işleme (Sprengel vd., 2017), makine çevrimi (Cho vd., 2014), doğal dil işleme (Young vd., 2018) alanları bunlardan bazılarıdır. Derin öğrenme, bunlardan ayrı olarak diğer alanlarda da kullanılmaktadır. Örneğin son yıllarda kanser teşhisi (Pacal vd., 2022; Pacal & Karaboga, 2021), akustik gözetleme (Aide vd., 2013; Nguyen vd., 2017) veya biyolojik çeşitliliğin korunması (Salamon vd., 2016) maksadıyla derin öğrenme algoritmaları kullanılmaktadır.

Bu çalışmada 22 kuş türünün derin öğrenme yöntemleriyle tanınması üzerinde durulmuştur. Derin öğrenme yöntemleri olarak Evrişimsel sinir ağları (Convolutional Neural Network, CNN) ve Uzun kısa-dönemli bellek sinir ağları (Long short-term memory, LSTM) kullanılmıştır. Ayrıca öğrenme aktarımı yöntemiyle yüksek seviyeli öznelik vektörleri elde etmek için, ön-egitimli VGGish ve YAMNet modelleri kullanılmıştır.

Evrişimsel sinir ağları insanın görme sistemini taklit eden bir derin öğrenme mimarisidir. Özellikle görüntü tanımanın bütün alanlarında kullanılmaktadır. Ses sinyallerine Fourier dönüşümü uygulanarak elde edilen mel-spektrogramlar resme benzeyen verilerdir. Bundan dolayı mel-spektrogramlar üzerinde de CNN mimarisi başarılı sonuçlar vermektedir. Çoğu ses uygulamasında olduğu gibi hayvan seslerinin tanınmasında ve tespit edilmesinde de sinir ağlarından yararlanılmıştır. Biyoakustik olarak bilinen bu çalışmalar örneğin kuşlar (Sprengel vd., 2017), (Grill & Schluter, 2017; Salamon vd., 2017), (Bayat & Işık, 2020) balıklar (Malfante vd., 2018; Mathur vd., 2020) ağaçkakanlar (Florentin vd., 2020; Vidaña-Vila vd., 2020), yarasalar (Mac Aodha vd., 2018; Nguyen vd., 2017) kurbağalar (LeBien vd., 2020; Xie vd., 2020) üzerinde yoğunlaşmıştır. CNN yapısını kullanan ResNet (He vd., 2016) ve Inception (Szegedy vd., 2016) gibi popüler modeller de kullanılmıştır. (Joly vd., 2020) çalışmasına göre evrişimsel sinir ağlarının seslerden elde edilen spektrogramlar üzerindeki başarısının ardından, daha önce çok kullanılan Mel keppstrum katsayıları, destek vektör makinesi gibi yöntemler giderek daha az kullanılmıştır. Örneğin (Sprengel vd., 2017) Evrişimsel sinir ağlarının ilk kullanıldığı çalışmalardan biridir. (Kahl vd., 2017) BirdCLEF 2017 (Joly vd., 2017) kuş tanıma yarışması için sağlanan veri kümesini kullanmışlardır. BirdCLEF Xeno-Canto veri tabanındaki 1500 kuş türünün sınıflandırıldığı bir yarışmadır. 512×256 piksel ebadında 5 saniyelik spektrogramlar çok sayıda ön işlemden geçirilerek CNN mimarisinin giriş katmanına verilmiştir. Bu sayede toplamda 940 bin civarı spektrogram elde edilmiştir. Çalışmada büyük ebatlı spektrogramların daha iyi sonuç verdiği raporlanmıştır.

Uzun kısa-dönemli bellek sinir ağları, yaygın olarak kullanılan temelde yinelemeli sinir ağlarını barındıran diğer bir derin öğrenme mimarisidir. Özellikle konuşma tanıma, ses tanıma gibi zamansal

verilerde başarılı sonuçlar vermektedir. Bunun nedeni, bu tarz verilerde var olan uzamsal bilginin yanında zamansal bilginin de bu mimaride hesaba katılmasıdır. Bu sayede mevcut durumun çıkışı hem mevcut duruma hem de önceki zaman adımlarındaki durumlara bağlı olarak değişir (Işık & Artuner, 2020). (Guo vd., 2019) LSTM modelini ses olayı tespiti için kullanmıştır. Evrimsel sinir ağının üzerine uzun kısa-dönemli bellek sinir ağları monte edilmiştir. Burada kullanılan model bizim çalışmamıza esin kaynağı olmuştur.

Öğrenme aktarımı temel olarak bir alanda edinilmiş bilginin başka alana (hedef) uygulanmasını sağlamak için kullanılan bir yöntemdir (Dpwe, 2021). Kaynak ve hedef adıyla anılan bu alanlar farklı veya birbiriyle ilişkili olabilir. Öğrenme aktarımında ön-egitimli modeller kullanılır. VGGish (Hershey vd., 2017) ve YAMNet (Hershey vd., 2017) modelleri büyük ses verileri üzerinde eğitilmiş ve sesle ilgili bir problemde kullanılabilen ön-egitimli modellerdir. Örneğin (Tolkova vd., 2021) VGGish modelinden elde ettiği yüksek seviyeli öznetelikleri kuş seslerini ayırtmak için kullanmıştır.

Hayvanların özelliklerinin incelenmesi, kendi aralarındaki iletişimin araştırılması ve gezinti bölgelerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar akustik gözetleme yöntemi ile yapılmaktadır. Ses kaydedici mobil birimler incelenmek istenen doğal ortama bırakılır. Bu kaydedicilerle ortam sürekli dinlenerek veri toplanmaktadır. Bu veriler kaydedici birimler tarafından belirli periyotlarla otomatik olarak uzak bir istasyona gönderilmektedir. Gönderilen veriler üzerinde çeşitli analizler yapılarak ortama ilişkin bilgi edinilmektedir.

Ses kaydedici mobil birimler pillerle çalıştırdıklarından enerjileri tasarruflu kullanılmalıdır. Bu kaydedici birimler küçük olduğu için depolama üniteleri kısıtlıdır. Bundan dolayı depolama birimleri de verimli kullanılmalıdır. Ses kaydedici mobil birimlerin üzerinde tutulan verilerin ve işlemlerin azaltılması ile pil ve depolama tasarrufu sağlanabilir.

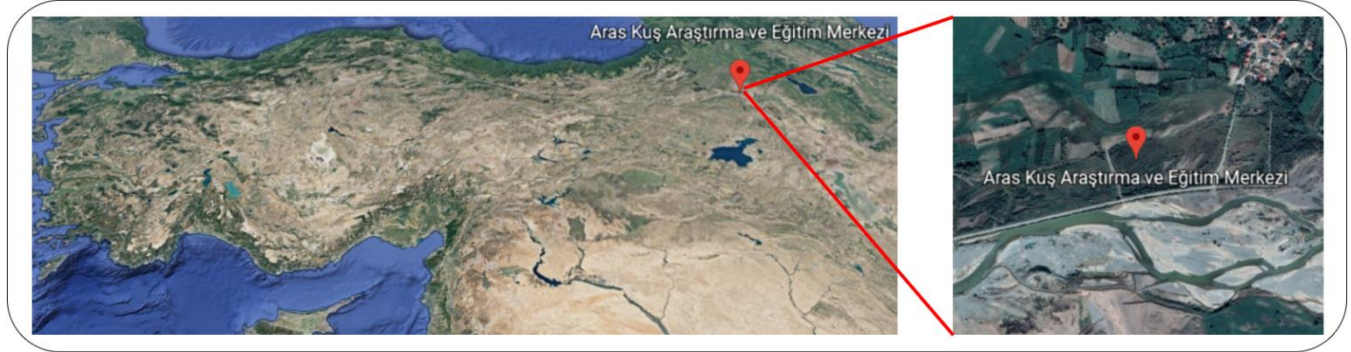
Bu çalışmada, ses kaydedici mobil birimlerin topladığı kuş sesleri ile kuş türlerinin tespiti üzerinde durulmuştur. Dünya üzerinde 10 bine yakın (Barrowclough vd., 2016) kuş türü bulunmaktadır. Bu kadar kuş türünün sınıflandırılması zor olacağından bu türlerin belli sayıda sınırlandırılması gerekir. Bu çalışmada Iğdır Aras Kuş Cenneti'nde (Şekil 1) sıklıkla görülen 22 kuş türü üzerinde sınıflandırma yapılmıştır.

Yapılan çalışmalar genelde kaydediciden alınan ham ses verisi üzerinde olmaktadır. Ancak bu ham verilerin az bir kısmında kuş sesi varken diğer kısımlarda gürültü veya başka sesler bulunur. Bu şekilde ham sesler üzerinde otomatik kliplleme (ya da dilimleme, örneğin 10 saniye (s)) yapıldığında kuş ötüşünün bulunmadığı kısımlar da veri kümesine dahil olabilmektedir. Bu şekilde yapılan sınıflandırma işleminin performansı düşmektedir. Bu çalışmada her klipte kuş ötüşünü garantilemek için yeni bir yöntem önerilmektedir. Buna göre, ses dosyalarında kuş ötüşünün bulunmadığı veya belli bir eşik değerinin altında kalan kısımlar silinmektedir. Bu şekilde ham ses verisi işlenmiş yeni ses verisine çevrilmektedir.

İşlenmiş ses dosyalarının kullanılması üç açıdan yarar sağlar: 1) Yukarıda bahsedildiği gibi veri kümelerinin tamamen amaca yönelik seslerden oluşması garanti edilmektedir. Bu şekilde oluşturulmuş veri kümelerinin kullanılmasıyla sınıflandırma (tanıma) başarısı yükselmektedir. 2) İşlenmiş ses kayıtlarının boyutu daha düşük olduğu için hem zamandan hem de işlem gücünden tasarruf edilmektedir. Bunun sonucunda hesaplama kapasitesi nispeten daha düşük Raspberry Pi gibi bilgisayarlarla çalışmak kolaylaşmaktadır. 3) Kaydedici birimlerde enerji ve bellek tasarrufu yapılmaktadır.

Bu çalışmada, ham ve işlenmiş ses örnekleri üzerinde deneyler yapılmıştır. Bunun amacı, işlenmiş verilerle gerçekleştirilen modelin sınıflandırma başarısının ham verilere göre yapılandan iyi olup olmadığını görmektir. Her iki deney türünde de 1) ses kayıtları otomatik olarak 10 saniyelik kliplere

ayrılmış ve 2) daha sonra bu kliplerin logaritmik mel-spektrogramları çıkarılmıştır. 3) Bu mel-spektrogramlar kullanılan modellerin giriş katmanına verilmiştir. 4) Sinir ağının, girişte verilen mel-spektrogram için ürettiği tahmin skoru elde edilmiştir. 5) Nihayetinde modelin performans ölçümleri hesaplanmıştır.



Şekil 1. Aras Kuş Cenneti'nin coğrafi konumu

MATERYAL ve METOT

Verilerin Elde Edilmesi

Iğdır Aras Kuş Cenneti'nde 300'den fazla kuş türü görülmüştür (*Kuzeydoğa Derneği*, 2020). Görülen bu kuş türleri Xeno-Canto web portalında (xeno-canto, 2020) incelenmiştir. İnceleme sonucunda, Aras yöresinde görülen kuşlardan 22 tür için fazla sayıda ses kaydının olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında bazı ses kayıtlarının gürültülü oldukları tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan hareketle: 1) Yeterli ve dengeli sayıda ses kaydı bulunan türler seçilmiştir. 2) Nispeten gürültüsü az ve Xeno-Canto tarafından A-kalite olarak adlandırılan kategorideki (44 kHz) sesler alınmıştır. Bu iki kıstasa göre 22 kuş türü belirlenmiştir. Bu türler Iğdır-Aras konumunda oldukça yaygın olarak görülmektedir.

Bu aşamadan sonra Xeno-Canto web portalından kuş şarkıları kategorisindeki sesler indirilmiş ve tür bazında klasörlere ayrılmıştır. Alarm ve çağrı seslerinin seçilmemesinin sebebi ise kuş türlerinin frekans zaman grafiği ile ayrımı yapıldığı için, bir kuşun şarkı söylerken çıkardığı sese ait frekansı, başka kuşun alarm sesiyle çakışması riskidir. Benzerlikler karışıklıklara yani kimliklendirme hatalarına sebep olacağı için tüm türlerde sadece şarkı sesleri tercih edilmiştir. Çalışmada oluşturulan veri setindeki 22 kuş türünün isimleri ve ham ses kayıt süreleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Seslerdeki Ötüşsüz Kısımların Temizlenmesi

SpeechRate betiği (de Jong & Wempe, 2009) Praat (Boersma & Weenink, 2018) programı için sesteki enerjiye bağlı olarak hecelerin bulunmasını sağlamak üzere yazılmıştır. (de Jong & Wempe, 2009) çalışmasında bahsedilen eşik değerler, enerji ve perdenin bulunması için bu çalışmada değiştirilmeden kullanıldı. Bu eşik değerler ve tarafımızca yazılan ayrı bir Praat betiği kullanılarak ses dosyasında ötüşsüzlük olarak belirlenen kısımlar silinmiştir. Bu şekilde ham ses kayıtlarının boyutu yaklaşık olarak yarıya düşürülerek işlenmiş ses kayıtları elde edilmiştir.

Tarafımızca yazılan betiklerle ham seslerin içindeki ötüşlülük oranları bulunmuştur. Örneğin Karatavuk (Tu Me) için ham kaydın içindeki ötüşlü kısım oranı %34.51'dir. Bu oranın küçük olması ham ses kaydının içindeki ötüş miktarının az olması demektir. Kayıt sürelerinin içindeki ötüş süresinin az olması akustik gözetlemede beklenen bir şeydir.

Mel-Spektrogram Oluşturma

İnsanın işitme sistemi logaritmik çalışmaktadır. Yani sesler insan kulağında 1 kHz'e kadar doğrusal olarak duyulurken 1 kHz'den sonra logaritmik bir hal almaktadır. Bu işitme davranışını

modellemek amacıyla frekans mel-ölçekli frekansa dönüştürülmektedir. Ses kayıtlarının (Hershey vd., 2017) çalışmasında belirtildiği gibi log mel-spektrogramları elde edildi:

Çizelge 1. 22 türe ait veri kümesinin özellikleri

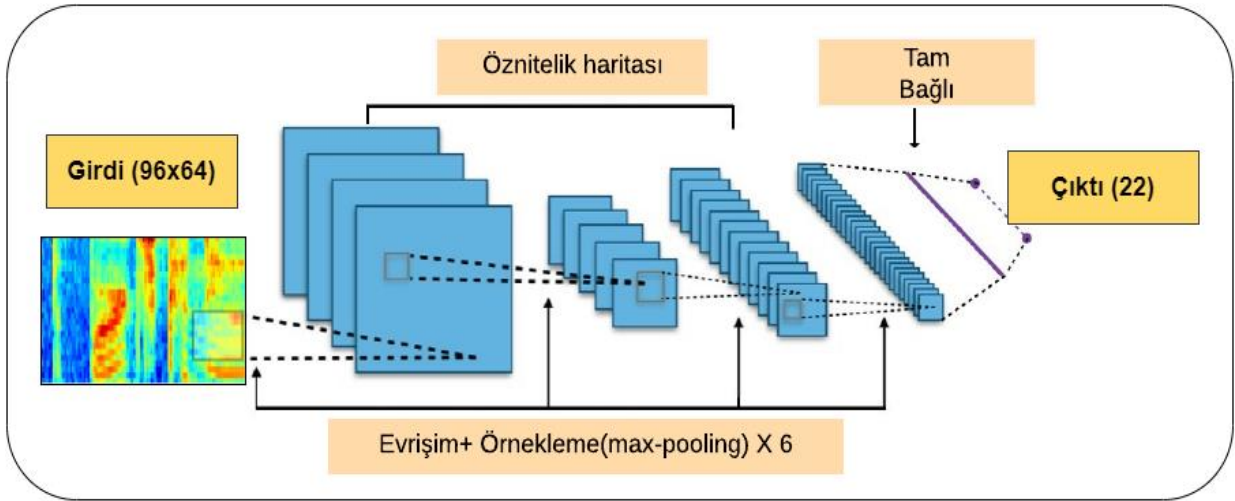
Türün Türkçe Adı	Türün Latince Adı	Kısaltması	Kayıt Süresi (dakika)
Ağaç İncirkuşu	Anthus Trivialis	An Tr	57
Ağaç Kamışçını	Locustella Fluviatilis	La Fl	55
Akgerdanlı Ötleğen	Sylvia Communis	Sy Co	71
Alakarga	Garrulus Glandarius	Ga Gl	59
Benekli Bülbül	Luscinia Luscinia	Lu Lu	72
Boyunçeviren	Jynx Torquilla	Jy To	56
Boz Ötleğen	Sylvia Borin	Sy Bo	59
Bülbül	Luscinia Megarhynchos	Lu Me	63
Büyük Baştankara	Parus Major	Pa Ma	73
Büyük Kamışçını	Acrocephalus Arundinaceus	Ac Ar	83
Çalı Kamışçını	Acrocephalus Palustris	Ac Pa	58
Çayır Taşkuşu	Saxicola Rubetra	Sa Ru	79
Çekirge Kamışçını	Locustella Naevia	Lo Na	66
Bayağı Çıvgın	Phylloscopus Collybita	Ph Co	51
Bayağı Çitkuşu	Troglodytes Troglodytes	Tr Tr	62
Bayağı Çütire	Carpodacus Erythrinus	Ca Er	51
Bayağı Guguk	Cuculus Canorus	Cu Ca	56
İbibik	Upupa Epops	Up Ep	58
Karatavuk	Turdus Merula	Tu Me	62
Bayağı Kızılkuyruk	Phoenicurus Phoenicurus	Ph Ph	65
Orman Toygarı	Lullula Arborea	Lu Ar	61
Bayağı Sumru	Sterna Hirundo	St Hi	45
Toplam Süre:			1362

1. Tüm sesler 16 kHz ve tek kanallı (mono) olacak şekilde yeniden örneklenmiştir.
2. Kısa-Zamanlı Fourier dönüşümü için 25 ms pencere genişliği, 15 ms örtüşme genişliği kullanılarak spektrogram bulunmuştur.
3. Spektrogramlar 64 adet mel filtresinden geçirilerek mel-spektrogram elde edilmiştir.
4. Mel spektrogramın logaritması alınmıştır.
5. Bu özelliklerle, örtüşmesiz olarak alınan her örneğin 96 çerçeve ve 64 mel bandından (96 × 64) oluşacak şekilde 1 saniyelik örnekler elde edilmiştir. Bu işlemler için Librosa (McFee vd., 2015) kütüphanesi kullanılmıştır.

Log mel-spektrogramlardan ham sesler için ayrı, işlenmiş sesler için ayrı veri kümeleri oluşturulmuştur. Bu veri kümeleri sırasıyla %70, %15, %15 oranlarında eğitim, doğrulama ve sınav kümelerine ayrılmıştır.

Kullanılan Evrişimsel Sinir Ağı (CNN) Mimarisi

Bu çalışmada kullanılan derin öğrenme modellerinden biri, evrişimsel sinir ağı modelidir. İnsanlar bir görsele baktıklarında nesnelere, nesnelere renklerini, şekil ve boyutlarını, nesne sayısını, duruş şekilleri gibi özelliklerini rahatlıkla söyleyebilirler. Aynı görseli bilgisayarlar, sayısal değerlere dönüştürerek bir sayı matrisi olarak algılar. Evrişimsel sinir ağları, görüntüleri birden fazla gizli katmandan geçirilerek içindeki tüm nesnelere ve bu nesnelere özniteliklerini çıkarmaktadır. Günümüzde görüntü sınıflandırma, nesne tanıma, görüntü bölütleme gibi işlemler evrişimsel sinir ağları ile kolaylıkla ve başarılı bir şekilde gerçekleştirilmektedir (Yamashita vd, 2018). Bu çalışmada evrişimsel sinir ağının tanımlanması ve eğitilmesi işlemleri için Tensorflow (Abadi vd., 2016) arka ucunda olmak üzere Keras (Chollet, 2015) kütüphanesi kullanılmıştır. Keras açık kaynak kodlu bir kütüphanedir ve Python dilinde yazılmıştır.



Şekil 2. Evrişimli sinir ağının adımları

Evrişimsel sinir ağının gizli katmanlarında doğrultulmuş lineer birim (rectified linear unit, ReLU) aktivasyon fonksiyonu, çıkış katmanında ise Softmax fonksiyonu kullanılmıştır (Şekil 2). Gizli katmanlarda 6 evrişim ve örnekleme işlemi yapılarak mel-spektrogramların öznitelik haritaları çıkartılmıştır. Daha sonra bu öznitelik haritaları düzleştirilerek tam bağlı katmandan, sonrasında ise çıkış katmanından geçirilmiştir. En sonda softmax fonksiyonu ile sınıflara ait olasılık değerleri hesaplanmıştır. Softmax fonksiyonu bütün sınıflar için $[0, 1]$ aralığında ve toplamda 1 olacak şekilde olasılık değerleri hesaplar. Bunun sonucunda en yüksek olasılık değerini alan sınıf, model tarafından seçilir.

Kullanılan CNN mimarisinde 6 adet evrişim (sırasıyla 32, 32, 64, 64, 128, 128 öznitelik haritası ve 3×3 kernel) ve örnekleme (2×2 kernel) katmanı bulunmaktadır. Sonrasında sırayla 100 ve 10 adet birimden (nöron) oluşan iki tam bağlı katman gelmektedir. Amaç fonksiyonu olarak Keras'ta bulunan kategorik çapraz entropi kullanılmıştır.

CNN-LSTM Modeli

Bu çalışmada kullanılan diğer model Evrişimsel uzun kısa-dönemli bellek (CNN-LSTM) sinir ağı modelidir. 10 saniyelik kliplerden elde edilen birer saniyelik örnekler bu modele girdi olarak verilmiştir. Bu modelde iki evrişimsel sinir ağı ve bir uzun kısa-dönemli bellek (LSTM) bulunmaktadır.

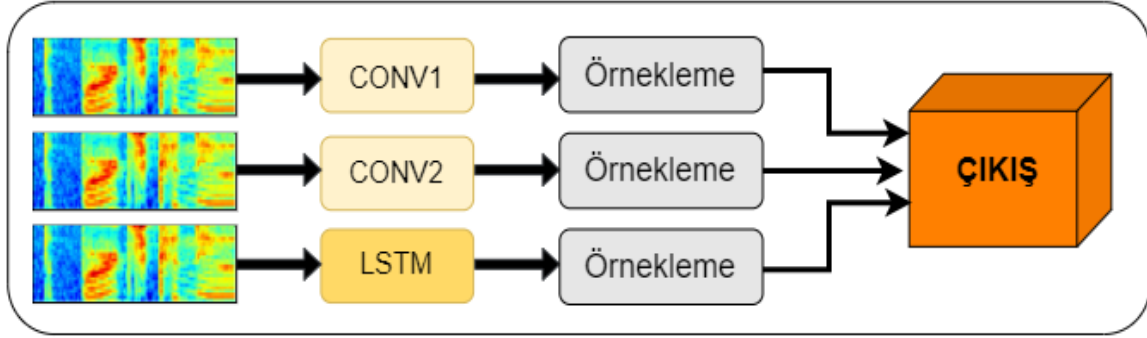
İlk evrişimsel sinir ağında Log Mel-spektrogramlar *Relu* aktivasyon fonksiyonun olduğu gizli katmanlardan geçirilerek öznitelikler çıkarılmıştır. Örnekleme işlemlerinden sonra tam bağlı katman gelmektedir. Birinci evrişim işlemi (sırasıyla 16, 32, 64, 128, 128 öznitelik haritası, 4×4 kernel) bu şekilde tamamlanmıştır.

İkinci evrişimsel sinir ağında *tanh* fonksiyonlu gizli katmanlar vardır. 7×7 bir kernel ile filtrelenen mel-spektrogramların öznitelikleri çıkarılmıştır. Daha sonra *Relu* fonksiyonunun kullanıldığı gizli katman ve tam bağlı katman bulunmaktadır. Örnekleme işlemleri 2×2 kernel ile evrişim ise (sırasıyla 16, 32, 64, 64, 128, 128 öznitelik haritası, sırasıyla 7×7 , 5×5 , 3×3 , 3×3 , 3×3 kernel) hiper parametreleriyle tamamlanmıştır.

LSTM modelinde tek bir LSTM katmanı kullanılmıştır. Verilen birer saniyelik log mel-spektrogramlar 10 zaman adımı süresince bu katmandan geçirilir. En son zaman adımından sonra örnekleme işlemi yapılır. 22 türe ait ses verileri Şekil 3'te gösterilen CNN-LSTM modelini kullanmıştır.

Öğrenme Aktarımı

Bir ağı ön-eğitilmiş ağırlık parametreleri ile eğitmek zaman ve performans bakımından yarar sağlar. Öğrenme aktarımı temel olarak bir alanda (kaynak) edinilmiş bilginin başka alana (hedef) uyarlanmasını sağlayan bir yöntemdir. Kaynak ve hedef olarak adlandırılan bu alanlar farklı veya birbirleriyle ilişkili olabilir. Bu sayede, çok ve büyük veriyle eğitilmiş kaynak modelinin bilgisi hedef modele transfer edilmektedir.



Şekil 3. CNN-LSTM modelinin özet hali

Öğrenme aktarımında ön-eğitilmiş ağı parametreleri dondurulur yani güncellenmez. Ağ parametrelerinin bu şekilde dondurulmasının iki nedeni vardır. Birincisi zaten az olan verilerle çok katmanlı bir ağı eğitilmesi aşırı uyum sorunlarına neden olmaktadır. İkincisi ise ön-eğitilmiş modellerin genel ve büyük ama hedef alanla ilişkili veri kümesi üzerinde eğitilmiş olmasıdır. Kaynak modelin transfer edilmesiyle hedef ağ, büyük veri kümesinden edinilen temel bilgileri alır. Hedef ağı eğitimi sırasında elde edilen ağırlık parametrelerinin geriye doğru yayılması (back-propagation) gerekir. İşte bu, parametrelerin kaybedilmesi anlamına gelir ki istenen bir şey değildir. Bu durumda, transfer edilen ağ, kendisine verilen giriş üzerinde sadece ileriye doğru (forward propagation) işlemler yapmaktadır.

VGGish Ön Eğitilmiş Modeli

Öznelik çıkartımı için derin ön eğitilmiş VGGish modeli (Hershey vd., 2017) kullanılmıştır. VGGish, VGG modelinin (Simonyan & Zisserman, 2015) değiştirilip eğitilerek elde edilen ve ses vektörü üreten bir derin evrişimli sinir ağı modelidir. VGGish modeli AudioSet veri kümesi (Gemmeke vd., 2017) üzerinde eğitilmiştir. AudioSet insanlar tarafından etiketlenmiş 2 milyon üzerinde 10 saniyelik Youtube videolarının ses kayıtlarından oluşan bir veri kümesidir. Bu veri kümesinde, içinde hayvan ve kuş seslerinin de olduğu 632 ses sınıfı mevcuttur. VGGish modeli, kendisine giriş olarak verilen log mel-spektrogram özneliklerini 128 boyutlu (128-B) yüksek seviyeli vektörlere dönüştürür. Bu vektörler daha sonra bir sınıflandırma modelinin girişinde kullanılabilir.

Ön-eğitilmiş VGGish evrişimli sinir ağı modelinin Tensorflow'daki (Abadi vd., 2019) parametreleri (Dpwe, 2021) adresinden indirildi. VGGish modeliyle aynı yapıda bir model inşa edildi. VGGish modelinden alınan ağırlık parametreleri kendi içindeki son tam bağlı katmandan alındığı için tekrar aktivasyon fonksiyonundan geçirilmesi gerekir. Bunun için VGGish modelinin üzerine *Relu* aktivasyon fonksiyonunu kullanan bir adet tam bağlı katman ve Softmax katmanları eklendi. Softmax katmanındaki düğümler 22 sınıfı ayıracak şekilde oluşturuldu. Öğrenme aktarımın gereği olarak ön-eğitilmiş VGGish ağı parametreleri donduruldu. Bu şekilde ağıdaki parametrelerin tekrar güncellenmesinin önüne geçilerek sadece yeni eklenen katmanların eğitilmesi sağlanmaktadır. Bu süreç: 1) Verilen ses kayıtlarının VGGish modelinden geçirilerek özneliklerinin çıkartılması, 2) Çıkartılan bu özneliklerin yeni eklenen katmanlarca sınıflandırılmasının sağlanması adımlarıyla özetlenebilir.

YAMNet Ön Eğitimli Modeli

YAMNet (Hershey vd., 2017), VGGish gibi AudioSet veri kümesi üzerinde 521 ses sınıfını tanıyan ön-eğitilmiş bir derin öğrenme ağıdır. MobileNetV1 (Howard vd., 2017) modelinin evrişim mimarisi kullanılarak eğitilmiştir. YAMNet kendi başına bir sınıflandırıcı olarak kullanılabilir ancak yaptığımız bu çalışmada YAMNet bir öznitelik dönüştürücü olarak kullanılmıştır. YAMNet modeli, kendisine giriş olarak verilen ses klibini 3 adet çıktıya çevirir: 1) Her 1 saniyelik örneğin (çerçevenin) sınıf skoru, 2) Her çerçevenin yüksek seviyeli öznitelik vektörü, 3) Her çerçevenin log mel spektrogramı. Buradaki 1 saniyelik çerçeveler 0.5 saniyede bir alınmaktadır.

Sınıf skorları 1 saniyelik çerçeve düzeyinde alındığı için bu skorların ortalaması alınarak klip düzeyinde skorlar bulunur. Elde edilen yüksek seviyeli öznitelik vektörü her çerçeve için 1024-boyutludur (1024-B). Öznitelik vektörleri daha üst katmanlar için bir giriş verisi olarak kullanılabilir. Bu çalışmada YAMNet modeli de VGGish modeli gibi çok fazla etiketli örneğe ve uçtan uca eğitime gerek duymadan öğrenme aktarımı amacıyla kullanılmıştır. Öğrenme aktarımı için kullanılan ön eğitimli modellerin akış şeması Şekil 4'te görülmektedir.

10 saniyelik klipler VGGish modeli için 1 saniyelik log mel spektrogramlara çevrildi ve bu örneklerle model eğitildi. YAMNet modeline kliplerin bir boyutlu (1-B) sinyal dizisi [-1.0, 1.0] aralığında normalize edilerek verildi. Daha sonra test aşamasında bu klipler eğitilen modellerden geçirilerek çıkan sonuçların ortalaması alındı. Bu ortalamaların en yükseği bulunarak test için verilen klibin sınıfı belirlendi.

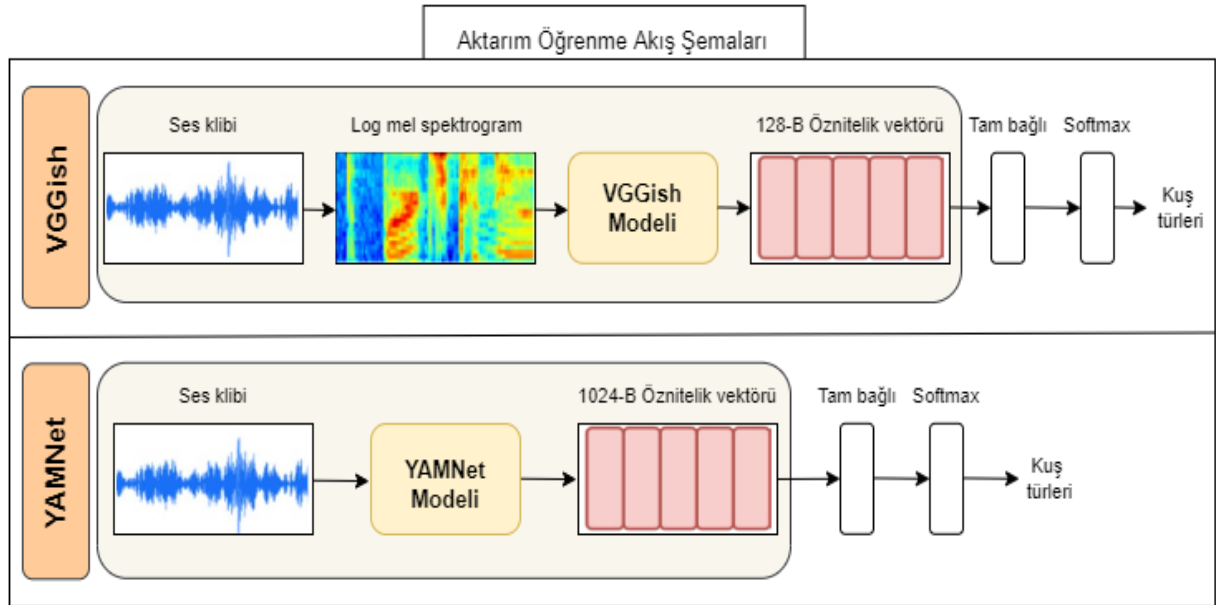
Adam optimizasyon algoritması (Kingma & Ba, 2015) 0.01 öğrenme katsayısı ile başlatıldı. Daha sonra, doğrulama kümesinde üst üste 10 döngüde doğruluk oranı artmazsa öğrenme katsayısı yarılanarak güncellendi. Amaç fonksiyonu olarak çapraz entropi kullanıldı.

Değerlendirme Kriterleri

Modellerin sınıflandırma performansları doğruluk (Acc) ve F_1 skorlarına göre hesaplanmıştır. Bu kriterlerin hesaplanması için kullanılan formüller aşağıda verilmiştir. Burada DP : Doğru Pozitif, DN : Doğru Negatif, YP : Yanlış Pozitif, YN : Yanlış Negatif, P : Pozitif, N : Negatif anlamlarına gelmektedir.

$$Acc = \frac{DP + DN}{P + N} \quad (1)$$

$$F_1 = \frac{2 \times DP}{2 \times DP + YP + YN} \quad (2)$$



Şekil 4. Öğrenme aktarımı için uygulanan modellerin akış şeması.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan CNN, CNN-LSTM ve VGGish modellerinin girişine uygulanan 1 saniyelik mel-spektrogramlar 10 saniyelik kliplerden üretilmiştir. YAMNet modelinin girişine ise Şekil 4’te görüldüğü gibi 1 saniyelik klipler dalga formunda verilmiştir. YAMNet modelinin çıktılarında birisi zaten log mel spektrogramlardır. Modeller eğitildikten sonra 10 ve 30 saniyelik ses klipleri üzerinde sınamalar yapılmıştır. Modeller her 1 sn için skor ürettiğinden, bu skorların 10 ve 30 saniye için ortalamaları alınmıştır. Örneğin 10 saniyelik bir sınama verisi için 10 adet olasılık skorunun ortalaması alınarak bu sınama verisinin sınıfı bulunmuştur.

Bu şekilde sınama kümesinde yapılan sınıflandırma işlemlerinin bütün modeller için sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Ham ve işlenmiş ses verileri üzerinde sınamalar ayrı ayrı yapılmıştır. Bunun nedeni daha önce belirtildiği gibi tarafımızca yazılan Praat betikleriyle yapılan temizleme işlemlerinin sınıflandırma başarımına etkisinin görülmek istenmesiydi. Bu açıdan bakıldığında bütün modellerin işlenmiş veriler üzerinde doğruluk oranlarının ve F_1 -skorlarının arttığı görülmektedir. Bu sayede, sahada toplanmış olan ham verilerin içindeki sessizliğin ve diğer gürültülerin temizlenmesi gerektiği ortaya konulmaktadır.

Ham veriler içindeki sessizlik bölgelerinin ve gürültünün temizlenmesi sonucunda ses kaydının boyutu düşürülmektedir. Bunun sonucunda elde edilen yeni ses kaydının işlenmesi için zamandan ve bilgisayar işlem gücünden tasarruf edileceği açıktır. Ayrıca sahada bulunan kaydedicilerin enerjisinin ve belleğinin daha uzun sürelerle kullanılabilceği söylenebilir. Bunların yanısıra sınıflandırma başarımının artması bir diğer avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

Modeller içinde VGGish modelinin hem ham veriler hem de işlenmiş veriler üzerinde en yüksek doğruluk oranına (0.942) ve F_1 skoruna (0.928) ulaştığı görülmektedir. Bütün sınama sürelerinde de ayrıca diğer modelleri geçmiştir. VGGish modeli öğrenme aktarımı yaklaşımıyla yüksek seviyeli öznitelik çıkarıcı olarak kullanılmıştır. Bu açıdan bakıldığında, çalışmada kullanılan modelin (Şekil 4) eğitim süresinin düşük olduğu söylenebilir. Hem yüksek başarımlar hem de eğitim süresinin düşük olması VGGish modelinin avantajıdır. VGGish modelinin CNN ve CNN-LSTM modellerini geride bırakması, üzerinde ön-eğitildiği AudioSet veri kümesinin kuş ve hayvan seslerini barındırmasına bağlanabilir.

SONUÇ

Bu çalışmada Iğdır'da bulunan Aras Kuş Cenneti'nde sıklıkla görülen 22 kuş türünün ses özellikleri bakımından sınıflandırılması ele alınmıştır. Sınıflandırma işlemini gerçekleştirmek için derin öğrenme mimari ve teknikleri kullanılmıştır. Evrişimsel sinir ağları özellikle görüntü, resim gibi uzamsal veriler üzerinde son yıllarda etkili olmuştur. Log mel-spektrogramların uzamsal özelliğinden dolayı evrişimsel sinir ağlarında çokça kullanılmaktadır. Bundan dolayı bu çalışmada da kuş sesleri kısa zamanlı Fourier dönüşümü yardımıyla zaman alanından zaman-frekans alanına çevrilmiş, daha sonra mel süzgeçlerinin logaritması alınarak log mel-spektrogramlara dönüştürülmüştür. Elde edilen bu öznitelikler derin öğrenme modellerinin giriş verisini oluşturmuştur.

Uzun kısa-dönemli bellek sinir ağları zamansal veriler üzerinde etkindir ve çok fazla çalışmaya konu olmuştur. Seslerin zamansal doğasının hesaba katılması için LSTM ağlarının kullanılması da yine son yılların popüler yaklaşımlarındandır. Bunun için bu çalışmada hem uzamsal hem de zamansal bilgiyi işleyen CNN-LSTM ortak mimarisi kullanılmıştır.

Öğrenme aktarımı temel olarak bir alanda (kaynak) edinilen bilginin başka bir alanda (hedef) kullanılmasını sağlayan bir tekniktir. Az verinin olduğu problemlerde, çok veriyle eğitilmiş kaynak modelinin bilgisi hedef modele transfer edilmektedir. Bu sayede az veriden kaynaklanan genelleştirme sorununun üstesinden gelmeye çalışılır. Kaynak ve hedef olarak adlandırılan alanlar farklı veya birbiriyle ilişkili olabilir. Bu çalışmada kaynak bir alanda önceden eğitilmiş VGGish ve YAMNet evrişimli modelleri kullanılmıştır. Ön eğitilmiş modellerden elde edilen yüksek seviyeli öznitelik vektörleriyle yeni bir model inşa edilmiştir. Bu şekilde oluşturulan modeller CNN ve CNN-LSTM modellerini doğruluk değeri (Acc) ve F_1 skoruna göre geride bırakmayı başarmıştır.

Ses kaydedicilerle toplanan ses kayıtları tarafımızca yazılan betiklerle temizlenmiştir. Bu sayede uzun sessizlik bölgelerinden ve gürültüden arındırılarak işlenmiş ses kayıtları elde edilmiştir. Bu sayede ses kayıtlarının boyutu düşürülerek ses kaydedicinin belleği etkin kullanılırken bu kayıtları işleyen bilgisayarın da işlem gücünden tasarruf edilmektedir. Bu avantajlarının yanında bu çalışmada işlenmiş ses kayıtlarının sınıflandırma başarımına etkisi incelenmiştir. Buna göre işlenmiş ses verileriyle eğitilip sınanan derin öğrenme modelleri ham ses verilerine göre daha yüksek performans göstermiştir.

Bu deneysel çalışmanın sonucu tatmin edicidir. Sonraki çalışmalarda, az örneğin bulunduğu durumlarda kullanılan diğer derin öğrenme tekniklerinin araştırılması planlanmaktadır. Bu sayede veri azlığı probleminin üstesinden gelinmesi arzu edilmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abadi, M, Agarwal A, Barham P, Brevdo E, Chen Z, Citro C, Corrado G. S, Davis A, Dean J, & Devin M. (2016). Tensorflow: Large-scale machine learning on heterogeneous distributed systems. *arXiv 2016. arXiv preprint arXiv:1603.04467*.
- Aide T. M, Corrada-Bravo C, Campos-Cerqueira M, Milan C, Vega G, & Alvarez R. (2013). Real-time bioacoustics monitoring and automated species identification. *PeerJ, 2013(1)*.

- Akhtar N, & Mian A. (2018). Threat of Adversarial Attacks on Deep Learning in Computer Vision: A Survey. İçinde *IEEE Access* (C. 6, ss. 14410–14430). Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.
- Bardeli R, Wolff D, Kurth F, Koch M, Tauchert K. H, & Frommolt K. H. (2010). Detecting bird sounds in a complex acoustic environment and application to bioacoustic monitoring. *Pattern Recognition Letters*, 31(12), 1524–1534.
- Barrowclough G. F, Cracraft J, Klicka J, & Zink R. M. (2016). How Many Kinds of Birds Are There and Why Does It Matter? *PLOS ONE*, 11(11), 1–15.
- Bayat S, & Işık G. (2020). Identification of Aras Birds with Convolutional Neural Networks. *4th International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies, ISMSIT 2020 - Proceedings*.
- Boersma P, & Weenink D. (2018). *Praat: doing phonetics by computer [Computer program]*. Version 6.0.43. retrieved 8 September 2018.
- Chalmers C, Fergus P, Wich S, & Longmore S. (2021). *Modelling Animal Biodiversity Using Acoustic Monitoring and Deep Learning*.
- Cho K, van Merriënboer B, Bahdanau D, & Bengio Y. (2014). On the properties of neural machine translation: Encoder–decoder approaches. *Proceedings of SSST 2014 - 8th Workshop on Syntax, Semantics and Structure in Statistical Translation*.
- Chollet F. (2015). Keras: The Python Deep Learning library. *Keras.Io*.
- de Jong N. H, & Wempe T. (2009). Praat script to detect syllable nuclei and measure speech rate automatically. *Behavior Research Methods*, 41(2), 385–390.
- Ferdiana R, Dicka W. F. & Boediman A. (2021). Cat sounds classification with convolutional neural network. *International Journal on Electrical Engineering and Informatics*.
- Florentin J, Dutoit T, & Verlinden O. (2020). Detection and identification of European woodpeckers with deep convolutional neural networks. *Ecological Informatics*.
- Gemmeke J. F, Ellis D. P. W, Freedman D, Jansen A, Lawrence W, Moore R. C, Plakal M, & Ritter M. (2017). Audio Set: An ontology and human-labeled dataset for audio events. *ICASSP, IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing - Proceedings*.
- Grill T, & Schluter J. (2017). Two convolutional neural networks for bird detection in audio signals. *25th European Signal Processing Conference, EUSIPCO 2017, 2017-Janua*, 1764–1768.
- Guo Y, Xu M, Wu Z, Wu J, & Su B. (2019). Multi-Scale Convolutional Recurrent Neural Network with Ensemble Method for Weakly Labeled Sound Event Detection. *2019 8th International Conference on Affective Computing and Intelligent Interaction Workshops and Demos, ACIIW 2019*.
- He K, Zhang X, Ren S, & Sun J. (2016). Deep residual learning for image recognition. *Proceedings of the IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*.
- Hershey S, Chaudhuri S, Ellis D. P. W, Gemmeke J. F, Jansen A, Moore R. C, Plakal M, Platt D, Saurous R. A, Seybold B, Slaney M, Weiss R. J, & Wilson K. (2017). CNN architectures for large-scale audio classification. *ICASSP, IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing - Proceedings*.
- Hershey S, et al.: Models for audioset: a large scale dataset of audio events (2016). <https://github.com/tensorflow/models/tree/master/research/audioset/vggish>
- Howard A. G, Zhu M, Chen B, Kalenichenko D, Wang W, Weyand T, Andreetto M, & Adam H. (2017). MobileNets. *arXiv preprint arXiv:1704.04861*.

- Işık G, & Artuner H. (2020). Turkish Dialect Recognition Using Acoustic and Phonotactic Features in Deep Learning Architectures. *Bilişim Teknolojileri Dergisi*, 13, 207–216.
- Jalal A, Salman A, Mian A, Shortis M, & Shafait F. (2020). Fish detection and species classification in underwater environments using deep learning with temporal information. *Ecological Informatics*.
- Joly A, Goëau H, Glotin H, Spampinato C, Bonnet P, Vellinga W. P, Lombardo J. C, Planqué R, Palazzo S, & Müller H. (2017). LifeCLEF 2017 lab overview: Multimedia Species identification challenges. *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*.
- Joly A, Goëau H, Kahl S, Deneu B, Servajean M, Cole E, Picsek L, Ruiz de Castañeda R, Bolon I, Durso A, Lorieul T, Botella C, Glotin H, Champ J, Eggel I, Vellinga W. P, Bonnet P, & Müller H. (2020). Overview of LifeCLEF 2020: A System-Oriented Evaluation of Automated Species Identification and Species Distribution Prediction. *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*.
- Jung D. H, Kim N. Y, Moon S. H, Kim H. S, Lee T. S, Yang J. S, Lee J. Y, Han X, & Park S. H. (2021). Classification of Vocalization Recordings of Laying Hens and Cattle Using Convolutional Neural Network Models. *Journal of Biosystems Engineering*.
- Kahl S, Wilhelm-Stein T, Hussein H, Klinck H, Kowerko D, Ritter M, & Eibl M. (2017). Large-scale bird sound classification using convolutional neural networks. *CEUR Workshop Proceedings*.
- Kingma D. P, & Ba J. L. (2015). Adam: A method for stochastic optimization. *3rd International Conference on Learning Representations, ICLR 2015 - Conference Track Proceedings*.
- Kuzeydoğa Derneği. 10 Ekim 2020 tarihinde, <https://kuzeydoganet.net/> adresinden erişildi.
- LeBien J, Zhong M, Campos-Cerqueira M, Velev J. P, Dodhia R, Ferres J. L, & Aide T. M. (2020). A pipeline for identification of bird and frog species in tropical soundscape recordings using a convolutional neural network. *Ecological Informatics*, 59.
- Lezhenin I, Bogach N, & Pyshkin E. (2019). *Urban Sound Classification using Long Short-Term Memory Neural Network*.
- M. Lasseck, “Acoustic bird detection with deep convolutional neuralnetworks,” DCASE2018 Challenge, Tech. Rep., September 2018.
- Mac Aodha O, Gibb R, Barlow K. E, Browning E, Firman M, Freeman R, Harder B, Kinsey L, Mead G. R, Newson S. E, Pandourski I, Parsons S, Russ J, Szodoray-Paradi A, Szodoray-Paradi F, Tilova E, Girolami M, Brostow G, & Jones K. E. (2018). Bat detective—Deep learning tools for bat acoustic signal detection. *PLOS Computational Biology*, 14(3), e1005995.
- Malfante M, Mars J. I, Dalla Mura M, & Gervaise C. (2018). Automatic fish sounds classification. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 143(5), 2834–2846.
- Mathur M, Vasudev D, Sahoo S, Jain D, & Goel N. (2020). Crosspooled FishNet: transfer learning based fish species classification model. *Multimedia Tools and Applications*.
- McFee B, Raffel C, Liang D, Ellis D, Mcvcar M, Battenberg E, & Nieto O. (2015). *librosa: Audio and Music Signal Analysis in Python*.
- Nguyen H, Maclagan S. J, Nguyen T. D, Nguyen T, Flemons P, Andrews K, Ritchie E. G, & Phung D. (2017). Animal recognition and identification with deep convolutional neural networks for automated wildlife monitoring. *Proceedings - 2017 International Conference on Data Science and Advanced Analytics, DSAA 2017, 2018-Janua*, 40–49.
- Pacal I, & Karaboga D. (2021) A robust real-time deep learning based automatic polyp detection system, *Computers in Biology and Medicine*, Volume 134, 104519, ISSN 0010-4825

- Pacal I, Karaman A, Karaboga D, Akay B, Basturk A, Nalbantoglu U, & Coskun S. (2022) An efficient real-time colonic polyp detection with YOLO algorithms trained by using negative samples and large datasets, *Computers in Biology and Medicine*, Volume 141, 105031, ISSN 0010-4825
- Salamon J, Bello J. P, Farnsworth A, & Kelling S. (2017). Fusing shallow and deep learning for bioacoustic bird species classification. *ICASSP, IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing - Proceedings*, 141–145.
- Salamon J, Bello J. P, Farnsworth A, Robbins M, Keen S, Klinck H, & Kelling S. (2016). Towards the automatic classification of avian flight calls for bioacoustic monitoring. *PLoS ONE*, 11(11).
- Simonyan K, & Zisserman A. (2015). Very deep convolutional networks for large-scale image recognition. *3rd International Conference on Learning Representations, ICLR 2015 - Conference Track Proceedings*.
- Sprengel E, Jaggi M, Kilcher Y, & Hofmann T. (2016). *Audio Based Bird Species Identification Using Deep Learning Techniques*. In CEUR Workshop Proceedings (Vol. 1609, pp. 547–559). CEUR-WS.
- Stowell D, Wood M, Stylianou Y, & Glotin H. (2016). Bird detection in audio: A survey and a challenge. *IEEE International Workshop on Machine Learning for Signal Processing, MLSP*.
- Szegedy C, Vanhoucke V, Ioffe S, Shlens J, & Wojna Z. (2016). Rethinking the Inception Architecture for Computer Vision. *Proceedings of the IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*.
- Tolkova I, Chu B, Hedman M, Kahl S, & Klinck H. (2021). Parsing Birdsong with Deep Audio Embeddings. *CoRR, abs/2108.0*. <https://arxiv.org/abs/2108.09203>
- Vidaña-Vila E, Navarro J, Alsina-Pagès R. M, & Ramírez Á. (2020). A two-stage approach to automatically detect and classify woodpecker (Fam. Picidae) sounds. *Applied Acoustics*, 166. *xeno-canto*. 10 Ekim 2020 tarihinde, <https://www.xeno-canto.org/> adresinden erişildi.
- Xie J, Hu K, Zhu M, & Guo Y. (2020). Bioacoustic signal classification in continuous recordings: Syllable-segmentation vs sliding-window. *Expert Systems with Applications*, 152.
- Yamashita, R, Nishio, M, Do, RKG. et al. (2018) Convolutional neural networks: an overview and application in radiology. *Insights Imaging* 9, 611–629.
- Young T, Hazarika D, Poria S, & Cambria E. (2018). Recent trends in deep learning based natural language processing [Review Article]. İçinde *IEEE Computational Intelligence Magazine* (C. 13, Sayı 3, ss. 55–75). Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.

Classification of Cataract Disease with a DenseNet201 Based Deep Learning Model

Halit ÇETİNER^{1*}, İbrahim ÇETİNER²

ABSTRACT: Cataracts are among the most serious eye diseases and can cause blindness if left untreated. Since it is a treatable disease, professional knowledge of specialist ophthalmologists is needed. Ophthalmologists need to analyze images of the eye to detect clinical cataracts in an early stage. Detection of cataracts at an early stage prevents the disease from progressing and causing serious costs such as blindness. At this point, it is a tiring and costly process for specialist ophthalmologists to constantly check their patients. It is not possible for ophthalmologists to constantly monitor their patients. Due to the stated problems, in this article, a study was carried out to develop a deep learning model that helps specialist ophthalmologists through cataract images. In the developed model, an automatic classification of images with normal and cataract lesions was performed by proposing a model based on pre-trained neural networks. During the development of the proposed model, the performance of the classification process was increased by making fine adjustments to the pre-trained neural network called DenseNet201. To compare the performance level of the proposed model, the results obtained from the model consisting of the basic DenseNet201 structure without using any additional layers were used. When both models are evaluated, it has been shown that the proposed deep learning model achieves 10% more success than the basic DenseNet201 deep learning model. The proposed model can be used as an auxiliary tool for doctors in different health problems such as cataracts, which are commonly encountered today.

Keywords: Cataract, DenseNet201, Transfer Learning, Classification

¹ Halit ÇETİNER ([Orcid ID: 0000-0001-7794-2555](https://orcid.org/0000-0001-7794-2555)), Isparta University of Applied Sciences, Vocational School of Technical Sciences, Isparta, Türkiye

² İbrahim ÇETİNER ([Orcid ID: 0000-0002-1635-6461](https://orcid.org/0000-0002-1635-6461)), Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Vocational School of Technical Sciences, Burdur, Türkiye

*Corresponding Author: Halit ÇETİNER, e-mail: halitcetiner@isparta.edu.tr

INTRODUCTION

Cataracts are one of the most serious eye diseases that can lead to blindness if not diagnosed and treated early (Kumar and Shimna, 2017). It is the most common cause of blindness, affecting 314 million people worldwide (Pizzarello et al., 2004). This disease occurs when a clouding or opacity occurs in the natural inner lens of the eye. In some cases, this opacity is a small dot, while in others it covers the entire lens. When this problem occurs, light entering the eye is scattered (Zhang et al., 2017). As a result of light scattering, the images begin to appear blurry and hazy. In this case, it can cause dyslexia and make it difficult to drive (Fraser et al., 2013). Studies on cataract risk factors suggest that it is caused by risk factors such as smoking and UV-B contact (Mobley and Brueggemeier, 2002; Foster et al., 2003; Allen and Vasavada, 2006; Wong et al., 2006). In addition, half of the blind people living in the world and about one-third of the visually impaired cases are caused by cataract disease (Guilbert, 1999). At this point, the advice of experts is to diagnose and treat cataract disease early. For the reasons stated, ophthalmologists should follow up the cataract patients closely and make an accurate diagnosis.

Ophthalmologists cannot continuously monitor patients. It is necessary to save ophthalmologists who are under a potentially high cost and strenuous workload. For many patients, the lack of immediate access to ophthalmologists makes early intervention difficult. Failure to make difficult early interventions causes patients to deteriorate. Surgical methods are recommended as the best treatment for people with cataracts. In surgical intervention, the natural cataract lens should be replaced with an artificial lens. Although it is generally seen in older people, cataract disease can also be seen in young and healthy people. This disease can be seen in approximately 4.2% of the world population (Li et al., 2019). In general, cataract diagnosis and detection are made using clinical information from ophthalmologists using fundus images.

Deep learning, which is one of the subfields of classical machine learning, can conduct research such as natural language processing, image processing, and voice recognition. With the decrease in computer hardware costs and the increase in data sets in different application areas, the interest in deep learning applications has increased (Pacal et al., 2020). Unlike machine learning algorithms, in deep learning methods, distinctive features can be obtained directly from raw images without the need for any preprocessing. With the power brought by this feature, it has been used intensively in different fields such as health (Pacal et al., 2020), and agriculture (Çetiner and Kara, 2022). The convolution layer provides feature extraction from raw data, which is the most important feature that distinguishes deep learning algorithms from machine algorithms. Deep learning algorithms that include convolution algorithms are generally called Convolutional Neural Network (CNN) algorithms. CNNs are effectively used with cloud-based systems created by large companies such as Amazon, NVIDIA, and Google in the processing of biomedical images (LeCun et al., 2015).

In ophthalmology, fundus images obtained in different ways have important potential for the diagnosis, prediction, classification, screening, or detection of eye diseases with artificial intelligence-supported software (Flaxman et al., 2017; Grewal et al., 2018). In general, cataract diagnosis and detection can be made using the clinical information of ophthalmologists on fundus images. Therefore, cataract detection must be simplified to avoid blindness, one of the potential costs of cataract disease. It is necessary to increase the workload of ophthalmologists on diseases and surgery of the visual pathways and to develop automatic methods for the prevention of visual disorders and the detection of cataracts. AI-assisted diagnosis and diagnosis based on fundus images have recently attracted the attention of researchers. Depending on the developments in remote health services, there is a

significant spread of automatic diagnosis architectures that provide access with high success rates (Bakator and Radosav, 2018; Grewal et al., 2018; Ertuğrul et al., 2021). For the reasons mentioned, it is seen that different deep learning methods are being studied to automatically extract fundus image features (Xu et al., 2020; Imran et al., 2021). The incorporation of deep learning methods into decision-making in the field of ophthalmology is happening faster than many expect (Lee et al., 2017).

In general, conventional ultrasound diagnostic equipment is available in most hospitals, but it has deviations that can be misdiagnosed (Wang et al., 2021). To solve the scarcity of ophthalmologists and the inadequacy of traditional equipment, systems that can make computer-assisted diagnoses are being studied (Doi, 2007; Gao et al., 2015; Liu et al., 2017). Methods based on classical machine learning techniques have been seen to be used in traditional computer-assisted cataract diagnosis systems to date (Fraser et al., 2013; Fan et al., 2015; Manchalwar and Warhade, 2017; Qiao et al., 2017; Xiong et al., 2017). In these methods, classification is made by manually extracting the features of the lesion regions. The extracted features may have low classification accuracy because they are subjective and meaningless. Inadequate classification accuracy is not sufficient to provide confidence in systems that assist ophthalmologists.

Automatic cataract classification studies based on retinal fundus images can be divided into two categories: heuristic methods and deep learning methods. Heuristics use professionally skilled invention methods to extract predetermined features (Xu et al., 2021). To predict a cataract, it is tried determined by calculating the ratio between the dish-disc ratio and the center of the optic disc. Although many of the heuristics have shown effectiveness in automatic cataract diagnosis, predefined feature sets require significant engineering skills and domain expertise. This process is time-consuming and tedious. Furthermore, physicians and specialists can be influenced by personal factors in manual diagnostic processes and are likely to miss some important hidden patterns.

To improve the disadvantageous feature extraction steps of classical machine learning methods, which are heuristic, feature extraction layers based on deep neural networks have been developed. Deep learning models containing these layers can automatically distinguish between the cataract image and the normal image without performing any preprocessing. By using a large image data set such as ImageNet, it is possible to classify the lesion images quickly and with high success by fine-tuning the pre-trained neural networks. It is important to fine-tune the layer structures of the proposed deep learning models to reduce the similarity rates of medical images between classes by increasing in-class consistency. Since deep learning networks can learn features that can be transferred between more than one dataset, certain features can be transferred with the transfer learning method (Pacal and Karaboga 2021). Unlike the traditional machine learning procedure, the motivation for transfer learning is to improve model performance under limited target dataset samples by leveraging knowledge from the source dataset. In addition, when the weights in the first layer of the deep learning model trained with the transfer learning dataset are kept constant, only the last layer can be trained with the datasets. At the end of this training, classification and estimation can be performed easily and quickly.

The main contributions of this article to the literature are presented below.

- The proposed DenseNet201 model achieved 99% accuracy and success rates in normal and cataract images.
- The proposed DenseNet201 model performed an average of 6% better than the basic DenseNet201 model.
- The proposed DenseNet201 model was more successful in classifying cataract and normal images from studies in the literature, in the range of 0.75, 9.5, and 1.75 and 10.5 points, respectively.

The next part of the article consists of 3 sections. In Section 2, information is provided about the data set and the performance measurement techniques used in the article. In Section 3, the results obtained with the proposed deep learning models for the classification of cataract disease are presented. In the last section, the net results obtained as a result of the study analysis are shared.

MATERIALS AND METHODS

Materials

The data set used in the article is taken from the data set community, which includes data sets in different fields called Kaggle. In this study, the basic architectural model and the performance of the proposed architectural model to be used in experimental studies were tested on a data set that can be accessed by all researchers, including normal and cataract images (Matryx, 2019). This publicly available data set contains images of 5 000 patients from different aspects. These images may contain more than one different disease at the same time. These images are known as normal, diabetes, glaucoma, cataract, AMD, hypertension, myopia, and other diseases/abnormalities. A separate data set was created by selecting only normal and cataract images from the images with these diseases. The number of fundus images in the generated dataset is 1 088. In the data set files, the total of images with cataracts on the left eye and images with cataracts on the right is 588. Images that are normal in terms of fundus images taken from the left and right are 500. In the dataset, two different groups were created, which were divided into training and testing according to the k-fold 5 rule. In both groups, there are different images of the two classes: cataract and normally healthy. These images are color fundus images taken from the left and right eyes of 5 000 patients with their age information (Matryx, 2019).

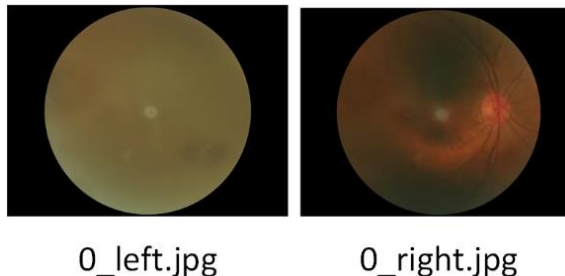


Figure 1. Cataract and normal fundus image, respectively

Fundus images are used to evaluate the training and test results of the proposed model together with different models. An example of the fundus images used for this purpose is shown in Figure 1. The image on the right of Figure 1 represents the normal fundus image, while the image on the left represents the image with cataracts. The images in the data set can be given as direct input to deep learning models, or they can be given by passing some preprocessing. Some pre-processing has been applied to the image due to its positive contribution to the performance of the model. The applied preprocesses are resizing and data duplication steps, respectively. In the resize step, all training and test images were resized to 224x224. CNN algorithms generally expect 224x224 pixel images at the input layer of the network (Xi et al., 2018). For the stated reason, the image size of 224x224 pixels is preferred. In the data augmentation step, data augmentation was performed using steps such as enlarging, rotating, and zooming on the image. With these processes, the aim is to classify the proposed model from all angles and distances.

Performance metrics

Specific indicators recorded on classification tasks are as follows: True Positive (TP), False Positive (FP), True Negative (TN), and False Negative (FN). Here, TP refers to correctly predicted cataract images and FP refers to incorrectly predicted cataract images. TN represents correctly predicted normal fundus images, while FN represents incorrectly predicted normal fundus images. Based on these indicators, we calculate the accuracy, precision, recall, and F1 score to make performance comparisons of the models. The formulas used as measurement metrics in the literature are given below (Goutte and Gaussier, 2005):

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

$$Recall = \frac{TP}{TP + FN} \quad (2)$$

$$Precision = \frac{TP}{TP + FP} \quad (3)$$

$$F1 = 2x \frac{Precision \times Recall}{Precision + Recall} \quad (4)$$

In this study, the metrics of Equations 1-4 are used to accurately evaluate the performance of the proposed methods. In addition to the performance measurements used, the loss and accuracy results are given graphically. In addition, the resulting confusion matrix is presented in each section title.

DenseNet201

DenseNet architectures are one of the deep learning architecture groups (Huang et al., 2017). DenseNet was developed on the ResNet architecture by optimizing the gradient flow. DenseNet can improve the information flow and gradient of the network with fewer parameters than traditional convolution networks. Each layer in the DenseNet structure connects to the original signal and loss function, making it easier to train the network. In addition, it has dense connections that affect the organization of datasets. DenseNet201 consists of a condensed network that provides highly parametrically efficient models that are easy to train due to the possibility of feature reuse by different layers increasing variation in layer inputs and improving performance (Pleiss et al., 2017).

DenseNet201 showed remarkable performance on datasets with various pretrained weights such as ImageNet and CIFAR-100. Connects directly from all previous layers to all subsequent layers to enhance connectivity in the DenseNet201 model. It is seen that disease prediction is performed with the DenseNet201 architecture model (Chouhan et al., 2020). DenseNet architectural models include three transition layers and four dense blocks. Dense blocks have convolution kernels with matrix sizes 1x1 and 3x3. Convolution kernels in dense blocks within DenseNet repeat six, twelve, twenty-four, and six times. There is a transition layer between the dense layers in this architectural model. Each convolution layer that extracts features in a dense block is feedforward connected to another feature extractor convolution layer. The transition layer in the DenseNet architecture consists of convolution, batch normalization, and pooling layers with a kernel size of 1x1. The pooling layer has a 2x2 stride.

To summarize the DenseNet architecture in terms of equations;

$$x_n = H_n(x_{n-1}) \quad (5)$$

In DenseNet architectures, the input and output layers are combined without aggregation between layers. From this point of view, Equation 6 is formed by reconstructing Equation 5.

$$x_n = H_n([x_0, \dots, x_{n-1}]) \quad (6)$$

The feature map in the n . layer is represented by x_n in Equation 6. The feature maps of the other layers are shown in the form of x_0, \dots, x_{n-1} according to the order of the layers. Batch normalization, ReLU activation layers, and convolution layers with a 3x3 filter represent the symbol H_n .

Proposed Method

In this article, a deep learning model is designed to distinguish between a normal eye image and an image with cataract disease. To assess the impact of the proposed model, another model was created, which we call the basic DenseNet201 model, without any additional layers. This basic DenseNet201 model was compared with the proposed DenseNet201-based deep learning model. Experimental studies have been effective in determining and evaluating the layer structure of the proposed model.

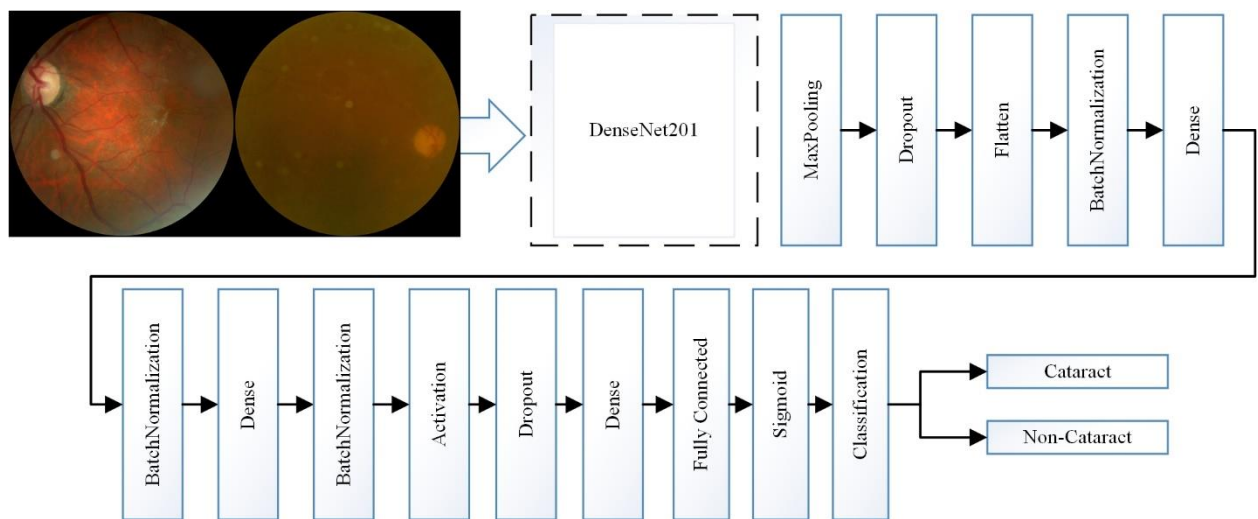


Figure 2. Proposed DenseNet201 based deep learning model

The proposed DenseNet201-based deep learning model is shown in Figure 2. The proposed model accepts 224x224x3 images as input. These dimensions represent the height, width, and color channel of the image. The RGB color channel is used as the color channel. It has not undergone any other color conversion. In the creation of the proposed structure, max pooling, dropout, flatten, batch normalization, dense, batch normalization, dense, batch normalization, activation, dropout, dense, fully connected, and classification layer with sigmoid activation function were used, respectively. 3x3 windows are used in the maximum pooling layer. The overfitting problem is avoided by performing 0.9 neuron dropout in forgetting layers. 512 neurons are used in dense connection layers. In the batch normalization layer, the axis value is set to -1 to normalize each feature. Before the dropout layer, the ReLU activation layer has been added, which can calculate much faster than the sigmoid and Tanh functions in CNN models. To prevent the network from memorizing before the classification layer, a 0.9 neuron dropout layer has been added. In binary classification, the sigmoid function recommended in the literature (Qin et al., 2017) is used in the classification layer where we estimate the output probability.

RESULTS AND DISCUSSION

The accuracy results obtained from the training and test images of the proposed model and the basic model are given in Figure 3. When Figure 3 is examined, it is seen that the proposed model yields more accurate results than the basic model by more than 10%. Below, respectively, the training accuracy and loss graphs and the test accuracy and loss graph are given separately.

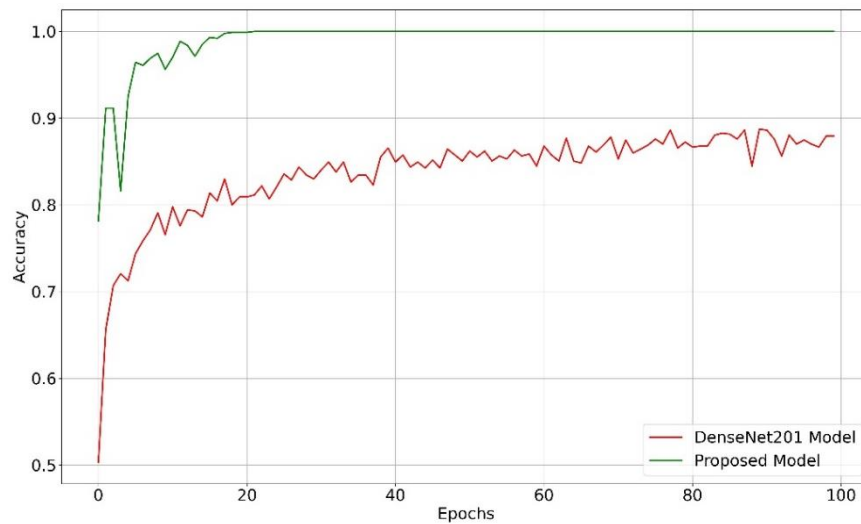


Figure 3. Training accuracy performance result graph of the proposed and basic models

In Figure 3, the training accuracy graphs of the proposed model and the basic DenseNet201 model are presented. The proposed model training accuracy value gave a more successful result of 11.27%. In Figure 4, training loss graphs of the proposed model and the basic DenseNet201 model are presented.

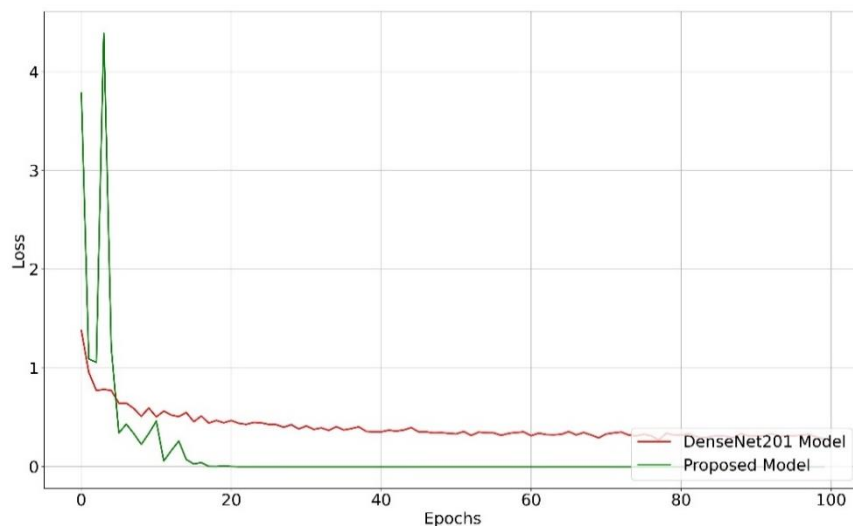


Figure 4. The training loss performance result graph of the proposed and basic models

Although the training loss value of the proposed model was high in the first iteration, it experienced a serious decrease after the 8th iteration. After the 18th iteration, the loss value remains constant. The loss graphs of the proposed model and the basic model move in the same direction and alignment after the 18th iteration. The loss value of the proposed model appears to have a lower loss than the base model. In Figure 5, the training accuracy graphs of the proposed model and the basic DenseNet201 model are presented. The proposed model training accuracy value gave a more successful result of 3.21%. Although the accuracy graphs move in the same alignment and direction after the 18th iteration, the accuracy value of the proposed model is much higher. The proposed model provided access to 0.9816 success points, while the basic model remained at 0.9495 success points. Although both models are successful, it is seen that one level more good results are obtained in the proposed model. It is seen that at the 38th iteration level, the iteration has reached the maximum test accuracy success rate. As the study can be terminated at the specified iteration point, it is run until equal iterations to make a correct comparison with the training iteration number.

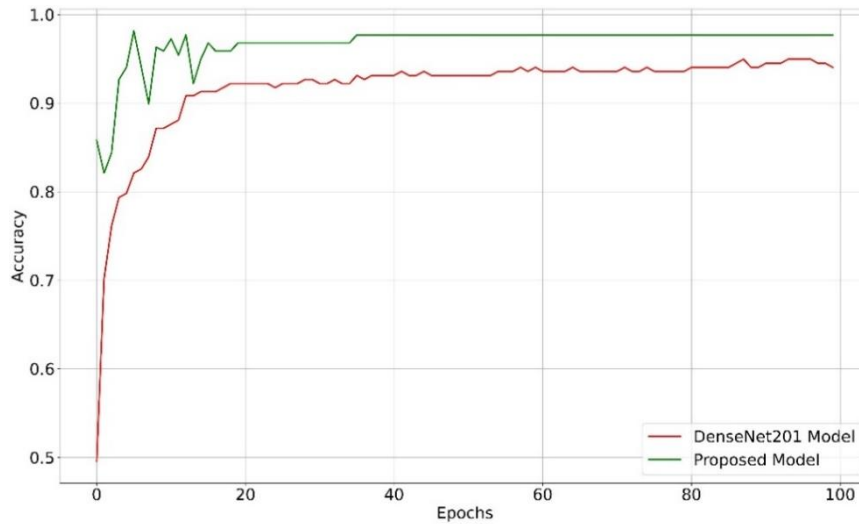


Figure 5. The test performance result graph of the proposed and basic models

In Figure 6, the test loss graphs of the proposed model and the basic DenseNet201 model are presented. Although the test loss value of the proposed model was high in the first iteration, it experienced serious decreases towards the 18th iteration. After the 20th iteration, the loss value remains constant. The loss graphs of the proposed model and the basic model move in the same direction and alignment after the 20th iteration. The proposed model minimum loss value is 0.2036, while the basic model loss is 0.1979. Although training and test accuracy and loss graphs are given in Figures 3-6, it is useful to examine the results according to general performance criteria to examine them in detail. For this purpose, numerical values obtained in terms of the precision, recall, and F1 score values of deep learning models are needed. To obtain these values, the confusion matrices of both models were obtained. Afterward, other results from the confusion matrix results were shared and the progress of the proposed model was analyzed from different aspects. The performance results of the proposed DenseNet201-based model for cataract classification are shown in Figure 7a. According to the confusion matrix shown in this figure, fundus images with cataracts can be classified with a success rate of 99%, while normal fundus images can be classified with a success rate of 99%. In the proposed model, no 1 cataract image could be found.

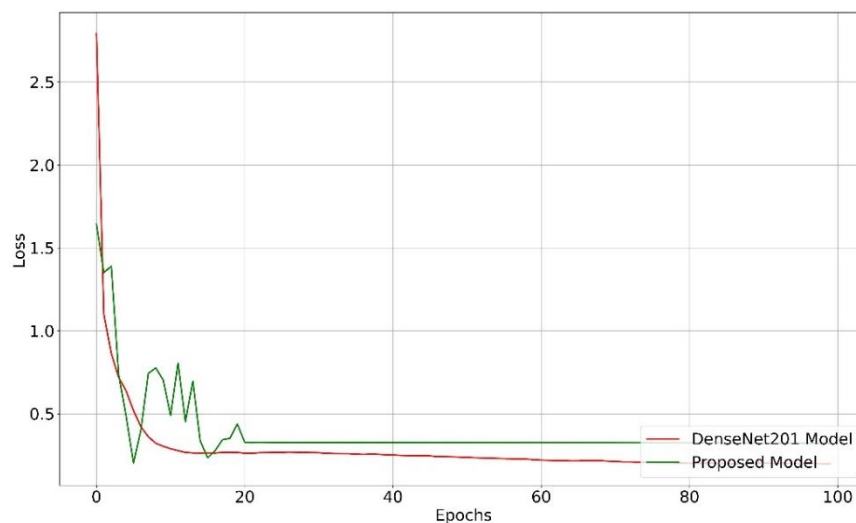


Figure 6. The test loss performance result graph of the proposed and basic models

The results of the performance of the DenseNet201-based model for cataract classification are shown in Figure 7b. According to the confusion matrix shown in this figure, fundus images with

cataracts can be classified with a success rate of 93.94%, while normal fundus images can be classified with a success rate of 98.84%.

In the basic model, 1 normal image and 8 cataracts were detected incorrectly. To analyze the results obtained from the proposed and basic deep learning models in more detail, the precision, recall, F1 score, and accuracy values are presented in Table 1.

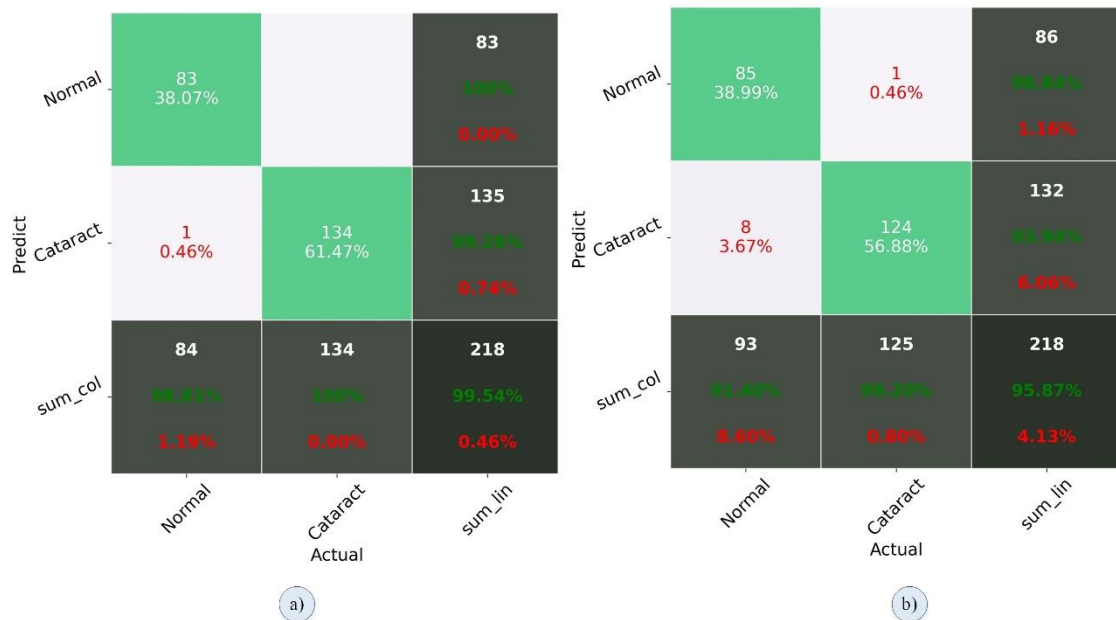


Figure 7. a) The proposed model confusion matrix, b) The basic model confusion matrix

Table 1. Performance results of deep learning model

Models	Type	Precision	Recall	F1 score	Accuracy
Proposed model	Non-Cataract	0.99	0.99	0.99	0.99
	Cataract	0.99	0.99	0.99	
Basic model	Non-Cataract	0.96	0.91	0.94	0.93
	Cataract	0.93	0.97	0.94	

The results obtained from the proposed deep learning model were evaluated according to the values of the precision, recall, F1 score, and accuracy criteria to better examine the difference from the existing studies in the literature. The results obtained suggest that the proposed model can be used to adapt it to different retinal diseases. In the proposed model, despite the addition of 14 different layers compared to the basic model, the progress in the performance result is shown in detail in both accuracy graphs and confusion matrixes. Except for the model structures used in the experimental studies, all parameters are the same. When the number of epochs was 100, the Adam optimization method was used as the optimization method. While the batch size is 32, the image size is entered as 224 in width and height. As a result of experimental studies, the success rate of the proposed model is one level higher than that of the basic model. Learning rate, epsilon value of 0.01, 1e-07 were preferred, respectively. Other parameters are used as default values. Adam (Kingma and Ba, 2014) offers an effective performance by training deep learning algorithms with minimal adjustments. In the literature, Adam optimization methods are seen to generally give better results than other optimization methods such as SGD (Pacal et al., 2022). For the stated reasons, the Adam optimization method was used.

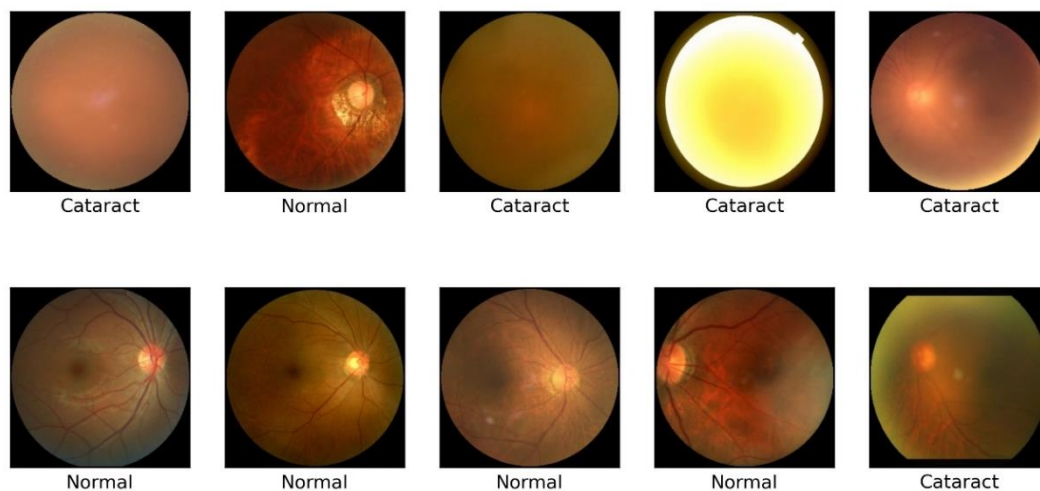


Figure 8. Test results of images with index 673, 991, 163, 400, 100, 12, 165, 225, 551, 624 in the test dataset

After the performance measurement results of the proposed deep learning model were obtained, it was made ready to be used on the test images. The test images with index numbers in the data set shown in Figure 9 are given as input to the proposed model. As a result of the input process, the sigmoid activation function was used to determine which class it belongs to. In the last stage, performance metrics are created by comparing the estimated class label obtained by the proposed model with the actual class label result. The results obtained were compared with different studies in the literature. The results of the comparison process are given in Table 2. When examined in these results, the proposed model for finding the cataract image in the performance metrics obtained was 0.75, 6.44, and 9.5 points better than the studies in the literature. In normal images, the proposed model gave better results by 0.75, 6.44, and 9.5 points.

Table 2. Comparison results with similar data sets

Class	Model	F1 score (%)	Precision (%)	Recall (%)	Accuracy (%)
Cataract	(Jayachitra et al., 2021)	--	82	--	89.5
	(K S et al., 2021)				92.56
	(Yadav et al., 2022)	98.21	99.99		98.25
	Proposed	99.00	99.00	99.00	99.0
Non-Cataract	(Jayachitra et al., 2021)	--	82	--	89.50
	(K S et al., 2021)				92.56
	(Yadav et al., 2022)	98.21	99.99	--	98.25
	Proposed	99.00	99.00	99.00	99.0

CONCLUSION

If not diagnosed early, it is important to automatically classify the images of cataract disease, which causes the most blindness in the world. For ophthalmologists, patients need to be able to constantly check. Realizing this involves potentially high costs, as well as tiring workload. The fact that many people with cataracts or those with the possibility of cataracts cannot reach the ophthalmologist immediately delays early intervention. Failure to provide delayed early interventions causes patients to worsen the situation they are in. Artificial intelligence-supported automatic classification systems are needed to facilitate patient follow-up by freeing ophthalmologists from their workload.

In this article, a deep learning model has been developed that automatically classifies data consisting of cataract and normal fundus images. With the help of the developed model, the transfer learning techniques were fine-tuned, creating a deep learning model that gives better results than similar studies in the literature. When the comparative results given in Table 2 are examined, the

difference in the proposed model in terms of precision, recall, F1 score, and accuracy is presented. When this table is carefully examined, the proposed deep learning model can be used as an auxiliary tool for ophthalmologists to classify images with cataracts.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Allen, D., Vasavada, A. 2006. Cataract and surgery for cataract. *BMJ (Clinical Research Ed.)*, 333(7559): 128–132. <https://doi.org/10.1136/bmj.333.7559.128>.
- Bakator, M., Radosav, D. 2018. Deep Learning and Medical Diagnosis: A Review of Literature. *Multimodal Technologies and Interaction* . <https://doi.org/10.3390/mti2030047>
- Çetiner, H., Kara, B. 2022. Recurrent Neural Network Based Model Development for Wheat Yield Forecasting. *Journal of Engineering Sciences of Adiyaman University*, 9(16): 204–218. <https://doi.org/10.54365/adyumbd.1075265>
- Chouhan, V., Singh, S. K., Khamparia, A., Gupta, D., Tiwari, P., Moreira, C., de Albuquerque, V. H. C. 2020. A Novel Transfer Learning Based Approach for Pneumonia Detection in Chest X-ray Images. *Applied Sciences* . <https://doi.org/10.3390/app10020559>
- Doi, K. 2007. Computer-aided diagnosis in medical imaging: historical review, current status and future potential. *Computerized Medical Imaging and Graphics*, 31(4–5): 198–211.
- Ertuğrul, Ö. F., Acar, E., Aldemir, E., Öztekin, A. 2021. Automatic diagnosis of cardiovascular disorders by sub images of the ECG signal using multi-feature extraction methods and randomized neural network. *Biomedical Signal Processing and Control*, 64. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bspc.2020.102260>
- Fan, W., Shen, R., Zhang, Q., Yang, J.-J., Li, J. 2015. Principal component analysis based cataract grading and classification. In *2015 17th International Conference on E-health Networking, Application & Services (HealthCom)*, 459–462. <https://doi.org/10.1109/HealthCom.2015.7454545>
- Flaxman, S. R., Bourne, R. R. A., Resnikoff, S., Ackland, P., Braithwaite, T., Cicinelli, M. V, Kempen, J. H. 2017. Global causes of blindness and distance vision impairment 1990–2020: a systematic review and meta-analysis. *The Lancet Global Health*, 5(12).
- Foster, P. J., Wong, T. Y., Machin, D., Johnson, G. J., Seah, S. K. L. 2003. Risk factors for nuclear, cortical and posterior subcapsular cataracts in the Chinese population of Singapore: the Tanjong Pagar Survey. *The British Journal of Ophthalmology*, 87(9): 1112–1120. <https://doi.org/10.1136/bjo.87.9.1112>
- Fraser, M. L., Meuleners, L. B., Lee, A. H., Ng, J. Q., Morlet, N. 2013. Vision, quality of life and depressive symptoms after first eye cataract surgery. *Psychogeriatrics*, 13(4): 237–243.
- Gao, X., Lin, S., Wong, T. Y. 2015. Automatic feature learning to grade nuclear cataracts based on deep learning. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 62(11): 2693–2701.
- Goutte, C., Gaussier, E. 2005. A Probabilistic Interpretation of Precision, Recall and F-Score, with Implication for Evaluation. In *Lecture Notes in Computer Science*, 3408: 345–359. https://doi.org/10.1007/978-3-540-31865-1_25
- Grewal, P. S., Oloumi, F., Rubin, U., Tennant, M. T. S. 2018. Deep learning in ophthalmology: a review. *Canadian Journal of Ophthalmology*, 53(4): 309–313. <https://doi.org/10.1016/j.jcjo.2018.04.019>
- Guilbert, J. J. 1999. The World Health Report 1998--Life in the 21st Century. A Vision for All. *Education for Health*, 12(3): 391.
- Huang, G., Liu, Z., Van Der Maaten, L., Weinberger, K. Q. 2017. Densely connected convolutional networks. In *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, (pp. 4700–4708).

- Imran, A., Li, J., Pei, Y., Akhtar, F., Mahmood, T., Zhang, L. 2021. Fundus image-based cataract classification using a hybrid convolutional and recurrent neural network. *The Visual Computer*, 37(8): 2407–2417.
- Jayachitra, S., Nitheesh Kanna, K., Pavithra, G., Ranjeetha, T. 2021. A Novel Eye Cataract Diagnosis and Classification Using Deep Neural Network. *Journal of Physics: Conference Series*, 1937(1).
- K S, Y., Mithra, N. M., KS, V., R, K. 2021. Classification of diabetic retinopathy through identification of diagnostic keywords. In *2021 Third International Conference on Inventive Research in Computing Applications (ICIRCA)*, 716–721.
- Kingma, D., Ba, J. 2014. Adam: A Method for Stochastic Optimization. *International Conference on Learning Representations*.
- Kumar, B. R., Shimna, M. P. 2017. Recent approaches for automatic cataract detection analysis using image processing. *Journal of Network Communications and Emerging Technologies (JNCET)*, 7(10).
- LeCun, Y., Bengio, Y., Hinton, G. 2015. Deep learning. *Nature*, 521(7553): 436–444. <https://doi.org/10.1038/nature14539>
- Lee, A., Taylor, P., Kalpathy-Cramer, J., Tufail, A. 2017. Machine Learning Has Arrived! *Ophthalmology*, 124(12): 1726–1728.
- Li, J., Xie, L., Zhang, L., Liu, L., Li, P., Yang, J., Wang, Q. 2019. Interpretable Learning: A Result-Oriented Explanation for Automatic Cataract Detection. In *Lecture Notes in Electrical Engineering 542*: 296–306). Springer Singapore.
- Liu, X., Jiang, J., Zhang, K., Long, E., Cui, J., Zhu, M., Lin, Z. 2017. Localization and diagnosis framework for pediatric cataracts based on slit-lamp images using deep features of a convolutional neural network. *PloS One*, 12(3).
- Manchalwar, M., Warhade, K. 2017. Detection of Cataract and Conjunctivitis Disease Using Histogram of Oriented Gradient. *International Journal of Engineering and Technology*, 9: 2400–2406. <https://doi.org/10.21817/ijet/2017/v9i3/1709030214>
- Matryx, O. 2019. Ocular Disease Recognition. Retrieved from <https://www.kaggle.com/datasets/andrewmvd/ocular-disease-recognition-odir5k>
- Mobley, J. A., Brueggemeier, R. W. 2002. Increasing the DNA damage threshold in breast cancer cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 180(3): 219–226. <https://doi.org/10.1006/taap.2002.9391>
- Pacal, I., Karaboga, D. 2021. A robust real-time deep learning based automatic polyp detection system. *Computers in Biology and Medicine*, 134: 104519. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.combiomed.2021.104519>
- Pacal, I., Karaboga, D., Basturk, A., Akay, B., Nalbantoglu, U. 2020. A comprehensive review of deep learning in colon cancer. *Computers in Biology and Medicine*, 126: 104003. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.combiomed.2020.104003>
- Pacal, I., Karaman, A., Karaboga, D., Akay, B., Basturk, A., Nalbantoglu, U., Coskun, S. 2022. An efficient real-time colonic polyp detection with YOLO algorithms trained by using negative samples and large datasets. *Computers in Biology and Medicine*, 141: 105031. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.combiomed.2021.105031>
- Pizzarello, L., Abiose, A., Ffytche, T., Duerksen, R., Thulasiraj, R., Taylor, H., Resnikoff, S. 2004. VISION 2020: The Right to Sight: A Global Initiative to Eliminate Avoidable Blindness. *Archives of Ophthalmology*, 122(4): 615–620. <https://doi.org/10.1001/archophth.122.4.615>
- Pleiss, G., Chen, D., Huang, G., Li, T., Van der Maaten, L., Weinberger, K. Q. 2017. Memory-Efficient Implementation of DenseNets.
- Qiao, Z., Zhang, Q., Dong, Y., Yang, J. 2017. Application of SVM based on genetic algorithm in classification of cataract fundus images. In *2017 IEEE International Conference on Imaging Systems and Techniques (IST)*, 1–5. <https://doi.org/10.1109/IST.2017.8261541>
- Qin, X., Zhou, Y., He, Z., Wang, Y., Tang, Z. 2017. A faster R-CNN based method for comic characters face detection. In *2017 14th IAPR International Conference on Document Analysis and Recognition (ICDAR)*, 1: 1074–1080. IEEE.

- Wang, Y., Tang, C., Wang, J., Sang, Y., Lv, J. 2021. Cataract detection based on ocular B-ultrasound images by collaborative monitoring deep learning. *Knowledge-Based Systems*, 231: 107442. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.knosys.2021.107442>
- Wong, T. Y., Loon, S.-C., Saw, S.-M. 2006. The epidemiology of age related eye diseases in Asia. *The British Journal of Ophthalmology*, 90(4): 506–511. <https://doi.org/10.1136/bjo.2005.083733>
- Xi, P., Shu, C., Goubran, R. 2018. Abnormality detection in mammography using deep convolutional neural networks. In 2018 IEEE International Symposium on Medical Measurements and Applications (MeMeA), 1–6.
- Xiong, L., Li, H., Xu, L. 2017. An Approach to Evaluate Blurriness in Retinal Images with Vitreous Opacity for Cataract Diagnosis. *Journal of Healthcare Engineering*, 1–16. <https://doi.org/10.1155/2017/5645498>
- Xu, X., Guan, Y., Li, J., Ma, Z., Zhang, L., Li, L. 2021. Automatic glaucoma detection based on transfer induced attention network. *BioMedical Engineering OnLine*, 20(1): 39. <https://doi.org/10.1186/s12938-021-00877-5>
- Xu, X., Zhang, L., Li, J., Guan, Y., Zhang, L. 2020. A Hybrid Global-Local Representation CNN Model for Automatic Cataract Grading. *IEEE Journal of Biomedical and Health Informatics*, 24(2): 556–567. <https://doi.org/10.1109/JBHI.2019.2914690>
- Yadav, S., Das, S., Murugan, R., Dutta Roy, S., Agrawal, M., Goel, T., Dutta, A. 2022. Performance analysis of deep neural networks through transfer learning in retinal detachment diagnosis using fundus images. *Sādhanā*, 47(2): 49. <https://doi.org/10.1007/s12046-022-01822-5>
- Zhang, L., Li, J., Zhang, i, Han, H., Liu, B., Yang, J., Wang, Q. 2017. Automatic cataract detection and grading using Deep Convolutional Neural Network. In 2017 IEEE 14th International Conference on Networking, Sensing and Control (ICNSC), 60–65. <https://doi.org/10.1109/ICNSC.2017.8000068>.

To Cite: İmik Şimsek O, Alagöz B B, 2022. Model Based Demand Order Estimation by Using Optimal Architecture Artificial Neural Network with Metaheuristic Optimizations. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1277 - 1291.

Model Based Demand Order Estimation by Using Optimal Architecture Artificial Neural Network with Metaheuristic Optimizations

Özlem İMİK ŞİMŞEK^{1*}, Barış Baykant ALAGÖZ²

ABSTRACT: With the increase of e-commerce volumes in recent years, it is useful to estimate daily demand order numbers in order to improve the demand forecasts, production-distribution planning and sales services. In this manner, data-driven modeling and machine learning tools have been preferred to enhance demand order predictions, timely delivery, incomes and customer satisfaction in electronic trading because real-time data collection is possible in e-commerce platforms. Artificial Neural Networks (ANNs) are widely used for data-driven modeling and prediction problems. Since affecting the approximation performance of neural network function, the modeling performance of ANNs strongly depends on the architecture of neural networks, and architectural optimization of ANN models has become a main topic in the neuroevolution field. This study presents an architecture optimization method that implements Particle Swarm Optimization (PSO) and Differential Evolution (DE) algorithms to optimize ANN model architecture for the estimation of total demand order numbers from the sparse demand order data. In this approach, PSO and DE algorithm only optimizes neural model architecture according to an effective network search policy and the training of ANN models is carried out by using backpropagation algorithm. This neural architecture model optimization approach considers generalization of data, reducing neuron and training epoch numbers and it can yield an optimal architecture data-driven neural model for estimation of the daily total orders. In the experimental study, optimal architecture ANN models are obtained according to the daily order forecasting dataset.

Keywords: Neural network model, hyper-parameter optimization, orders demand forecasting, particle swarm optimization, differential evolution

¹Özlem İMİK ŞİMŞEK ([Orcid ID: 0000-0002-4192-0255](https://orcid.org/0000-0002-4192-0255)), İnönü University, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, Malatya, Turkey

²Barış Baykant ALAGÖZ ([Orcid ID: 0000-0001-5238-6433](https://orcid.org/0000-0001-5238-6433)), İnönü University, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, Malatya, Turkey

*Corresponding Author: Özlem İMİK ŞİMŞEK, e-mail: oimiksimsek@gmail.com

INTRODUCTION

Today, with the increase of e-commerce and global trading, the uncertainty in demand and distribution side increases, and this uncertainty makes planning of production and logistic stages difficult and negatively affects trading. Also, there is a growing tendency in the diversity of the demands. Such diversity and increase in uncertainty in the demand orders increase workload of the companies due to the poor planning and latencies in order responses. Particularly, uncertainty in order requests complicates management of orders and decision making processes in logistics. Consistent estimation of order volumes can contribute to production, transportation and distribution planning of companies and support efficiency in decision-making stages. These improvements can serve for producer and consumer satisfaction.

Artificial Neural Networks (ANNs) have been widely used in prediction problems (Aminian and Shahhosseini, 2008). Estimation performance of ANNs depends on hyper-parameters such as network architecture, training algorithms, type of activation function (Carvalho et al., 2011; Akay et al., 2021). Network architectures were commonly selected by trial and error method and it can negatively affect the training and test performance (Kapanova et al., 2018). Optimal ANN architecture also depends on the content of the training datasets. Deep learning and deep neural network are very advantageous when learning high-level features and it is very effective in feature extraction in large and difficult dataset (Pacal et al., 2020), and applications of deep learning algorithms in detection and classification systems such as in medical systems (Pacal and Karaboga, 2021; Pacal et al., 2022), remote sensing systems (Jeppesen et al., 2019), production and quality monitoring systems (Zhao et al., 2021) have been demonstrated. Deep neural networks can be effectively utilized in many areas. Size of training data can significantly affect accuracy of classification performance of Convolutional Neural Networks (Cho et al., 2015). Depth of neural network and hyper-parameters should be optimal according to dataset content (Kaya et al., 2019; Akay et al., 2021), an optimal network depth and neural complexity is useful to improve the learning performance of the neural networks according to datasets Use of a metaheuristic method for the architecture optimization of ANNs enables automatic-determination of optimal neural architectures according to the dataset (Carvalho et al., 2011; Kapanova et al., 2018; Ettaouil and Ghanou, 2009; Akay et al., 2021) An up-to-date review study for optimizing deep learning models by using metaheuristics has been presented by Akay et al.

Metaheuristic methods were also used in intelligent problem solving (Caserta and Voß, 2009). In recent years, it has been seen that data mining problems can be considered as optimization problems and metaheuristic methods can be used to solve them (Dhaenens and Jourdan, 2022). Combining ANN models with metaheuristic optimization allows intelligent problem solving based on data-driven learning models as shown in Figure 1. In this scheme, design of optimal ANN models requires neuroevolution (Floreano et al., 2008) according to content of data flow and metaheuristic optimization can effectively optimize configuration of ANN and automatically improve data-driven modeling skills of ANN models.

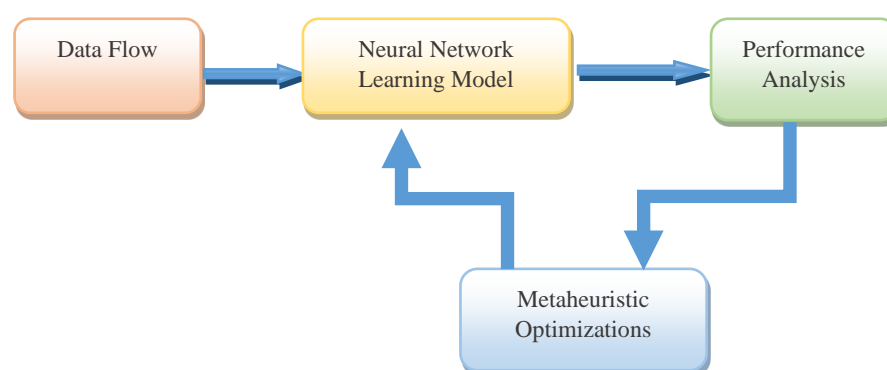


Figure 1. A block diagram for metaheuristic data analysis based on data-driven learning models for intelligent problem solving

The first studies began with the first simple artificial neuron model proposed in 1943 by physiologist Warren McCulloch and mathematician Walter Pitts to mimic the functioning of biological neurons (McCulloch and Pitts, 2008). In 1961, Rosenblatt came up with the idea of a backpropagation algorithm for training multilayer networks (Widrow and Lehr, 1990). In this way, the use of multilayer artificial neural networks in every field has become widespread in many areas in recent years. Artificial neural networks have evolved into a computational intelligence tool used in data science classification, identification, modeling and prediction problems (Çevik et al., 2014), applied to problems ranging from speech recognition to protein secondary structure prediction, classification of cancers and gene prediction (Krogh, 2008). If an example of application areas in this subject is given, in control (Hasanien, 2011), signal processing (Vijaya et al., 1998), prediction problems (Aminian and Shahhosseini, 2008), image processing (Egmont-Petersen et al., 2002)... etc.

Metaheuristic algorithms can develop the solution by using trial and error techniques in order to solve complex and highly nonlinear optimization problems and they are widely used computation tools in applications such as adjusting system parameters to their optimal values according to simulation results or experimental data (Liu et al., 2021; Birs et al., 2020). Among population-based metaheuristic methods, Particle Swarm Optimization (PSO) has been used in a wide variety of applications. In current study, performance improvements of the PSO algorithm are demonstrated for architectural optimization of ANNs for data-driven modeling. Since PSO can provide satisfactory results in multimodal problems, there are a wide variety of areas where PSO were used (Poli et al., 2007). At the same time, another metaheuristic algorithm, which is tested in this study, is the Differential Evolution (DE) algorithm. The DE algorithm is an effective evolutionary search algorithm for optimization problems (Slowik and Bialko, 2008). The DE algorithm is preferred due to its potential in searching the global minimum of a multimodal function with few parameters to adjust in the algorithm compared to Genetic Algorithm (GA) (Landa Becerra and Coello, 2006). PSO and DE algorithms have been used to improve performance of ANNs. In the architecture optimization problem, two PSO algorithms have been used hierarchically for both weight coefficient and architecture optimization (Carvalho and Ludermir, 2008). In another study, the PSO algorithm was used for the weight and structure optimization of three layer ANNs (Yu et al., 2008). On the other hand, the performance of the DE algorithm was demonstrated for the training of radial based neural networks (Oh et al., 2012), feed-forward neural networks (Ilonen et al., 2003). Recently, hyperparameters of Long Short-term Memory (LSTM) networks were optimized to automate LSTM configuration such as hidden neuron numbers and batch size (Nakisa et al., 2018). Nakisa et al concluded that the DE and PSO algorithms could

improve the average accuracy of the optimized LSTM network in emotion classification problems. On the other hand, it is known a fact that when the number of optimization parameters highly increases, search performances of metaheuristic methods severely decrease. Therefore, the training of large ANN networks cannot be effectively performed by using metaheuristic methods so that there are a large number of weight coefficients to be optimized. The metaheuristic methods can be rather effective in architectural optimization of ANN models because the architectural optimization requires optimization of quite less parameters compared to weight coefficient numbers in training tasks of neural networks.

In this study, architectural optimizations of ANN estimation models are performed using PSO and DE algorithms by employing Carvalho et al.'s neural architecture objectives (Carvalho et al., 2011). Carvalho et al.'s objectives aim the improvement of generalization, reducing neuron numbers in the network and number of training epochs for faster training of networks. The training and architectural optimization are performed separately by using different optimization techniques. This hybrid approach allows benefiting from advantages of relevant optimization algorithms in order to improve total daily demand order estimation results. In this hybrid optimization, the training of optimal ANNs is only performed by using Levenberg-Marquardt (LM) backpropagation method. Thus, training tasks are conducted separately by using an effective training algorithm in order to obtain an improved estimation model. Architectural optimization is only performed by using metaheuristic algorithms. This objective function was previously improved for the self-configuring of ANNs by using a multi-particle collision algorithm in (Anochi et al., 2016; Badr et al., 2019). In the current study, Carvalho et al.'s objective is enhanced to perform more effective heuristic search of neural architecture parameters. We applied the minimum value search policy on the Carvalho et al.'s objective by using several repeated training trails of the candidate neural architecture. In the experimental study, we used daily demand forecasting orders data set (UCI, 2007) which involves 60-day order data from a real database of a Brazilian company of large logistics. The mean square error performance of all ANN models is used to evaluate the architectural performance of ANNs in the PSO and DE optimization process. We observed satisfactory performance in daily order demand by using this architecture optimization approach. The results obtained were compared with other methods obtained from previous studies.

MATERIALS AND METHODS

Introduction of Particle Swarm Optimization Algorithm

Particle swarm optimization has inspired the swarm behavior of living things. It is a population-based metaheuristic optimization algorithm that employs the searching mechanism that aims to find the best solution by navigating swarm individuals representing the solution in the search space (Eberhart and Kennedy, 1995; Shi and Eberhart, 1998; Wang et al., 2018). One of the main advantages of PSO is that it uses collective intelligence that is called swarm intelligence (Eberhart and Kennedy, 1995; Wang et al., 2018; Imik and Alagoz, 2017). The fact that the number of parameters that need to be adjusted according to the problem is relatively low compared to other classical metaheuristic methods provides ease of use (Eberhart and Kennedy, 1995). The PSO models the motion of particles representing the candidate solution towards the best solutions in the search space by including social swarm interactions (Wang et al., 2018; Clerc and Kennedy, 2002). The PSO algorithm was effectively used in several engineering problems (Çevik et al., 2014; Imik and Alagoz, 2017; İmİK Şimşek, 2018).

At the start of the PSO algorithm, the particles are randomly distributed over the search space (del Valle et al., 2008). In each iteration, the fitness value of each particle representing candidate

solutions is calculated. The local and global best particles of the swarm are determined according to the fitness value. In the next iteration, the motion of each particle is updated considering the positions of the obtained local and global best particle (Wang et al., 2018). This process continues until the last iteration is completed. Each particle tends to constantly move towards better solutions, guided by the local and global best particles.

In the multidimensional search space, let the position of particle i be denoted by $x_i[t]$ and its velocity by $v_i[t]$. The PSO algorithm updates the velocities of the particles according to the following equation (Eberhart and Kennedy, 1995; Shi and Eberhart, 1998; Wang et al., 2018).

$$V_i[t + 1] = w[t] \times V_i[t] + c_1 r_1 \times (X_L[t] - X_i[t]) + c_2 r_2 (X_G[t] - X_i[t]) \tag{1}$$

In response to this new velocity of the particle, the new position of the particle is updated with $X_i[t + 1] = X_i[t] + V_i[t + 1]$. (2)

In this structure, each particle's position and velocity in an n -dimensional search space are represented by an n -dimensional vector. In Figure 2, the determination of the direction of motion of a particle according to the local and global best particle is shown as a representation. In equation 1, the local best solution is expressed as $X_L[t]$ and the global best solution as $X_G[t]$. The coefficient c_1 is the local learning coefficient and it adjusts motions of particles towards the local best particle. The coefficient c_2 is the global learning coefficient and it adjusts motions of particles towards the global best particle (Imik and Alagoz, 2017). Parameters r_1 and r_2 are random numbers and allow random movement in particle motions. This freedom degree in particle motion enriches the possibility of searching different regions of search space and this enables finding different optimal points at several runs of the algorithm. The acceleration parameter $w[t]$ causes particles to slow down according to $w[t + 1] = \xi w[t], 0 < \xi \leq 1$ at each iteration step (Shi and Eberhart, 1998). The acceleration $w[t]$ decreases as the iterations progress, allowing the particles to settle into the good solutions they find (Imik and Alagoz, 2017).

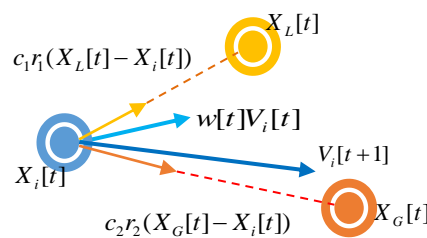


Figure 2. The effects of local and global values on particle motion in the PSO algorithm (İmik Şimşek, 2018)

Introduction of Differential Optimization Algorithm

The DE algorithm is one of popular evolutionary optimization methods. The DE algorithm uses essential genetic processes (mutation, crossover and selection) and implements relatively simple formulas in order to generate a new generation of candidate solutions. It maintains the best candidates through generations by selecting them according to their fitness performance. (Storn and Price 1997; Qin et al. 2009). A candidate solution of the DE algorithm is expressed for a D -dimensional parameter space as

$$X_{i,G} = \{x_{i,G}^1, x_{i,G}^2, x_{i,G}^3, \dots, x_{i,G}^D\}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_p, \tag{3}$$

where the subscript G denotes the generation number and the parameter N_p represents the population size of the candidate solution set (Qin et al. 2009). To form an initial population of candidate solutions, candidate solutions are distributed uniformly into the entire search space by using uniform random numbers. In the current study, the following formulations of DE algorithm are implemented for the genetic processing (Qin et al. 2009):

(i) *Mutation Process*: The mutation process enriches the genetic properties of the population in the search space. The new candidate solutions are represented by the vector set $V_{i,G} = \{v_{i,G}^1, v_{i,G}^2, v_{i,G}^3, \dots, v_{i,G}^D\}$. In this study, the “DE/rand/1” mutation strategy is used (Qin et al. 2009).

$$V_{i,G} = X_{r_1^i,G} + S \cdot (X_{r_2^i,G} - X_{r_3^i,G}) \tag{4}$$

where the subscripts r_1^i, r_2^i, r_3^i are randomly selected numbers of individuals from the population in the range of $[1, N_p]$. The parameter S is the scale factor that is used to adjust length of the difference vector $(X_{r_2^i,G} - X_{r_3^i,G})$ (Qin et al. 2009).

(ii) *Crossover Process*: A crossover operation is used with a crossover rate of C_r to form new individuals of the population. The new candidate solution of the crossover process are represented by the vector set $U_{i,G} = \{u_{i,G}^1, u_{i,G}^2, u_{i,G}^3, \dots, u_{i,G}^D\}$. New individuals are formed by randomly selected part from mutated solutions $V_{i,G}$ (Qin et al. 2009):

$$u_{i,G}^j = \begin{cases} v_{i,G}^j & (rand_j[0,1) \leq C_r) \text{ or } (j = j_{rand}), j = 1, 2, 3, \dots, D \\ x_{i,G}^j & \text{else} \end{cases} \tag{5}$$

(iii) *Selection Process*: The selection process is very essential process of differential evolution that allows the maintenance of good candidate solutions through generations of evolution process. The objective function value of new individuals and old individuals are denoted by $f(U_{i,G})$ and $f(X_{i,G})$ respectively. The best fitting individuals for a minimization problem are selected according to the the objective function values of them as follows (Qin et al. 2009).

$$X_{i,G+1} = \begin{cases} U_{i,G}, & f(U_{i,G}) \leq f(X_{i,G}) \\ X_{i,G}, & \text{else} \end{cases} \tag{6}$$

Design of Optimal Architecture Artificial Neural Network with Metaheuristic Optimizations

This section demonstrates the realization of architectural optimization of neural networks by using metaheuristic optimization. The noise, linearity, and complexity of the data affect the performance of ANN models. In order to obtain an optimum training performance, a suitable configuration of the neural network model should be determined according to the training dataset. Therefore, data-driven ANN modeling requires architectural optimization to reach an optimal modeling performance in terms of generalization of data, neuron number and training speed. When architecture configuration that complies with these features is obtained, this ANN architecture is optimal for the training and test dataset and this enhances modeling performance. This effort is called self-configuration or architectural optimization of ANNs (Anochi et al., 2014; Carvalho et al., 2011). Manual determination of the optimal architecture according to trial and error method is time consuming (Kapanova et al., 2018), the automation of this process by using metaheuristic based architecture optimization is important for the data-driven ANN modeling efforts in order to obtain

satisfactory model performance. It is necessary in case of real-time intelligent system operation, where models should be updated continuously according to real-time data flow.

To implement PSO and DE algorithms to optimize ANN architecture, the number of neurons in the layers of the ANN is considered as a candidate vector. Accordingly, the optimized parameter vectors of the PSO and DE algorithms define the number of neurons in each layer. This real number vector is represented as H_{LMH} and it is a raw description of the number of neurons in each layer because it is composed of noninteger numbers. Therefore, this vector is interpreted to a feasible description by applying a repairmen process. Figure 3 shows the steps of processing the H_{LMH} vector to generate a feasible exposition for the neural architecture description H_L vector from H_{LMH} vector. There are two processes, namely integerization and neural repair processes. The candidate solution vector H_{LMH} is first converted to the integer vector H_{Lint} . This operation is called integer enumeration. After this process, H_{Lint} vector is obtained. However, layers with zero neurons can be found in the H_{Lint} vector. This means that the network is cut off. For this reason, it is necessary to remove layers with zero neuron number. By removing the zero-valued layer from the network, the H_L vector becomes ready to describe a feasible neural network. The architecture of ANN models is configured according to the H_L vector. This architecture with H_L is trained by using an ANN backpropagation algorithm. The architectural performance of this candidate solution is calculated according to the formulation given by Carvalho et al. (Carvalho et al., 2011). This architectural performance in the objective function is used by metaheuristic algorithms to develop the next-generation candidate solution H_{LMH} .

The main purpose of automatically configuring an ANN model is the ability to obtain a near-optimal ANN architecture without requiring the ANN approach and/or the knowledge of any expert in its implementation (Anochi et al., 2014; Anochi et al., 2016). The results obtained in this way prevent unnecessary loss of time and effort.

In this study, we implemented the objective function that was proposed by Carvalho et al. (Carvalho et al., 2011) and improved by Anochi et al. (Anochi et al., 2014). To enhance search of the optimal neural architecture by using metaheuristics, the minimum value of the cost function E_j for N number of training trials was used for more opportunistic evaluation of performnce of the H_L architecture. The cost function for N trials was written according to Carvalho et al.'s formulation as

$$E_j = penalty_j \times \left(\frac{\rho_1 \times sse_{train,j} + \rho_2 \times sse_{gen,j}}{\rho_1 + \rho_2} \right), \tag{7}$$

where weights $\rho_1 = 1$ and $\rho_2 = 0.1$ are the same weight values used in (Carvalho et al., 2011). The sse_{train} and sse_{gen} are Sum of Square Error (SSE) for the repeated training and test phases of each architecture with H_L .

$$sse_{train,j} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{train}} (f_{ANN}(x_i) - y_i)^2, \tag{8}$$

$$sse_{gen,j} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{gen}} (f_{ANN}(x_{g,i}) - y_{g,i})^2, \tag{9}$$

where N_{train} is the number of data in the training dataset while N_{gen} is the number of data in the test dataset. In this study, ANN training was performed with the backpropagation algorithm with random initial weights. Thus, each training session for the same architecture H_L can provide models with different performances because of different convergence paths. In order to perform more consistent performance analyzes for each H_L configuration, training and test calculations were repeated N times

with the H_L configurations and minimum value of E_j is used to assess the performance of each H_L configuration. Accordingly, the objective function f_{obj} is modified as

$$f_{obj} = \min \{E_j | j = 1, 2, \dots, N\} \tag{10}$$

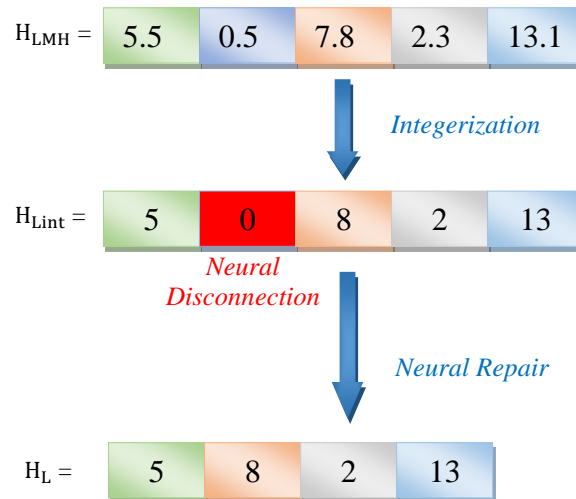


Figure 3. Steps of processing the candidate solution of metaheuristic optimization to obtain a feasible interpretation for the neural architecture description

The $y_{nn} = f_{ANN}(x_i)$ represents the approximation function of the trained ANN model. Besides improving the training and test performances by minimizing sse_{train} and sse_{gen} , other important architectural optimization goals are network complexity (number of neurons) and training speed (number of epochs). The penalty factor in equation 7 is formulated for j^{th} training trial as follows (Carvalho et al., 2011; Anochi et al., 2014)

$$penalty_j = \gamma_1(\epsilon_{neu,j})^2 \times \gamma_2(epochs_j) + 1, \tag{11}$$

where γ_1 and γ_2 are the tuning parameters used to achieve a balance between the number of neurons (ϵ_{neu}) and the number of training epoch ($epochs$) in the optimization process. These two parameters were configured $\gamma_1 = 0.1$ and $\gamma_2 = 0.001$. The ϵ_{neu} parameter is the total number of neurons in the neural network. It is calculated by adding the number of neurons in each hidden layer. (Sum of elements of vector H_L)

Considering sse_{train} and sse_{gen} in this architecture optimization, optimal ANN architecture can improve generalization performance of ANN models. With *penalty* term, the network complexity can be reduced and the computation time for the training of optimal architecture ANN can be increased. Figure 4 shows basic system components of this optimal architecture data-driven modeling system that manages the demand order forecasting. The next section demonstrates an experimental study for this system.

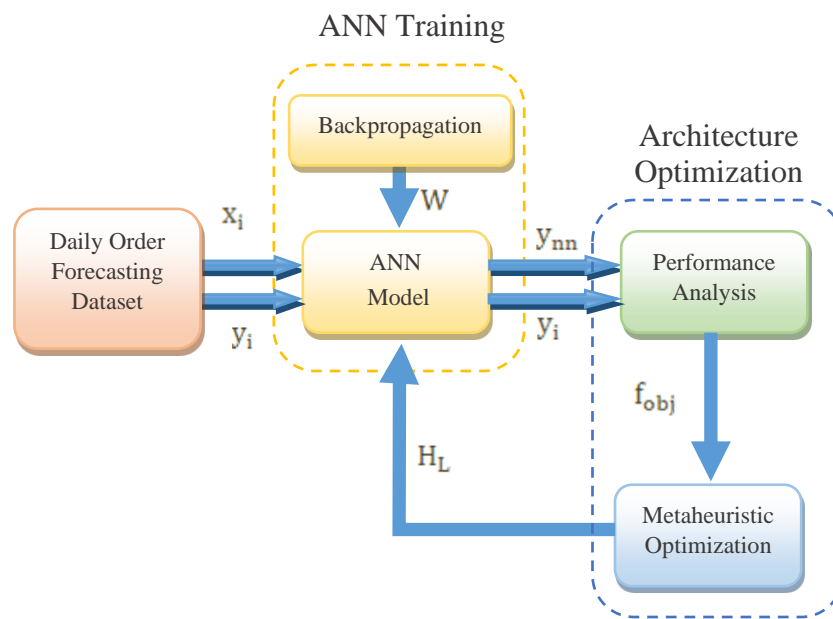


Figure 4. Basic system components for optimal architecture ANN based data-driven modeling of daily total order data by using metaheuristic optimization

RESULTS AND DISCUSSION

Experimental Study

The demand order dataset used in this study involves twelve predictive attributes from 60 business days from a real database of a Brazilian company of large logistics (UCI, 2007), Ten predictive attributes that exclude time data (week of the month and day of the week) are used. There Table 1 shows details of 12 entries of the data. The dataset includes twelve attributes as input and a target that is the total of orders for daily treatment. In this data, we used 40 of them for training and 20 of them for testing purposes. While the dataset reserved for training was used for training and optimization, the dataset reserved for testing was used for performance evaluation. Since the backpropagation algorithm of ANN can yield different training performances, average performance of resulting ANN models is evaluated according to 20 times independent training of each candidate architecture.

For the architectural optimization by PSO algorithm, 30 particles were used in the optimization. The maximum number of iterations is limited to 50. The individual learning coefficients were set as $c_1 = 2.0$ and $c_2 = 2.0$. The acceleration coefficients are taken as $w = 1$ and $\xi = 0.99$. At the same time, the configuration settings of the DE algorithm, which is another metaheuristic method to compare results of swarm-intelligence based optimization and evolutionary optimization in this article, are 0.2 for crossover probability (pcr), lower limit of scaling factor 0.2, and upper limit of scaling factor 0.8. The maximum number of iterations is limited to 50.

Figure 5a shows decrease of f_{obj} function values during the architectural optimization of ANN models by using the PSO. The figure shows that the PSO minimizes the objective function to optimize neural architecture for the improved total order demand forecast. Figure 5b shows the reduction of f_{obj} values during the architectural optimization of the ANN model using DE. Figure 6a shows the actual data and total daily demand order estimates of the optimal architecture ANN models for the test data set. As can be seen, it almost overlaps with the test data. Figure 6b shows similar results for the DE algorithm. As can be seen, there is overlap with the data. In Figure 7a and Figure 7b, changes of the

absolute error ($e = y_d - y_{ps0}$, $e = y_d - y_{de}$) are shown, which are calculated by subtracting the estimated value obtained from the real data. It is seen that the ANN model optimized with PSO and DE is very consistent in total daily order estimation.

Table 1. Daily order demand forecasting dataset

Data	Model Input / Output
Week of the month (first, second, third or fourth week); numerical equivalents {1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0}	Input
Day of the week (Monday to Friday); numerical equivalents {2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0}	Input
Urgent orders	Input
Non urgent orders	Input
Type A orders	Input
Type B orders	Input
Type C orders	Input
Orders from the tax sector	Input
Orders from the traffic controller sector	Input
Banking sector orders (1)	Input
Banking sector orders (2)	Input
Banking sector orders (3)	Input
The daily total demand order (Ground truth data)	Output

Table 2 shows the Mean Relative Error (MRE), Mean Square Error (MSE) and Mean Absolute Error (MAE) performances. Considering the MRE performance, when the results of the studies conducted in (Simsek and Alagoz, 2021) and (Ferreira et al., 2016) are examined, the optimal ANN used in this study may provide a better performance. MRE of the ANN model in (Simsek and Alagoz, 2021) was obtained 0.000015. The MRE value of the ANN model of Ferreira et al. is 0.0006 (Ferreira et al., 2016). The lowest MRE that was obtained in this study is $2.16 \cdot 10^{-7}$ by using the optimal ANN-DE model. The MRE is $2.82 \cdot 10^{-7}$ for the optimal ANN-DE model. When the values in the table are compared, the optimal ANN models with PSO and DE significantly improve the demand order estimates. The MSEs and MAEs of optimal ANN models with DE and PSO are considerably lower than ANN models in the literature. The ANN model of Simsek et al. implemented Gray Wolf Optimization (GWO) algorithm to perform the rectangular architecture optimization of ANN, where only wide and depth parameters of the rectangular ANN architecture are optimized (Simsek and Alagoz, 2021). This limits data-driving modeling performance of ANNs with GWO to the rectangular shape architectures. This restriction can deteriorate optimality of the resulting networks and reduces the performance. The results in the table apparently show that optimal architecture ANN models can contribute to the data-driven modeling performance of ANNs in this application. For this reason, more advanced architectural optimization based on the modified Carvalho et al.’s objectives is implemented in the current study.

Table 2. Performance of demand order estimation models with metaheuristic optimizations

Parameter	Mean Square Error (MSE)	Mean Absolute Error (MAE)	Mean Relative Error (MRE)
ANN-PSO	1.1310^{-2}	$6.92 \cdot 10^{-2}$	$2.82 \cdot 10^{-7}$
ANN-DE	$9.15 \cdot 10^{-3}$	$6.31 \cdot 10^{-2}$	$2.16 \cdot 10^{-7}$
ANN-GWO (Simsek and Alagoz, 2021)	31.34	3.60	$15.0 \cdot 10^{-6}$

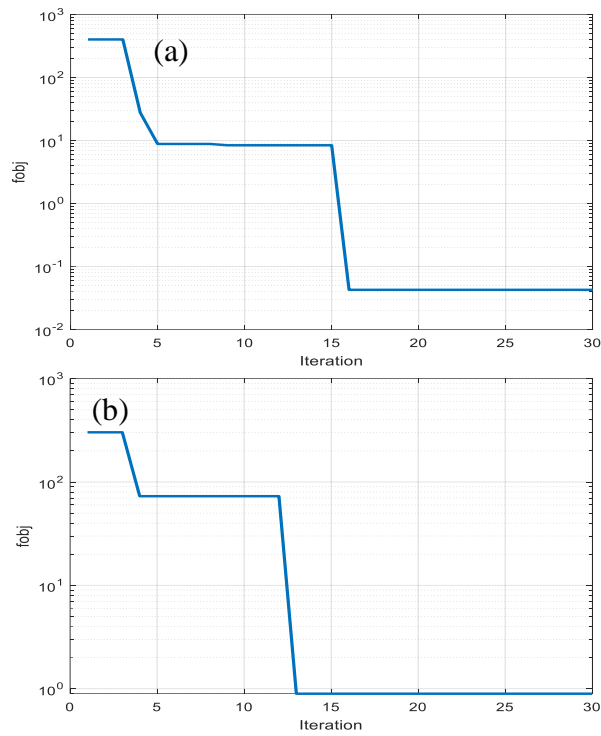


Figure 5. The convergence of the PSO (a) and DE (b) algorithm in ANN optimization

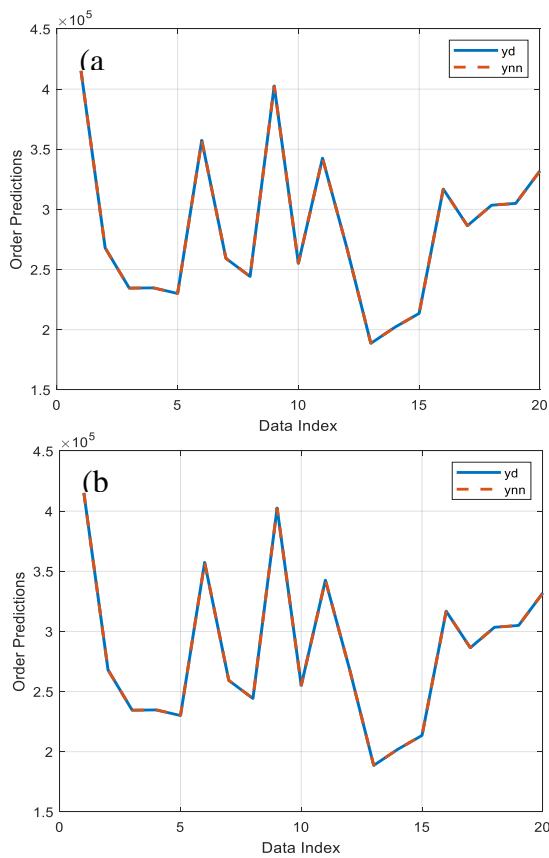


Figure 6. ANN model optimized with PSO (a) and DE (b) algorithm for order demand forecast actual data (yd) and forecast data (ynn)

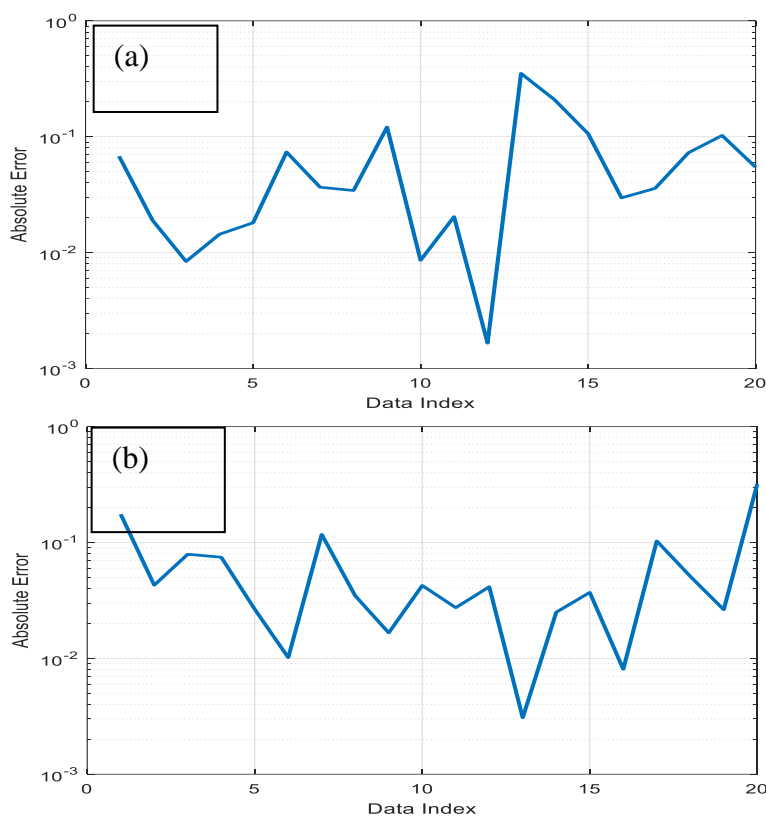


Figure 7. PSO (a) and DE (b) distribution of the absolute error of the ANN estimator model for each measurement according to the ground truth data

CONCLUSION

In this article, a neuroevolution method was demonstrated to obtain ANN models with optimal architecture for the order demand estimation problem. Two different optimization algorithms were implemented for the data-driven architectural optimization of the ANN models. These metaheuristic algorithms are the PSO and the DE algorithms. To enhance the architecture search task by using metaheuristic methods, the neuroevolution objective was enhanced by employing the minimum value policy of the objective (Equation 7). Results indicated that the DE and PSO algorithm could significantly improve the learning performance of ANN based estimation models.

In the experimental study, satisfactory daily demand order estimation results were obtained by using an architectural optimal ANN model. The experimental results show that ANN-PSO model can significantly improve the MSE, MAE and MRE performances compared to the previous work results.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Akay, B, Karaboga, D, Akay, R 2021. A comprehensive survey on optimizing deep learning models by metaheuristics. *Artificial Intelligence Review* 5: 1–66.
- Aminian J, Shahhosseini S, 2008. Evaluation of ANN modeling for prediction of crude oil fouling behavior. *Applied Thermal Engineering* 28(7): 668–674.

- Anochi JA, Velho HFC, Furtado HCM, 2014. Self-configuring Two Types of Neural Networks by MPCA. Conference: 2nd International Symposium on Uncertainty Quantification and Stochastic Modeling At: Rouen - France 5(2). Doi: <https://doi.org/10.17265/2159-5275/2015.02.008>.
- Anochi J, Sambatti S, Luz E, Velho HC, 2016. New learning strategy for supervised neural network: MPCA meta-heuristic approach. 1st BRICS Countries & 11th CBIC Brazilian Congress on Computational Intelligence. Location: Recife, Brasil. Porto de Galinhas Beach, pp:1–6.
- Badr EM, Salam MA, Ahmed H, 2019. Optimizing Support Vector Machine using Gray Wolf Optimizer Algorithm for Breast Cancer Detection.
- Birs I, Folea S, Prodan O, Dulf E, Muresan C, 2020. An experimental tuning approach of fractional order controllers in the frequency domain. Applied Sciences (Switzerland) 10(7). Doi: <https://doi.org/10.3390/APP10072379>
- Carvalho AR, Ramos FM, Chaves AA, 2011. Metaheuristics for the feedforward artificial neural network (ANN) architecture optimization problem. Neural Computing and Applications 20(8):1273–1284. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00521-010-0504-3>
- Carvalho M, Ludermir TB, 2008. Particle Swarm Optimization of Neural Network Architectures and Weights, 336–339. Doi: <https://doi.org/10.1109/HIS.2007.45>
- Caserta M, Voß S, 2009. Metaheuristics: Intelligent Problem Solving. Doi: https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1306-7_1
- Cho J, Lee K, Shin E, Choy G, Do S, 2015. How much data is needed to train a medical image deep learning system to achieve necessary high accuracy?. arXiv preprint arXiv:1511.06348.
- Clerc M, Kennedy J, 2002. The particle swarm-explosion, stability, and convergence in a multidimensional complex space. IEEE Transactions on Evolutionary Computation 6(1): 58–73. Doi: <https://doi.org/10.1109/4235.985692>.
- Çevik K, Koçer E, 2014. Parçacık Sürü Optimizasyonu ile Yapay Sinir Ağları Eğitimine Dayalı Bir Esnek Hesaplama Uygulaması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 17(2): 39–45. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/sdufenbed/issue/20801/222008>.
- Del Valle Y, Venayagamoorthy GK, Mohagheghi S, Hernandez JC, Harley RG, 2008. Particle swarm optimization: Basic concepts, variants and applications in power systems. IEEE Transactions on Evolutionary Computation 12(2): 171–195. Doi: <https://doi.org/10.1109/TEVC.2007.896686>.
- Dhaenens C, Jourdan L, 2022. Metaheuristics for data mining: survey and opportunities for big data. Annals of Operations Research 2022: 1–24. Doi: <https://doi.org/10.1007/S10479-021-04496-0>.
- Eberhart R, Kennedy J, 1995. A new optimizer using particle swarm theory. Undefined 39–43. Doi: <https://doi.org/10.1109/MHS.1995.494215>.
- Egmont-Petersen M, De Ridder D, Handels H, 2002. Image processing with neural networks- A review. In Pattern Recognition (Vol. 35, Issue 10). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0031-3203\(01\)00178-9](https://doi.org/10.1016/S0031-3203(01)00178-9).
- Ettaouil M, Ghanou Y, 2009. Neural architectures optimization and Genetic algorithms. Wseas Transactions On Computer 8(3): 526–537.
- Ferreira RP, Martiniano A, Ferreira A, Ferreira A, Sassi RJ, 2016. Study on Daily Demand Forecasting Orders using Artificial Neural Network. IEEE Latin America Transactions 14(3): 1519–1525. Doi: <https://doi.org/10.1109/TLA.2016.7459644>.
- Floreano D, Dürr P, Mattiussi C, 2008. Neuroevolution: from architectures to learning. Evolutionary Intelligence 2008 1(1): 47–62. Doi: <https://doi.org/10.1007/S12065-007-0002-4>.

- Hasanien HM, 2011. FPGA implementation of adaptive ANN controller for speed regulation of permanent magnet stepper motor drives. *Energy Conversion and Management* 52(2): 1252–1257. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.09.021>.
- Ilonen J, Kamarainen JK, Lampinen J, 2003. Differential evolution training algorithm for feed-forward neural networks. *Neural Processing Letters* 17(1): 93–105. Doi: <https://doi.org/10.1023/A:1022995128597>.
- Imik O, Alagoz BB, 2017. Discretization of fractional order transfer functions by weighted multi-objective particle swarm optimization method. IDAP 2017 - International Artificial Intelligence and Data Processing Symposium. Doi: <https://doi.org/10.1109/IDAP.2017.8090162>.
- Imik SO, Alagoz BB, 2021. Daily Forecasting of Demand Orders with Optimal Architecture Artificial Neural Network Learning Models. 2021 International Conference on Information Technology, ICIT 2021 - Proceedings, 355–360. Doi: <https://doi.org/10.1109/ICIT52682.2021.9491784>.
- İmik ŞÖ, 2018. Paracacık Sürüsü Optimizasyon Yöntemi ile Kesir Dereceli Filtre Gerçekleşmesi, İnönü Üniversitesi, Master Thesis (Printed). <http://abakus.inonu.edu.tr/xmlui/handle/11616/14805>.
- Jeppesen JH, Jacobsen RH, Inceoglu F, Toftegaard TS, 2019. A cloud detection algorithm for satellite imagery based on deep learning. *Remote sensing of environment* 229:247-259.
- Kapanova KG, Dimov I, Sellier JM, 2018. A genetic approach to automatic neural network architecture optimization. *Neural Computing and Applications* 29(5): 1481–1492. Doi: <https://doi.org/10.1007/S00521-016-2510-6>.
- Kaya Y, Hong S, Dumitras T, 2019. Shallow-deep networks: Understanding and mitigating network overthinking. In *International conference on machine learning*, PMLR, pp: 3301-3310.
- Krogh A, 2008. What are artificial neural networks? *Nature Biotechnology* 2008 26(2): 195–197. Doi: <https://doi.org/10.1038/nbt1386>.
- Landa Becerra R, Coello CAC, 2006. Cultured differential evolution for constrained optimization. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 195(33–36): 4303–4322. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.CMA.2005.09.006>.
- Liu X, Wang GG, Wang L, 2021. LSFQPSO: quantum particle swarm optimization with optimal guided Lévy flight and straight flight for solving optimization problems. *Engineering with Computers*. Doi: <https://doi.org/10.1007/S00366-021-01497-2>.
- McCulloch WS, Pitts W, 2008. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity 5: 115–133.
- Nakisa B, Rastgoo MN, Rakotonirainy A, Maire F, Chandran V, 2018. Long short term memory hyperparameter optimization for a neural network based emotion recognition framework. *IEEE Access* 6:49325–49338.
- Oh SK, Kim WD, Pedrycz W, Joo SC, 2012. Design of K-means clustering-based polynomial radial basis function neural networks (pRBF NNs) realized with the aid of particle swarm optimization and differential evolution. *Neurocomputing* 78(1): 121–132. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.NEUCOM.2011.06.031>.
- Pacal I, Karaboga D, Basturk A, Akay B, Nalbantoglu U, 2020. A comprehensive review of deep learning in colon cancer. *Computers in Biology and Medicine* 126:104003.
- Pacal I, Karaboga D, 2021. A robust real-time deep learning based automatic polyp detection system. *Computers in Biology and Medicine* 134: 104519.

- Pacal I, Karaman A, Karaboga D, Akay B, Basturk A, Nalbantoglu U, Coskun S, 2022. An efficient real-time colonic polyp detection with YOLO algorithms trained by using negative samples and large datasets. *Computers in biology and medicine* 141: 105031.
- Poli R, Kennedy J, Blackwell T, 2007. Particle swarm optimization. *Swarm Intell* 1(November): 33–57. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11721-007-0002-0>.
- Qin AK, Huang VL, Suganthan PN, 2009. Differential Evolution Algorithm With Strategy Adaptation for Global Numerical Optimization. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation* 13:398–417. <https://doi.org/10.1109/TEVC.2008.927706>.
- Shi Y, Eberhart R, 1998. Modified particle swarm optimizer. *Proceedings of the IEEE Conference on Evolutionary Computation, ICEC*, 69–73. Doi: <https://doi.org/10.1109/icec.1998.699146>
- Slowik A, Bialko M, 2008. Training of artificial neural networks using differential evolution algorithm. *2008 Conference on Human System Interaction, HSI 2008*, 60–65. Doi: <https://doi.org/10.1109/HSI.2008.4581409>.
- Storn R, Price K, 1997. Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces. *Journal of Global Optimization* 11:341:284–287.
- UCI, 2007. Daily Demand Forecasting Orders Data Set. <https://archive.ics.uci.edu/ml/datasets/Daily+Demand+Forecasting+Orders>
- Vijaya G, Kumar V, Verma HK, 1998. ANN-based QRS-complex analysis of ECG. *Journal of Medical Engineering and Technology* 22(4). Doi: <https://doi.org/10.3109/03091909809032534>.
- Wang D, Tan D, Liu L, 2018. Particle swarm optimization algorithm: an overview. *Soft Computing* 22(2): 387–408. Doi: <https://doi.org/10.1007/S00500-016-2474-6>.
- Widrow B, Lehr MA, 1990. 30 Years of Adaptive Neural Networks: Perceptron, Madaline, and Backpropagation. *Proceedings of the IEEE* 78(9): 1415–1442. Doi: <https://doi.org/10.1109/5.58323>.
- Yu J, Wang S, Xi L, 2008. Evolving artificial neural networks using an improved PSO and DPSO. *Neurocomputing* 71(4–6): 1054–1060. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.NEUCOM.2007.10.013>.
- Zhao W, Chen F, Huang H, Li D, Cheng W, 2021. A new steel defect detection algorithm based on deep learning. *Computational Intelligence and Neuroscience* 2021: 5592878.

Atf İçin: Uçan N M, Kılıç N, 2022. Süleymanpaşa İlçesi (Tekirdağ) Badem Ağaçlarında Bulunan Akar Türleri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1292 - 1305.

To Cite: Uçan N M, Kılıç N, 2022. Mite Species of Almond Trees in the District of Süleymanpaşa (Tekirdağ). Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1292 - 1305.

Süleymanpaşa İlçesi (Tekirdağ) Badem Ağaçlarında Bulunan Akar Türleri

Neslihan Merve UÇAN¹, Nihal KILIÇ^{2*}

ÖZET: Bu araştırma Süleymanpaşa ilçesi (Tekirdağ) badem ağaçlarında görülen Acarina'ya bağlı zararlı ve predatör akar türlerini saptamak amacıyla düzenlenmiştir. Örnekler 2015-2016 yıllarında ve Mayıs-Ekim ayları arasında toplanmıştır. Çalışmada örneklerin %59.66 oranında akarla bulaşık olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma sonunda Acarina'dan 4 familyaya ait 9 tür tespit edilmiştir. Phytoseiidae familyasına ait toplam 4 tür (*Typhlodromus athiasae* Porath and Swisrki, *Kampimodromus aberrans* Oudemans, *Phytoseius finitimus* Ribaga ve *Euseius finlandicus* Oudemans), Tydeidae familyasına ait 1 tür (*Tydeus californicus* Banks) tespit edilmiştir. Fitofag akar türlerinden Tetranychidae familyasına bağlı 4 tür bulunmuş olup bunlar; *Amphitettranychus viennensis* (Zacher, *Panonychus ulmi* Koch, *Tetranychus urticae* Koch ve *Bryobia rubrioculus* (Scheuten) türleridir. Çalışmada 405 birey ile en yaygın zararlı akar türü olarak *Tetranychus urticae* bulunurken, *Panonychus ulmi* 'nin sadece 16 bireyine rastlanmıştır. *Kampimodromus aberrans* (204 birey) ve *Euseius finlandicus* (181 birey) predatör akarlar arasında en baskın türler olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Badem, Acari, Tetranychidae, Phytoseiidae, Tekirdağ

Mite Species of Almond Trees in the District of Süleymanpaşa (Tekirdağ)

ABSTRACT: This study was carried to determine harmful and predatory mite species of Acarina on almond trees in district of Suleymanpaşa (Tekirdag) . Samples were collected between May-October, in 2015 and 2016. It was determined that 59.66% of samples were found as infected by mites. The results of this study, 4 families of Acarina and 9 species belonging to these families were determined. A total of 4 species (*Typhlodromus athiasae*, *Kampimodromus aberrans* Oudemans, *Phytoseius finitimus* Ribaga and, *Euseius finlandicus* Oudemans) belonging to the family Phytoseiidae from these two families, and 1 species of Tydeidae (*Tydeus californicus* Banks) were identified. It was found 4 phytophagous species of Tetranychidae which are *Amphitettranychus viennensis* Zacher, *Panonychus ulmi* Koch, *Tetranychus urticae* Koch and *Bryobia rubrioculus* (Scheuten). As a result of the survey, *Tetranychus urticae* was found the most common harmful mite species with 405 individuals, while only 16 individuals of *Panonychus ulmi*. *Kampimodromus aberrans* (204 individuals) and *Euseius finlandicus* (181 individuals) were the the most dominant species among the predatory mites.

Keywords: Almond, Acari, Tetranychidae, Phytoseiidae, Tekirdağ

¹ Neslihan Merve UÇAN ([Orcid ID: 0000-0003-4213-4384](https://orcid.org/0000-0003-4213-4384)), S.S. 210 Sayılı Tekirdağ Yağlı Tohumlar Tarım Satış Kooperatifi, Tekirdağ, Türkiye

² Nihal KILIÇ ([Orcid ID: 0000-0002-7538-7444](https://orcid.org/0000-0002-7538-7444)), Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Tekirdağ, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nihal KILIÇ, e-mail: nkilic@nku.edu.tr

Bu çalışma Neslihan Merve UÇAN'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Tarım insanoğlunun yaşamında her çağda önemli bir yer tutmuştur. Türkiye, coğrafi konumu nedeniyle tüm meyve türleri için oldukça elverişli bir iklime sahiptir. Tekirdağ ili, Marmara Bölgesi'nin Trakya yakasında, ılıman yarı-nemli ve hemen hemen çoğu meyvenin yetişebileceği bir iklime sahiptir. Tekirdağ meyve bahçelerinde genel olarak kiraz, kayısı, nektarin, şeftali, elma, ayva, armut, badem ve ceviz, bulunmaktadır.

Badem (*Amygdalus communis* L) Rosaceae familyasından olup ana yurdu Asya'nın güneybatısıdır. Dünyada badem üretimi 3 182 902 ton olup, ülkemizde badem üretimi 100 000 ton ile ABD, İspanya, İran ve Fas'tan sonra 5. sırada yer almaktadır (FAOSTAT, 2020). Ülkemiz bademin gen merkezlerinden biridir. Son yıllarda yurt dışından standart çeşitlerin de getirilmesiyle mevcut gen potansiyeli daha da zenginleştirilmiştir (Özüdoğru, 2003). Ülkemizde badem üretimi yıllar itibariyle dalgalı bir seyir izlemiştir, 2013 yılında 82 bin ton iken, 2014-2015 yılları arasında düşüş eğilimine girmiş, 2016 yılında 85 bin ton olup, 2019 yılında ise bu sayı 150 bin tona çıkmıştır (TUİK 2020).

Günümüzde meyve yetiştiriciliği gelir getiren bir tarım faaliyetidir. Bu faaliyetler sırasında pek çok zararlı meyvenin kalite ve verimini olumsuz etkiler. Zararlılar içinde akar türleri önemli bir yer tutmaktadır. Acarina takımına bağlı akar türleri badem ağaçlarındaki yapraklarda özsu emerek parankima hücrelerini parçalar ve klorofil miktarı yanı sıra fotosentez aktivesini düşürür. Fotosentez aktivitesi düşen yaprakların renginde bronz renk meydana gelir ve meyve verimini etkiler (Zwick ve ark. 1976, Campbell ve ark. 1990, Palevsky ve ark. 1996, Campbell ve Marini 1990, Mobley ve Marini 1990). Mikroskopik canlı olan akarlar hızla çoğalabilme özellikleri ile kısa sürede ekonomik zarar eşiğine ulaşırlar. Predatör akarlar ise zararlı akarların varlığını baskılasa dahi yapılan bilinçsiz ilaçlamalar faydalı akarların sayısını azalttığı hatta yok ettiği için zararlı akarlarla mücadele zorlaştırmaktadır.

Dünyada meyve ağaçlarında görülen akarlarla ilgili birçok çalışma yapılmıştır (Collyer, 1956; Rasmy ve ark., 1972; Strickler ve ark., 1987; Zaki, 1992; Abraham, 1992; Cuthbertson ve Murchie, 2006; Baldo ve ark., 2016). Ülkemizde ve bölgemizde yumuşak ve sert çekirdekli ya da sert kabuklu meyvelerde ve bağlarda görülen akarlar üzerine çalışmalar bulunmaktadır (Göksu 1968, San ve ark., 1972; Çobanoğlu, 1991; Çobanoğlu ve Bayram 1999, Çobanoğlu ve Kazmierski, 1999; Uysal ve ark. 2001, Sağlam ve Çobanoğlu 2007, Özsayın, 2012; Kasap ve ark, 2004, 2013; Kumral ve Kovancı, 2007; Kılıç ve Çobanoğlu 2016; Kılıç ve ark, 2019). Çeşitli meyve ağaçlarında zarar yapan akar türlerinin yanı sıra Bölgede ve Tekirdağ ilinde bulunan ve özellikle Phytoseidae familyasına ait predatör akar türlerinin tespitine yönelik çalışmalar da bulunmaktadır (Kabicek, 2003; Çobanoğlu, 2004; Faraji ve ark; 2011; Kılıç ve ark, 2019)

Akarların badem ağaçlarında da kalite ve kantiteyi etkilediği bilinmektedir. Tekirdağ ili başta olmak üzere bölgede badem yetiştiriciliğinde sorun olabilecek akar türlerinin ya da faydalı akarların belirlenmesine yönelik bir çalışma bulunmamaktadır.

Agro-ekosistemlerde fauna ve floranın tespit edilmesi ve bunun tarımsal faaliyetleri ne yönde etkilendiğinin bilinmesi, doğal dengenin korunması ve tarımsal faaliyetlerin yönlendirilmesi açısından önemlidir. Değişen iklim koşullarına bağlı olarak badem ağaçlarında mevcut Acarina türlerinin saptanması, bu takıma bağlı potansiyel önemli türlerin belirlenmesi ve akar sorunlarını çözmeye yardımcı olacak yararlı türlerin saptanması amacıyla bu çalışma yürütülmüştür.

MATERYAL ve METOT

Materyal

Bu çalışmanın ana materyalini 2015-2016 yıllarında Süleymanpaşa ilçesi (Tekirdağ), özel bahçeleri ve Namık Kemal Üniversitesi Kampüsünde bulunan badem ağaçları bahçesinden toplanan yaprak örneklerindeki Acarina takımına bağlı akar türleri oluşturmaktadır.

Yöntem

Tekirdağ ilinde badem üretimi yapılan bahçelere mayıs ayından başlayarak ekim ayına kadar periyodik olarak gidilip ağaçlardan yaprak örnekleri toplanmıştır. Surveyler yapılırken her bahçeden örnek alınacak olan ağaç sayısı, o bahçede bulunan toplam ağaç sayısına göre belirlenmiştir (Madanlar, 1991) (Çizelge 1). Toplanan yaprak örnekleri öncelikle gerekli bilgilerin bulunduğu etiket yapıştırılmış kese kağıdı içine ve sonra da buz kutusuna alınmıştır. Laboratuvara getirilen örnekler yapraklardaki akarları hareketsizleştirmek ve yapraklardan uzaklaşmalarını engellemek amacıyla buzdolabına konulmuştur. Yaprak örnekleri tek tek stereo mikroskop altında incelenerek bulunan akarlar preparatları yapılmak üzere etiketli küçük şişelerde % 70'lik alkole alınmıştır. Preparatlar Düzgüneş (1980)'e göre yapılmıştır.

Çizelge 1. Surveylerde ağaçlardan toplanan örnek sayısının belirlenmesi (Madanlar, 1991)

Bahçedeki Ağaç Sayısı	Örnek Alınan Ağaç Sayısı
0-50	Tüm Ağaçlardan
51-100	50 Ağaçtan
201-400	60 Ağaçtan
400'den Fazla	Toplam Ağaç Sayısının % 10'u Kadar Ağaçtan

Çalışmada saptanan akar türleri sayın Prof. Dr. Sultan Çobanoğlu (Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü) tarafından yapılmış ve Düzgüneş (1963), Jeppson ve ark. (1975), Rowell ve ark. (1978), Arutunjan (1977), Beglyarov (1981), Chant and Yoshida-Shaul (1986), Meyer, (1987), Chant ve McMurtry (2007), Seeman ve Beard (2011), Çobanoğlu ve ark., (2015)'dan yararlanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tekirdağ ili Süleymanpaşa ilçesinde badem ağaçlarında bulunan zararlı ve faydalı akar faunasına ait türlerin saptanması amacıyla 2015-2016 yılları arasında yapılan survey çalışmasının sonucunda 7673 yaprak örneği toplanmış ve bu yaprak örneklerinden 4578 tanesinin (% 59.7) akarlarla bulaşık olduğu tespit edilmiştir. Preparat haline getirilen akarların teşhisleri sonucunda 4 familyaya ait 9 akar türü belirlenmiştir (Çizelge 2).

Çizelge 2'de görüldüğü üzere, bu çalışma sonucunda 1456 adet akar bireyi tespit edilmiştir, bunlardan 1430 birey dişi 26 birey erkektir. *T.urticae* 383 dişi ve 22 erkek birey ile toplam akar popülasyonu arasında %27.82 bulunuş oranına sahip olurken, *B. rubrioculus* 38 dişi birey ile % 2.61 oranında görülmüştür. Zararlı akarlar arasında *T. urticae* belirgin olarak baskın tür olmuştur.

Çalışmada predatör ve nötr akar türlerinden Phytoseiidae ve Tydeidae familyalarına ait 5 tür tespit edilmiştir (Çizelge 2). Bunlardan *K. aberrans* 200 dişi ve 4 erkek birey ile (%14.01) en çok rastlanılan avcı tür olmuştur. *E. finlandicus* 181 adet dişi birey (% 12.43) ile takip etmiştir.

Predatör akar türlerin çokluğu fitofag türleri baskı altına alabilmeleri bakımından oldukça önemlidir. Nötr akarlardan *T. californicus*'un bulunuş oranı ise % 8.10 (118 dişi birey)'dur.

Çizelge 2. Tekirdağ ili Süleymanpaşa ilçesi badem ağaçlarında tespit edilen akar türleri ve bulunuş oranları (%)

Takım	Alttakım	Familya	Akar Türü	Toplam birey sayısı (adet)	Bulunuş oranı (%)
Acariformes	Prostigmata	Tetranychidae	<i>Tetranychus urticae</i> Koch	383(♀) 22(♂)	27.82
			<i>Amphitetranychus viennensis</i> (Zacher)	23(♀)	1.58
			<i>Panonychus ulmi</i> Koch	16(♀)	1.10
			<i>Bryobia rubrioculus</i> (Scheuten)	38(♀)	2.61
			<i>Tetranychus</i> sp.	50(♀)	3.43
			<i>Eotetranychus</i> sp.	31(♀)	2.13
			Eriophyidae	144(♀)	9.89
Parasitiformes	Mesostigmata	Phytoseiidae	<i>Euseius finlandicus</i> Oudemans	181(♀)	12.43
			<i>Kampimodromus aberrans</i> Oudemans	200(♀)-4(♂)	14.01
			<i>Phytoseius finitimus</i> Ribaga	98(♀)	6.73
			<i>Typhlodromus athiasae</i> Porath and Swirski	96(♀)	6.59
			Tydeidae	118(♀)	8.10
			<i>Tydeus californicus</i> Banks	52(♀)	3.57
			<i>Tydeus</i> sp.	TOPLAM	1430(♀)-26(♂)

Familya: Tetranychidae

Tetranychus urticae Koch

Esas rengi yeşilimsi olup mevsime ve bölgeye bağlı olarak sarımtırak, koyu yeşil veya kahverengimsi yeşil de olabilir (Jeppson ve ark. 1975) Dişinin vücut uzunluğu 0.3-0.5 mm, genişliği 0.2-0.3 mm olup sırtında diken gibi kıllar bulunmaktadır. Erkekler dişilerden daha küçüktür ve abdomen arkaya doğru daha incedir. Vücut ortasına yakın mesafede iki tarafında bir çift siyah leke bulunur.

Çalışmada *T. urticae* türüne ait 383 dişi, 22 erkek birey saptanmıştır ve bu akar türü badem ağaçlarında tespit edilen zararlı türler arasında en yaygın ve sık rastlanılan tür olmuştur (Çizelge 1).

İncelenen materyal : Oruçbeyli 15.05.2015 (2♀), Gündoğdu 13.06.2015 (24♀), 29.05.2016 (17♀), 29.05.2016 17(♀), Yarapsan Çiftliği 05.07.2015 (8♀), 20.08.2015 (6♀), 08.09.2015 (4♀), 15.05.2016 6(♀), 29.05.2016 2(♀), 12.06.2016 1(♀), 10.07.2016 3(♀), 24.07.2016 6(♀), 21.08.2016 2(♀), 04.09.2016 1(♀), Kılavuzlu 19.07.2015 48(♀ 2♂), 16.08.2015 (108♀12♂), 26.06.2016 35(♀), 10.07.2016 25(♀), 24.07.2016 19(♀2♂), 07.08.2016 23(♀4♂), 21.08.2016 (13♀2♂), NKÜ badem bahçesi 04.10.2015 13(♀), 04.09.2016 6(♀), 18.09.2016 7(♀), Dilbaz Bahçe 10.07.2016 1(♀), 24.07.2016 3(♀)

Dağılımı ve konukçuları: Akar dünyanın hemen her yerinde bulunur, Almanya Afganistan, Cezayir, Arjantin, Avustralya, Belçika, Brezilya, Bulgaristan, Kanada, Danimarka, Finlandiya, İtalya, İran, Irak, Hollanda, Türkiye 'dir (Jeppson ve ark. 1975). Başta Ege, Akdeniz, Trakya ve Orta Anadolu bölgeleri olmak üzere ülkemizin hemen her yerinde görülür.

T. urticae, Pritchard ve Baker (1951)'a göre 150'ye yakın konukçuya sahiptir ve ılıman iklim kuşağındaki meyve ağaçlarına çok ciddi zarar vermektedir. Migeon ve ark. (2011), 140 adet bitki familyasına bağlı 1140 bitki türünde akarın önemli derecede zarara sebep olduğu belirtmişlerdir.

T. urticae'nin İç Anadolu Bölgesinde meyve ağaçlarında (Düzgüneş, 1954), İzmir, Manisa ve Aydın'da meyve fidanlarında (Kavut ve ark.,1990), yine Ege Bölgesi sert çekirdekli meyve fidanlarının yanı sıra bademde de en sık rastlanan akar türü olduğu (Önuçar ve Ulu, 1993), Marmara Bölgesinde taş çekirdekli meyve ağaçlarında (Günaydın ve Efe, 1997), Aydın'da incir (Çakmak ve Akşit 2003), Ankara (Çubuk)'da vişne ağaçlarında (Özkan ve ark., 2005), İzmir (Ödemiş) Bademli beldesinde meyve fidanlık alanlarında (Bulut ve Madanlar (2004) tespit edildiği, Bursa'da kiraz, şeftali, erik ve vişne ağaçlarında ise %16.1 lik oran ile ilk sırada yer aldığı bildirilmektedir (Kumral ve Kovancı, 2007). Çanakkale'de kiraz ağaçlarında (Ertop ve Özpınar, 2011), Tekirdağ'da dişbudak, kral

ağacı, iğde gibi ağaçların yanı sıra (Gençer Gökçe, 2015) sert çekirdekli meyve ağaçlarında (toplam 538 adet dişi, 21 adet erkek birey) (Kılıç ve ark., 2019), Ordu'da erik, kiraz, şeftali, vişne (Altunç ve Akyazı, 2019), Malatya'da elma ağaçlarında (Kaplan, 2020) tespit edilmiştir.

***Amphitetranychus viennensis* (Zacher)**

Dişi birey 0,55 mm uzunluğunda 0,3 mm genişliğindedir. Vücudun dorsalinde 24 seta yer alır, vücut açık yeşil renklidir, elma, armut, şeftali, kiraz, erik, kiraz ve badem konukçuları arasındadır. (Jeppson ve ark., 1975).

İncelenen materyal: Surveyde bu fitofag türün 23 dişi bireyi saptanmıştır: Yarapsan Çiftliği 18.05.2015 1(♀), Gündoğdu 13.06.2015 4(♀), 29.05. 2016 1(♀), Kılavuzlu 27.06.2015 7(♀), 19.07.2015 2(♀), 12.06.2016 6(♀), 24.07.2016 2(♀)

Dağılımı ve konukçuları : *A.viennensis* İngiltere, Fransa, Almanya, Avusturya, Bulgaristan, Kuzey Hindistan, Kore, Çin ve Japonya, Rusya, Moldovya, Ukrayna, Kafkasya, Güney Kazakistan, Özbekistan ve Tacikistan'da yaygın olarak görülmektedir, başlıca konukçuları Rosaceae familyasındaki bitki ve ağaçlardır (Jeppson et al., 1975).

İç Anadolu ve Marmara Bölgelerinde elma, Avrupa armudu, vişne, kiraz, erik, ayva, ahlat, alıç, cevizde (Düzgüneş, 1961, Toros, 1974) Adana, İçel, Kahramanmaraş, Van, Tokat, Antalya ve Amasya illerinde taş çekirdekli meyve ağaçlarında (İncekulak ve Ecevit, 2002, Çiftçi ve ark., 1984, Yiğit ve Uygun, 1982, Erol ve Yaşar, 1996), Van gölü çevresindeki elma bahçelerinde (Kasap ve ark., 2004), Bursa ili sert çekirdekli meyve ağaçlarında (Kumral ve Kovancı, 2007), Bafra ve Çarşamba'da elma, ayva, kiraz, vişne ve erik (İnal, 2005), Tokat'ta elma (Yanar ve Ecevit, 2005), Çanakkale'de kiraz (Ertop ve Özpınar, 2011), Kelkit vadisinde elma, armut ve ayvada (Özsayın, 2012), Tekirdağ'da erik ve kiraz ağaçlarında (Kılıç ve ark, 2019) saptanmıştır.

***Panonychus ulmi* Koch**

Ergin dişileri yuvarlakça vücutlu ve koyu kırmızı renkli olup dorsaldeki kıllar daire şeklinde ve beyaz renkli kabarcıklardan çıkmaktadır (Jeppson ve ark. 1975) Erkekler, pembemsi ve gri renkte, yumurtalar soğan biçiminde ve kiremit kırmızısıdır. *P.ulmi* yaprakların alt kısmında yaprak damarlarına yakın yerden bitki özsuyu emerek emgi yerlerinde bronz bir görüntüye sebep olur. Badem ağaçlarında meyve kalite ve kantite bakımından olumsuz etkilenir (Cuthbertson ve Murchie 2006).

İncelenen materyal: Yarapsan Çiftliği 18.05.2015 2(♀), Gündoğdu 13.06.2015 3(♀), 29.06.2016 1(♀), Kılavuzlu 27.06.2015 (4♀), 26.06.2015 5(♀) Oruçbeyli 15.05.2016 1(♀)

Dağılımı ve konukçuları :*P.ulmi*'nin Avrupa'da, uzak doğu ülkelerinde, Gürcistan, Çin, Güney Afrika, Hindistan, A.B.D, Kanada, Arjantin, Yeni Zelanda ve Japonya'da erik, şeftali ve kiraz gibi sert çekirdekli meyve ağaçlarında önemli derecede zarar meydana getirdiği (Jeppson ve ark.,1975), akarın 38 farklı familyaya ait 140 bitki türünde tespit edildiği bildirilmektedir (Migeon ve ark., 2011).

Düzgüneş (1963), *P. ulmi*'yi ilk defa Yalova ilinden alınan örneklerden tespit etmiştir. Bu tür, Marmara Bölgesi taş çekirdekli meyve ağaçlarında (Günaydın ve Efe, 1997), Adana ve Niğde'de kiraz, vişne, şeftali, erik, muşmula (Ulusoy ve ark. 1999), Aydın'da incir (Çakmak ve Akşit 2003), Samsun'da erik (İnal, 2005), Çanakkale'de kiraz (Ertop ve Özpınar, 2011), Bursa'da kiraz, şeftali ve erik (Kumral ve Kovancı, 2007), Tokat'ta şeftali ve erik (Erdoğan 2013), Tekirdağ'da dut (Gençer Gökçe, 2015) ve erik (Kılıç ve ark, 2019) Ordu'da erik, kiraz, şeftali (Altunç ve Akyazı, 2019), Malatya'da elma ağaçlarında (Kaplan, 2020) tespit edilmiştir.

***Bryobia rubrioculus* (Scheuten)**

Dişi bireyin vücudu geniş ve oval, dorsalden basık, ventrali şişkincedir (Jeppson ve ark. 1975). Abdomenin ucu belirgin biçimde köşeli, vücuttaki setalar yaprak şeklinde, birinci çift bacaklar

diğerlerine göre oldukça uzundur. Vücut kırmızı, kırmızımsı kahverengi, kahverengi veya yeşilimsi kahverengi olabilir, boyları 0.7-0.9 mm'dir.

Badem ağaçlarında *B.rubrioculus*'un 38 adet dişi bireyi tespit edilmiştir:

İncelenen materyal : Yarapsan Çiftliği 08.06.2015 1(♀), 29.05.2016 1(♀), Gündoğdu 13.06.2015 4(♀), 20.07.2015 2(♀), 29.05.2016 1(♀), 24.07.2016 2(♀), Kılavuzlu 27.06.2015 5(♀), 19.07.2015 1(♀), 16.08.2015 3(♀), 23.08.2015 4(♀), 26.06.2016 3(♀), 24.07.2016 2(♀), 21.08.2016 5(♀), NKÜ badem bahçesi 04.10.2015 2(♀), 18.09.2016 2(♀)

Dağılımı ve konukçuları: Ana konukçusu Rosaceae familyasıdır, bununla birlikte 20 farklı familya ve 67 farklı bitki türünde saptanmış olup ağ örme yetenekleri gelişmemiştir (Migeon ve ark. 2011). Ülkemizde ilk defa 1936 yılında Büyükdere (İstanbul) elma ve kayısı fidanlığında kayıt edilmiştir (İyriboz, 1940), ayrıca çiçek elması, süs eriği, ceviz, yonca, üçgül, sarmaşık ve böğürtlende (Düzgüneş, 1954; Yiğit ve Uygun; 1982; Erol ve Yaşar, 1996), dağ muşmulası ve japon çiçek elmasında (Uysal ve ark. 2001) bulunduğu belirlenmiştir. Akar özellikle elma ağaçlarında sıkça görülmektedir (İncekulak ve Ecevit, 2002; Yanar ve Ecevit, 2005; Kasap ve Çobanoğlu, 2006, 2007). Bunun yanı sıra Bursa'da kiraz, erik ve vişnede (Kumral ve Kovancı, 2007), Çanakkale'de kiraz (Ertop ve Özpınar, 2011), Kelkik vadisinde elma, armut ve ayva (Özsayın, 2012), Tokat'ta kayısı (Erdoğan ve Yanar, 2015), Tekirdağ'da erik ve kiraz (Kılıç ve ark., 2019), Ordu'da erik, kiraz, şeftali ve vişne ağaçlarında (Altunç ve Akyazı, 2019) tespit edilmiştir.

Euseius finlandicus Oudemans

Dişinin vücudu yeşilimsi sarı ve ovaldir, dorsal levhası hafifçe sertleşmiş olup 17 çift dorsal kıl bulunur (Jeppson ve ark. 1975). Dişi chelicerasının hareketli parmağında tek diş bulunurken sabit parmağında 4 ya da 5 adet küçük diş vardır. Ventrianal levhanın ön 1/3'lük kısmında preanal kıllar enine bir sıra teşkil edecek şekilde dizilmiştir, ventri-anal levhayı çeviren integüment üzerinde 4 çift kıl bulunur (Çobanoğlu, 1993).

İncelenen materyal : Badem ağaçlarında toplam 181 adet dişi birey tespit edilmiştir. Oruçbeyli 15.05.2015 4(♀), 15.05.2016 2(♀), Yarapsan Çiftliği 18.05.2015 1(♀), 08.06.2015 2(♀), 20.07.2015 1(♀) 20.08.2015 1(♀), 15.05.2016 5(♀), 29.05.2016 1(♀), 24.07.2016 4(♀), Dilbaz Bahçe 08.06.2015 1(♀), 20.07.2015 3(♀), 29.05.2016 2(♀), 24.07.2016 1(♀) Gündoğdu 13.06.2015 30(♀), 29.05.2016 12(♀), Kılavuzlu 27.06.2015 21(♀), 19.07.2015 16(♀), 16.08.2015 6(♀), 23.08.2015 6(♀), 26.06.2016 26(♀), 10.07.2016 18(♀), 07.08.2016 2(♀), 21.08.2016 8(♀) Merkez 08.09.2015 2(♀), 04.09.2016 1(♀), NKÜ badem bahçesi 04.10.2015 4(♀), 04.09.2016 1(♀).

Dağılımı ve konukçuları : *E.finlandicus* İngiltere ve Finlandiya'da elma ağaçlarında (Collyer 1980), Avrupa, Kuzey Afrika, Orta Doğu, Asya, Kuzey, Güney ve Merkez Amerika ve Avustralya 'da elma, erik, turunçgiller, asmada görülmüş ve Tetranychidler, Eriophyidler ve diğer küçük akarların predatörü olduğu (Yoshida-Shaul ve Chant, 1995) tespit edilmiştir.

Ülkemizde ilk olarak Orta Anadolu, Marmara ve Karadeniz Bölgesinde (Swirski ve Amitai, 1982, Düzgüneş ve Kılıç 1983, Şekeroğlu 1984) daha sonra Ankara, Bursa, Niğde, Antalya, Erzincan, Tokat ve Gümüşhane elma bahçelerinde *T.urticae*, *T.cinnabarinus* ve *Eriophyes* türleri ile birlikte (Çobanoğlu, 1993), Trakya Bölgesinde ceviz, elma, süs elması, kiraz, vişne, incir, erik, şeftali ve asmalarda *T. urticae*, *B. rubrioculus*, *Cenopalpus* sp., *Tydeus* sp. ile birlikte (Çobanoğlu, 2004), Tokat'ta elma (Yanar ve Ecevit, 2005), vişne, kiraz, kayısı, şeftali, mahlep, erik (Erdoğan, 2013), Bafra ve Çarşamba ovalarında nar (İnal, 2005), Van'da elma (Kasap ve Çobanoğlu 2007), Giresun ve Sivas'ta elma, armut ve ayva (Özsayın, 2012), Çanakkale ve Balıkesir'de elma ve ayva (Kasap ve ark., 2013), Tekirdağ'da at kestanesinde en yoğun olmak üzere puro ağacı, ıhlamur, akçağaç, dişbudak, akasya, çınar, incir, ceviz, süs eriği, asma, ateş dikenini gibi farklı konukçularda (Gençer Gökçe, 2015), yine Tekirdağ'da en yoğun erik ve kirazda olmak üzere ve baskın predatör tür olarak sert çekirdekli

meyve ağaçlarında (Kılıç ve ark., 2019), Ordu'da erik, kiraz, şeftali ve kızılıçık (Altunç ve Akyazı, 2019), Diyarbakır'da kiraz, elma ve narda (Miroğlu ve Çıkman, 2022) tespit edilmiştir.

Bunların yanı sıra *Citrus* spp., *Cornus mas*, *C.avellana*, *C. oblonga*, *Eriobotrya japonica*, *Ficus carica*, *Fragaria vesca*, *J.regia*, *M.communis*, *Malus floribunda*, *Morus alba*, *Prunus armeniaca*, *P. avium*, *P.cerasus*, *P.domestica*, *P.persica*, *Punica communis*, *Salix* sp., *S.ebulus*, *Tilia platyphyllos*, *Ulmus campestris*, *Vitis vinifera* gibi konukçular üzerinde de tespit edilen bir avcı türdür (Alaoğlu, 1996, Çobanoğlu 1991, 1993, 2004, Incekulak and Ecevit 2002, Kasap ve Çobanoğlu, 2009, Kumral ve Kovancı, 2007, Özman ve Çobanoğlu, 2001, Faraji ve ark, 2011). Akarın Adana, Amasya, Ankara, Antalya, Bitlis, Burdur, Bursa, Edirne, Erzincan, Erzurum, Gümüşhane, Hakkâri, İçel, Isparta, İstanbul, İzmir, Kastamonu, Kırklareli, Konya, Manisa, Nevşehir, Niğde, Tokat, Van Gölü çevresi, Yalova illerinde de bulunduğu bildirilmektedir (Faraji ve ark, 2011).

***Kampimodromus aberrans* Oudemans**

Dişi bireyinde dorsal levha hemen hemen düz veya belirgin desenli yapıda olup altısı dorsal, ikisi median, sekizi lateral olmak üzere idiosomada 16 çift kıl bulunmaktadır (Düzgüneş ve Kılıç 1983).

İncelenen materyal : *K.aberrans* badem ağaçlarından örnek toplanan pek çok yerde karşımıza çıkan en yaygın avcı tür olmuştur ve 200 dişi, 4 erkek bireyi tespit edilmiştir: Oruçbeyli 15.05.20151(♀), 15.05.2016 1(♀), Yarapsan Çiftliği 18.05.2015 2(♀), 08.06.2015 2(♀), 20.07.2015, 1(♀), 20.08.2015 2(♀), 08.09.2015 2(♀), 15.05.2016 1(♀), 24.07.2016 3(♀), 21.08.2016 1(♀), 04.09.2016 2(♀), Gündoğdu 13.06.2015 16(♀1♂), 20.07.2015 1(♀), 29.05.2016 2(♀), 24.07.2016 3(♀), Kılavuzlu 27.06.2015 21(♀-1♂), 19.07.2015 23(♀), 16.08.2015 12(♀1♂), 23.08.2015 12(♀), 26.06.2016 18(♀), 10.07.2016 19(♀), 24.07.2016 10(♀), 07.08.2016 3(♀), 21.08.2016 19(♀-1♂), 21.08.2016 4(♀), Dilbaz Bahçe 05.07.2015 2(♀) 20.07.2019 2(♀), 10.07.2016 2(♀), 24.07.2016 2(♀), Merkez 08.09.2015, 1(♀),04.09.2016 1(♀), NKÜ badem bahçesi 04.10.2015 3(♀), 04.09.2016 3(♀), Yağcı 04.09.2016 2(♀)

Dağılımı ve konukçuları : *K.aberrans* dünya üzerinde başta İngiltere olmak üzere Kanada, Amerika Birleşik Devletleri, İsrail İtalya, Yunanistan'da (Swirski and Amitai, 1965), ıhlamur, fındık, kartopu, meşe, avokado, yeni dünya ve erikte, bağlarda ise *Panonychus ulmi* ile birlikte rastlanmıştır (Jeppson ve ark. 1975), Güney Fransa'da üzüm bağlarında (Kabicek, 2008), Çekoslovakya ve İtalya'da fındıkta (Tsolakis ve ark., 2000) görülmüştür.

Ülkemizde ilk olarak 1957 yılında Düzgüneş (1963) tarafından elma, erik ve fındık ağaçlarında kayıt edilmiş, elmada serbest yaşayan *Eriophyes*'ler ve polen tozları ile beslendiği gözlemlenmiştir (Düzgüneş ve Kılıç 1983). Van, Tokat, İstanbul, Erzurum, Erzincan, Bursa illerinde ve Trakya Bölgesinde sert çekirdekli ve taş çekirdekli meyve bahçelerinde, çalimsı bitkiler ve bazı süs bitkilerinde kaydedilmiş (Düzgüneş ve Kılıç 1983, Çobanoğlu 1993, Alaoğlu 1996, Incekulak ve Ecevit 2002, Çobanoğlu 2004, Kasap ve ark. 2004, Yanar ve Ecevit 2005, Kasap ve Çobanoğlu 2006, Yeşilayer ve Çobanoğlu 2009). Eriophyidae, Tarsenomidae ve Tenuipalpidae familyası türleri ile birlikte bulunduğu (Çobanoğlu, 2004), Bafra ve Çarşamba ovalarında elma ağaçlarında *B.rubrioculus*, ve Eriophyidlerle beslendiği (İnal, 2005) gözlenmiştir. Tokat'ta (Yanar ve Ecevit, 2005) ve Van'da elma bahçelerinde (Kasap ve Çobanoğlu, 2007), Bursa'da *T.urcticae*, *A.viennensis* ve *B.rubrioculus* ile beslenirken (Kumral ve Kovancı, 2007), İstanbul'da yeni dünya (Yeşilayer ve Çobanoğlu 2009) Kelkit vadisinde elma, armut ve ayva (Özsayın, 2012), Çanakkale ve Balıkesir'de elma, ayva, muşmula (Kasap ve ark. 2013) Tekirdağ'da başta puro ağacı ve ıhlamur olmak üzere at kestanesi, akçaağaç, dişbudak, incir, kara dut, akasya, çınar, süs eriği, ateş dikenini gibi bitkilerde ve ağaçlarda (Gençer Gökçe, 2015) ve sert çekirdekli meyvelerde (345 adet dişi ve 1 adet erkek birey) (Kılıç ve ark., 2019) bu akara rastlanılmıştır.

***Phytoseius finitimus* Ribaga, 1904**

Dorsal levha 7 çift lateral kıla sahiptir, kıllardan bazıları çok küçülmüş, bazıları anormal kalınlaşmış ve testere gibi dişlidir. Ventriyal levha uzunluğu genişliğinden çok fazladır ve 3 çift preanal kıl içerir (Jeppson ve ark. 1975).

İncelenen materyal : Yarapsan Çiftliği 18.05.2015 2(♀), 20.07.2015 2(♀), 08.09.2015 1(♀), 15.05.2016 1(♀), 24.07.2016 2(♀), 21.08.2016 1(♀), 04.09.2016 1(♀), Gündoğdu 13.06.2015 9(♀), 29.05.2016 8(♀), Kılavuzlu 27.06.2015 8(♀), 19.07.2015 8(♀), 16.08.2015 5(♀), 23.08.2015 3(♀), 26.06.2016 5(♀), 10.07.2016 11(♀), 24.07.2016 5(♀), 07.08.2016 9(♀), 21.08.2016 11(♀), Dilbaz Bahçe 20.07.2015 1(♀), 24.07.2016 1(♀), NKÜ badem bahçesi 04.10.2015 2(♀), 04.09.2016 2(♀)

Dağılımı ve konukçuları : *P. finitimus* Amerika, Kuzey ve Orta Avrupa ile Akdeniz ülkelerinde tespit edilmiştir (Jeppson ve ark. 1975). Ülkemizde Ankara'da elma bahçelerinde (Çobanoğlu 2004), Hakkari'de gülde (Kasap ve Çobanoğlu 2009), İstanbul'da gürgen ve servide (Yeşilayer ve Çobanoğlu 2009), Antalya ili sebze alanlarında (Çobanoğlu 1989) saptanmış, Ankara, Bursa ve Yalova illerinde % 0.24 bulunuş oranı ile belirlenmiştir (Çobanoğlu ve Kumral, 2014), Tekirdağ'da süs elması, dişbudak, akçaağaç, puro ağacı, asma, kivi, acem borusu, ateş dikeni, gül gibi konukçularda (Gence Gökçer, 2015), yine Tekirdağ'da erik, vişne ve kiraz ağaçlarında (Kılıç ve ark. 2019), Ordu'da erik, kiraz ve şeftali (Altunç ve Akyazı, 2019), Diyarbakır'da kiraz, elma, nar, asma, kavak gibi toplam 26 adet konukçuda (Miroğlu ve Çıkman, 2022) kayıt edilmiştir.

***Typhlodromus athiasae* Porath and Swirski, 1965**

Dişi bireyi açık sarımsı renkte dorsal levha sklerotize olup üzeri ağ desenlidir (Jeppson ve ark. 1975).

İncelenen materyal : 96 dişi bireyi tespit edilmiştir: Dilbaz Bahçe 08.06.2015 2(♀), 05.07.2015 1(♀), 10.07.2016 1(♀), 29.05.2016 1(♀), Gündoğdu 13.06.2015 6(♀), 29.05.2016 1(♀), Kılavuzlu 27.06.2015 20(♀), 19.07.2015 6(♀), 16.08.2015 3(♀), 23.08.2015 4(♀), 26.06.2016 17(♀), 10.07.2016 4(♀), 24.07.2016 4(♀) 07.08.2016 7(♀), 21.08.2016 7(♀), Yağcı 01.10.2015 1(♀), NKÜ badem bahçesi 04.10.2015 2(♀), 04.09.2016 7(♀) Yarapsan Çiftliği 24.07.2016 3(♀)

Bu avcı tür İsrail ve Yunanistan'da hatmi, bambu, narenciye, sarı alıç, akdeniz servisi, incir, buğdaygiller, baklagiller, hanımeli, kara dut, avokado, fasulye, akçakesme, halep çamı, sakız ağacı, doğu çınarı, japon eriği, elma, meşe, patlıcangiller, tespih ağacı, karaağaç, asma, mor salkım gibi bitkilerde kayıt edilmiştir (Porath and Swirski, 1965, Swirski and Amitai, 1965). *T. athiasae* ülkemizde ilk kez Antalya'da turunçgillerde (Mc Murty, 1977) kayıt edilmiş olup Adana'da çamlar üzerinde de (Swirski ve Amitai, 1982) saptanmıştır.

Akarın Adana, Antalya ve İçel illerinin alçak kesimlerinden Toros dağlarının eteklerine kadar turunçgil ve çam ağaçlarında bir dağılıma sahip olduğu (Şekeroğlu, 1984), Antalya (Alanya) ve Muğla (Fethiye)'daki turunçgil bahçelerinde beyaz sinek pupa ve yumurtalarıyla da beslendiğini gözlenmiş (Çobanoğlu, 1989), İzmir'in bazı ilçelerinde mandarin ve portakal ağaçlarında tespit edilmiştir (Madanlar, 1991). *T. athiasae* Bursa'da %9.5'lük örneklenme oranıyla ve özellikle *P. ulmi*'nin baskın olduğu tüm bahçelerde yaygın predatör akar olarak belirlenmiştir (Kumral ve Kovancı, 2007). İstanbul ili park ve yeşil alanlarında (Yeşilayer ve Çobanoğlu, 2009), Çanakkale ve Balıkesir illerinde elma, armut, ayva, muşmula ağaçları ile köpek üzümü ve yabani hardalda (Kasap ve ark. 2013). Tekirdağ'da akçaağaç, mazı, göknar, süs elması, köpek üzümünde (Gencer Gökçe ve Kılıç, 2015), yine Tekirdağ'da erik, kayısı ve kiraz ağaçlarında saptanmıştır (Kılıç ve ark., 2019).

***Tydeus californicus* Banks**

Beyazımsı soluk sarı veya açık turuncu renkte, dişilerin idiosoma uzunluğu 320-420 µm, erkek bireylerin 270-330 µmdir, integüment çizgi şeklinde desenlerle kaplıdır (Jeppson ve ark. 1975).

İncelenen materyal : Oruçbeyli 15.05.2015 1(♀), 15.05.2016 3(♀), Yarapsan Çiftliği 18.05.2015 4(♀), 08.06.2015 1(♀), 04.09.2016 3(♀), Dilbaz Bahçe 08.06.2015, 3(♀), 29.05.2016 1(♀), Kılavuzlu 27.06.2015 11(♀), 19.07.2015 12(♀), 16.08.2015 3(♀), 26.06.2016 6(♀), 10.07.2016 8(♀), 24.07.2016 7(♀), 07.08.2016 1(♀), 21.08.2016 11(♀), Gündoğdu 13.06.2015 25(♀) Yağcı 01.10.2015 3(♀), 29.05.2016 3(♀), 04.09.2016 1(♀), NKÜ badem bahçesi 04.10.2015 4(♀), 04.09.2016 4(♀), 18.09.2016 2(♀), Merkez 04.09.2016 1(♀)

Dağılımı ve konukçuları : *T.californicus*, İtalya'da bağlarda, armut ve şeftali bahçelerinde (Castagnoli, 1989), Portekiz'de elma, şeftali, armut, turuncgillerde saptanmıştır (Ferreira ve Carmona 1994). Ülkemizde erik ve kayısı (Çobanoğlu ve Kazmierski, 1999), Bursa'da elma, kiraz ve erik (Kumral ve Kovancı, 2007), İzmir'de şeftali (Güven ve Madanlar, 2011), Tokat'ta vişne, kiraz, kayısı, şeftali, mahlep ve erik (Erdoğan, 2013), Kelkit vadisinde elma ve ayva bahçelerinde (Özsayın, 2012), Tekirdağ'da akçaağaç, dişbudak ve acemborusunda (Gencer Gökçe, 2015), yine Tekirdağ'da erik ve kirazda (Kılıç ve ark., 2019) Ordu'da erik, kiraz, şeftali, vişne ve kızılıçık ağaçlarında (Altunç ve Akyazı, 2019) tespit edilmiştir.

SONUÇ

Tekirdağ ili Süleymanpaşa ilçelerinde bulunan badem ağaçlarında görülen zararlı ve predatör akar türlerinin belirlenmesine yönelik 2015-2016 yıllarında yapılan bu çalışmada 4 familyaya ait 9 akar türü tespit edilmiştir. Çalışmada elde edilen bu veriler Türkiye akar faunasına katkı niteliğindedir.

Çalışmada fitofag akar türleri olarak Tetranychidae familyasından *Tetranychus urticae*, *Amphitetranynchus viennensis*, *Panonychus ulmi*, *Bryobia rubrioculus* tespit edilmiştir, Eriophyidae familyasına ait bireyler de belirlenmiş olup türleri tespit edilememiştir. Surveyler en sık rastlanılan zararlı akar türü 405 adet birey ve % 27.82 bulunuş oranı ile *T. urticae* olmuştur.

Predatör türlerden Phytoseiidae familyasına bağlı *Euseius finlandicus*, *Kampimodromus aberrans*, *Phytoseius finitimus*, *Typhlodromus athiasae* ve nötr türlerden Tydeidae familyasına bağlı *Tydeus californicus* teşhis edilmiştir. Ayrıca *Tydeus* cinsine ait tür teşhisi yapılamayan 52 dişi birey bulunmaktadır.

Araştırmada *K.aberrans* 204 birey ve % 14.01 bulunuş oranı ile en yaygın avcı tür olmuştur, akarı 181 birey ile (% 12.43) *E. finlandicus* takip etmiştir.

Badem ağaçlarında görülen zararlı akar türleri ile predatör akar türlerinin toplam sayıları oranlandığında, zararlı türlerin %48.6 predatör türlerin %51.6 oranında olduğu görülmektedir. Faydalı türlerin popülasyonlarının fazla olması doğal denge ve biyolojik mücadele bakımından oldukça önemlidir.

Meyve ağaçlarında fitofag akar türlerinin ekonomik değere sahip ürünlerde zarar yapması maddi kayıplara sebep olduğu için zararlı akarlarla mücadelede genellikle kimyasal mücadele tercih edilmektedir. Ancak tarım ilaçları sadece çevreye zarar vermekle kalmayıp bitkilerde kalıntıya, fitotoksik etkiye neden olmakta, ayrıca faydalı canlıların ve predatör akarların popülasyonlarında azalmaya hatta tamamen yok olmaya sebebiyet vermektedir. Zararlı akarlarla mücadele edebilmek ve doğal düşmanları koruyabilmek için kültürel, fiziksel, biyolojik ve kimyasal önlemler entegre edilerek kullanılmalı, kimyasal ilaç kullanılma zorunluluğu varsa ilaçların çevreci olmasına, doğal düşmanlara etkilerinin bulunmamasına veya en az düzeyde etkileyecek özellikte olmasına dikkat edilmelidir.

Yapılan çalışma sonucunda badem ağaçlarında göz ardı edilemeyecek oranda predatör akarların varlığı göze çarpmaktadır. Doğal dengenin korunması için gösterilecek çabalar hali hazırdaki faydalı akar popülasyonunun daha da artmasını sağlayacaktır.

TEŞEKKÜR

Çalışmamızda akar tür teşhislerinin yapılmasında yardımcı olan sayın Prof. Dr. Sultan Çobanoğlu'na (Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü) teşekkürlerimizi sunarız.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abraham G, 1992. Study on acarids in peach orchards. Acta Phytopathologica et Entomologica Hungarica, 27:35-37.
- Alaoğlu Ö, 1996. Erzurum ve Erzincan illerinde Phytoseiidae (Acarina) faunası üzerinde çalışmalar. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 9 (11): 7-14.
- Altunç, YE ve Akyazı, R, 2019. Ordu ilinde sert çekirdekli meyve ağaçlarında bulunan akar türleri. Anadolu Tarım Bilim. Derg. 34:18-34.
- Arutunjan ES, 1977. Key to Phytoseiid mites of agricultural crops in the Armenian USSR. Publishing House of the Academy of Sciences, Armenian SSR, Erevan, 112 p.
- Baldo FB, Raga1 A, de Carvalho Mineiro JL, de Castro JL, 2016. Diversity and dynamics of populations of mites in nectarine trees (*Prunus persica* var. *nucipersica*) (Rosaceae). Journal of Plant Studies, 5(1): 28-37.
- Beglyarov, GA, 1981. Keys to the determination of phytoseiid mites of the U.S.S.R. Information, Bulletin, Internal Organization for Biological Control of Noxious Animals and Plants, East Palaearctic Section, 2(1): 97 pp.
- Bulut HS, Madanlar N, 2004. Bademli (Ödemiş, İzmir) beldesi meyve fidanlıklarında zararlı *Tetranychus urticae* Koch (Acarina: Tetranychidae)'nin populasyon yoğunluğu. Türkiye Entomoloji Dergisi., 2004, 28 (3): 193-203.
- Campbell RJ, Grayson RL, Marini RP, 1990. Surface and Ultrastructural Feeding Injury to Strawberry Leaves by the Twospotted Spider Mite. Hortscience 25, 948-951.
- Campbell RJ, Marini RP, 1990. Nitrogen Fertilization Influences the Physiology of Apple Leaves Subjected to European Red Mite Feeding. Journal of American Society and Horticulture Science. 115 (1): 89-93.
- Castagnoli M, 1989. Recent advances in knowledge of the mite fauna in the biocenoses of grapevine in Italy. In: Cavalloro, R. (Ed.), Influence of Environmental Factors on the Control of Grape Pests, Diseases and Weeds. Balkema, Rotterdam, 169-180 pp.
- Chant DA, Yoshida-Shaul E, 1986. The subfamily Chantiinae in the family Phytoseiidae (Acari: Gamasina). Canadian Journal of Zoology, 64(9): 2024-2034.
- Chant DA, McMurtry JA, 2007. Illustrated keys and diagnoses for the genera and subgenera of the Phytoseiidae of the world (Acari: Mesostigmata). Indira Publishing House, West Bloomfield, 219 pp.
- Collyer E, 1956. Notes on the biology of some predacious mites on the fruit trees in South-Eastern England. Bulletin of Entomological Research, 47:14-205.
- Collyer E, 1980. Phytoseiidae (Acari) from the Pacific Islands: note. New Zealand Entomol., 7: 138-139.
- Cuthbertson AGS, Murchie AK, 2006. European red spider mite - an environmental consequence of persistent chemical pesticide application. International Journal of Environment. Science and Technology, 2(3):287-290.
- Çakmak, İ ve Akşit, T, 2003. Aydın ilinde incir ağaçlarında zararlı akar türleri, doğal düşmanları ve önemlilerinin populasyon değişimleri üzerinde araştırmalar. Türkiye Entomoloji Dergisi, 27(1):27-38.
- Çiftçi K, Türyılmaz N, Kumaş F, Özkan A, 1984. Antalya İli Elma Bahçelerindeki Önemli Zararlılar İle Doğal Düşmanlarının Tespiti Üzerinde Ön Çalışmalar. Bitki Koruma Bülteni, 25 (1-2):49-61.

- Çobanoğlu S, 1989. Antalya İli Sebze Alanlarında Tespit Edilen Phytoseiidae Berlese, 1915 (Acarina: Mesostigmata) Türleri. Türkiye Bitki Koruma Bülteni, 29(1-2): 47-64.
- Çobanoğlu, S, 1991. The distribution of phytoseiid species (Acari: Phytoseiidae) in important apple growing areas of Turkey. In: F., Dusbabek and V.V. Bukva (Eds.). Modern Acarology. Academia. Prague and SPB Academic Publishing, The Hague, The Netherlands, 565–570 pp.
- Çobanoğlu S, 1993. Türkiye'nin önemli elma bölgelerinde bulunan Phytoseiidae (Parasitiformis) türleri üzerinde sistematik çalışmalar, I. Türkiye Entomoloji Dergisi, 17(2):41-54.
- Çobanoğlu S, 2004. New Phytoseiid Mites (Mesostigmata: Phytoseiidae) of Turkey. Israel Journal of Entomology, 34: 38-107.
- Çobanoğlu S ve Bayram Ş, 1999. Mite species associated with cultivated and wild rose plants in Çamlıdere. Entomologist's Monthly Magazine, Turkey, 135: 245-248.
- Çobanoğlu, S, Kazmierski, A, 1999. Tydeidae and Stigmaeidae (Acari: Prostigmata) from orchards, trees and shrubs in Turkey. Biological Bulletin of Poznan, 36(1): 71-83.
- Çobanoğlu S, Kumral NA, 2014. Ankara, Bursa ve Yalova illerinde domates yetiştirilen alanlarda zararlı ve faydalı akar (Acari) biyolojik çeşitliliği ve populasyon dalgalanması. Türkiye Entomoloji Dergisi, 38(2): 197-214.
- Çobanoğlu S, Ueckermann EA, Kumral NA, 2015. A new *Tetranychus dufour* (Acari: Tetranychidae) associated with Solanaceae from Turkey. Turkish Journal of Zoology, 39:565-570.
- Düzgüneş Z, 1954. Orta Anadolu meyve ağaçlarına zarar veren tetranychidae familyası türleri üzerinde sistematik ve biyolojik çalışmalar ve mücadele denemeleri. Ziraat Vekaleti Neşriyat ve Haberleşme Müdürlüğü, 706, 104 s.
- Düzgüneş Z, 1961. Akdiken Akarı *Tetranychus vienensis* Zacher. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 4: 389-396.
- Düzgüneş Z, 1963. Türkiye'de Yeni Bulunan Akarlar. Bitki Koruma Bülteni, 3:4, 237-246
- Düzgüneş Z, 1980. Küçük arthropodların toplanması, saklanması ve mikroskopik preparatlarının hazırlanması. Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Genel Müdürlüğü Matbaa Şubesi Müdürlüğü, Ankara, 77 s.
- Düzgüneş Z, Kılıç S, 1983. Türkiye'nin önemli elma bölgelerinde bulunan phytoseiidae (Acarina) türlerinin tespiti, bunlardan *Tetranychus viennensis* Zacher (Acarina; Tetranychidae) ile ilişkileri bakımından en önemli türün etkinliği üzerinde araştırmalar. Doğa Bilim Dergisi, 8: 193-205.
- Erdoğan H, 2013. Tokat ilinde taş çekirdekli meyvelerde bulunan akar türlerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 97 s.
- Erdoğan H, Yanar D, 2015. Tokat ilinde Kayısı (*Prunus armeniaca* L.) ağaçlarında bulunan faydalı ve zararlı akar türlerinin belirlenmesi. Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi, 8 (1): 71-75.
- Erol T, Yaşar B, 1996. Van ili elma bahçelerinde bulunan zararlı türler ile doğal düşmanları. Türkiye Entomoloji Dergisi, 20(4): 281-293.
- Ertop S, Özpınar A, 2011. Çanakkale ili kiraz ağaçlarındaki fitofag ve yararlı türler ile bazı önemli zararlıların populasyon değişimi. Türkiye Entomoloji Bülteni, 1(2): 109-118.
- Faraji F, Çobanoğlu S, Çakmak İ, 2011. A checklist and a key for the Phytoseiidae species of Turkey with two new species records (Acari: Mesostigmata). International Journal of Acarology 37: 221-243.
- FAO, 2020. www.faostat.fao.org, (Erişim Tarihi: 25.02.2022).
- Ferreira MA, Carmona MM, 1994. Acarofauna do Feijoeiro em Portugal. Bol. San. Veg. Plagas., 20: 111-118.
- Gençer Gökçe P, 2015. Tekirdağ ili yeşil alanlarda süs bitkilerinde bulunan akar türlerinin saptanması. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 71s.
- Göksu ME, 1968. Research on the biology and control of *Tetranychus vienensis* Zacher (Acari: Tetranychidae) in the Region of Marmara. Plant Protection Bulletin, 8:194- 213.
- Günaydın T ve Efe E, 1997. Marmara bölgesi şeftali bahçelerinde zararlı ve yararlı türlerin tespit edilmesi. Atatürk Bahçe Kültürleri Merkez Araştırma Enstitüsü. Bilimsel Araştırma ve İncelemeler, 106 s.
- Güven B, Madanlar N, 2011. İzmir ili şeftali bahçelerinde bulunan zararlı akarlar ile predatörü olan akar türleri. Türkiye Biyolojik Mücadele Dergisi, 2 (2): 119-126.

- İnal B, 2005. Bafra ve Çarşamba ovalarında çeşitli kültür bitkisi alanlarında bulunan acarına türleri üzerinde faunistik çalışmalar. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bitki Koruma Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Samsun, 100s.
- İncekulak R, Ecevit O, 2002. Amasya elma bahçelerinde bulunan akar türleri ve populasyon dinamiklerinin belirlenmesi. Türkiye 5. Biyolojik Mücadele Kongresi Bildirimleri, 297-314.
- İyriboz N, 1940. İncir hastalıkları. Ziraat Vekaleti Neşriyatı Umumi Sayı: 489, Mahsul Hastalıkları, Kültür Basımevi, İzmir, 85 s
- Jeppson LR, Keifer HH, Baker EW, 1975. Mites Injurious to Economic Plants. University of California Press, 614 s.
- Kabicek J, 2003. Phytoseiid Mite Communities on Apple Trees in Abandoned Orchards In: XVI. Slovak and Czech Plant Protection Conference, Abstracts Supplement: 182-183p.
- Kabicek J, 2008. Cohabitation and intra leaf distribution of Phytoseiid Mites (Acari; Phytoseiidae) on leaves of *Corylus avellana*. Plant Protection Science, 44(1): 32-36.
- Kaplan, M, 2020. Malatya ili Elma (*Malus domestica* Bark. (Rosaceae)) ağaçlarında zararlı böcek ve akar türleri ile doğal düşmanlarının belirlenmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(4): 2341-2352.
- Kasap İ, Çobanoğlu S, Aktuğ Y, Denizhan E, 2004. Van gölü çevresinde elma bahçelerinde saptanan zararlı ve yararlı akar türleri. Bitki Koruma Kongresi, Samsun, 104s.
- Kasap İ, Çobanoğlu S, 2006. Population dynamics of *Bryobia rubrioculus* Scheuten (Acari: Tetranychidae) and its predators in sprayed and unsprayed apple orchards in Van. Türkiye Entomoloji Dergisi, 30(2): 89-98.
- Kasap İ, Çobanoğlu S, 2007. Mite (Acari) fauna in apple orchards of around the lake Van basin of Turkey. Türkiye Entomoloji Dergisi, 31(2): 97-109.
- Kasap İ, Çobanoğlu S, 2009. Phytoseiid mite of Hakkari province, with *Typhlodromus tamaricis* Kolodochka, 1982 (Acari; Phytoseiidae), a new record for the predatory mite fauna of Turkey. Türkiye Journal Zooloji, 33: 301-308.
- Kasap İ, Çobanoğlu S, Pehlivan S, 2013. Çanakkale ve Balıkesir illeri yumuşak çekirdekli meyve ağaçları ve yabancı otlar üzerinde bulunan predatör akar türleri. Türkiye Biyolojik Mücadele Dergisi, 4(2): 109-124.
- Kavut H, Adıgüzel N, Derin A, 1990. Ege Bölgesi ikinci ürün ekim alanlarında görülen hastalık, zararlı, yabancı otlar ve bunların doğal düşmanları üzerinde araştırmalar. Bornova Zirai Mücadele Araş. Enst. KKGa-B-03-E-029-Proje Sonuç Raporu, 35 s.
- Kılıç, N ve Çobanoğlu, S, 2016. Plant parasitic mite species (Acarina: Prostigmata) of pome fruit trees of Tekirdag-Turkey. 8th Symposium of the European Association of Acarologists (EURAAC) Valencia, Spain, 11th -15th July 2016, 83-84 p.
- Kılıç N, Keskin M, Çobanoğlu S, 2019. Tekirdağ ilinde bazı sert çekirdekli meyve ağaçlarında bulunan zararlı ve predatör akar türlerinin belirlenmesi. Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar projesi, (NKÜBAP.0024.AR.15.08), 95s.
- Kumral NA, Kovancı B, 2007. The diversity and abundance of mites in agrochemical-free and conventional deciduous fruit orchards of Bursa, Turkey. Türkiye Entomoloji Dergisi, 31(2):83-95.
- Madanlar N, 1991. İzmir ilinde turuncgillerde bulunan Acarina türleri ve populasyon yoğunluklarının tespiti üzerine araştırmalar. Ege Üniv. Fen Bilimleri Ens. Doktora Tezi, İzmir, 258 s.
- Mc Murty JA, 1977. Some predaceous mites (Phytoseiidae) on citrus in the Mediterranean Region. Entomophaga, 22 (1): 19-30.
- Meyer, MKP, 1987. African Tetranychidae (Acari: Prostigmata) with reference to the world genera. Entomology Memoir, Department of Agriculture and Water Supply, Republic of South Africa, 69, 1-175.
- Migeon A, Nouguiet E, Dorkeld F, 2011. Spider Mites web: a comprehensive database for the Tetranychidae. In Trends in Acarology, Springer Netherlands, 557-560
- Miroğlu, M. S ve Çıkman, E, 2022. Hevsel bahçelerinin (Diyarbakır) faydalı akar faunası. Bitki Koruma Bülteni, 62(1): 34-45.

- Mobley KN, Marini RP, 1990. Gas exchange characteristics of apple and peach leaves infested by European red mite and two spotted spider mite. Journal American Society Horticultural Science, 115:757-761
- Önuçar A, Ulu O, 1993. Ege bölgesi meyve fidanlarındaki zararlılar üzerinde faunistik çalışmalar. Bitki Koruma Bülteni, 33(1-2):1-13.
- Özkan C, Gürkan O, Hancıoğlu Ö, 2005. Çubuk (Ankara) ilçesi vişne ağaçlarında zararlı olan türler, doğal düşmanları ve önemlileri üzerinde gözlemler. Tarım Bilimleri Dergisi, 11(1): 57-59.
- Özman S K ve Çobanoğlu S, 2001. Current status of hazelnut mites in Turkey. Acta Horticulturae, 556: 479-487.
- Özsayın N, 2012. Kelkit vadisinde (Giresun, Sivas) yer alan bazı ilçelerde yumuşak çekirdekli meyveler üzerindeki akar türleri. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 100s.
- Özüdoğru T, 2003. Badem. Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, 6(4), 4s.
- Palevsky E, Oppenheim D, Reuveny H, Gerson U, 1996. Impact of European red mite on golden delicious and oregon spur apples in Israel. Experimental and Applied Acarology, 20 343-354.
- Pritchard AE, Baker EW, 1951. The false spider mites of California (Acarina: Phytoseiidae). University of California Publications in Entomology 9 (1):1-94 p.
- Porath A, Swirski E (1965). A survey of phytoseiid mites (Acarina: Phytoseiidae) on citrus, with description of one new species. Israel Journal of Agricultural Researches, 15:87-100.
- Rasmy AH, Zaher MA, Abou-Awad BA, 1972. Mites associated with deciduous fruit trees in U.A.R. Z. Angew. Entomol., 70 (2): 179-183.
- Rowell, HJ, Chant, DA, Hansell, RIC, 1978. The determination of setal homologies and setal patterns on the dorsal shield in the family Phytoseiidae (Acarina: Mesostigmata). Canadian Entomologist, 110: 859-876.
- Sağlam, H.D ve Çobanoğlu S, 2007. Ankara ilinde park ve süs bitkileri üzerindeki Tenuipalpidae (Acari; Prostigmata) türlerinin saptanması. Türkiye Entomoloji Dergisi, 34(1): 37-52.
- San S, Göker S, Ulu O, Önuçar A, 1978. Ege Bölgesi'nde ekonomik öneme haiz sert ve yumuşak çekirdekli meyve ağaçlarında zararlı olan kırmızı örümcek türleri üzerinde ön çalışmalar. Ziraî Mücadele Araştırma Yıllığı, 6, 63-71.
- Strickler KN, Cushing M, Whalon ME, Croft BA, 1987. Mite (Acari) Species composition in Michigan apple orchards. Environmental Entomology, 17:30-36.
- Seeman, OD, Beard, JJ, 2011. Identification of exotic pest and Australian native and naturalised species of *Tetranychus* (Acari: Tetranychidae). Zootaxa, 2961, 1-72.
- Swirski E and Amitai S, 1965. Further phytoseiid mites (Aearina: Phytoseiidae) of Israel, with a description of one new species. Israel Journal of Agricultural Research, 15: 123-138.
- Swirski E and Amitai S, 1982. Notes on predacious mites (Acarina: Phytoseiidae) from Turkey, with description of the male of *Phytoseius echinus* Wainstein and Arutunian. Israel Journal Entomol., 16: 55-62.
- Şekeroğlu E, 1984. Güney Anadolu Bölgesi Phytoseiidae akarları (Acarina, Mesostigmata) biyolojileri ve çilek bitkisinde avcı akar olarak etkinliklerinin araştırılması. Doğa Bilim Dergisi, 8: 320-336.
- Toros S, 1974. Orta Anadolu Bölgesinde önemli bitki zararlılarından *Tetranychus viennensis* Zacher. (Akdiken Akarı)' in morfolojisi biyolojisi, yayılışı ve konukçuları ile kimyasal savaş imkanları üzerine araştırmalar. A.Ü.Z.F yayınları:154, Bilimsel Araştırma ve İncelemeler, 296, 74 s.
- Tsolakis H, Ragusa E, Ragusa di Chiara S, 2000. Distribution of Phytoseiid mites (Parasitiformes, Phytoseiidae) on hazelnut at two different altitudes in Sicily (Italy). Population Ecology, 29: 1251-1257.
- TUIK, 2020. Bitkisel üretim verileri. Ankara. www.tuik.gov.tr, (Erişim Tarihi: 25.02.2022)
- Ulusoy MF, Vatanserver G, Uygun N, 1999. Ulukışla (Niğde) ve Pozantı (Adana) yöresi Kiraz ağaçlarında zararlı türler, doğal düşmanları ve önemlileri üzerinde gözlemler. Türkiye Entomoloji Dergisi, 23 (2): 111-120.
- Uysal C, Çobanoğlu S, Ökten ME, 2001. Ankara parklarında zarar yapan Tetranychoida (Acarina: Prostigmata) türleri ve konukçularının saptanması üzerinde araştırmalar. Turkish Journal of Entomology, 25(2), 147-160.

- Yanar D, Ecevit O, 2005. Tokat İlinde Elma (*Malus communis* L.) bahçelerinde görülen bitki zararlısı ve predatör akar türleri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 20 (1):18-23.
- Yeşilayer A, Çobanoğlu S, 2009. Major Mites Listed in Turkey's External Quarantine. International Journal of Acarology, International Journal of Acarology, 36: 483-486.
- Yiğit A, Uygun N, 1982. Investigations on the population dynamics of Hawthorn Mite *Tetranychus viennensis* Zacher (Acarina: Tetranychidae) and its predators in apple orchards, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yıllığı, 13(2): 64-69.
- Yoshida-Shaul E, Chant DA, 1995. A review of the species Phytoseiidae (Acari: Gamasina) described by A.C. Oudemans. Acarologia, 36(1):3-19.
- Zaki AM, 1992. Population dynamics of mites associated with some stone fruit trees in Menoufia, Egypt. Acta Phytopathol. et Entomol. Hungarica, 27(1-4): 679-685.
- Zwick RW, Fields GJ, Mellenthin WM, 1976. Effects of mite population density on Newton and Golden Delicious apple tree performance. Journal of American Society and Horticulture Science, 101: 123-125.

Atf İçin: Ulusoy M R, Çalışkan Keçe A F, Kahya D, 2022. Doğu Akdeniz Bölgesi Florasında Saptanan Zararlı Egzotik Arthropoda Türleri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1306 - 1321.

To Cite: Ulusoy M R, Çalışkan Keçe A F, Kahya D, 2022. The Exotic Arthropoda Pest Species in the Flora of the Eastern Mediterranean Region. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1306 - 1321.

Doğu Akdeniz Bölgesi Florasında Saptanan Zararlı Egzotik Arthropoda Türleri

Mehmet Rifat ULUSOY¹, Asime Filiz ÇALIŞKAN KEÇE^{1*}, Doğanca KAHYA²

ÖZET: Küresel ısınmanın etkileri 40 yıldır dünyada ve Türkiye'de artarak canlıların biyocoğrafik alanlarının giderek genişlemesine neden olmuştur. Bazı zararlılar ekolojik alanlarını genişletirken bazı istilacı zararlıların kendilerine uygun yeni ekolojik alanlara taşındığı tespit edilmiştir. Doğu Akdeniz Bölgesi'nin tarım alanlarında son 40 yılda 25'ten fazla zararlı tür tespit edilmiş ve bunların bir kısmı varlığını bile hissettirmemişken, *Parabemisia myricae*, *Tuta absoluta*, *Drosophila suzukii* gibi türler salgınlara neden olmuştur. Bu istilacı türler, doğal düşman baskısının olmadığı zamanlarda salgın yaparak ekonomik açıdan önemli kayıplara neden olmuştur. Bazı türler biyolojik kontrol ve diğer bitki koruma uygulamaları ile kontrol altına alınmıştır. Tarım alanlarındaki kontrolsüz insan faaliyetleri, yetersiz karantina önlemleri ve küresel iklim değişikliği nedeniyle farklı coğrafi bölgelerde yaşayan zararlılar, hastalıklar ve yabancı otlar yeni bölgelere taşınabilmekte ve yeni bölgelerde potansiyel zararlıdan ana zararlıya dönüşebilmektedir. Ulusal ve Uluslararası Karantina Kurumları, bu istilacı türlerin yayılmasının önlenmesi ve yavaşlatılması için kalıcı çözüm sağlamak için koordineli bir şekilde çalışmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Ekzotik Türler, arthropoda, zararlı, Doğu Akdeniz, Türkiye

The Exotic Arthropoda Pest Species in the Flora of the Eastern Mediterranean Region

ABSTRACT: The effects of Global warming have been increasing in the world and in Turkey for 40 years and has caused the biogeographical areas of living things to gradually expand. It has been determined that while some pests expand their ecological areas, some invasive pests are moved to new ecological areas suitable for them. More than 25 harmful species have been detected in the agricultural areas of the Eastern Mediterranean Region in the last 40 years, and some of them have not even made their presence felt, while species such as *Parabemisia myricae*, *Tuta absoluta*, *Drosophila suzukii* have caused epidemics. These invasive species have caused economically important losses by epidemic when there are no natural enemies pressure. Some species have been controlled by biological control and other plant protection applications. Due to uncontrolled human activities in agricultural areas, insufficient quarantine measures, and global climate change, pest, diseases and weeds, which live in different geographical areas, may move to new regions and change from potential pest to main pest in new regions. The national and International Quarantine Institutions should work in a coordinated manner to provide permanent solution for the prevention and deceleration of the spread of these invasive species.

Keywords: Exotic Species, arthropoda, pest, Eastern Mediterranean, Turkey

¹ Mehmet Rifat ULUSOY ([Orcid ID: 0000-0001-6610-1398](https://orcid.org/0000-0001-6610-1398)), Asime Filiz ÇALIŞKAN KEÇE ([Orcid ID: 0000-0002-9330-1958](https://orcid.org/0000-0002-9330-1958)), Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Adana, Türkiye

² Doğanca KAHYA ([Orcid ID: 0000-0002-8996-3393](https://orcid.org/0000-0002-8996-3393)), Biyolojik Mücadele Araştırma Enstitüsü, Adana, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Asime Filiz ÇALIŞKAN KEÇE, e-mail: afcaliskan@cu.edu.tr

GİRİŞ

İnsanoğlu, neolitik çağda toprağı işleyip ekim dikim yaptığı günden beri yerleşim alanlarını tatlı su kaynaklarının yakınına kurmaktadır. Artan nüfus ile birlikte gerek yerleşim alanları ve gerekse tarım alanları giderek genişlemiştir. Dünya nüfusu 1900'lerin başında bir milyar iken 2000'li yıllarda bu rakam neredeyse 8 katı artarak sekiz milyara gelmiştir. İnsan popülasyonunun artması ile birlikte doğal ekosistemler bozularak yeni yerleşim alanlarına, yollara ve artan nüfusu beslemek amacıyla tarım alanlarına dönüştürülmüştür. Bu süreçte dünyadaki biokütle 1900'lerin başında doğal ekosistem lehine %70 iken bu rakam 2000'li yıllarda tam tersine dönerek insan odaklı biokütle %70'lere ulaşmıştır (Harari, 2019).

Ülkemizde de başta sulak alanlar olmak üzere ormanlık ve diğer yeşil alanların başlangıçta tarımsal üretim amaçlı, tarımsal alan olarak kullanılan toprakların ise son yıllarda yerleşim alanlarına, fabrikalara ve yollara dönüştürülmesiyle birlikte gerek doğal ekosistem alanlarında ve gerekse tarımsal alanlarda geri dönüşümü mümkün olmayan tahribatlar yapılmıştır. Bozulan ekosistemlerde ortaya çıkan olumsuzluklardan sadece doğal yaşam değil, aynı zamanda tarım alanları ve dolayısı ile de insanoğlu da bu bozulmalardan payını almıştır. Modern tarım uygulamalarının başladığı “yeşil devrim” olarak da nitelendirilen 1939'da DDT'nin keşfi ve sonrasında, özellikle çiftçilerin bilinçsizce yaptıkları uygulamalar bir yandan yerelde tüm ekosistemlere zarar verirken diğer yandan insan odaklı karbon salınımının artması ile birlikte dünya çapında iklim değişikliklerine neden olagelmıştır. İklim değişikliği 1990'lı yıllardan itibaren hissedilebilir boyutlara ulaşmış olup yerkürenin ve dolayısı ile insanlığın en önemli çevre sorunu haline gelmiştir.

Yerkürenin farklı coğrafik bölgelerinde son elli yılda yaşanan olağan dışı iklimsel olayların, doğal ekosistemlere ve tarım ekosistemlerine verdiği zararlar ortadadır. Tarımsal alanlardaki zarar sadece abiyotik faktörler (iklim) nedeniyle ortaya çıkan ürün kaybı ile sınırlı olmayıp aynı zamanda kültür bitkilerinde zarara neden olan istilacı türlerin (zararlı, hastalık ve yabancı ot) lehine gelişmelere de neden olmuştur. Küresel iklim değişikliğinin meydana getirdiği küresel ısınma bu zararlı ve hastalıkların biyo-coğrafik alanlarının genişlemesine ve daha önce yaşama şansı bulamadığı yeni ekolojik alanlara yayılmasına neden olabilmektedir (Kaiser ve ark., 1993; Rosenzweig ve ark., 2001).

İklim faktörlerindeki bu değişimler böcek türlerinin coğrafik dağılımında önemli rol oynamakta ve bu türlerin farklı yerlerde görünmeye başlamasına neden olmaktadır (Parmesan ve Galbraith, 2004). Yapılan çalışmalarda bazı böcek türlerinin Güney Avrupa'dan Kuzey Avrupa'ya yayılım gösterdiği görülmüştür. Özellikle homodinamik özellik gösteren böceklerin yeni alanlara kolayca yerleşebildiği mümkün olabilmektedir. Kuzey yarıkürede küresel iklim değişikliği ile ilgili tahminler gerçekleşirse 100 yıl içerisinde majör tarımsal alanlardan 1000 km kuzeye doğru bir değişim olacağı düşünülmektedir. Bunun gerçekleşmesi durumunda bu alanlarda bulunan böcek biyo-çeşitliliğinde de çok büyük değişimlerin olabileceği tahmin edilmektedir (Çamprag, 2005; Dyadechko ve Ruban, 1975).

Bu derlemede gerek yıllar itibarıyla aratan insan popülasyonu ve gerekse küresel iklim değişikliği nedeniyle özelde bölgemiz, genelde ülkemiz tarım alanlarında görülen egzotik arthropodlar ve bunların neden olduğu sorunlar üzerinde durulmuştur.

Doğu Akdeniz Bölgesi Tarım Alanlarında Saptanan Ekonomik Öneme Sahip Egzotik Zararlı Türler

Güneşin dünyamıza sağladığı ısı enerjisi gerek abiyotik çevrenin ve gerekse biyotik çevrenin oluşumunda ve değişiminde etkilerde bulunmaktadır. Dünya üzerinde canlıların sürdürülebilir bir yaşam ortamına sahip olduğu sıcaklıklara “Biyokinetik sıcaklık” adı verilmiştir (Kantz, 1925' atfen

Kansu, 2000). Bu sıcaklık ortamında yaşamlarını sürdüren organizmalar; vücut sıcaklığı sabit olan (Holotermal) ve değişken olan (Heterotermal) organizmalar olarak iki esas gruba ayrılmaktadır. Heterotermal organizmaların büyük çoğunluğunu böceklerin (Hexapoda) de dâhil olduğu Eklembacaklılar (Arthropoda) oluşturmaktadır. Böceklerin vücut sıcaklıkları ortam (çevre) sıcaklığı ile aynıdır, diğer bir ifade ile ortam sıcaklığına göre vücut ısıları benzer şekilde değişkenlik (Poikilotermal) gösterir.

Dünyanın uzaydaki konumu ve hareketi ile güneşe olan mesafesi gereğince yerküre üzerinde farklı coğrafi alanlar oluşmuş olup, bu alanların sıcaklık değerleri o coğrafi alanın iklimsel özelliklerini (tropik, serin iklim gibi) belirlemiştir. İşte bu coğrafi alanlarda yaşayan organizmalar ve özellikle böcekler, kutup altı ve serin iklim kuşağında görülen olumsuz iklim koşullarında hayatta kalabilmek için bir takım özellikler geliştirmişlerdir. Bunlardan en önemlisi canlılığa geçici süre ara vermek olan “diyapoz (diapause)” olup, böcekler olumsuz çevre koşullarını dayanıklı olan bir dönemlerinde geçirmektedir. Işıklanma süresi, besinin yokluğu, aşırı yüksek ve düşük sıcaklıklar, böceklerin diyapozda girmesinde ve çıkmasında önemli rol oynar. Yaşamının belirli bir dönemini diyapozda geçiren böceklere “heterodinamik böcekler” denilmektedir. Diğer taraftan özellikle iklim koşullarına bağlı olumsuzluğun sınırlı olduğu, tropik ve subtropik iklim kuşağında ortaya çıkan bir takım olumsuzluklarda (ani sıcaklık düşmesi gibi) bu ortama uyum sağlamış böceklerde bir uyumsuzluk görülmektedir ki buna da “quiescence (durgunluk)” yani canlılığını yavaşlatma denilmektedir. Durgunluk dışında biyolojik yaşam döngülerini kesintisiz olarak sürdüren böceklere de “homodinamik böcekler” denilmektedir (Kansu, 2000).

Orijini tropik iklim kuşağı olan, Orta Afrika kökenli *Ceratitis capitata* Wiedmann (Diptera: Tephritidae) gibi homodinamik böcek türlerinden bazıları bir alt iklim kuşağında da (subtropik) yayılış gösterebilmektedir. Multivoltine olan bu böcekler, iklim koşullarının uygun olduğu yıllarda, özellikle yaz aylarında, coğrafi yalıtımın olmadığı serin iklim alanlarına kadar gidebilmekte ve fakat orada yaşamını sürdürememektedir (Kansu, 2000). Bir diğer örnek olarak Çam kese böceği, *Thaumtopoea pityocampa* (Schiff.) (Lepidoptera: Thaumtopodidae) verilebilir. Akdeniz iklim kuşağına adapte olmuş olan ve çam ağaçlarında zarar yapan bu tür -12.5°C 'den daha düşük sıcaklıklarda yaşamını sürdürememektedir. Kış ayları boyunca -12.5°C genelde 1200 m rakımın üzerinde görülmekte ve bu nedenle zararlı tırtıllarının yaptığı yuvalar rakıma bağlı olarak biyocoğrafik bir alan oluşturmaktadır. Benzer şekilde heterodinamik yaşam döngüsüne sahip olan böceklerin de diyapoz olmadan biyolojilerini tamamlayamadıkları bir gerçektir. Nitekim serin iklim kuşağına adapte olmuş *Rhagoletis cerasi* L. (Diptera: Tephritidae) de konukçusu olan kirazlar gibi kışlamaya yani kış soğuklarına ihtiyaç duymakta ve 400 m rakımın altında diyapozda giremediği için biyolojisini tamamlayamamaktadır.

Son 40 yıl içerisinde dünya üzerinde etkisini iyiden iyiye hissettiren küresel ısınma canlıların biyocoğrafik alanlarının giderek genişlemesine neden olmuştur. Yaptığımız çalışmalara ve gözlemlere göre son yıllarda *Ceratitis capitata*'nın coğrafi alanını genişlettiği ve temmuz-eylül aylarında 1500 m rakıma kadar olan yükseltilerdeki kiraz, elma ve armutlarda zarar yaptığı tespit edilmiştir (Özbek Çatal ve ark., 2020). Nitekim söz konusu bu zararlı Akdeniz ikliminin hüküm sürdüğü deniz seviyesinden 800 m rakıma kadar olan yükseltilerde biyolojik döngüsünü tamamladığı ve bu yükseltinin üzerinde ise bazı yıllarda gerek doğal yollardan ve gerekse bulaşık meyvelerle taşındığı bilinmektedir (Kansu, 1994). Her ne kadar Akdeniz meyvesineğinin 800 metrenin üzerinde ki alanlarda zarar yaptığı saptanmış olsa da zararlıının bu alanlarda kışı geçiremediği de belirlenmiştir (Özbek Çatal ve ark., 2020). Diğer bir örnek olarak Çam keseböceğinin son yıllarda 1200 m rakımın çok yukarılarında yuvalar oluşturmaya başladığı gözlenmiştir. Gerek yoğun insan aktivitesi ve gerekse coğrafi yalıtımın engel oluşturmadığı bölgelerde, küresel ısınmaya bağlı iklimlerde görülen değişiklikler nedeniyle, bazı

böcek türlerinin coğrafi alanlarını genişlettiği ya da orijin bölgelerinden benzer ekolojik bölgelere taşındığı bir çok araştırmacı tarafından bildirilmiştir (Yumruktepe ve ark., 1987; Tunç ve Göçmen, 1994; Uygun ve ark., 1995 a; Ulusoy ve Uygun, 1996; Kaydan ve ark., 2013; Çalışkan Keçe ve ark., 2019). İşte bu nedenle ele alınan bu çalışmada küresel ısınma ve insan aktivitesi nedeniyle bölgemize 1980-2020 yılları arasında giriş yapan ve tarımsal ürünlerde ekonomik anlamda zararlara neden olan egzotik türler, konunun önemine dikkat çekmek amacıyla ele alınmıştır.

Bugüne kadar bölgemize gelmiş olan egzotik zararlı tür sayısı, literatürden saptayabildiğimiz kadarıyla 40 adet olup bunlardan 14 tür sürekli zararlı konumunda iken 4 tür biyolojik mücadele çalışmaları ile baskı altına alınabilmiştir. Diğer taraftan 7 zararlı tür nadiren zararlı konumunda olup 19 tür ise faunistik çalışmalarda tespit edilmiş ancak, herhangi bir şekilde zararlı konumuna geçmemiş türlerdir. Ülkemiz tarım alanlarında 1980 sonrasında tespit edilmiş olan egzotik zararlılar farkındalık oluşturmak amacıyla ilk saptandıkları yıllardan günümüze kadar zoolojik sırayla tek tek ele alınarak bunlar hakkında kısa bilgiler verilmiştir. Bu türler;

Sarı çayakarı, *Polyphagotarsonemus latus* (Banks) (Acarina: Tarsonemidae)'un varlığı ilk olarak Adana'da 1992 yılında turunçgillerde, 1994 yılında ise Antalya ve Mersin'de biberlerde, saptanmıştır (Tunç ve Göçmen, 1994; Yabaş ve Ulubilir, 1995; Uygun ve ark., 1995 b). Potansiyel bir zararlı olan bu tür, ülkemizde tespit edildiği zamandan beri özellikle sera ve örtü altı yetiştiriciliğinde başta biber olmak üzere halen zarar yapmaya devam etmektedir (Can ve Çobanoğlu, 2010). Bu zararlının mücadelesinde ruhsatlı biyolojik mücadele etmenlerinden olan predatör akarlar ve kimyasal mücadele uygulamaları yapılmaktadır.

Turunçgil kahverengi akarı, *Eutetranychus orientalis* (Klein) (Acarina: Tetranychidae)'in ülkemizde var olduğu Jeppson ve ark. (1975) tarafından belirtilmiş, ancak Çobanoğlu ve Can (2014) bu zararlının ilk olarak 2014 yılında Antalya'da ve Kazak ve ark. (2017) ise Adana turunçgil bahçelerinde tespit ettiklerini bildirmişlerdir. *E. orientalis* EPPO listesinde yer alan ekonomik öneme sahip bir karantina zararlısı olması nedeniyle ayrıca bir öneme sahiptir (Çobanoğlu ve Can, 2014). Doğal düşmanları da tespit edilen bu tür, süs bitkilerinde ve turunçgillerde sorun olamaya devam etmektedir.

Sebze ve süs bitkilerinde önemli zararlara neden olan *Frankliniella occidentalis* Pergande (Thysanoptera: Thripidae) ilk olarak Antalya ili sebze alanlarında (Tunç ve Göçmen, 1994) daha sonraları ise Adana ili pamuk alanlarında tespit edilmiştir (Atakan ve ark., 1998). Atakan (1998), bu zararlı ile birlikte *F. intonsa* (Trybom)'yu da pamuk üzerinde saptamış ve daha sonra bu iki türün pamuk alanlarındaki popülasyon takibi Atakan ve Özgür (2001) tarafından yapılmıştır. Atakan, (2010) ve Atakan ve Pehlivan (2019) sırasıyla Adana ili süs bitkilerinde 2007 yılında *Tagest petula* üzerinde *Neohydatothrips samayunkur* (Kudô) (Thysanoptera: Thripidae)'u ve 2017'de de kauçuk ağaçlarında (*Ficus elastica* Roxb. ex Hornem) Kauçuk yaprak galtripsi, *Gynaikothrips ficorum* (Marchal) (Thysanoptera: Phlaeothripidae)'un varlığını ortaya çıkarmışlardır. Limon tripsi, *Thrips hawaiiensis* (Morgan) (Thysanoptera: Thripidae) ilk olarak 2015 yılında Mersin'de limonlarda verdiği zarar sonucunda varlığı ortaya çıkarılmış olup, zararlının limonun yanı sıra nektarin, biber, fasulye, hıyar, patlıcan, kabak, gül, sardunya, Cezayir menekşesi, nar, üzüm gibi birçok meyve, sebze ve süs bitkisinde zarar yaptığı tespit edilmiştir (Atakan ve ark. 2015; Atakan ve Pehlivan, 2020). Thrips türlerinden *F. occidentalis* polifag olup ve *T. hawaiiensis* ise turunçgillerden özellikle limonlarda ekonomik anlamda zarar yapmaktadır.

Defne beyazsineği, *Parabemisia myricae* (Kuvana) (Hemiptera: Aleyrodidae) Doğu Akdeniz Bölgesi turunçgil bahçelerinde ilk olarak 1983 yılında tespit edilmiştir (CABI, 1986). Zararlı kısa sürede yüksek popülasyon yoğunluklarına ulaşarak 1994 yılına kadar turunçgillerin ana zararlısı

konumuna geçmiş ve çok ciddi ekonomik kayıplara neden olmuştur. Bu zararlının parazitoiti, *Eretmocerus debachi* Rose and Rosen (Hymenoptera, Aphelinidae) 'nin ilk olarak ülkemizde 1987 yılında salım çalışmalarına başlanmıştır (Uygun ve Şekeroğlu, 1987). Yapılan salımlar sonucunda bu parazitoit ülkemize ve bölgemize adaptasyonu sağlanmıştır. Zararlının 1987 yılında yapılan hesaplamalara göre Doğu Akdeniz Bölgesi turunçgil alanlarında yapmış olduğu zararın maliyeti 4 milyar TL olarak hesaplanmış olup *E. debachi*'nin bölgeye (Adana, Mersin, Hatay) salım maliyeti 1989 yılında 50 milyon TL olarak gerçekleşmiştir (Uygun ve ark., 1990). Sonuç olarak, 1994'ten sonra *P. myricae* ülke genelinde zararlı olmaktan tamamen çıkmıştır.

Turunçgil pamuklu beyazsineği, *Aleurothrixus floccosus* (Maskell) (Hemiptera: Aleyrodidae) ilk kez 1994 yılında Samandağ (Hatay) turunçgil bahçelerinde tespit edilmiş olup, bu tarihten sonra hızla yayılış göstererek Akdeniz ve Ege Bölgesindeki tüm turunçgil alanlarına yayılmıştır. Bu zararlının etkili parazitoiti *Cales noacki* Howard (Hymenoptera: Aphelinidae)'de yine aynı tarihlerde, 1994 yılında bölgemizde tespit edilmiştir (Ulusoy ve Uygun, 1996). Söz konusu bu parazitoit ile yapılan çalışmalar sonucunda, bu parazitoitin kimyasal mücadeleden daha etkili olduğu, başta Doğu Akdeniz Bölgesi olmak üzere ülkemiz turunçgil alanlarına yayıldığı ve bu zararlıyı baskı altına aldığı tespit edilmiştir (Ulusoy ve ark., 2003; Vatansever ve Ulusoy, 2005).

Brezilya orijinli bir tür olan *Bemisia argentifolii* Belows and Perring, 1994 (Hemiptera: Aleyrodidae), ülkemizde ve Doğu Akdeniz Bölgesinde ilk olarak 1996 yılında Mersin (Tarsus) sebze alanlarında ve kabak üzerinde tespit edilmiş ve 2000 yılına gelindiğinde sebze ekim alanlarında hızlı bir şekilde yayıldığı belirlenmiştir. Zararlının en tipik belirtisi yaptığı emgi sonucunda yapraklarda meydana getirdiği gümüşü renklenmedir. *Bemisia tabaci* Gennadius ile aralarında seksüel yalıtım olmasına rağmen gerek niş paylaşımı ve gerekse genetik benzerlik nedeniyle günümüzde birçok araştırmacı tarafından *B. argentifolii* olarak tanınmamış olup, *B. Tabaci*'nin "B biyotip" olarak değerlendirilmeye devam edilmektedir (Ulusoy, 2001; Ulusoy ve Bayhan, 2003).

Melisa unlubiti, *Phenacoccus madeirensis* Green (Hemiptera: Pseudococcidae) ilk olarak 2012 yılında ülkemizde tespit edilmiştir (Kaydan ve ark., 2012). Melisa unlubitinin bölgemizde *Anagyrus amnestos* Rameshkumar, Noyes and Poorani (Hymenoptera: Encyrtidae) adlı spesifik parazitoiti tespit edilmiş olup, bu parazitoitin zararlıya baskı altına almada etkili olduğu bildirmiştir (Chong ve Oetting, 2007; Kaydan ve ark., 2016). Pamuklarda ekonomik öneme sahip olduğu bilinen diğer bir unlu bit türü olan Pamuk unlubiti, *Phenacoccus solenopsis* Tinsley (Hemiptera: Pseudococcidae) ülkemizde ilk olarak 2012 yılında Adana'da süs bitkileri üzerinde tespit edilmiştir (Kaydan ve ark., 2013; Çalışkan ve Ulusoy, 2018). Bölgemizde yapılan çalışmalarda *P. solenopsis*'in *Aenasius arizonensis* (Girault, 1915) (Hymenoptera Encyrtidae)'in de aralarında bulunduğu üç parazitoiti saptanmış olup bu parazitoitin zararlıyı baskı altına almada oldukça etkili olduğu belirtilmiştir (Hayat 2009; Chen ve ark., 2011; Zain-ul-Abdin ve ark., 2012; Çalışkan ve ark., 2016; Çalışkan Keçe ve ark., 2018; Kahya ve ark., 2019). Pamuk unlubiti bölgemizde varlığını sürdürmekte olup etkili parazitoiti *A. arizonensis* tarafından baskı altında tutulmaktadır. Diğer taraftan *Pseudococcus cryptus* Hempel (Hemiptera: Pseudococcidae) ise ülkemizde ilk olarak *Pseudococcus viburni* (Signoret) olarak 1997 yılında Hatay (Samandağ)'da tespit edilmiştir (Uygun ve ark., 1998; Yiğit ve Telli, 2013).

Palmye kırmızıböceği, *Rhynchophorus ferrugineus* (Oliver) (Coleoptera: Curculionidae), ilk kez 2005 yılında Mersin ili park peyzaj alanlarında süs bitkisi olarak kullanılan *Phoenix dactylifera* L. (Hurma)'da (Karut ve Kazak, 2005), daha sonra 2007 yılında Adana'da benzer şekilde hurma ağaçlarında tespit edilmiştir (Atakan ve Yüksel, 2008). Zararlı birkaç yıl içerisinde tüm Akdeniz sahili boyunca yayılış göstererek hurma ağaçlarına bulaşmış ve Akdeniz ve Ege Bölgelerinde ağaçların ölümüne neden olmak suretiyle büyük sorun oluşturmuştur (Atakan ve Gözel, 2013). Palmye

kırmızıböceği sorun olmaya devam etmekte ve mücadelesinde ise daha çok bulaşık ağaçların sanitasyonu ya da imhası gibi eradikasyon tedbirleri uygulanmaktadır. Turunçgil yaprak galerigüvesi, *Phyllocnistis citrella* Stainton (Lepidoptera: Gracillariidae) ilk olarak 1994 yılında Adana'da tespit edilmiş ve daha sonra bütün Doğu Akdeniz Bölgesine yayıldığı tespit edilmiştir (Uygun ve ark., 1995). Bu zararlının ülkemizde *Pteromalus* sp. (Hymenoptera: Pteromalidae), *Baryscapus* sp., *Chrysocaris* sp., *Phnigalio* sp., *Cirrospilus* sp. nr. *lyncus* (Walker), *C. vittatus* Walker, *C. variegatus* (Masi), *Diglyphus isaea* (Walker), *Ratzeburgiola incompleta* (Boucek) ve *Neochrysocharis formosa* (Westwood) (Hymenoptera: Eulophidae) adlı parazitoidleri tespit edilmiş, ayrıca zararlının etkili parazitoidlerinden *Ageniaspis citricola* Logvinovskaya (Hymenoptera: Encyrtidae), *Cirrospilus quadristriatus* (Subba Rao and Romamani), *Closterocerus trifasciatus* Westwood, *Semiolacher petiolatus* (Girault) ve *Tetrastichus phyllocnistoides* (Narayanan) (Hymenoptera: Eulophidae), 1996 yılında ithal edilerek üretimleri yapılmış ve bölgeye salınmıştır (Uygun ve ark., 1996). Gerek destekleme çalışmaları yapılan yerli doğal düşmanlar ve gerekse ithal edilen ve bölge koşullarına adapte olan *A. citricola* zararlıyı baskı altına almıştır. Bu doğal düşmanların özellikle 3-5 yaşın üzerindeki turunçgil bahçelerinde etkinliklerinin yüksek olduğu, diğer zararlılarla mücadelede iyi tarım programları çerçevesinde çevre dostu kimyasal pestisitlerin uygulanması halinde başarılı bir mücadele programı yürütüleceği belirtilmiştir (Elekçioğlu, 2013). Zararlı günümüzde sadece 1-5 yaşındaki turunçgil fidanlarında zarar yapmaya devam etmektedir.

Sebzelerden özellikle domatesin ana zararlısı olan Domates güvesi, *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae) ilk olarak 2009 yılında İzmir'de ve aynı tarihlerde Mersin'de tespit edilmiştir (Kılıç, 2010; Karut ve ark., 2011). Domates güvesi ülkemiz tarım alanlarında kısa sürede yüksek popülasyonlar oluşturarak domatesin ana zararlısı konumuna geçmiştir. Domates güvesi ile Biyoteknik mücadelede feromon + su tuzakları kullanılmakta ve kısmen bir başarı sağlanmaktadır. Biyolojik mücadelesinde ise zoofitofag olan *Nesidiocoris tenuis* (Reuter) ve *Macrolophus pygmaeus* (Rambur) (Miridae: Hemiptera) ile yumurta parazitoidlerinden *Trichogramma* spp. (Trichogrammatidae: Hymenoptera) kullanılmaktadır (Öztemiz, 2012; Topuz ve ark., 2016). *Tuta absoluta* ülkemize giriş yaptığı günden itibaren domateslerdeki ana zararlı konumunu devam ettirmektedir.

Diğer bir kelebek türü olan Mısır benekli sapkurdu, *Chilo partellus* (Swinhoe) (Lepidoptera: Crambidae) ilk olarak 1930'lu yıllarda Hindistan'da mısırlarda potansiyel bir zararlı olarak tespit edilmiş olup, takip eden yıllarda 1932'de Malavi'de ve 1952 yılında da Tanzanya'da varlığı ortaya çıkarılmıştır (Overholt ve ark., 1994). Mısır üretim alanları için potansiyel bir tehlike olduğu belirtilen *C. partellus*, ülkemizde ilk kez Doğu Akdeniz Bölgesi'nde 2014 yılında (Dört Yol/Hatay, Doğankent/Adana, Osmaniye) birinci ürün mısırdaki (Sertkaya ve ark., 2014) ve daha sonra da ikinci ürün mısırdaki ekonomik önemde zararlara neden olan bir tür olarak tespit edilmiştir (Öztemiz ve Akmeşe, 2018). Mısır koçankurdu ve Mısır sapkurduna yapılan kimyasal mücadele uygulamaları bu zararlıya karşıda önerilmekte, ancak *C. partellus* bölgemiz mısır alanlarında sorun olmaya devam etmektedir.

Galeri sineklerinde gerek ülkemizde ve gerekse bölgemizde *Liriomyza huidobrensis* Blanchard (Diptera: Liriomyzidae), ilk olarak 1994 yılında Ege Bölgesi ve Doğu Akdeniz Bölgesinde (Adana, Mersin) örtüaltı sebze yetiştiriciliği yapılan alanlarda tespit edilmiştir (Civelek, 1999). Zararlının *Neochrysocharis formosa* (Westwood) ve *Diglyphus isaea* Walker (Hymenoptera: Eulophidae) adlı iki parazitoidinin örtüaltı sebze alanlarında üretim sezonu boyunca görüldüğü ve biyolojik mücadelede kullanılabilirliği açısından potansiyel türler arasında yer aldıkları bildirilmiştir (Civelek ve ark., 2002), ancak bu zararlı örtüaltı sebze yetiştiriciliği yapılan alanlarda sorun olmaya devam etmektedir.

Liriomyza trifolii (Burgess, 1880) (Diptera: Liriomyzidae), ilk kez 1995 yılında Doğu Akdeniz Bölgesi örtüaltı sebze yetiştiriciliğinde ekonomik zarara neden olan önemli türlerden birisi olarak tespit edilmiştir (Uygun ve ark., 1995a; Çıkman ve Civelek, 2005). Bu zararlının doğal düşmanı olarak, *Diglyphus isaea* Walker tespit edilmiş olup *L. trifolii* popülasyon yoğunluğunun yüksek olduğu ve kimyasal mücadelenin uygulanmadığı alanlarda parazitoit yoğunluğunun da yüksek olduğu belirtilmiştir (Yabaş ve Ulubilir, 1995; Uygun ve ark., 1995b). Günümüzde özellikle sera alanlarında ticari olarak satılan parazitoit türleri arasında bu parazitoit ile *D. sibirica* Telenga başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Kırışik ve Erler, 2017). Ancak gerek biyolojik mücadele ve gerekse diğer mücadele yöntemlerinin *L. Trifolii* 'ye karşı kullanılmasına rağmen, zararlının sebze ve süs bitkilerinde, hem açık alan ve hem de örtüaltı yetiştiriciliğinde ekonomik anlamda zararlı olmaya devam etmektedir.

Kiraz sirkesineği olarak isimlendirilen *Drosophila suzukii* Matsumura (Diptera: Drosophilidae) ilk olarak 2014 yılında Erzurum'da çileklerde (Orhan ve ark., 2016) ve 2016'da ise Adana'da kirazlarda tespit edilmiştir (Özbek Çatal ve ark., 2018; Arıdıncı Kara ve Ulusoy, 2020). Zararlı kısa sürede başta Doğu Akdeniz Bölgesi olmak üzere meyve yetiştiriciliği yapılan tüm illerde yayılım göstermiş olup özellikle kirazlarda ekonomik kayıplara neden olmuştur (Özbek Çatal ve ark., 2018; Arıdıncı Kara ve Ulusoy, 2020; Kaçar, 2020). Zararlı ilk tespit edildiği yıldan beri özellikle kirazlarda zarar yapmaya devam etmektedir.

Tarım alanlarında zararlı olarak saptanmalarına rağmen bu güne kadar ekonomik anlamda zarar oluşturmamış ya da kısmen zarar yapmış olan türler ilk saptandıkları yıllara göre sırayla ele alınmıştır. Bunlardan Turunçgil ipek beyazsineği, *Paraleyrodes minei* Iaccarino (Hemiptera: Aleyrodidae) ilk olarak 1996 yılında Samandağ (Hatay) turunçgil bahçelerinde tespit edilmiştir (Ulusoy ve Uygun, 1996). Hatay ili ve çevresinde bu zararlının birçok doğal düşmanını tespit edilmiş olup, bunlardan avcı akar *Cunaxa potchensis* Den Heyer (Acari: Cunaxidae) ile aleyrodid avcıları *Serangium parcesetosum* Sicard ve *Clitostethus arcuatus* Rossi (Coleoptera: Coccinellidae)'un zararlıyı baskı altında tuttuğu belirtilmiştir (Telli ve Yiğit, 2012). Turunçgil tripsi, *Pezothrips kellyanus* Bagnal (Thysanoptera: Thripidae) ilk kez İzmir'de 1996 ve Doğu Akdeniz Bölgesinde ise 2003 yılında Hatay ilinde bir limon bahçesinde tespit edilmiştir (Strassen, 1996; Nas ve ark., 2007). Domates sap galerisineği, *Lasioptera tomaticola* Yukawa & Harris, 2019 (Diptera: Cecidomyiidae) ülkemizde ilk defa 2011 yılında, Mersin ili domates seralarında tespit edilmiştir (Büyüköztürk ve ark., 2016). Daha sonra 2014-2015'de Antalya ili domates seralarında da bu zararlı saptanmıştır (Büyüköztürk ve ark., 2020). Kuzey Amerika orjinli olan *Myzocallis walshii* (Monell, 1879) (Hemiptera: Aphidoidea) ilk defa 1988 yılında Fransa'da meşeler üzerinde tespit edilmiş olup (Remaudiere, 1989; Blackman ve Eastop, 1994), ülkemizde ise *Quercus* spp. üzerinde ilk defa 2012 yılında Adana'da tespit edilmiştir (Çalışkan ve ark., 2012). Domates kırmızıörümceği, *Tetranychus evansi* Baker ve Pritchard 1960 ilk olarak Brezilya'da tespit edilmiştir (Silva 1954; de Moraes ve ark., 1987; Migeon ve Dorkeld, 2010). İstilacı bir tür olan Domates kırmızıörümceği ülkemizde 2016 yılında Hatay'da *Solanum nigrum* üzerinde tespiti edilmiştir (Kazak ve ark., 2017). İncir meyve sineği, *Zaprionus indianus* (Gupta) (Diptera: Drosophilidae), Afrika kökenli bir zararlı olup buradan A.B.D ile Kanada'nın kuzey bölgelerine kadar yayılmıştır (Joshi ve ark., 2014; Markow ve ark., 2014). Ülkemizde ilk olarak 2017 yılında Adana, Mersin ve Hatay illerinde saptanmıştır. Zararlının belirlendiği bölgelerden alınan örneklerde *Z. indianus*'un yoğun olarak bulunduğu ve ekonomik önemde bir zararlı olma potansiyeline sahip olduğu gözlemlenmiştir (Özbek Çatal ve ark., 2019). Hıyar meyvesineği, *Dacus ciliatus* Loew (Diptera: Tephritidae) ülkemizde ilk olarak 2018 yılında Güneydoğu Anadolu Bölgesi hıyar ekiliş alanlarında tespit edilmiştir (Çalışkan Keçe ve ark., 2019). Polifag bir zararlı olan bu tür Cucubitaceae familyasına

ait bitkilerin meyvelerinde zarar yapmakta ve EPPO'nun A1 kodu ile verilen karantina zararlıları listesinde yer almaktadır (El-Nahal ve ark., 1971; EPPO, 2018; Vayssières ve ark., 2002).

Faunistik çalışmalarda saptanan egzotik türlerden *Phenacoccus solani* Ferris (Hemiptera: Pseudococcidae) ülkemizde ilk kez Adana'da *Portulaca oleracea* üzerinde 2007 yılında tespit edilmiştir. Paleartik bölgede geniş bir yayılma alanına sahip olan zararlıın bölgemiz tarım alanlarında ekonomik anlamda yeni bir zararlı olma potansiyeline sahip olduğu kaydedilmiştir (Kaydan ve ark., 2008). Nearktik ve Paleartik bölgelerde yayılış gösteren kabuklubit türlerinden *Diaspidiotus uvae* (Comstock, 1881) (Hemiptera: Diaspididae) (Garcia Morales ve ark., 2016), ülkemizde ilk olarak 2012 yılında Adana'da süs bitkilerinde bulunmuştur (Çalışkan Keçe ve Ulusoy, 2017). Diğer bir kabuklubit, *Torosaspis farsianus* (Balachowsky ve Kaussari, 1955), İran'da *Cupressus* sp. ve *C. sempervirens* üzerinde tespit edilmiş (Balachowsky ve Kaussari, 1951; Moghaddam, 2013), ülkemizde ise ilk kez 2012 yılında Adana'da süs bitkilerinde tespit edilmiştir (Çalışkan Keçe ve Ulusoy, 2017). Bahar sineği, *Phorbia fumigata* (Meigen) (Diptera: Anthomyiidae) ülkemizde ilk kez Doğu Akdeniz Bölgesinde 2013 yılında tespit edilmiştir (Arıdııcı Kara ve Ulusoy, 2016). Bu zararlı Krusteva ve Karadjova (2011) tarafından buğday alanlarında görülen bir zararlı olarak belirtilmiştir. Sorgum sineği, *Atherigona varia* (Meigen) (Diptera: Muscidae)'nın ilk tespiti 2016 yılında Adana'da Sorgum bitkisi üzerinde ve daha sonra *Sorgum halepense* üzerinde tespit edilmiştir (Akmeşe ve ark., 2016). Doğu Akdeniz Bölgesi'nde *Bemisia* (Hemiptera: Aleyrodidae) cinsi üzerine yapılan çalışmalarda ülkemizde varlığı ilk kez tespit edilen türler arasında; Hawaii (ABD) orjinli *Bemisia giffardi* Kotinsky, 1907 Adana'da 2011 yılında *Jasminum sambac* L. üzerinde tespit edilmiştir (Mound ve Halsey 1978; Evans 2008; Ulusoy ve ark., 2013). Pakistan-Hindistan orjinli olan *B. graminus* David&Winst. ise Adana'da 2015'de tespit edilmiş olup daha sonra yapılan çalışmalarda Mersin 'in Anamur ilçesinde de olduğu belirlenmiştir (Evans, 2008; Ulusoy ve ark., 2015; Esenali uulu ve ark., 2017). Nearktik bölgede yayılış gösteren *Bemisia berbericola* Cockerell ilk kez Adana'da 2016 yılında *Jasminum fruticans* üzerinde saptanmıştır (Evans, 2008; Esenali Uulu ve ark., 2017). SSCB orjinli olan *B. iole* Danzig, 1966 *Crateagus* sp. ve *B. mesasiatica* Danzig, 1969 *Cerantonis siliqua* üzerinde Adana'da 2015'de ortaya çıkarılmıştır (Evans, 2008; Esenali Uulu ve ark., 2017). Güney Amerika orjinli olan diğer bir beyaz sinek türü, *B. tuberculata* Bondar ülkemizde Akdeniz Bölgesinde 2014 yılında Antalya ve Adana'da *Morus alba* üzerinde bulunmuştur (Evans, 2008; Esenali Uulu ve ark., 2017). Diğer beyazsinek türlerinden; *Massilieuroides setiger* (Goux, 1939) ilk olarak Fransa'da tespit edilmiş olup ülkemizde ilk olarak Adana'da 2014 yılında *Laurus nobilis* üzerinde saptanmıştır (Mound ve Halsey, 1978; Çalışkan Keçe ve Ulusoy, 2017). *Pealius mori* Iaccarino, 1989 (Hemiptera: Aleyrodidae) Uzak Doğu Asya kökenli bir tür olup, ülkemizde 2014 yılında Adana'da *Morus alba* L. üzerinde tespit edilmiştir (Mound and Halsey, 1978; Ulusoy ve ark., 2015; Çalışkan Keçe ve Ulusoy, 2017). *Singhiella simplex* (Singh, 1931) ise Uzak Doğu Asya kökenli bir zararlı olup (EPPO, 2014; Kondo ve Evans, 2013), ülkemizde ilk olarak Antalya'da 2016 yılında *Ficus microcarpa* üzerinde (Yükselbaba ve ark., 2017) ve daha sonra Adana'da *Ficus* spp. üzerinde saptanmıştır (Evans, 2008; Çalışkan Keçe ve Ulusoy, 2018).

SONUÇ

Egzotik Zararlı Arthropodların Ülkemize Girişini Önlemek Amacıyla İç ve Dış Karantina Kapsamında Geliştirilebilecek Bazı Önlemler

Genel olarak karantina önlemlerinin asıl amacı zararlı ve zararlı potansiyeli olan türlerin yayılmasını engellemektir. Karantina önlemleri ilk olarak 1873 yılında Almanya tarafından Amerika'dan getirilen bitkilere karşı uygulanmıştır. Karantina konusunda ilk uluslararası anlaşma ise

1881 yılında imzalanmıştır (Mathys ve Baker 1980). Özellikle istilacı türler, insan aktivitesinin en üst düzeye çıktığı ve küresel ısınmanın kendisini iyice hissettirdiği son yıllarda karantina önlemlerinde ilk sırada yer almaktadır (Mumford, 2002). Zira istilacı türler yeni girdikleri ekolojik alanların biyoçeşitliliğinin olumsuz yönde değişmesine ve tarımsal alanlarda epidemi yaparak ciddi boyutlarda ürün kayıplarına neden olmaktadır. Karantina önlemleri kapsamında bu türlerin yayılmasını engellemek amacıyla uzman "Entomolog, Nematolog ve Acaralog" tarafından risk analiz prosedürleri şeffaf bir şekilde yapılmalı ve uygulamaya konulmalıdır.

Özellikle dış karantina uygulamalarının önemini ve yapılması gereken esasları Mathys ve Baker (1980), Wadhi (1986), Follett ve Neven (2006), ve Macleod ve ark. (2010) maddeler halinde sıralamışlardır. Uluslararası karantina kuruluşlarının daha iyi geliştirilmiş bir sistem uygulayarak zararlı ve hastalıkların bulaşma risklerini en aza indirmeleri, ülkelerin kendi bölgelerinde bu zararlı ve hastalıkların tanısı, konukçuları, yayılımları ve doğal düşmanları hakkında iyi bir veri tabanı oluşturması, karantina kuruluşlarının zararlı ve hastalık listelerini oluşturmaları ve sürekli güncellemeleri, bunun dışında ithal edilen ürünlerin kabul edilirken prosedürlerin uluslararası standartlara göre zararlı ve hastalıkların ülkelere giriş risklerinin en aza düşürülmesi, ülke sınırlarında bu istilacı türlerin kontrolünün daha iyi yapılabilmesi ve girişinin engellenmesi için hem personel hem de teknolojik altyapı olanaklarının artırılması ve özellikle gelişmemiş ve gelişmekte olan ülkelerde Bio-terörizm faaliyetleri aracılığıyla bu istilacı türlerin bölgelere getirilmesinin engellenmesi için önlemler alınması bu maddeler arasındadır. İstilacı türlerin yayılmasındaki en önemli faktörlerden birisi olan küresel iklim değişikliği nedeniyle ekolojik bölgelerin iklimindeki ani değişiklikler bu türlerin yayılmasına ve biyolojik çeşitliliğin bozulmasına neden olmaktadır bu yüzden iklim değişikliğinin etkisi uluslararası platformlarda değerlendirilmelidir. Diğer taraftan Ulusal ve Uluslararası Standardize edilmiş bitki sağlığı protokollerinin geliştirilmesi ve bu türlerin uluslararası ticaret ile taşınmasını azaltarak bu türlerin yeni bölgelere girişinin engellenmelidir gerekmektedir. Ayrıca karantina uygulamaları ve risk analizlerinin, Üniversiteler ve Araştırma Kurumları ile birlikte yürütülmesi karantina etmenlerinin daha kolay kontrol edilmesine yardımcı olacaktır. Nitekim istilacı türlerin hangi materyal ile geldiğinin, geldiği yoğunluğun saptanması ve özellikle gelişmemiş veya gelişmekte olan ülkelerde yapılan uluslararası ticarete bu materyallerin daha ayrıntılı incelenmesi ve sınır kontrollerinin daha etkili bir şekilde yapılması sorunun çözümünde etkili olacaktır (Augustin ve ark., 2012).

İç ve dış karantina önlemlerinin başarılı bir şekilde yürütülebilmesi için devletin karantina birimleri birbirleriyle yakın bir bağ içinde olmalı ve koordineli bir şekilde çalışmalıdır. Karantina birimlerinde görevli uzmanların bilimsel alt yapıları akademik düzeyde olmalı ve ayrıca laboratuvarlardaki teknik donanım ve diğer alet ekipmanları son teknolojiler ile donatılmalıdır. Karantinaya tabi tutulması gereken etmenler hakkında düzenli olarak bilgilendirmeler, seminer, çalıştay ve benzeri çalışmalar ilgili tüm kurumlarca koordineli bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Böylece karantina ekipleri hastalık, zararlı ve yabancı otların biyolojileri, ekolojileri gibi gerekli bilgilerle donatıldığında bu etmenler yerinde ve zamanında kolaylıkla teşhis edilerek ve hızlı bir şekilde kontrol altına alınabilir. Karantina önlemleri hiç bir zaman % 100 koruma sağlamaz önlemler alındığı zaman ortaya çıkabilecek zararın etkisi de en aza indirilebilir yani eski bir ifade ile "Koruma tedaviden daha iyidir" (Sharma ve Thakur, 2007).

Tarımsal uygulamaların başladığı ilk çağlardan modern tarım uygulamalarına geçildiği 1900'lü yıllarına sonlarına kadar karantina zararlıları bir bölgeden başka bir bölgeye insan aktivitesi ile taşınmıştır. Bilimsel olarak da kanıtlanan son yüzyıldaki küresel iklim değişikliği, 2000'li yılların başlarından itibaren özellikle istilacı türlerin yayılmasına ve yeni bölgelere taşınıp uygun ekolojik

alanlara yerleşmesine yardım etmektedir. Bu nedenlerden dolayı iklim değişikliği ile istilacı türler arasındaki ilişki göz ardı edilmemeli ve bu konuda ciddi araştırmalar yapılmalıdır (Macleod ve ark., 2010; Cannon, 1998; Baker ve ark., 1998; Baker ve ark., 2003; Scherm, 2004; Simberloff, 2006; Sutherst ve ark., 2007; Sutherland ve ark., 2008; Ghini ve ark., 2008).

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Akmeşe V, Sertkaya E, Yücel C, 2016. Türkiye’de Sorgumda Yeni Bir Zararlı, *Atherigona varia* (Meigen, 1826) (Diptera: Muscidae). Türkiye Entomoloji Bülteni, 6 (3): 261-268.
- Arıdıncı Kara P, Ulusoy MR, 2016. Doğu Akdeniz Bölgesi Sebze Alanları ve Etrafındaki Yabani Florada Anthomyiidae (Diptera) Familyasına Ait Türlerin Belirlenmesi. Türkiye Entomoloji Bülteni, 6 (2): 111-117.
- Arıdıncı Kara P, Ulusoy MR, 2020. *Drosophila Suzukii* (Matsumura) (Diptera: Drosophilidae)’nin Doğu Akdeniz Bölgesinde Yayılış Alanları ve Konukçuları. Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 39 (5):125-137.
- Atakan E, 1998. Çukurova Bölgesi’nde Çiçek thrips, *Frankliniella intonsa* (Trybom) (Thysanoptera: Thripidae)’nin Biyolojisi ve Pamuk Bitkisindeki Zararının Araştırılması. Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, No: 480, Adana, 139s.
- Atakan E; Ozgur AF; Kersting U, 1998: *Frankliniella occidentalis* (Thysanoptera: Thripidae) on Cotton in Cukurova Region. In: Proceedings of Sixth International Symposium on Thysanoptera, 27 April-1 May 1998, Antalya, Turkey, pp: 7–12.
- Atakan E, Özgür AF, 2001. Investigation on Relationship Between The Population Fluctuations of *Frankliniella intonsa* (Trybom), *Frankliniella occidentalis* (Pergande) (Thysanoptera: Thripidae) and Population Development of Polyphagous Predators in Cotton Field. Türkiye Entomoloji dergisi,25(4): 267-273.
- Atakan E, Yüksel O, 2008. Adana İlinde Hurma (Palmiye) Ağaçlarında Zararlı Bir Böcek Türü: Palmiye Kırmızıböceği [(*Rhynchophorus ferrugineus* (Oliver, 1790) (Coleoptera: Curculionidae)]. Adana Kent Sorunları Sempozyumu Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Bildiriler Kitabı, 09-10 Mayıs 2008, 51-60.
- Atakan E, 2010. Adana ilinde *Tagetes patula* L.’da Zararlı Bir Thrips Türü: *Neohydatothrips samayunkur* (Kudô) (Thysanoptera: Thripidae). Alatarım. 9 (1): 51-57.
- Atakan E ve Gözel U, 2013. Adana Kentinde Kırmızı Palmiyeböceği, *Rhynchophorus ferrugineus* (Olivier) (Coleoptera: Curculionidae: Dryophthoridae) Üzerinde Entomopatojen Nematod Türü: *Heterorhabditis bacteriophora* (Poinar) (Nematoda: Heterorhabditidae). Türkiye Biyolojik Mücadele Dergisi, 4 (1): 11-22.
- Atakan E, Ölçülü M, Pehlivan S, Satar S, 2015. Türkiye’de Yeni Zararlı Bir Thrips Türü: *Thrips hawaiiensis* (Morgan, 1913) (Thysanoptera: Thripidae). Türkiye Entomoloji Bülteni, 5 (2): 77-84.
- Atakan, E, S., Pehlivan, 2020. A Harmful Thrips Species on Lemon in The Eastern Mediterranean Region of Turkey: *Thrips hawaiiensis* (Morgan) (Thysanoptera: Thripidae). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi, 23 (1), 19-25.
- Atakan, E, S., Pehlivan, 2019. Adana İlinde Kauçuk Ağaçlarında (*Ficus elastica*) Zararlı Bir Trips Türü: Kauçuk Yaprak Galtripsi, *Gynaikothrips ficorum* (Marchal) (Thysanoptera: Phlaeothripidae). Alatarım, 2019, 18 (1): 43-48.

- Augustin S, Boonham N, De Kogel WJ, Donner P, Faccoli M, Lees DC, Marini L, Mori N, Toffolo EP, Quilici S, Roques A, Yart A, Battisti A, 2012. A Review Of Pest Surveillance Techniques For Detecting Quarantine Pests In Europe. Bulletin OEPP/EPPO Bulletin. 42 (3): 515-551.
- Baker RHA, Macleod A, Cannon RJC, Jarvis CH, Walters KFA, Barrow EM, Hulme M, 1998. Predicting the Impacts Of A Nonindigenous Pest On The UK Potato Crop Under Global Climate Change: Reviewing The Evidence For The Colorado Beetle, *Leptinotarsa decemlineata*. Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference, Pests and Diseases, Brighton, November 17–19, 1998, 979–984.
- Baker RHA, Cannon RJC, Macleod A, 2003. Predicting The Potential Distribution Of Alien Pests In The UK Under Global Climate Change: *Diabrotica virgifera virgifera*. Proceedings of the British Crop Protection Conference, Crop Science and Technology, Glasgow, November 10–12, 2003, 1201–1208.
- Balachowsky AS, Kaussari M, 1951. Coccoidea-Diaspinae Nouveaux Du Sud-Est De l'Iran. Bulletin de la Societe Fouad 1er d'Entomologie, 35: 1-15.
- Blackman RL, Eastop VF, 1994. Aphids on the World's Trees. An Identification and Information guide. Cab International, London, 987 pp.
- Büyüköztürk HD, Bilgin MG, Keçeci M, 2016. Türkiye'de Yeni Bir Domates Zararlısı, *Lasioptera* sp. (Diptera: Cecidomyiidae) ve Akdeniz Bölgesi'ndeki Yayılışı. Derim, 33 (2): 211-220.
- Büyüköztürk HD, Keçeci M, Bilgin MG, Ölçülü M, Yücel S, 2020. Determination of Different Shoot Pruning Efficiency For Controlling *Lasioptera* sp. (Diptera: Cecidomyiidae) in Protected Tomato Cultivation and Pests Visual Preferences. Bitki Koruma Bülteni, 60 (4): 69-73.
- CABI 1986. *Parabemisia myricae*. [Distribution map]. Distribution Maps of Plant Pests, December. Wallingford, UK: CAB International, Map 479. <https://www.cabi.org/isc/abstract/20056600479>
- Çamprag D, 2005. Alfalfa snout beetle (*Otiorrhynchus ligustici* L.). Plant Doctor, 33 (5), pp. 496–500.
- Can M, Çobanoğlu S, 2010. Kumluca (Antalya) İlçesinde Sebze Üretimi Yapılan Seralarda Bulunan Akar (Acari) Türlerinin Tanımı ve Konukçuları Üzerinde Çalışmalar. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 23 (2): 87-92.
- Cannon RJC, 1998. The Implications of Predicted Climate Change for Insect Pests in the UK, With Emphasis on Non-Indigenous Species. Global Change Biology 4:785–796.
- Chen HY, He LF, Zheng CH, Li P, Yi QH, Xu ZF, 2011. Survey on The Natural Enemies of Mealybug, *Phenacoccus solenopsis* Tinsley (Hemiptera: Pseudococcidae) from Guangdong and Hainan, China. Journal of Environmental Entomology, 33: 269-272.
- Chong JH, Oetting RD, 2007. Specificity of *Anagyrus* sp. nov. nr. *sinope* and *Leptomastix dactylopii* for six Mealybug Species. BioControl, 52(3): 289-308.
- Civelek HS, Yoldaş Z, Weintraub P, 2002. The Parasitoid Complex of *Liriomyza huidobrensis* in Cucumber Greenhouses in Izmir Province, Western Turkey. Phytoparasitica, 30 (3): 285-287.
- Civelek HS, 1999. The Studies on Leafminer Species (Diptera: Agromyzidae) of Economical Importance in Greenhouses In Izmir Province, Western Turkey. Regional Working Group, Greenhouse Crop Production in the Mediterranean Region. FAO Newsletter. No. 6: 10-12.
- Çalışkan AF, Ulusoy MR, Özdemir İ, 2012. Türkiye'de Meşede Yeni Yayılıcı Yaprakbiti Türü: *Myzocallis walshii* (Monell) (Hemiptera: Aphidoidea). Türkiye Entomoloji Bülteni, 2 (4): 277-284.
- Çalışkan AF, Hayat M, Ulusoy MR, Kaydan MB, 2016. Parasitoids (Hymenoptera: Encyrtidae) of an Invasive Mealybug *Phenacoccus solenopsis* Tinsley (Hemiptera: Pseudococcidae) in Turkey, Turkish Journal of Entomology, 40 (2): 133-148.
- Çalışkan Keçe AF, Ulusoy MR, 2017. Armored Scale Insects (Hemiptera: Sternorrhyncha: Diaspididae) on Ornamental Plants In Adana, Turkey. Türkiye Entomoloji Dergisi, 41 (3): 333-346.

- Çalışkan Keçe AF, Ulusoy MR, 2018. Distribution, Host Plants, Parasitoids, and Predators of Cotton Mealybug, *Phenacoccus solenopsis* Tinsley (Hemiptera: Coccothraupidae: Pseudococcidae) from Eastern Mediterranean region. 4th International Agriculture Congress, 05-08 July 201, 56.
- Çalışkan Keçe AF, Kahya D, Hayat M, Ulusoy MR, 2018. A New Record of a Parasitoid (Hymenoptera: Encyrtidae) of an Invasive Mealybug *Phenacoccus solenopsis* Tinsley (Hemiptera: Pseudococcidae) from Turkey, Turkish Journal of Biological Control, 9 (1):31-37.
- Çalışkan Keçe AF, Özbek Çatal B, Ulusoy MR, 2019. A New Invasive Species in Turkey: *Dacus ciliatus* Loew, 1862 (Diptera: Tephritidae). Türkiye Entomoloji Dergisi, 43(1): 25-30.
- Çıkman E, Civelek HS, 2005. Contributions to The Leafminer Fauna (Diptera: Agromyzidae) from Turkey, With Four New Records. Phytoparasitica, 33(4), 391-396.
- Çobanoğlu S, Can M, 2014. Citrus Brown Mite; *Eutetranychus orientalis* (Klein 1936) (Acari: Tetranychidae), in Turkey. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 27 (1).
- De Moraes GJ, McMurtry JA, Baker EW, 1987. Redescription and distribution of the Spider Mites *Tetranychus evansi* and *T. marianae*. Acarologia. 28: 333–343.
- Dyadechko NP, Ruban MB, 1975. The Harmfulness of Cereal Aphids. Zash Rash, 12, 17–8.
- Elekçioğlu NZ, 2013. Determination of the Natural Mortality Factors of Citrus Leafminer [*Phyllocnistis citrella* Stainton (Lepidoptera: Gracillariidae)] in Adana Province, Turkey. Türkiye Entomoloji Dergisi, 37 (1): 21-30.
- El-Nahal AKM, Azab AK, Swailem SM, 1971. Studies on The Biology of The Melon Fly, *Dacus ciliatus* Loew (Diptera: Trypanaeidae). Bulletin de la Societe Entomologique d’Egypte, 54: 231-241.
- EPPO., 2014. Ficus whitefly, *Singhiella simplex* (Hemiptera: Aleyrodidae). EPPO (European and Mediterranean Plant Protection Organization). http://www.eppo.int/QUARANTINE/Alert_List/insects/singhiella_simplex.htm. Accessed on 20 July 2019.
- EPPO, 2018. *Dacus ciliates*, Distribution Maps Of Plant Pests, No. 323. Wallingford, UK. CAB International. (Web page: <https://www.cabi.org/isc/datasheet/17682>) (Date accessed: September 2020).
- Esenali uulu T, Ulusoy MR, Çalışkan Keçe AF, 2017 Adana İli ve Çevresinde *Bemisia* (Hemiptera: Aleyrodidae) Türlerinin Belirlenmesi. Türkiye Entomoloji Bülteni, 7 (2): 119-134.
- Evans GA, 2008. The Whiteflies (Hemiptera: Aleyrodidae) of The World and Their Host Plants and Natural Enemies. EPPO Bulletin 34: 281– 288
- Follet PA, Neven LG, 2006. Current Trends in Quarantine Entomology. Annu. Rev. Entomol. 51: 359-385.
- García Morales M, Denno BD, Miller DR, Miller GL Ben-Dov Y, , Hardy NB, 2016. ScaleNet: A literature-based model of scale insect biology and systematics. Database. doi: 10.1093/database/bav118. <http://scalenet.info>.
- Ghini R, Hamada E, Bettiol W, 2008. Climate Change and Plant Diseases. Sci Agric 65: 98–107.
- Harari YN, 2019. Sapiens: Hayvanlardan Tanrılara: Sapiens - İnsan Türünün Kısa Bir Tarihi. Kolektif Kitap, 412 s. (A brief history of humankind. Publish in agreement with The Deborah Harris Agency and the Grayhawk Agency.)
- Hayat M, 2009. Description of a New Species of *Aenasius* Walker (Hymenoptera: Encyrtidae), Parasitoid of the Mealybug, *Phenacoccus solenopsis* Tinsley (Homoptera: Pseudococcidae) in India. Biosystematica, 3: 21-25.
- Jeppson LR, Keifer HH, Baker EW, 1975. Mites Injurious to Economic Plants. University of California Press, Berkeley, 614pp.
- Joshi NK, Biddinger DJ, Demchak K, Deppen A, 2014. First Report of *Zaprionus indianus* (Diptera: Drosophilidae) in Commercial Fruits and Vegetables in Pennsylvania. Journal of Insect Science, 14: 1– 4.

- Kaçar G, 2020. New Records of the Parasitoids of *Drosophila suzukii* (Matsumura, 1931) (Diptera: Drosophilidae) in newly invaded areas in Turkey: molecular identification. Türkiye Entomoloji Dergisi, 44 (1): 71-79.
- Kahya D, Ulusoy MR, Çalışkan Keçe AF, 2019. The Determination of the biological stages of the Host, *Phenacoccus solenopsis* Tinsley (Hemiptera: Pseudococcidae), Preferred by the Parasitoid, *Aenasius arizonensis* Girault (Hymenoptera: Encyrtidae). Türkiye Biyolojik Mücadele Dergisi, 10 (2), 104 - 110.
- Kaiser HM, Riha SJ, Wilks DS, Rossiter DG, Sampath R, 1993. A farm-level analysis of economic and agronomic impacts of gradual climate warming. American journal of agricultural economics 75 (2), 387-398.
- Kansu İA, 1994. Genel Entomoloji (Yedinci Baskı), Ankara, 426 s.
- Kansu İA, 2000. Genel entomoloji. Kıvanç Basımevi, Ankara, 430 s.
- Karut K, Kazak C, 2005. A New Pest Of Date Palm Trees (*Phoenix dactylifera* L.): *Rynchophorus ferrugineus* (Olivier, 1790) (Coleoptera: Curculionidae) in Mediterranean region of Turkey. Türkiye Entomoloji Dergisi, 29: 295-300.
- Karut K, Kazak C, Döker İ, Ulusoy MR, 2011. Mersin İli Domates Seralarında Domates Yaprak Galeri Güvesi, *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nın Yaygınlığı ve Zarar Durumu. Türkiye Entomoloji Dergisi, 35 (2), 339-347.
- Kaydan MB, Erkiliç L, Kozár F, 2008. New Record of *Phenacoccus solani* Ferris from Turkey (Hem., Coccoidea, Pseudococcidae). Bulletin de la Société entomologique de France, 113 (3): 364-364.
- Kaydan MB, Erkiliç L, Ülgentürk S, 2012. An Invasive Mealybug Species *Phenacoccus madeirensis* Green (Hemiptera: Coccoidea, Pseudococcidae) Introduced Recently into Turkey. Turkish Bulletin of Entomology, 2 (2): 67-74.
- Kaydan MB, Çalışkan AF, Ulusoy MR, 2013. New Record of Invasive Mealybug *Phenacoccus solenopsis* Tinsley (Hemiptera: Pseudococcidae) in Turkey. EPPO Bulletin, 43 (1): 169-171.
- Kaydan MB, Hayat M, Çalışkan AF, Ulusoy MR, 2016. New Record of a Parasitoid (Hymenoptera: Encyrtidae) of the Madeira mealybug, *Phenacoccus madeirensis* Green (Hemiptera: Pseudococcidae) from Turkey. Journal of the Entomological Research Society, 18 (3): 107-112.
- Kazak C, Döker İ, Karut K, 2017. First record of Invasive Tomato Spider Mite *Tetranychus evansi* (Acari: Tetranychidae) in Turkey. International Journal of Acarology, 43(4): 325-328.
- Kılıç T, 2010. First Record of *Tuta absoluta* in Turkey. Phytoparasitica, 38 (3): 243-244.
- Kırışık M, Erler F, 2017. Antalya İlinde Örtüaltı Sebze Üretim Alanlarında Ticari Boyutta Kullanılan Biyolojik Mücadele Etmenleri. Mediterranean Agricultural Sciences, 30 (3): 189-195.
- Krusteva H, Karadjova O, 2011. Impacts of Triticale Crop Sowing Date on the Insect Pest Species Composition and Damage Caused. Bulgarian Journal of Agricultural Science, 17: 411-416.
- Kondo T, Evans G, 2013. *Singhiella simplex* (Singh) (Hemiptera: Aleyrodidae), a new aleyrodid invasive species for Colombia. Boletín del Museo de Entomología de la Universidad del Valle. 13(2): 31-33.
- Macleod A, Pattuso M, Jeger MJ, 2010. Evolution of the International Regulation of Plant Pests and Challenges for Future Plant Health. Food Security 2: 49-70.
- Markow TA, Hanna G, Riesgo-Escovar JR, Tellezgarci AA, Richmond MP, Nazario-Yepiz NO, Lacleite MRL, Carpinteyro-Ponce J, Pfeiler E, 2014. Population Genetics and Recent Colonization History of the Invasive Drosophilid *Zaprionus indianus* in Mexico and Central America. Biological Invasions, 16 (11): 2427-2434.
- Mathys G, Baker EA, 1980. An Appraisal Of The Effectiveness Of Quarantines. The Annual Review of Phytopathology, 18: 85-101.
- Migeon A, Dorkeld F, 2010. Spider Mites web: a Comprehensive database For The Tetranychidae. Internet Available from: <http://www.montpellier.inra.fr/CBGP/spmweb>

- Moghaddam M, 2013. An Annotated Checklist of The Scale Insects Of Iran (Hemiptera, Sternorrhyncha, Coccoidea) with new records and distribution data. *ZooKeys*, 334: 1-92.
- Mound LA, Halsey SH, 1978. Whitefly of the World. A Systematic Catalogue of the Aleyrodidae (Homoptera) with Host Plant and Natural Enemy data. British Museum and John Willy and Sons, Chichester-Newyork-Brisbonbe-Toronto, 340 pp.
- Mumford JD, 2002. Economic Issues Related To Quarantine In International Trade. *European Review of Agricultural Economics*, 29 (3): 329-348.
- Nas S, Atakan E, Elekçioğlu N, 2007. Doğu Akdeniz Bölgesi Turunçgil Alanlarında Bulunan Thysanoptera türleri. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 31 (4): 307-316.
- Orhan A, Aslantaş R, Önder BŞ, Tozlu G, 2016. First Record of the Invasive Vinegar Fly *Drosophila suzukii* (Matsumura) (Diptera: Drosophilidae) from Eastern Turkey. *Turkish Journal of Zoology*, 40 (2): 290-293.
- Overholt WA, Ogedah K, Lammers PM, 1994. Distribution and Sampling of *Chilo partellus* (Swinhoe) (Lepidoptera: Pyralidae) in Maize and Sorghum at the Kenya Coast. *Bulletin of Entomological Research*, 84: 367-378.
- Özbek Çatal B, Çalışkan Keçe, AF, Ulusoy, MR, 2018. Adana İli Kiraz Yetiştiriciliği Yapılan Alanlarda Zararlı Böcek Türleri, 109-109. Uluslararası Erdemli Sempozyumu, 19-21 Nisan 2018
- Özbek Çatal B, Çalışkan Keçe AF, Ulusoy MR, 2019. New Invasive Species in Turkey: *Zaprionus indianus* (Gupta) (Diptera: Drosophilidae). *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 22, 110-113.
- Özbek Çatal B, Amangeldi Z, Çalışkan Keçe AF, Ulusoy MR, 2020. Adana İli Kiraz Yetiştiriciliği Yapılan Alanlarda Belirlenen Zararlı Böcek Türleri. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (18): 332-337.
- Öztemiz S, 2012. Domates güvesi [(*Tuta absoluta* Meyrick (Lepidoptera: Gelechiidae)] ve Biyolojik Mücadelesi. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 15 (4): 47-57.
- Öztemiz S, Akmeşe V, 2018. Mersin İli Mısır Üretim Alanlarında İstilacı Bir Zararlı: *Chilo partellus* (Swinhoe, 1885) (Lepidoptera: Crambidae). *Tarım ve Doga Dergisi*, 21 (4): 489.
- Parmesan C, Galbraith H, 2004. Observed Impacts of Climate Change in the U.S. Arlington, VA: Pew Cent. Glob. Clim. Chin.
- Remaudiere G, 1989. Decouverte en France de l'espece Americaine *Myzocallis* (*Lineomyzocallis*) *walshii* (Monell) (Hom., Aphididae). *Annales de la Société entomologique de France* (NS), 25 (1): 117.
- Rosenzweig C, Iglesias A, Yang XB, Epstein PR, Chivian E, 2001. Climate Change and Extreme Weather Events: Implications for Food Production, Plant Diseases, and Pests. *Global Climate Change and Human Health*, 2: 90-104.
- Scherm H, 2004. Climate Change: Can We Predict The Impacts on Plant Pathology and Pest Management? *Canadian Journal of Plant Pathology*. 26: 267-273.
- Sertkaya E, Akmeşe V, Atay E, 2014. Türkiye'de Mısırdaki Yeni Bir Zararlı, *Chilo partellus* (Swinhoe) (Lepidoptera: Crambidae). *Türkiye Entomoloji Bülteni*, 4 (3): 197-200.
- Sharma S, Thakur M, 2007. Role Of Plant Quarantine In The Management Of Pest Organisms. A Review. *Agricultural Reviews*, 28(4): 235-244.
- Silva P, 1954. Um novo ácaro nocivo ao tomateiro na Bahia. *Boletim do Instituto Biologica da Bahia*. 1:1-20.
- Simberloff D, 2006. Invasional meltdown 6 years later: important phenomenon, unfortunate metaphor or both? *Ecology Letters*, 9: 912-919.
- Sutherland WJ, Bailey MJ, Bainbridge IP, Brereton T, Dick JT, Drewitt J, Woodroof HJ, 2008. Future Novel Threats and Opportunities Facing UK Biodiversity Identified by Horizon Scanning. *Journal of Applied Ecology*, 45 (3): 821-833.

- Sutherst RW, Baker RHA, Coakley SM, Harrington R, Kriticos DJ, Scherm H, 2007. Pests Under Global Change Meeting Your Future Landlords? In: Canadell JG, Pataki DE, Pöter LF (eds) Terrestrial ecosystems in a changing world. Springer, Berlin, pp 211–226.
- Strassen R, 1996. Neue daten zur Systematik und Verbreitung einiger west-paläarktischer Terebrantia-Arten (Thysanoptera). Entomologische Nachrichten und Berichte, 40 (2): 111-118.
- Telli Ö, Yiğit, A, 2012. Hatay İli Turunçgillerinde Zararlı Turunçgil Pamuklu Beyazsineği, *Aleurothrixus floccosus* (Maskell) ve Turunçgil Ipek Beyazsineği, *Paraleyrodes minei* Iaccarino (Hemiptera: Aleyrodidae)'nin doğal düşmanları. Türkiye Entomoloji Dergisi, 36 (1): 147-154.
- Topuz E, Tekşam İ, Karataş A, 2016. Batı Akdeniz Bölgesi'nde *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nın Biyoteknik Mücadele Olanaklarının Araştırılması. Bitki Koruma Bülteni, 56 (3): 239-258.
- Tunç İ, Göçmen, H, 1994. New greenhouse Pests, *Polyphagotarsonemus latus* and *Frankliniella occidentalis*, in Turkey. FAO Plant Protection Bulletin, 42 (4): 218-220.
- Ulusoy MR, Uygun N, 1996. Two New Potential Pests in the East Mediterranean Region of Turkey: *Aleurothrixus floccosus* (Maskell) ve *Paraleyrodes minei* Iaccarino (Homoptera, Aleyrodidae). Türkiye Entomoloji Dergisi, 20 (2): 113-121.
- Ulusoy MR, 2001. Türkiye Beyazsinek Faunasi. Baki Kitabevi Yayınları, ISBN 975- 7024-14-7, Adana, 98 s.
- Ulusoy MR, Bayhan E, 2003. A New Whitefly Species on Vegetable Fields in the East Mediterranean Region of Turkey: Silverleaf whitefly, *Bemisia argentifolii* Bellows and Perring (Homoptera: Aleyrodidae). Türkiye Entomoloji Dergisi, 27 (1), 51-60.
- Ulusoy, MR, Vatansver G, Erkiş L, Uygun N, 2003. Studies on *Aleurothrixus floccosus* (Maskell) (Homoptera: Aleyrodidae) and its Parasitoid, *Cales noacki* Howard (Hymenoptera: Aphelinidae) in the East Mediterranean Region of Turkey. Journal of Pest Science, 76 (6): 163-169.
- Ulusoy, MR, Karut K, Çalışkan AF, 2013. Whiteflies Species (Hemiptera: Aleyrodidae) of Turkey. First International Whitefly Symposium, pp. 149. 20-24 May 2013, Kolybari, Crete, Greece.
- Ulusoy MR, Karut K, Çalışkan AF, 2015. Whiteflies Species (Hemiptera: Aleyrodidae) of Turkey, P NEPD 47, 734 p. XVIII. International Plant Protection Congress, 24–27 August 2015, Berlin (Germany).
- Uygun N, Şekeroğlu E, 1987: Çukurova'ya İthal Edilen Bazı Doğal Düşmanların Biyolojik Savaşta Kullanılma Olanakları. Türkiye 1. Entomoloji Kongresi Bildirileri. 13-16 Ekim. İzmir. Entomoloji Derneği Yayınları 3, 553-562.
- Uygun N, Ohnesorge B, Ulusoy R, 1990. Two Species of Whiteflies on Citrus in Eastern Mediterranean: *Parabemisia myricae* (Kuwana) and *Dialeurodes citri* (Ashmead) Morphology, biology, host plants and control in Southern Turkey. Journal of Applied Entomology, 110 (1-5): 471-482.
- Uygun N, Ulusoy MR, Karaca İ, 1995 a. A New Citrus Pest In The East Mediterranean Region of Turkey: *Polyphagotarsonemus latus* (Banks) (Acarina: Tarsonemidae). Türkiye Entomoloji Dergisi 19 (1): 1-4.
- Uygun N. Karaca İ, Aytas M, Yumruketepe R, Yiğit A, Ulusoy MR, Kersting U, Tekeli NZ, Canhilal R, 1995 b. Türkiye'de Yeni Bir Turunçgil Zararlısı, Turunçgil Yaprak Galerigüvesi, *Phyllocnistis citrella* Stainton (Lepidoptera: Gracillaridae). Türkiye Entomoloji Dergisi, 19: 247-252.
- Uygun N, Polatöz N, Başpınar H, 1995 c. Faunistic Studies on Agromyzidae (Diptera) in The Southeast Mediterranean Region of Turkey. Turkish Journal of Entomology, 19 (2): 123-136.
- Uygun N, Elekçioğlu NZ, Aytas M, Erkiş L, Karaca İ, Yumruketepe R, Satar S, Kersting U, Ulusoy MR, 1996. Turunçgil Yaprak Galerigüvesi, *Phyllocnistis citrella* Stainton Lepidoptera: Gracallaridae) üzerinde araştırmalar. Türkiye 3. Entomoloji Kongresi Bildirileri (24-28 Eylül, 1996), Entomoloji Derneği Yayınları, 1-8.

- Uygun N, Şengonca C, Erkılıç L, Schade M, 1998. The Coccoidae Fauna and Their Host Plants in Cultivated and Non-Cultivated areas in the East Mediterranean region of Turkey. *Acta Pytopathologica of Entomologica Hungarica*, 33 (1-2): 183-191.
- Vatansever G, Ulusoy MR, 2005. Parazitoit *Cales noacki* howard (Hymenoptera: Aphelinidae)'nin Konukçuları ve Doğadaki Yıllık Döl Sayısı. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(1), 12-16.
- Vayssières JF, Dal F, 2002. Responses of the Ethiopian Fruit Fly, *Dacus ciliatus* Loew (Diptera: Tephritidae), to Coloured Rectangles, Spheres and Ovoids, 111-116". In: Proceedings of the 6th International Symposium on Fruit Flies of Economic Importance (6-10 May 2002, Stellenbosch, South Africa), 510 pp.
- Wadhi SR, 1986. Current Status and Future Requirements of Plant Quarantine in India. *Proceedings of the Indian National Science Academy*.B52, (1):165-187.
- Yabaş C, Ulubilir A, 1995. Yaprak Galerisineği (*Liriomyza trifolii* (Burgess))'nin Populasyon Değişimi ve Parazitlenme Durumu Üzerinde Araştırmalar. *Bitki Koruma Bülteni*, 35 (1-2): 35-44.
- Yiğit A, Telli S, 2013. Hatay İli Turunçgillerinde Zararlı *Pseudococcus cryptus* Hempel (Hemiptera: Pseudococcidae)'un Yayılışı, Konukçuları ve Doğal Düşmanları. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 37 (3): 359-373.
- Yumruktepe R, N. Aytas, 1987. Turunçgillerde Japon defne beyazsineği *Parabemisia myricae* Kuw. (Hom., Aleyrodidae)'nin tanınması, biyolojisi, konukçuları, doğal düşmanları ve mücadelesi üzerinde araştırmalar. Adana Ziraî Mücadele Araş. Enst. 1/A 600.002 sayılı proje 1. yıl raporu, 51 s. (Basılmamış).
- Yükselbaba U, Topakcı N, Göçmen H, 2017. A New Record of Turkey Aleyrodidae Fauna, Ficus Whitefly *Singhiella simplex* (Singh) (Hemiptera: Aleyrodidae). *Phytoparasitica*, 45 (5): 715-717.
- Zain-ul-Abdin MJ, Arif MD, Gogi MD, Arshad M, Hussain F, Abbas SK, Shaina H, Manzoor A, 2012. Biological Characteristics and Host Stage Preference of Mealybug Parasitoid *Aenasius bambawalei* Hayat (Hymenoptera: Encrtidae). *Pakistan Entomological*, 34: 47-50.

Analysis of Emotional Eating Status in University Students

Esmanur ORUÇ^{1*}, Arif PARMAKSIZ², Abuzer AÇIKGÖZ¹

ABSTRACT: Emotional eating is independent of the individual's hunger; It is an eating disorder that occurs as a result of mood changes such as anxiety, stress and sadness. Adolescence is a period of rapid physical and social growth and development, and the right or wrong habits gained during this period affect the individual's quality of life in the long run. This study was carried out on 204 individuals to examine the emotional eating status of university students. Harran University was chosen as the sample. In addition to the Turkish Emotional Meal scale, a personal information form was used as a data collection tool. SPSS 22 package program was used for statistical analysis. The sub-dimensions of the scale were evaluated according to the parameters of the participant's body mass index, gender, disease status, dieting status of the person, and the number of meals they ate. The results were successful in giving the expected hypotheses. It has been concluded that emotional eating scores are high in female students, individuals on a diet, people with any disease, people who eat more meals during the day, and individuals with a BMI (Body Mass Index) value above normal. As a result of this research, it was thought that university students should be regularly trained by dietitians and psychologists. It was thought that giving training would increase awareness of healthy nutrition and this would increase the quality of life of young people.

Keywords: Emotional eating, nutrition, eating disorder

¹ Esmanur ORUÇ ([Orcid ID: 0000-0002-7913-4604](https://orcid.org/0000-0002-7913-4604)), Abuzer AÇIKGÖZ ([Orcid ID: 0000-0002-2648-3560](https://orcid.org/0000-0002-2648-3560)), Harran University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Şanlıurfa, Turkey

² Arif PARMAKSIZ ([Orcid ID: 0000-0003-0321-8198](https://orcid.org/0000-0003-0321-8198)), Harran University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Biology, Şanlıurfa, Turkey

*Corresponding Author: Esmanur ORUÇ, e-mail: esmanuroruc@harran.edu.tr

This study was produced from Esmanur Oruç's Master's thesis.

Ethics Committee Approval: Ethics Committee Approval was obtained for the survey study included in this article with the decision No: HRU/20.16.15 in the session held at 13.30 on the date: 14.09.2020 of the Ethics Committee of Clinical Research of Harran University.

INTRODUCTION

Nutrition is the state of using nutrients in the body so that the individual can grow, develop, maintain his life in a healthy way and maintain this health status (Baysal, 2009). According to the World Health Organization, health defines the individual's being in a state of complete physical, mental and social well-being (Arslantaş et al., 2021). Within the scope of these definitions, one of the conditions for being qualified as a healthy individual is to have an adequate and balanced diet. In recent studies, it has been observed that emotions affect our behaviors as well as our eating habits. Emotional eating is defined as an eating behavior tendency that occurs only in response to various emotional states, independent of the person's hunger or fullness and mealtime (Dinçer, 2019).

Many different theories have been proposed on emotional hunger. While some studies have shown that obese individuals cannot distinguish between hunger and anxiety, and accordingly they tend to eat to relieve their distress, some studies have stated that a long-term restrictive eating style can suddenly evolve into overeating behavior (Kaplan and Kaplan, 1957; Braet et al., 2008). According to yet another theory, it has been suggested that overeating is a compensatory mechanism that occurs to increase the decreased dopamine level of the brain, especially in obese individuals (Davis and Fox, 2008). Nutrition is the basis of health for all age groups. However, nutrition during the university period is of greater importance as it is the first step to enter adulthood (Mazıcıoğlu and Öztürk, 2003). Right and wrong habits gained during youth can affect the lifelong health of the individual (Baysal, 1993). Çakaroğlu et al., (2020), observed that eating disorders such as anorexia nervosa, bulimia nervosa, and obesity occur during youth. Because young people can't maintain their eating habits at home during this period, when they live partly independently from their families, and tend to prefer ready-to-eat foods, gain the habit of eating at night, and are fed fast food.

In this investigation, it was aimed to examine emotional eating, which is an eating disorder, in university students. Within the framework of this determined plan, answers to the following questions are sought: Accordingly, it was aimed to determine the effects of university students' emotional eating status on gender, BMI, disease status, number of meals fed a day and dieting.

MATERIALS AND METHODS

In this part of the research; There is information about the population/sample group of the research, the used data collection tools, the collection and analysis of the data. In the study, the random sampling method, which is one of the general survey models, was used. The sample group in which the application was made consists of 204 students, 150 female and 54 male, studying at different faculties at Harran University in the fall semester of the 2020-2021 academic year. In Table 1, descriptive statistics regarding the demographic information of the sample group are given. In order to apply the research to the students, first of all, necessary permissions were obtained from the authors regarding the use of the scales. The population of the research is Harran University students. Ethics committee approval was obtained from Harran University (HRU/20.16.15). After obtaining ethical permission, institutional permission was obtained for the application. During the implementation process, the principle of voluntary participation was followed. The research data were obtained by applying the Turkish emotional eating scale and personal information form to 204 students studying at different faculties at Harran University in the fall semester of the 2020-2021 academic year. In the study, the personal information form of the individuals and The "Turkish Emotional Eating Scale" developed by Ş. Sinem Bilgen (2018) was used. Since the answers given to 8 questionnaires were incorrect or incomplete, these data were excluded from the data set of the research. Thus, 204 survey data were taken into account during the data analysis process. This scale consists of 30 statements and 4 sub-

dimensions. These factors determined for the Turkish Emotional Eating Scale; Eating in Situations of Tension, Eating to Cope with Negative Emotions, Self-Control and Control in the Face of Stimulus, and statements 26, 28 and 29 are scored inversely. The scale is a five-item Likert evaluation ranging from “(5) Almost always”, “(4) Often”, “(3) Sometimes”, “(2) Rarely”, “(1) Never”.

The data obtained in this study were evaluated with the help of SPSS 22 package program. In order to determine the necessary statistical method in the analysis of the data, the normality distribution of the data was examined. Kolmogorov-Smirnov test values were used for normality distribution. As a result of the test, it was seen that the data of the scales were not normally distributed ($p < .05$). Non-parametric tests were used because the data did not show normal distribution. Mann-Whitney U Test was used in paired groups and Kruskal-Wallis H test was used in groups of three or more.

RESULTS AND DISCUSSION

This study was conducted to examine the emotional eating status of university students. It was aimed to examine whether emotional eating status changes according to gender, BMI, dieting status, disease status and the number of meals fed per day.

According to the Table 1. 73.5 % (n=150) of the students participating in the study were female and 26.5% (n=54) were male. 84.3% (n=172) of the students stated that they did not have a chronic illness. While 19.6% (n=40) of the students are on a diet, 80.4% (n=164) of them do not. 48.0% (n=98) of the students participating in the study eat less than three meals, 37.7% (n=77) three meals and 14.2% (n=29) more than three meals. Considering the BMI values, 67.2% (n=137) of the students were normal, while 2.9% (n=6) were obese. The students participating in the study are 167 cm tall on average and weigh 61.37 kg on average.

Table 1. Frequency and percentage distribution of demographic characteristics of the students participating in the study

		n	%
Gender	Female	150	73.5
	Male	54	26.5
Do you have any chronic diseases?	Yes	32	15.7
	No	172	84.3
Are you dieting?	No	164	80.4
	Yes	40	19.6
How many meals a day do you eat?	Less than 3 meals	98	48.0
	3 Meals	77	37.7
	More than 3 meals	29	14.2
BMI	Weak	33	16.2
	Normal	137	67.2
	Slightly fat	28	13.7
	Obese	6	2.9
Height: Ort=167 cm SD= .080			
Weight: Ort= 61.37 kg SD= 12.264			

As a result of the analysis, it is seen that the total mean score of the Turkish Emotional Eating Scale (59.54 ± 20.474) is low (Table 2.). Looking at the sub-dimensions, it was seen that the highest average was in the "Eating Under Tension" sub-dimension (19.69 ± 8.609), and the lowest average was in the "Control Against Stimulus" sub-dimension (7.12 ± 2.2709).

Table 2. Minimum, maximum, average and standard deviation values obtained from the emotional eating scale and its sub-dimensions

	Minimum	Maximum	Average	Std. Deviation
Eating in Situations of Tension	11.00	54.00	19.69	8.609
Eating to Cope with Negative Emotions	10.00	50.00	17.33	8.653
Self-Control	6.00	30.00	15.39	4.426
Control Against Stimulus	3.00	15.00	7.12	2.709
Total	33.00	145.00	59.54	20.474

According to the results of the Mann Whitney-U test, which was conducted to determine the differentiation status of the mean scores of the emotional eating scale and its sub-dimensions according

to the gender of the students participating in the study, in the sub-dimension "Eating for Coping with Negative Emotions" ($U=3303.5$, $p<.05$) and " In the sub-dimension "Control Against Stimulus" ($U=3310.5$, $p<.05$), a significant difference was found according to the gender of the students (Table 3.). It was seen that the significant difference in both sub-dimensions was in favor of male students (Mean Rank Male < Rank Average Female). Arslantas et al. (2021) found that there was a significant difference between the emotional eating scale and gender in their study with university students, and it was observed that this difference was in favor of male students. It was found that the emotional eating scale score of female students was higher than that of male students. In a similar study conducted by Tanrıverdi (2020) on university students, significant differences were found according to gender in all 4 sub-titles and it was determined that this difference was in favor of male students, similar to the results of Harran University students (Tanrıverdi, 2020). Dinçer (2019) evaluated the Dutch Eating Behavior Questionnaire (DEBQ) on university students by associating it with food addiction, and when DEBQ scores were examined, it was determined that women's DEBQ scores were higher than men's. In the study conducted by Cansız (2019) on university students, significant differences were found when the emotional eating scale scores were compared between the genders. Emotional eating scale scores of women were found to be significantly higher than men. Snoek et al. (2007) conducted a study on adolescents and this result was also similar to other results in the literature. It has been observed that girls' emotional eating scores are higher than boys. When we look at the literature data, it has been concluded that there are statistically significant differences in terms of gender in studies conducted on university students and/or adults, and emotional eating is more common in women than in men. There are many reasons why emotional eating is more common in women. Tamres et al. (2002) stated that women use emotion-focused coping strategies more frequently than men.

According to the results of the Mann Whitney-U test we have done, which was conducted to determine the differentiation status of the mean score of the emotional eating scale and its sub-dimensions according to the dieting status of the students participating in the study, the total score of the emotional eating scale ($U=2133.5$, $p<.05$), "Eating in Tension States" sub-dimension ($U=2434.5$, $p<.05$), "Self-Control" sub-dimension ($U=2624.5$, $p<.05$), "Eating to Cope with Negative Emotions" sub-dimension ($U=2013.0$, $p<.05$) and in the sub-dimension of "Control Against Stimulus" ($U=2447.0$, $p<.05$) a significant difference was obtained according to the dieting status of the students (Table 4.). It was observed that the significant difference in all dimensions was in favor of the students who did not diet (Rank Mean No < Rank Mean Yes). Kontinen et al. (2009) in their study on 5024 people, concluded that the emotional eating scores of individuals who are currently on a diet and who have dieted in the past are significantly higher than those who have never dieted before. Dinçer (2019) concluded in his study that there is a significant linear relationship between the number of diets applied by students and emotional eating. As the number of diets applied by the students increased, their emotional eating scores tended to increase.

Table 3. Mann-Whitney-U test results regarding the difference between the mean scores of the emotional eating scale and its sub-dimensions according to the gender of the students participating in the study

	Gender	n	Rank Average	Rank Sum	U	P
Eating in Situations of Tension	Female	150	105.49	15823.50	3601.5	.227
	Male	54	94.19	5086.50		
Eating to Cope with Negative Emotions	Female	150	107.48	16121.50	3303.5	.044*
	Male	54	88.68	4788.50		
Self-Control	Female	150	100.22	15033.00	3708.0	.356
	Male	54	108.83	5877.00		
Control Against Stimulus	Female	150	107.43	16114.50	3310.5	.045*
	Male	54	88.81	4795.50		
Scale sum	Female	150	106.6	15954.00	3471.0	.119
	Male	4	91.78	46.00		

Analysis of Emotional Eating Status in University Students

The results of our study showed parallelism with the data in the literature. Compared to those who do not diet; It was concluded that those who diet more than once have higher emotional eating scores than those who follow less diets. Forgetting the fact that dieting in this situation is a healthy diet; It can be interpreted that the perception that diet is a restrictive nutrition model causes an increase in the stress factor in the body and an increase in the tendency to emotional eating in dieters.

Table 4. The Mann-Whitney-U test results regarding the difference between the mean scores of the emotional eating scale and its sub-dimensions according to the dieting status of the students participating in the study

	Go on a diet	n	Rank Average	Rank Sum	U	p
Eating in Situations of Tension	No	164	97.34	15964.50	2434.5	.011*
	Yes	40	123.64	4945.50		
Eating to Cope with Negative Emotions	No	164	94.77	15543.00	2013.0	.000*
	Yes	40	134.18	5367.00		
Self-Control	No	164	98.50	16154.50	2624.5	.049*
	Yes	40	118.89	4755.50		
Control Against Stimulus	No	164	97.42	15977.00	2447.0	.012*
	Yes	40	123.33	4933.00		
Scale sum	No	164	95.51	15663.50	2133.5	.001*
	Yes	40	131.16	5246.50		

*=p<.05

According to the results of the Mann Whitney-U test we have done, which was conducted to determine the differentiation status of the mean scores of the emotional eating scale and its sub-dimensions according to the chronic disease status of the students participating in the study, only the sub-dimension "Eating for Coping with Negative Emotions" (U=2115.0, p<.05) a significant difference was obtained (Table 5.). It was seen that the resulting significant difference was in favor of the students without chronic disease (Rank Mean No<Rank Mean Yes). Hacıabdurrahmanoğlu's study (2019) compared the Turkish Emotional Eating Scale with the "health problem" variable and obtained statistically significant results. Accordingly, while there is a significant difference in terms of health problems in the sub-dimensions of "Self-Control" and "Control Against Stimulus" of the individuals with health problems; No significant difference was found in the sub-dimensions of "Eating Under Tension" and "Eating to Cope With Negative Emotions". It was determined that the significance in the sub-dimensions of "Self-Control" and "Control in the Face of Stimulus" was in favor of the students who did not have any health problems.

Table 5. Mann-Whitney-U test results regarding the difference between the mean scores of the emotional eating scale and its sub-dimensions according to the chronic disease status of the students participating in the study

	Chronic Disease Status	n	Rank Average	Rank Sum	U	p
Eating in Situations of Tension	Yes	32	120.78	3865.00	2167.0	.056
	No	172	99.10	17045.00		
Eating to Cope with Negative Emotions	Yes	32	122.41	3917.00	2115.0	.037*
	No	172	98.80	16993.00		
Self-Control	Yes	32	116.39	3724.50	2307.5	.146
	No	172	99.92	17185.50		
Control Against Stimulus	Yes	32	111.06	3554.00	2478.0	.368
	No	172	100.91	17356.00		
Scale sum	Yes	32	118.70	3798.50	2233.5	.091
	No	172	99.49	17111.50		

*=p<.05

Kontinen (2012) associated the presence of chronic disease with emotional eating in his study. He concluded that with the increase in emotional eating behavior, chronic diseases will also increase. The limited number of studies we found in the literature show parallelism with the data of our study. It is possible to say that the presence of a chronic disease will trigger emotional eating due to the increase of the stress factor, and on the contrary, emotional eating may cause chronic diseases such as

diabetes and hypertension. Because Taylor et al. (1995) also wanted to examine the psychological reactions of people when they got sick.

According to the results of the Kruskal Wallis H test we have done, which was conducted to determine the differentiation status of the mean scores of the emotional eating scale and its sub-dimensions according to the BMI values of the students participating in the study, and the Mann Whitney-U test, which was conducted to determine between which groups there were significant differences, the total score of the scale and the "Coping with Negative Emotions" In the sub-dimension of "Eating to Get Out", it was determined that there was a significant difference between thin students and slightly overweight and obese students in favor of thin students. In addition, it was determined that there was a significant difference between normal students and slightly overweight and obese students in favor of normal students. It has been determined that there is a significant difference between weak students and other students in the sub-dimension of "Eating in Tension States" and in favor of weak students. In addition, in this sub-dimension, there was a significant difference between normal students and slightly obese students in favor of normal students. In the sub-dimension of "Self-Control", a significant difference was found between thin students and slightly overweight and obese students in favor of thin students (Table 6).

Cansız (2019) also concluded in his study that there is a positive and significant relationship when he compared BMI and emotional eating scale scores. Geliebter and Aversa (2003) revealed that thin individuals ate less in response to negative emotions compared to normal and overweight individuals. However, the surprising result in this study was that thin individuals ate more in response to positive emotions compared to normal and slightly overweight individuals. In a similar view, Sevinçer and Konuk (2013) stated that while the eating tendency of overweight individuals increases in the face of negative emotions, the tendency to eat decreases in individuals with normal weight. Angle et al. (2009) conducted a study on 2943 women, and as a result of this study, it was revealed that high BMI value was positively associated with emotional eating. Konttinen et al. (2010) associated emotional eating score with high BMI value as a result of their study. Anschutz et al. (2008) stated that there is a significant and positive relationship between body mass index and emotional eating as a result of his study. The results of the studies carried out and the results of our study show similarities. It was concluded that the higher the BMI values of the individuals, the higher the emotional eating scores. While some studies say that emotional eating is a result, some studies argue that emotional eating is a cause.

Table 6. Kruskal Wallis H test results regarding the difference between the mean scores of the emotional eating scale and its sub-dimensions according to the BMI values of the students participating in the study

	BMI	n	Rank Average	sd	X ²	p	Significant Difference
Eating in Situations of Tension	(1) Weak	3	77.86	3	16.413	,001*	1<2
	(2) Normal	137	100.33				1<3
	(3) Slightly Fat	28	134.54				1<4
	(4) Obese	6	138.00				2<3
Eating to Cope with Negative Emotions	(1) Weak	3	78,33	33	17.884	,000*	1<3
	(2) Normal	137	99.96				1<4
	(3) Slightly Fat	28	131.86				2<3
	(4) Obese	6	156.33				2<4
Self-Control	(1) Weak	3	82.52	33	8.670	,034*	1<3
	(2) Normal	137	101.94				1<4
	(3) Slightly Fat	28	121.88				
	(4) Obese	6	134.75				
Control Against Stimulus	(1) Weak	3	104.79	33	4.881	,181	
	(2) Normal	137	98.49				
	(3) Slightly Fat	28	109.45				
	(4) Obese	6	149.08				

Analysis of Emotional Eating Status in University Students

Table 6. continuation

Scale sum	(1) Weak	3	78.70	33 3	16.249	,001*	1<3
	(2) Normal	137	100.28				1<4
	(3) Slightly Fat	28	130.70				2<3
	(4) Obese	6	152.42				2<4

*= $p<.05$

According to the results of the Kruskal Wallis H test we have done, which was conducted to determine the differentiation of the mean scores of the emotional eating scale and its sub-dimensions according to how many meals the students ate, a significant difference was found in the "Control Against Stimulus" sub-dimension of the emotional eating scale according to the number of meals the students had ($=11.183$, $sd=2$, $p<.05$). As a result of the Mann Whitney-U test, which was conducted to determine between which groups there were significant differences, it was determined that there was a significant difference between the students who ate less than 3 meals and those who ate more than 3 meals, in favor of the students who ate less than 3 meals. Another result is that there is a significant difference in favor of the students who eat 3 meals a day and those who eat more than 3 meals (Table 7).

Table 7. Kruskal Wallis H test results regarding the difference between the mean scores of the emotional eating scale and its sub-dimensions according to how many meals participated in the study

	Number of meals in a day	n	Rank Average	sd	X ²	p	Significant Difference
Eating in Situations of Tension	(1) Less than 3 meals	98	101.88	2	3.304	,192	
	(2) 3 meals	77	96.71				
	(3) More than 3 meals	29	119.97				
Eating to Cope with Negative Emotions	(1) Less than 3 meals	98	101.51	2	2.130	,345	
	(2) 3 Meals	77	98.38				
	(3) More than 3 meals	29	116.81				
Self-Control	(1) Less than 3 meals	98	93.95	2	5.381	,068	
	(2) 3 meals	77	106.26				
	(3) More than 3 meals	29	121.40				
Control Against Stimulus	(1) Less than 3 meals	98	99.37	2	11.183	,004*	1<3
	(2) 3 Meals	77	94.00				2<3
	(3) More than 3 meals	29	135.64				
Scale sum	(1) Less than 3 meals	98	99.80	2	5.603	,061	
	(2) 3 Meals	77	96.97				
	(3) More than 3 meals	29	126.31				

*= $p<.05$

This study is based on consuming only 3 main meals. Snacks were not included in our study and analyzes were made over 3 main meals. However, when the literature was reviewed, it was observed that snacks were also asked in detail. For example, Demir (2019) determined snacks as the main criterion in his study. While he expected that emotional eating would not be observed when snacks were made under normal conditions, as a result of his study, he determined that emotional eating behavior increased as the number of snacks increased. He attributed this to the possibility that students skipped the main meals and took the macronutrients they needed insufficiently, and the emotional eating situation might have increased during the snacks because of their high stress and anxiety levels. Kim et al. (2013) in a study they conducted at a university in Korea, observed that as the stress level of the students increased, the number of meals they consumed increased and they preferred foods with high sugar content.

CONCLUSION

As a result of our study, the following results were obtained;

- 73.5% of participants are female and 26.5% are male.

- BMI values of 67.2% of the participants were in the normal weight range, followed by underweight students with 16.2%. 16.6% of the participants are in the light weight and obese class.
- It is possible to say that the Turkish Emotional Eating Scale applied to the participants has a high reliability as a result of our analysis.
- In the results obtained from the sub-dimensions of "Eating to Cope with Negative Emotions" and "Control in the Face of Stimulus", the rate of emotional eating was higher in female students. (Rank sum female > Rank sum male)
- In the results obtained from the sub-dimensions of "Eating in Tension", "Eating to Cope with Negative Emotions" and "Self-Control", the rate of emotional eating is higher in students whose BMI values are above normal.
- Only the results of the "Control Against Stimulus" sub-dimension of the Turkish Emotional Eating Scale confirmed the hypothesis that "emotional eating will increase with the increase in the number of meals".
- In the sub-dimension of "Eating to Cope with Negative Emotions" of the scale, it was concluded that individuals with any disease had higher emotional eating scores. (Rank sum yes > Rank sum no)
- In all sub-headings of the scale, emotional eating scores of individuals who diet were higher. (Rank sum yes > Rank sum no)

The effect of changes in emotional states on nutrition is an undeniable fact. Nutrition and psychology have been discussed together in recent studies. It is possible to say that people's food choices are affected by their changing emotional states. In order to minimize emotional eating in university students, training should be given by dietitians and psychologists at regular intervals, and thus students should be made aware of this issue.

It is estimated that the psychologists and dietitians who work in the dormitory give training to university students staying at the Credit and Dormitories Institution on the effects of emotions on nutrition, which will contribute to the reduction of emotional eating

ACKNOWLEDGEMENTS

Esmanur ORUÇ is supported by the Council of Higher Education (CoHE) of Turkey with 100/2000 PhD Scholarship.

Conflict of Interest

This work was supported by Harran University Scientific Research Projects Commission (HÜBAP Project No. 21116). The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Angle S, Engblom J, Eriksson T, Kautiainen S, Saha MT, Lindfors P, Lehtinen M, Rimpela A, 2009. Three Factor Eating Questionnaire-R18 as a Measure of Cognitive Restraint, Uncontrolled Eating and Emotional Eating in a Sample of Young Finnish Females. *International Journal of Behavioral Nutrition And Physical Activity*, 6(1): 41.
- Anschutz DJ, Engels RC, Van Strien T, 2008. Susceptibility for thin ideal media and eating styles. *Body Image*, 5(1): 70-79.

- Arslantaş H, Dereboy İF, İnalkaç S, Yüksel R, 2021. Emotional Eating and Affecting Factors in University Students in Health Education. *Journal of Izmir Katip Celebi University Faculty of Health Sciences*, 6(1): 105-111.
- Baysal A, 1993. Gençliğin Beslenme Sorunları. *Aile ve Toplum*, 1(3): 97-108.
- Baysal A, 2009. Beslenme. Hatiboğlu Publications, pp. 9, Ankara-Turkey.
- Bilgen Ş S, 2018. Türkçe Duygusal Yeme Ölçeğinin Geliştirilmesi, Geçerlilik ve Güvenirliği Çalışması. Üsküdar University Social Sciences Institute, Master Thesis (Printed).
- Braet C, Claus L, Goossens L, Moens E, Vlierberghe LV, Soetens B, 2008. Differences in Eating Style Between Overweight and Normal-Weight Youngsters. *Journal of Health Psychology*, 13(6): 733-743.
- Cansız S, 2019. The Reallationship Between Sns Addiction And Emotional Eating Among University Students. Üsküdar University Social Sciences Institute, Master Thesis (Printed).
- Çakaroglu D, Ömür EH, Arslan C, 2020. Examination of Eating Attitude Eating Awareness and Social Appearance Anxiety of University Students (Samples of Province of Siirt). *Niğde Ömer Halisdemir University Spor Sciences Faculty Journal of Physical Education and Sports Sciences*, 14(1): 1-12.
- Davis C, Fox J, 2008. Sensitivity to Reward and Body Mass Index (BMI): Evidence for a Non –Linear Relationship. *Appetite*, 50(1): 43-9.
- Demir H, 2019. Investigation of The Relationship Between University Students' Emotional Eating Behavior and Anthropometric Measurements. Hasan Kalyoncu University Institute of Health Science, Master Thesis (Printed).
- Dinçer RS, 2019. Evaluation of Food Addiction and Emotional Eating Tendency in University Students. Başkent University Institute of Health Science, Master Thesis (Printed).
- Geliebter A, Aversa A, 2003. Emotional Eating in Overweight, Normal Weight and Underweight Individuals. *Eating Behaviors*, 3(4): 341-7.
- Hacıabdurrahmanoğlu M, 2019. Examining the Relationship Between Emotional Eating Behavior and Problem Solving Skills. Hasan Kalyoncu University Institute of Social Sciences, Master Thesis (Printed).
- Kaplan HI, Kaplan HS, 1957. The Psychosomatic Concept of Obesity. *Journal of Nervous and Mental Disease*, 125: 181-201.
- Kim Y, Med HYY, Kim AJ, Lim Y, 2013. Academic Stress Levels Were Positively Associated with Sweet Food Consumption Among Korean High School Students. *Nutrition*, 29(1): 213-218.
- Konttinen H, Haukkala A, Sarlio-Lahteenkorva S, Silventoinen K, Jousilahti P, 2009. Eating Styles, Self-Control and Obesity Indicators. The Moderating Role of Obesity Status and Dieting History on Restrained Eating. *Appetite*, 53(1): 131-4.
- Konttinen H, Mannisto S, Sarlio-Lahteenkorva S, Silventoinen K, Haukkala A, 2010. Emotional Eating, Depressive Symptoms and Self-Reported Food Consumption. A Population Based Study. *Appetite*, 54(3): 473-9.
- Konttinen H, 2012. Dietary Habits and Obesity: The Role of Emotional and Cognitive Factors. Universty of Helsinki Faculty of Social Sciences, Academic Dissertation (Printed).
- Mazıcıoğlu, MM, Öztürk A, 2003. Dietary Habits And Influencing Factors In University Students at 3rd and 4th Grades. *Journal of Erciyes Medicine*, 25(4): 172-178.
- Sevinçer GM, Konuk N, 2013. Emotional Eating. *Journal of Mood Disorders*, 3(4): 171-8.
- Snoek HM, Engels RC, Janssens JM, Van Strien T, 2007 Parental Behaviour and Adolescents' Emotional Eating. *Appetite*, 49(1): 223-230.
- Tamres, LK, Janicki D, Helgeson VS, 2002. Sex Differences in Coping Behavior: A Meta-Analytic Review and An Examination of Relative Coping. *Society for Personality and Social Psychology*, 6(1): 2-30.
- Tanrıverdi E, 2020. Evaluation Of Emotional Eating Behaviors and Emotional Appetite Of College Students. Çağ University Institute of Social Sciences, Master Thesis (Printed).
- Taylor SE, Neter E, Wayment HA, 1995. Self – evaluation processes. *Personality and social psychology bulletin*, 21(12): 1278-1287.

Investigation of ABO and Rh Blood Group Frequencies in Southern Kazakhstan and North Eastern Anatolian Populations

İlhami GÖK^{1*}

ABSTRACT: This study was carried out to compare the phenotypic distributions of ABO and Rh blood groups of individuals living in North East Anatolia versus in Southern Kazakhstan. A total of 232 samples from individuals living in North East Anatolia and a total of 324 samples from Southern Kazakhstan were collected. Antisera of collected samples were analyzed using an ELISA technique. Our findings, the A blood group was the highest (42.4%), followed by the B blood group (28%). The O blood group (24.2%) and the AB blood group (5.4%) were for North East Anatolia population. As for Rh phenotypic frequency, 85.6% of the population was Rh (+) and 14.4% of them were Rh (-) for the same population. As for the population living in Southern Kazakhstan, 38.5% of the population had the A blood group, 22.2% the B group, 33.9% the O blood group, and 5.4% of the population had the AB group. For the same population, the rate of Rh (+) was 93% and Rh (-) was 7%. We summarize that the A type and B were higher in North East Anatolia population than the Southern Kazakhstan population. On the other hand, the phenotypic distribution of the O type was higher in Southern Kazakhstan than in North East Anatolia. The AB blood group was similar in both populations. The phenotypic frequency of the Rh (+) in North East Anatolia was lower than that of Southern Kazakhstan, and Rh (-) distribution in the North East Anatolia was found to be higher than in Southern Kazakhstan.

Keywords: Blood Groups (ABO), Rh Factor, North East Anatolia, Southern Kazakhstan Populations

¹ İlhami GÖK ([Orcid ID: 0000-0003-1074-9325](https://orcid.org/0000-0003-1074-9325)), Kafkas University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Bioengineering, 36100, Kars, TURKEY

*Corresponding Author: İlhami GÖK, e-mail: dnzgoki@yahoo.com

Ethics Committee Approval: Ethical approval was obtained for the research by applying to the ethics committee of Erzurum Atatürk University Faculty of Medicine (31.07.2012.B.30.2.ATA.01.54).

INTRODUCTION

ABO blood group system was discovered in the early 1900s, followed by the discovery of Rh (D) antigen in the mid-1900s. The ABO locus has the A, the B, and the O alleles. The genes associated with the A and B antigens are located on chromosome 9 while Rhesus D antigens are located on the erythrocyte cell membrane and coded by genes located on chromosome 1 (Flegel, 2007). Rh system is highly polymorphic and includes more than 40 antigens, however, in clinical standpoint, the presence of the Rh (D) antigen on red blood cells is the most important (Yang et al., 2007).

Studies on the ABO and the Rh systems were frequently conducted to determine genetic relationships among different populations in Asia (Curtis et al., 2000; Donbak et al., 2002). It has been known that the frequencies of the ABO and Rh blood groups vary from one population to other populations and in different geographical regions (Liu et al., 2017). The ABO blood type is the key system, especially for blood transfusion practices. In the first years of human life, anti-A and anti-B antibodies are produced depending on the ecological factor (Wu et al., 2008; Anstee, 2010). The ABO blood group system plays an important role in blood transfusions. Generally, in the first years of life, anti-A and anti-B antibodies become sensitized by being affected by environmental factors such as food, bacteria, and viruses. The O blood groups antigens can be found in some other creatures bacteria (Davis et al., 2017). The cell types investigated in humans have the A, B or O antigen on the cell membrane. These antigens include receptors of certain cells, tissues, organs, lymphatic system, and nervous system (Anstee, 2010).

It is crucial to know the general distribution pattern of blood groups for population genetics, anthropologic and population migration studies as well as for clinical practices. Furthermore, knowledge of distribution of blood antigens is important for establishing the effective blood bank inventory, blood transfusions and organ transplants (Nazli et al., 2015; Liu, 2017). As our genetic knowledge of the ABO group system improves, blood transfusions will become much safer. Scientists will know more about blood group genetics. In this sense, doctors will use different methods in the treatment of blood diseases. An individual's ABO blood type can be used by the legal system in paternity suits. It will also be used in law enforcement and forensic medicine. It can be used by scientists for different ecological research. (Engin et al. 2012).

The role of ethnicity has been poorly studied among different Turkish populations and neighbour countries in the Central Asia and Middle East (Liu, 2017). The present study, we compared the phenotypic frequencies of genomics in the ABO and Rh blood groups of two populations of South Kazakhstan and North East Anatolia.

MATERIALS AND METHODS

Population

This study was carried out by taking blood samples from healthy and volunteer individuals aged 18-65 years who came to the outpatient clinic in both regions between October 2013 and September 2017. Files were created by applying a blood group questionnaire to each individual. Blood samples were taken by finger pricks from 556 unrelated individuals of both sexes of South Kazakhstan (324 samples) and Eastern Anatolia populations (232 samples).

Experimental procedure

Informing the participants was carried out through face-to-face interviews. A brief questionnaire was applied for each subject, including name, age, sex, etc. were collected using. Informed consent was taken from each subject exceed the country's average. Samples were collected from Family's

Investigation of ABO and Rh Blood Group Frequencies in Southern Kazakhstan and Northeastern Anatolian Populations

doctor population of South Kazakhstan and Eastern Anatolia populations positive and negative refers to the Rh level in the blood. Open slide method of ABO blood groups testing was applied, as previously reported. It was used ELISA methods for defining the antigen-antibody agglutination for determination of ABO and Rh blood groups. IgM and IgG monoclonal reagents were used in antigen-antibody agglutination reactions. (Kuhne et al., 2019).

Statistical procedure

For the statistical evaluation of our findings, SPSS 22.0 package program was used for the statistical evaluation of the results obtained. Descriptive statistics for variables were given as mean and standard deviation, and descriptive statistics for data were given as frequency and percentage. We also conducted Chi-Square test to compare the relative frequency of each blood type and Rh factor between the two populations ($P < 0.05$).

RESULTS AND DISCUSSION

Our results, which are important in terms of genomics and regions, are as follows: A total of 232 samples were collected from North Eastern Anatolia. (Table 1). The A blood group was 42.4%, the B blood group was 28%, the AB blood group was 5.4% and the O blood group was 24.2%. Rh (+) ratio 85.6% was and Rh (-) ratio was 14.4% for the population in Eastern Anatolia (Table 2). In Kazakhstan, 324 samples were collected from individuals. The phenotype distributions are as follows: The A blood type were 38.5%, type B, 22.2%, type AB 5.4%, and type O was 33.9% (Table 3). For Southern Kazakhstan population, Rh (+) was 93% while Rh (-) rate was 7% (Table 4).

In summary, the frequencies of ABO blood type were the A, B, O and AB in North Eastern Anatolia Region while it was type A, type O, type B and type AB Southern Kazakhstan population. Rh (+) frequencies were higher than Rh (-) distribution for both populations.

Table 1. ABO blood groups percentages and allele frequencies of North Eastern Anatolian population

Phenotype	Observed Number	Percentage observed	Allele frequency
A	98	42.2%	0.3234
B	65	28.0%	0.1853
AB	13	5.4%	-
O	56	24.2%	0.4913
Total	232	100%	1.0000

Table 2. Rh phenotypes, percentage and allele frequency of North Eastern Anatolian population

Phenotypes	Number allele	Percentage observed	Observed frequencies
Rh (+)	199	85.6%	0.8503
Rh (-)	33	14.4%	0.1410
Total	232	100%	1.0000

Table 3. ABO blood groups percentages and allele frequencies of Southern Kazakhstan population

Phenotypes	Observed Number	Percentage observed	Allele frequency
A	125	38.5%	0.2690
B	72	22.2%	0.1483
AB	17	5.4%	-
O	110	33.9%	0.5827
Total	324	100%	1.0000

Table 4. Rh phenotypes, percentage and allele frequency of Southern Kazakhstan population

Phenotypes	Number Allele	Percentage Observed	Observed Frequencies
Rh (+)	301	93%	0.9233
Rh (-)	23	7%	0.0767
Total	324	100%	1.0000

The Chi-square test was conducted to test if the ABO blood type distribution was different between the North Eastern Anatolian population and Southern Kazakhstan population. The results

Investigation of ABO and Rh Blood Group Frequencies in Southern Kazakhstan and Northeastern Anatolian Populations

revealed that the ABO blood types do not differ between the two population significantly ($p=0.08$). We also conducted the same analyses for Rh factor. The results indicated that the two population differ significantly in the ratio of Rh (+) and Rh(-) ($p=0.006$) (Table 5). The Southern Kazakhstan population had a significantly higher proportion of Rh (+) population than North Eastern Anatolian population.

Table 5. Chi-square test for differences in the distribution of blood types between North Eastern Anatolian population and Southern Kazakhstan population.

Test	Chi-square test value	df	P-value
ABO blood groups	6.6864	3	0.08
Rh Factor	7.5782	1	0.006

Blood grouping information may be crucial for blood banks for timely availability of correct blood groups during an emergency. Furthermore, knowing general distribution of ABO blood groups increase the knowledge of genetics of Turkish and Kazakh people. Various studies proposed that the higher incidence of different diseases, such as rheumatic diseases, cancer and cardiovascular diseases in different blood types (Çildağ et al., 2017; Shahkar et al., 2010).

In a study conducted on 7000 people in Turkey, the A blood group was 39.9%, the B blood group was 17%, the AB blood group was 14.6%, and the O blood group was 28.2% Rh (+) ratio was reported as 89.4% and 10.5% for Rh (-) (Galip and Dostbil, 2017). In our study, 132 samples were taken from the population living in Turkey. The A blood type 42.4%, the B blood type 28%, the AB blood type 5.4%, and the O blood type 24.2%. Rh (+) ratio was 85.6% while Rh (-) ratio was 14.4%. We believe that the difference between these two studies stems from smaller population size in this study.

Numerous studies have been conducted to determine the blood groups and genetic structure of various populations. Blood group frequencies vary among different Asian communities (Uçar et al., 2004; Galip and Dostbil 2017). In the present study, we observed a series of O type, A type, B type and AB, with the highest allele frequency of Rh(D) positive for the population living in Southern Kazakhstan. The ABO blood types are not found in equal numbers. In Caucasians in the United States, the distribution of type O is 47%, type A is 41%, type B is 9%, and type AB is 3%. Among African American, the distribution of type O is 46%, type A 27%, type B 20%, and type AB is 7%. Among Western Europeans, 42% people are group A, 9% are B, 3% are AB and the remaining 46% group are O.

CONCLUSION

In this study, we have compared the population of South Kazakhstan with the population of Eastern Anatolia. The phenotypic ratio of Rh (+) blood group system in Southern Kazakhstan is 7.5% higher than the Eastern Anatolian population. Similarly, phenotypic ratio of Rh (-) blood group system is 7.4% lower than Eastern Anatolian population. Results show us that the Rh blood groups system is dissimilar in terms of both countries. Phenotypic difference in the ABO system between these two regions was higher in O blood group by 8%, by 6% in B blood group, by 5% in B blood group and 2% in A blood group. The phenotypic rate in the AB blood group was the similar in both regions. In order to get more accurate information, we think that studies should be done in larger populations in order to compare these populations of gene pools.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the study participation Gulumcan Sena ŞEN for helping and assistance. The study was not supported by any Company.

Conflict of Interest

The article author declares that there is no conflict of interest.

Author's Contributions

Author has contributed in experimental study and writing of the manuscript himself.

REFERENCES

- Anstee DJ 2010. The relationship between blood groups and disease. *Blood, The Journal of the American Society of Hematology* 115: 4635–4643.
- Çildağ S, Kara Y, Şentürk T 2017. ABO blood groups and rheumatic diseases. *European journal of rheumatology* 4: 250.
- Curtis BR, Edwards JT, Hessner MJ, Klein JP, Aster RH .2000 Blood group A and B antigens are strongly expressed on platelets of some individuals. *Blood, The Journal of the American Society of Hematology* 96: 1574–1581.
- Davis MR Jr, Goldberg JB 2012. Purification and visualization of lipopolysaccharide from Gram-negative bacteria by hot aqueous-phenol extraction. *J Vis Exp* 28(63):3916.
- Donbak L, Rencuzogullari E, Topaktas M, Kayrın L 2002. Detection of some blood group (ABO, RHD) and serum protein (HP, a1-AT, TF) polymorphisms in Antakya Province, Turkey. *T Klin J Med Res* 20: 109–13.
- Engin H, Bilir C, Ustun H, Gokmen A 2012. ABO Blood Group and Risk of Pancreatic Cancer in a Turkish Population in Western Blacksea Region. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention* 13: 131–133. <https://doi.org/10.7314/APJCP.2012.13.1.131>
- Flegel W A. 2007. The genetics of the Rhesus blood group system **Blood Transfus* 5(2): 50–57.
- Galip A, Dostbil N 2017. Türkiye’de Kan Grubu Araştırmaları. *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi* 45.
- Kühne V and Büscher P.2019. The Unknown Nature of the Antigen in the Direct Agglutination Test for Visceral Leishmaniasis Hampers Development of Serodiagnostic Tests. *Am J Trop Med Hyg* 100(2): 246–255.
- Liu J, Zhang S, Wang Q, Shen H, Zhang Y, Liu M 2017. Frequencies and ethnic distribution of ABO and RhD blood groups in China: a population-based cross-sectional study *BMJ* 3:7(12).
- Nazli R, Haider J, Khan MA, Akhtar T, Aslam H 2015. Frequency of ABO blood groups and RhD factor in the female population of District Peshawar. *Pakistan journal of medical sciences* 31: 984.
- Shahkar H, Fallahzadeh MK, Namazi MR 2010. ABO blood groups and pemphigus vulgaris: no relationship. *Acta Dermatoven APA* 19: 49–51.
- Uçar F, Ovalı E, Pakdemir A, Alver A, Gok I, Kartı SS 2004). HLA Alleles and haplotypes in the East Black Sea Turkish population. *Transpl P* 36: 2610–2614.
- Wu O, Bayoumi N, Vickers MA, Clark P 2008. ABO (H) blood groups and vascular disease: a systematic review and meta-analysis. *Journal of thrombosis and haemostasis* 6: 62–69.
- Yang YF, Wang YH, Chen JC, Eng HL, Lin TM 2007. Prevalence of RHD 1227A and hybrid Rhesus box in the general Chinese population. *Transl Res* 149(1):31-6.

Association of IL-4 and IL-1 Ra Gene Polymorphisms with the Risk of Bladder Cancer

Fikriye POLAT^{1*}, Günsel BİNGÖL², Songül BUDAK DİLER³

ABSTRACT: The aim of this study is to evaluate the association of interleukin-4 (IL-4) gene intron 3 and interleukin-1 receptor antagonist (IL-1Ra) gene intron 2 variable number tandem repeat (VNTR) polymorphisms with bladder cancer (BC) susceptibility in Turkish population. A total of 75 BC patients and 126 healthy controls were included in this case-control study. Genotyping for the interested polymorphisms were analyzed through polymerase chain reaction (PCR). The strength of association between both IL-4 and IL-1Ra gene VNTRs and BC susceptibility was estimated utilizing odds ratio (OR) with corresponding 95% confidence interval (CI). In the study, no statistically significant differences were determined in the allele distributions for either in IL-4 gene intron 3 VNTR (OR= 1.33; CI 0.704-2,41, p=0.390) or in IL-1Ra gene intron 2 VNTR polymorphisms (OR= 0.890; CI 0.569-1.394, p=0.346) between BC patients and control groups. The genotype distributions of IL-4 gene were estimated for RP1/RP2 (OR= 1.55; CI 0.11-7.74, p = 0.590) and RP1/RP1 (OR= 2.08; CI 0.48-9.06, p = 0.320), found no difference between BC and control groups. The genotype distributions of IL-1Ra gene were estimated for 2L (OR= 1.401; CI 0.753-2.610, p = 0.287) and 22 (OR=0.908; CI 0.252-3.276, p = 0.883) and found no difference between BC and control groups. This study suggest that there were no statistically significant differences determined either in genotype or allele distributions between BC patients and control groups for both IL-4 intron 3 VNTR and IL-1Ra intron 2 VNTR polymorphisms in Turkish population and therefore there was no association of these variants with BC risk in this population.

Keywords: Bladder cancer, VNTR, Polymorphism, IL-4, IL-1Ra

1 Fikriye POLAT ([Orcid ID: 0000-0002-5414-2501](https://orcid.org/0000-0002-5414-2501)), Kocaeli University, Faculty of Education Department of Mathematics and Science Education, Kocaeli, Türkiye

2 Günsel BİNGÖL ([Orcid ID: 0000-0001-9834-0019](https://orcid.org/0000-0001-9834-0019)), Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Ankara Yıldırım Beyazıt University, Ankara, Türkiye

3 Songül BUDAK DİLER ([Orcid ID: 0000-0002-7156-583X](https://orcid.org/0000-0002-7156-583X)), Department of Biotechnology, Faculty of Science and Literature, Niğde Ömer Halisdemir University, Niğde, Türkiye

*Corresponding Author: Fikriye POLAT, e-mail: fikriyepolat@gmail.com

Ethics Committee Approval: Ethics committee approval was obtained from the Non-invasive Clinical Ethics Committee of Kocaeli University School of Medicine (Ethics no: KU GOKAEK 2016/93). MoNE and Governorship approvals were also obtained (2016/12.2).

INTRODUCTION

Bladder cancer (BC), as a common type of cancer in humans, occurs more often in men than women (approximately 3:1) and its recurrence rate in some populations is observed as 90%. As a reason for the disproportion between genders, it has been drawn attention that androgen /androgen receptor (AR) signals might have a significance on BC progression, and AR is a key factor regulating the progression of many tumors, primarily BC (Tao *et al.* 2016).

Chronic inflammation might be a risk factor for some type of cancers. Cytokine molecules, as being important inflammatory mediators, take part in inflammatory response and provide the protection of body from pathogens or external inducers. Various studies have come up with the important evidences explaining the relationship between polymorphisms of genes encoding cytokines or their receptor and susceptibility to cancer in humans (Tsai *et al.* 2005; Duan *et al.* 2014).

Interleukin-4 (IL-4), a cytokine is produced by T cells and induces activation of B cells and lymphocytes, thus providing inhibition of angiogenesis, as well as activation of granulocytes and eosinophil, and surveillance and clearance of tumor cells (Swain *et al.* 1990; Olver *et al.* 2007; Izol *et al.* 2021). IL-4 gene resides on the 5q31.1 chromosome in a cytokine gene cluster (Duan *et al.* 2014). Especially a VNTR sequence with 70-bp length on its intron 3 might be important. Because many studies have revealed that there could be important relations between IL-4 intron 3 VNTR polymorphism and various human diseases (Makhlouf *et al.* 2014; Kok *et al.* 2017; Elghoroury *et al.* 2018). Moreover, in a meta-analysis study, it has been suggested that there could be an association of this polymorphism even with cancer risk (Duan *et al.* 2014).

The interleukin-1 (IL-1) family, encoded by a 10.9 Mb gene region located to the 2q14 region, plays an important role in some mechanisms such as inflammation, growth and repair (Vamvakopoulos *et al.* 2002). Inflammation has a crucial role in a tumor microenvironment, since inflammatory cells produce cytokine molecules and other factors inducing the tumor progression. As a central tool for immunity and inflammation, IL-1 family has cytokines with 11 members and receptors with 10 members (Lewis *et al.* 2006; Garlanda *et al.* 2013; Dinarello 2018). IL-1R α is one of the receptor antagonists among three (IL-1R α , IL-36R α , IL-38) (Garlanda *et al.* 2013). The second intron of the Interleukin-1 Receptor Antagonist (IL-1Ra) gene carries a functional VNTR with 86 base pairs in length, and it has a role in altering the serum IL-1Ra protein level, thus affecting immune response and cancer risk (Tarlow *et al.* 1993). IL-1Ra does not cause signal transduction due to the difference in its three-dimensional structure, but it blocks the effects of agonists (IL-1 α and IL-1 β) and thus suppressing inflammation (Tao *et al.* 2016; Kok *et al.* 2017). Six alleles are identified for intron 2 VNTR of the *IL1-Ra* (*IL1-RN*) gene; allele 1 (410 bp, 4 repeats); allele 2 (240 bp, 2 repeats); allele 3 (500 bp, 5 repeats); allele 4 (325 bp, 3 repeats); allele 5 (595 bp, 6 repeats) and allele 6 (154 bp, 1 repeat) (Hallegua *et al.* 2002). They are also categorized as long allele (L, 3-6 repeats) and short allele (2, 2 repeats); hence LL, 2L and 22 are used for named the genotypes (Cauci *et al.* 2010; Cai *et al.* 2014).

To date, some different population studies have been conducted to research the correlation of *IL-4* intron 3 VNTR and *IL-1Ra* intron 2 VNTR polymorphisms with risk of human cancers (Tsai *et al.* 2005; Bhayal *et al.* 2015). In our study, we aimed to research whether the polymorphisms of *IL-4* gene intron 3 and *IL-1Ra* gene intron 2 VNTR are associated with susceptibility to bladder cancer in Turkish population.

MATERIALS AND METHODS

Study Groups

75 BC patients aged 36 to 81 years (62.30 ± 9.21), who were admitted to the Urology Clinic of Nigde State Hospital and Luleburgaz State Hospital, were included in this study. The control group consisted of 126 individuals who were healthy and aged 37 to 97 years (61.15 ± 11.33), being not BC and being similar in demographic features such as age, sex, and smoking features which were regarded as important in BC patients (Table 1). The present study was a retrospective study and EDTA whole blood samples from all participants were used for extracting DNAs and genotyping gene variants (rs79071878 and rs2234663). The Power Calculator software was used to calculate power and effective sample size. This research was conducted following the principles of Helsinki Declaration. The informed consent forms were signed by the patient with BC and healthy individuals. Ethics committee approval was obtained from the Non-invasive Clinical Ethics Committee of Kocaeli University School of Medicine (Ethics no: KU GOKAEK 2016/93). MoNE and Governorship approvals were also obtained (2016/12.2).

Genotyping

Genomic DNA was extracted from the whole blood treated with EDTA using the QIAamp DNA Blood Mini Kit (Maryland, USA), following the manufacturer's protocol. Genotyping of the genes was determined by PCR amplification (Thermal Cycler- Kyratec, Supercycler) with specific primers. Primer pairs for the regions comprising the *IL-4* intron 3 and *IL-1Ra* intron 2 VNTRs polymorphism were as follows:

For the *IL-4* gene intron 3 VNTR polymorphism (rs79071878), primers were 5'-AGGCTGAAAGGGGAAAGC-3' for forward, 5'-CTGTTACCTCAACTGCTCC-3' for reverse. PCR steps were as follows: in the total volume of 25 μ L, 4 minutes at 95 °C for the first denaturation, then 35 cycles at 95 °C 30 seconds for denaturation, after that 30 seconds at 55 °C for annealing, later 30 seconds at 72 °C for extension and finally 5 minutes at 72 °C for the last extension (Mout *et al.* 1991). The PCR products and 100 bp DNA ladder were run in 1.5% agarose gel for 55 minutes at 100 volts and the band lengths were monitored and recorded. The RP1 allele was determined as 183 bp and the RP2 allele was as 253 bp in length.

For the *IL-1Ra* gene intron 2 VNTR polymorphism (rs2234663): 86 bp VNTR region was amplified by using 5'- CTCAGCAACACTCCTAT-3' primer for forward and 5'-TCCTGGTCTGCAGGTAA-3' primer for reverse (Bid *et al.* 2006). The PCR reaction conditions were arranged as follows: 4 minutes at 95 °C for the first denaturation, then 35 cycles at 95 °C 30 seconds for denaturation, 30 seconds at 58 °C for annealing, 30 seconds at 72 °C for elongation and 5 minutes at 72 °C for the last extension. The amplification products after PCR were visualized with a UV device by running electrophoresis on 1.5% agarose gel with ethidium bromide. The alleles were determined as follows: 1 (410 bp, 4 repeats of the 86 bp), 2 (240 bp, 2 repeats), 3 (500 bp, 5 repeats), 4 (325 bp, 3 repeats), 5 (595 bp, 6 repeats) (Cai *et al.* 2014). These alleles were also represented as L for 3-6 repeats and 2 for 2 repeats, and genotypes were determined as LL, 2L and 22 (Cauci *et al.* 2010). In the present study, allele 5 and allele 6 were not identified.

Statistical Analysis

Data was analyzed using SPSS software for windows version 20 (SPSS Inc. Chicago, IL). The Kolmogorov-Smirnov test was used to test for the conformity of the variables to the normal distribution. Student's t-test and chi-square tests were used for statistical analysis of demographic feature. The descriptive statistics related with age were presented with n (%) and mean \pm standard

deviation. For measuring associations between the genotypes and BC, odds ratios (OR) and 95% confidence intervals (CI) were estimated from binary logistic regression analysis and adjusted after controlling for age and smoking habits. $P < 0.05$ value was considered to be statistically significant. Hardy-Weinberg Equilibrium (HWE) was conducting by comparing genotypic frequencies (observed and expected) using chi-square analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

There were 75 BC cases including 7 females and 68 males who were aged 36-81, with an average age of 62.30 ± 9.21 years. The control group contained 126 healthy individuals, including 26 females and 100 males; they were aged 37-97 years, with an average age of 61.15 ± 11.33 years. The control and case groups were matched in age ($P > 0.005$ for both). The distributions of gender, smoking and nonsmoking status were significantly different between case and control groups ($P < 0.05$). The demographic characteristics of case and control groups were summarized in Table 1.

All genotypes of *IL-1 Ra* gene intron 2 VNTR conformed to HWE in controls ($P > 0.05$), suggesting the representativeness of the study sample. However, for *IL-4* gene intron 3 VNTR polymorphism, the results were detected to deviate from the HWE in controls ($P < 0.05$).

The genotype and allele distributions of patients and controls for *IL-4* gene intron 3 VNTR were showed in Table 2. The distribution of allelic frequency between patient and control groups was not statistically significant (OR= 1.33; CI 0.704-2.41, $P = 0.390$). Distribution of either RP1/RP2 or RP1/RP1 genotypes was not different between patient and control groups (OR= 1.55; CI 0.11-7.74, $P = 0.590$; OR= 2.08; CI 0.48-9.06, $P = 0.320$ respectively) (Table 2).

Allele 1 frequency of *IL-1 Ra* intron 2 VNTR was 64% in patient group and 67.5% in control group. Allele 2 frequency was 29.4% in patient group and 27.4% in control group, with no significant difference (OR= 0.886; CI 0.563-1.394, $P = 0.599$). The frequency of allele 3, which is less common, was 5.3% in patient group and 4% in control group, and the distribution between them was not statistically significant (OR= 0.706; CI 0.270-1.849, $P = 0.476$). The frequency of allele 4 was 1.3% in patient group, 1.1% in control group, and the distribution was not significantly different (OR= 0.847; CI 0.139-5.158 $P = 0.857$). Allele 5 and allele 6, which are rare, were detected in neither patient nor control groups (Table 3). The genotypes of *IL-1Ra* gene polymorphism were observed as 1/1, 1/2, 2/2, 1/3, 1/4 and 2/3 and the distributions of these genotypes were not statistically significant ($P > 0.05$) (Table 3).

Table 1. Distribution of demographic characteristics of BC patient and control groups

Parameters	Patients n=75 (%)	Controls n=126 (%)	P value	OR (95% CI)
Age (years) (Age range)	62.30 ± 9.21 (36-81)	61.15 ± 11.33 (37-94)	0.200	
Sex				
Male	68 (91)	100 (79)		
Female	7 (9)	26 (21)	0.036*	2.52 (1.04-6.19)
Smoking status				
Smoker	42 (56)	37 (29)		
Non-smoker	33 (44)	89 (71)	0.0001*	0.327 (0.180-0.593)

* $P < 0.05$; significantly different from control group

Association of IL-4 and IL-1 Ra Gene Polymorphisms with the Risk of Bladder Cancer

Table 2. Genotype and allele distributions of *IL-4* gene intron 3 VNTR polymorphism patient and control groups

Gene		Crude values			Adjust values	
IL-4 intron 3 VNTR	Patients n= 75(%)	Control n=126(%)	P value	OR (95% CI)	P value	OR (95% CI)
Genotypes						
RP2/RP2	61 (81)	97 (77)		1		1
RP1/RP2	11 (15)	22 (17)	0.840	1.16 (0.252-5.40)	0.590	1.55 (0.11-7.74)
RP1/RP1	3 (4)	7 (6)	0.580	1.46 (0.36-5.89)	0.320	2.08 (0.48-9.06)
Alleles						
RP2	133 (90)	216 (87)		1		
RP1	17 (10)	36 (13)	0.390	1.33 (0.704-2.41)		

* $P < 0.05$; significantly different from control group. Adjusted with the age and smoking status

Table 3. Genotype and allele distributions of *IL-1Ra* gene intron 2 VNTR polymorphism patient and control groups

Gene		Crude values			Adjust values	
IL-1 Ra intron 2 VNTR	Patients n=75 (%)	Control n=126 (%)	P value	OR (95% CI)	P value	OR (95% CI)
Genotypes						
1/1	27 (36)	59 (47)		1		1
1/2	34 (45)	44 (35)	0.108	1.689 (0.892-3.197)	0.222	1.519 (0.777-3.408)
2/2	4 (5)	10 (8)	0.832	0.874 (0.251-3.038)	0.913	0.931 (0.254-3.408)
1/3	6 (8)	5 (4)	0.137	2.622 (0.636-9.34)	0.472	1.626 (0.432-6.119)
1/4	2 (3)	3 (2)	0.690	1.457 (0.230-9.23)	0.829	0.812 (0.123-5.349)
2/3	2 (3)	5 (4)	0.877	0.874 (0.159-4.79)	0.553	0.589 (0.102-3.392)
Alleles						
1	96 (64)	170 (68)		1		
2	44 (30)	69 (27)	0.599	0.886 (0.563-1.394)		
3	8 (5)	10 (4)	0.476	0.706 (0.270-1.849)		
4	2 (1)	3 (1)	0.857	0.847 (0.139-5.158)		
Genotypes						
LL	35 (47)	68 (54)		1		1
2L	36 (48)	48 (38)	0.214	1.457 (0.804-2.640)	0.287	1.401 (0.753-2.610)
22	4 (5)	10 (8)	0.688	0.777 (0.227-2.656)	0.883	0.908 (0.252-3.276)
Alleles						
L	106(71)	184 (73)				
2	44 (29)	68 (27)	0.346	0.890 (0.569-1.394)		

* $P < 0.05$; significantly different from control group. Adjusted with the age and smoking status

Additionally, in Table 3, all alleles and genotypes for this gene variant were also showed as L, 2, LL, 2L and 22. L and 2 allele frequencies were 71%, 29% in patient group and 73%, 27% in control group, with no significant difference seen between two groups (OR= 0.890; CI 0.569-1.394, $P = 0.346$) (Table 3). The frequencies of LL, 2L and 22 genotypes were 47%, 48% and 5% in patient group respectively, and 54%, 38% and 8% in control group respectively. The genotype distributions for 2L (OR= 1.401; CI 0.753-2.610, $P = 0.287$) and 22 (OR= 0.908; CI 0.252-3.276, $P = 0.883$) were not statistically significant in either of the groups (Table 3).

BC is much more common in men than women in the US and European countries (Mungan *et al.* 2000; Tao *et al.* 2016; Madeb and Messing 2004). In the case of Turkey, BC is the sixth most common malignant disease, with an expected 12.248 newly diagnosed cases in 2020, and 3.771 deaths (Sung *et al.* 2021). In bladder cancer, like other cancer cases, early detection and timely treatment is very important and increase survival chances, and with the help of cytogenetic and molecular analyses methods finding more effective biomarkers also play important roles in survival rates.

Chaotic changes emerged in any stage of cell mechanisms such as development, progression and growth are typical characteristic of cancer cells. From various studies, interleukins could have critical roles in cancer development by serving as communication for immune or non-immune cells and driving cells in chronic inflammation (Briukhovetska *et al.* 2021). A review study have extensively

discussed that polymorphisms into the genes encoding cytokines and their receptors could influence the levels of expressions and immune response (Bidwell *et al.* 1999). Chronic inflammation triggered either by polymorphisms of cytokines or inflammatory mediators leads to the development and progression of cancer. In the case of their relation with bladder cancer, some recent studies suggest that polymorphisms of the IL-4 intron 3 and IL-1Ra intron 2 VNTRs could be modulate the risk of developing this cancer (Bid *et al.* 2006; Ahirwar *et al.* 2009; Duan *et al.* 2014; Schneider *et al.* 2021).

In the present research, two VNTR polymorphisms (rs79071878 and rs2234663) in IL-4 and IL-1Ra genes were analyzed in 75 BC patients and 126 healthy controls, and no significant association was detected between either of these polymorphisms and susceptibility of BC in Turkish population ($P > 0.05$). Epidemiological studies have observed the positive relation of *IL-4* intron 3 VNTR (rs79071878) with some other cancers, such as oral and pharyngeal, gastric, or leukemia cancer (Yang *et al.* 2014; Bhayal *et al.* 2015; Ahmed *et al.* 2016). There are several case-control studies that have pointed to association of *IL-4* gene variants with bladder cancer in different populations. One study observed that *IL-4* C-590T gene variant might be related with the risk of BC in Chinese population (Chu *et al.* 2012). Another study reported that *IL-4* gene intron 3 VNTR polymorphism significantly increased BC risk in Taiwanese population, suggesting it as a potential genetic marker for screening BC (Tsai *et al.* 2005). Further, positive association of *IL-4* gene intron 3 VNTR with late stage bladder cancer was reported in a northern Indian population (Ahirwar *et al.* 2008). The significant association of *IL-4* gene intron 3 VNTR polymorphism with BC susceptibility was reported in Turkish population as well (Bozdogan *et al.* 2015). In contrast, the present study revealed no association between *IL-4* VNTR polymorphism and BC risk for Turkish population ($P > 0.05$). That could be caused by the small sample size of the study and by the population heterogeneity for the gene variants, even in the same country.

IL-1Ra is an important antagonist exerting anti-inflammatory activities. IL-1Ra deficiency and its significant relation to chronic inflammatory conditions with evidences in mouse models and human practices were discussed in a detailed review paper (Guo *et al.* 2015). In some expression analysis from tissue samples, results showed that loss of IL-1Ra expression could be related to increased bladder cancer progression (Worst *et al.* 2014; John *et al.* 2020). Genetic alterations and polymorphisms in the *IL-1Ra* gene might also be important in BC development. On the other hand, positive relations of IL-1Ra gene polymorphism with various cancers such as cervical, ovarian, gastric cancer have already been reported (Mustea *et al.* 2003; Sehoul *et al.* 2003; Oliveira *et al.* 2012). In the case of its relation with bladder cancer, there are few population-based studies. From a case-control study, *IL-1Ra* intron 2 VNTR polymorphism (rs2234663) has been shown to play a role in increasing the risk of bladder cancer in Indian population (Bid *et al.* 2006). Another case-control study also suggested positive association between allele distributions of the *IL-1Ra* VNTR and BC susceptibility in Turkish population, finding alleles with 4 and 5 repeats as statistically significant (Bozdogan *et al.* 2015). In contrast, in the present study, even being same country, no significant differences were detected for *IL-1Ra* intron 2 VNTR polymorphism in either genotype and allele distributions between case and control groups ($P > 0.05$), and again, we suggest that sample size and population heterogeneity for this gene variant could cause that result.

CONCLUSION

In the present study, the polymorphic features of the alleles and genotypes of IL-4 intron 3 VNTR and IL-1Ra intron 2 VNTR in the bladder cancer patients in Turkish population were investigated and detected that there were no statistically significant differences between BC patients

and control groups. There are not enough publications whether effect of *IL-4* gene intron 3 and *IL-1Ra* gene intron 2 VNTR polymorphisms may vary by cancer type and by ethnicity. To draw a more precise conclusion to check the impact of these polymorphisms on BC susceptibility further studies should be carried out with larger sample size from different populations or subgroups.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Scientific Research Project Unit of Kocaeli University (Project number: 2017-055-BAP-HD).

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest. All applicable international, national, and/ or institutional guidelines for non-invasive clinical studies were followed.

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Ahirwar D, Kesarwani P, Manchanda, PK, Mandhani, A, Mittal, RD, 2008. Anti- and proinflammatory cytokine gene polymorphism and genetic predisposition: association with smoking, tumor stage and grade, and bacillus Calmette-Guérin immunotherapy in bladder cancer. *Cancer Genetics and Cytogenetics*, 184(1):1–8.
- Ahirwar D K, Agrahari A, Mandhani A, Mittal R D, 2009. Cytokine gene polymorphisms are associated with risk of urinary bladder cancer and recurrence after BCG immunotherapy. *Biomarkers*, 14(4):213-218.
- Ahmed A, Abdelgadir R, Muddathir A, Elshibli EM, Elmula FI, 2006. Interleukin-4 intron 3 VNTR polymorphism gene in leukemic patients. *Journal of Blood Disorders & Transfusion*, 7(3):100357.
- Bhayal AC, Krishnaveni D, Rao KPR, Kumar AR, Jyothy A, Nallari, P, et. al., 2015. Significant association of Interleukin4 Intron 3 VNTR Polymorphism with susceptibility to gastric cancer in a South Indian population from Telangana. *PLoS ONE*, 10(9): e0138442.
- Bid HK, Manchanda PK, Mittal R, 2006. Association of interleukin-1Ra gene polymorphism in patients with bladder cancer: case control study from North India. *Urology*, 67(5):1099-1104.
- Bidwell J, Keen L, Gallagher G, Kimberly R, Huizinga T, McDermott MF, Oksenberg J, McNicholl J, Pociot F, Hardt C, D'Alfonso S, 1999. Cytokine gene polymorphism in human disease: on-line databases. *Genes & Immunity*, 1(1):3–19.
- Briukhovetska D, Dörr J, Endres S, Libby P, Dinarello CA, Kobolt S, 2021. Interleukins in cancer: from biology to therapy. *Nature Reviews Cancer*, 21: 481-499.
- Bozdogan ST, Erol B, Dursun A, Bozdoğan G, Dönmez I, Mungan NA, et. al., 2015. The IL-1RN and IL-4 gene polymorphisms are potential genetic markers of susceptibility to bladder cancer: a case-control study. *World Journal of Urology*, 33:389–395.
- Cai L, Zhang JW, Xue XX, Wang ZG, Wang JJ, Tang SW, et. al., 2014. Meta-Analysis of Associations of IL1 Receptor Antagonist and Estrogen Receptor Gene Polymorphisms with Systemic Lupus Erythematosus Susceptibility. *PLoS ONE*, 9(10):e109712.
- Cauci S, Di Santolo, M, Ryckman KK, Williams, SM, Banfi G, 2010. Variable number of tandem repeat polymorphisms of the interleukin-1 receptor antagonist gene IL-1RN: a novel association with the athlete status. *BMC Medical Genetics*, 11(1):29.

- Chu H, Ma L, Wang M, Shi D, Qin C, Yuan L. et al., 2012. The polymorphisms of IL-4, IL-4R and IL-13 genes and bladder cancer risk in a Chinese population: a case-control study. *Molecular Biology Reports*, 39:5349-57.
- Dinarelo CA, 2018. Overview of the IL-1 family in innate inflammation and acquired immunity, *Immunological Reviews*, 281 (1):8–27.
- Duan Y, Pan C, Shi J, Chen H, Zhang S, 2014. Association between interleukin-4 gene intron 3 VNTR polymorphism and cancer risk. *Cancer cell international*, 14 (1):131.
- Elghoroury EA, Fadel FI, Farouk H, Elshamaa MF, Kamel S, Kandil D, et al., 2018. Association of variable number tandem repeats polymorphism in the IL-4 gene with end-stage renal disease in children. *Egypt Journal of Medical Human Genetics*, 19(3):191-195.
- Garlanda C, Dinarello C, Mantovani A, 2013. The interleukin-1 family: back to the future. *Immunity*, 39(6):1003-1018.
- Guo H, Callaway JB, Ting JP, 2015. Inflammasomes: mechanism of action, role in disease, and therapeutics. *Nature Medicine*, 21:677-87.
- Hallegua DS, Weisman MH, 2002. Potential therapeutic uses of interleukin 1 receptor antagonists in human diseases. *Annals of the Rheumatic Diseases*, 61:960–967.
- Izol V, Deger M, Baltaci S, Akgul M, Selvi İ, Ozden E, Süer E, Zuhtu Tansug M, 2021. The effect of body mass index on oncological and surgical outcomes in patients undergoing radical cystectomy for bladder cancer: A multicentre study of the association of urooncology, Turkey. *International Journal of Clinical Practice*. 75(3):e13750. doi: 10.1111/ijcp.13750.
- John A, Günes C, Bolenz C, Vidal-y-Sy S, Bauer AT, Schneider SW, et al., 2020. Bladder cancer-derived interleukin-1 converts the vascular endothelium into a pro-inflammatory and pro-coagulatory surface. *BMC Cancer*, 20:1178. <https://doi.org/10.1186/s12885-020-07548-z>
- Kok YY, Ong HH, Say YH, 2017. Interleukin-1 receptor antagonist and interleukin-4 genes variable number tandem repeats are associated with adiposity in Malaysian subjects. *Journal of obesity*, 2017: Article ID:4104137, doi: 10.1155/2017/4104137
- Lewis AM, Varghese S, Xu H, Alexander HR, 2006. Interleukin-1 and cancer progression: the emerging role of interleukin-1 receptor antagonist as a novel therapeutic agent in cancer treatment. *Journal of translational medicine*, 4(1):48.
- Madeb R, Messing EM, 2004. Gender, racial and age differences in bladder cancer incidence and mortality. *Urologic Oncology*, 22(2):86-92.
- Makhlouf MM, Elhamid SMA, 2014. Expression of IL4 (VNTR intron 3) and IL10 (-627) genes polymorphisms in childhood immune thrombocytopenic purpura. *Laboratory medicine*, 45(3):211-219.
- Mout R, Willemze R, Landegent JE, 1991. Repeat polymorphisms in the interleukin-4 (IL-4). *Nucleic Acids Research*, 19(13):3763.
- Mungan NA, Kiemeny LA, van Dijck JA, van der Poel, HG, Witjes JA, 2000. Gender differences in stage distribution of bladder cancer. *Urology*, 55(3):368-371.
- Mustea A, Sehoul J, Könsgen D, Stengel D, Sofroni D, Lichtenegger W, 2003. Interleukin 1 receptor antagonist (IL-1RA) polymorphism in women with cervical cancer. *Anticancer Research*, 23:1099-1102.
- Oliveira JG, Duarte MC, Silva AE, 2012. IL-1ra anti-inflammatory cytokine polymorphism is associated with risk of gastric cancer and chronic gastritis in a Brazilian population, but the TNF-β pro-inflammatory cytokine is not. *Molecular biology reports*, 39(7):7617-7625.

- Olver S, Apte S, Baz A, Kienzle N, 2007. The duplicitous effects of interleukin 4 on tumour immunity: how can the same cytokine improve or impair control of tumour growth?, *Tissue Antigens*, 69(4):293–298.
- Sehouli J, Mustea A, Koensgen D, Chen FK, Lichtenegger W, 2003. Interleukin-1 receptor antagonist gene polymorphism is associated with increased risk of epithelial ovarian cancer. *Annals of oncology*, 14(10):1501-1504, <https://doi.org/10.1093/annonc/mdg413>
- Schneider L, Liu J, Zhang C, Azoitei A, Meessen S, Zheng X, Cremer C, Gorzelanny C, Kempe-Gonzales S, Brunner C, 2021. The Role of Interleukin-1-Receptor-Antagonist in Bladder Cancer Cell Migration and Invasion. *International Journal of Molecular Sciences*, 22:5875.
- Sung H, Ferlay J, Siegel RL, Laversanne M, Soerjomataram I, Jemal A, Bray F, 2021. Global cancer statistics 2020: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. *CA a Cancer Journal of Clinicians*, 71(3):209-249. <https://doi: 10.3322/caac.21660>
- Swain SL, Weinberg AD, English M, Huston G, 1990. IL-4 directs the development of Th2-like helper effectors, *The Journal of Immunology*., 145(11):3796–3806.
- Tao L, Qiu J, Jiang M, Song W, Yeh S, Yu H, et. al., 2016. Infiltrated T cells promote bladder cancer progression via increasing IL-1→ androgen receptor (AR)→ HIF-1 α → VEGFa signals, *Molecular. Cancer Therapeutics*, 15(8):943-1951.
- Tarlow JK, Blakemore AI, Lennard A, Solari R, Hughes HN, Steinkasserer A, et. al.,1993. Polymorphism in human IL-1 receptor antagonist gene intron 2 is caused by variable numbers of an 86-bp tandem repeat. *Human Genetics*, 91(4):173-176.
- Tsai FJ, Chang CH, Chen CC, Hsia TC, 2005. Interleukin-4 gene intron-3 polymorphism is associated with transitional cell carcinoma of the urinary bladder. *BJU International*. 95:430–435.
- Vamvakopoulos J, Green C, Metcalfe S, 2002. Genetic control of IL-1 I bioactivity through differential regulation of the IL-1 receptor antagonist. *European Journal of Immunology*, 32:2988–2996.
- Worst TS, Reiner V, Gabriel U, Weiß C, Erben P, Martini T, Bolenz C, 2014. IL1RN and KRT13 Expression in bladder cancer: association with pathologic characteristics and smoking status. *Advances in urology*, 2014: Article ID:184602. <https://doi.org/10.1155/2014/184602>
- Yang CM, Chen HC, Hou YY, Lee MC, Liou HH, Huang SJ, et al., 2014. A high IL-4 production diplotype is associated with an increased risk but better prognosis of oral and pharyngeal carcinomas, *Archives of Oral Biology*, 59(1):35–46.

Synthesis and Cholinesterase Inhibitory Potentials of (5-formylfuran-2-yl) methyl 3,4-dimethoxy/nitro benzoates

Mehmet KOCA^{1*}

ABSTRACT: Cholinesterase (ChE) inhibitors are an important group of drugs used in Alzheimer's, glaucoma, and myasthenia gravis. In recent years, cholinesterase inhibition potentials of compounds have been investigated in new drug discovery studies. In this study (5-formylfuran-2-yl) methyl 4-nitro benzoate (compound 1) and newly designed (5-formylfuran-2-yl) methyl 3,4-dimethoxybenzoate (compound 2) were synthesized. The chemical structures of the synthesized compounds were characterized by spectral data (HRMS, ¹H NMR, and ¹³C NMR). The ChE inhibitory activity of the compounds was evaluated using *in vitro* colorimetric Ellman method. Compound 1 and compound 2 exhibited inhibitory activity against AChE at IC₅₀ values of 3.25 μM and 8.45 μM, respectively. Compound 1 and Compound 2 showed inhibitory activity against BuChE at IC₅₀ values of 8.45 μM and 14.44 μM, respectively. In Docking simulations with 1EVE and 1POI, the binding free energy scores of compound 1 were higher than the binding free energy scores of compound 2. In this respect, *in silico* molecular docking studies overlapped with *in vitro* enzyme inhibition studies. These derivatives can be used to develop new drugs such as cholinesterase inhibitors.

Keywords: Benzoate, cholinesterase, inhibition, molecular docking, synthesis

¹ Mehmet KOCA ([Orcid ID: 0000-0002-1517-5925](https://orcid.org/0000-0002-1517-5925)), Atatürk Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Corresponding Author: Mehmet KOCA, e-mail: kocamehmet@atauni.edu.tr

INTRODUCTION

Alzheimer is a disease characterized by disruption of the cholinergic system, A β accumulation, tau hyperphosphorylation, metal dyshomeostasis, neuroinflammation, and various cellular changes related to the pathogenesis of the disease. (Chen et al., 2022; Karran and De Strooper, 2022; Tecalco-Cruz et al., 2022) Based on these findings, various hypotheses have been proposed for the prevention of Alzheimer's and slowing the progression of Alzheimer's disease. (Contestabile, 2011; Giacobini, 2003) Acetylcholine, a neurotransmitter secreted by cholinergic neurons, is important for cognitive function. (Klinkenberg et al., 2011; Muir, 1997) . Acetylcholine is broken down or hydrolyzed to acetic acid and choline (Ch) by cholinesterases (ChEs). (Silman and Sussman, 2008) ChEs are acetylcholinesterase (AChE), which is the specific cholinesterase, and butyrylcholinesterase (BuChE), which is a non-specific cholinesterase. Acetylcholinesterase inhibitors continue to be used today to prevent the progression of Alzheimer's disease. (S. Zhou and Huang, 2022) BuChE has lower acetylcholine catalytic efficiency than AChE. (Ha et al., 2020) BChE shows protective activity against the toxicity of nerve agents. BuChE inhibitors can produce lower side effects than specific AChE inhibitors in long-term use. (S. Zhou and Huang, 2022)

There are a limited number of drugs currently used in Alzheimer's, such as Donepezil, galantamine, and rivastigmine, which are FDA-approved as cholinesterase inhibitors. (Sharma, 2019) All these drugs have side effects such as insomnia, nausea, loss of appetite, and diarrhea. In addition, these drugs may show different side effects on the cardiovascular system, which can result in death. (Ali et al., 2015)

Lipophilicity plays a role in modulating AChE inhibitor potency. (Carotti et al., 2006) The methyl and ethyl ester derivatives of phenolic acids were found to be more potent inhibitors than the corresponding free acids. (Szwajgier, 2013)

The ChEs inhibitory potentials of phenyl acetates and phenylacetamides were evaluated. According to the results, esters caused more effective ChEs inhibitory activity than their amide analogs. Among the compounds, 4-nitro phenyl derivatives showed higher activity compared to other 4-substituents. (Krátký et al., 2016)

AChE has two important active sites: the catalytic anionic domain (CAS) and the peripheral anionic domain (PAS). Acetylcholine is hydrolyzed in CAS. (Bajda et al., 2013) PAS influences the conformation of the CAS and the entry of ligands into the CAS region. (Bourne et al., 2003)

Donepezil (Figure 1) is a cholinesterase inhibitor in the structure of 3,4 dimethoxy indanone, which is the most used in mild to moderate AD. (Sugimoto et al., 2012)

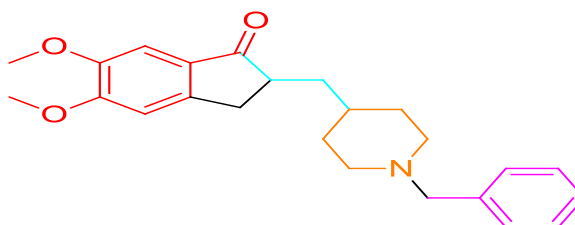


Figure 1. Structure of donepezil

In this study, two benzoate esters of 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde were synthesized (Figure 2). From these compounds (5-formylfuran-2-yl) methyl 3,4-dimethoxybenzoate was synthesized for the first time in this study. In addition, ChE inhibitor activities of both molecules were reported for the first time in this study

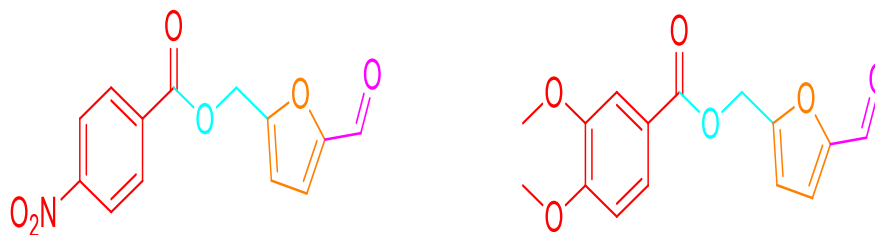


Figure 2. Structure of the benzoate esters of 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde

MATERIALS AND METHODS

Chemistry

1 equivalent D-fructose (3,6 gr) was dissolved in DMSO (40 ml) in a 100 ml glass balloon. After that 0.1 equivalent $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /Activated charcoal (135 mg/800 mg) were added as the catalyst. The mixture was stirred at 90-100 °C for 4-5 hours with a magnetic stirrer. Afterward, the mixture was filtered and removed from the activated charcoal. After that, 80 ml of water was added to the mixture and the mixture was extracted 3 times with 30 ml of ethyl acetate. Next, the ethyl acetate portion was separated and concentrated under a vacuum. The crude mixture can be used as such for the next reaction. If it is desired to obtain a pure 5-HMF completely separated from DMSO, the crude mixture can be purified using column chromatography. (Ding et al., 2018)

Synthesis of (5-formylfuran-2-yl)methyl benzoate derivatives

5-HMF (366 mg, 1 mmol) was dissolved in 10 mL of dichloromethane. Trimethylamine (606 g, 2 mmol) was then added to the reaction medium. The mixture was then cooled to 0 °C. Then, benzoyl chloride derivatives (1.5 mmol) were added slowly into the mixture. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight (10-12 hours) (Figure 3). The product formation in the reaction was followed by TLC. The reaction was terminated by adding water to the mixture. The dichloromethane phase was separated and concentrated under a vacuum. The crude product was purified by silica gel column chromatography (ethyl acetate/hexane = 3:2). (S. Zhou and Huang, 2022)

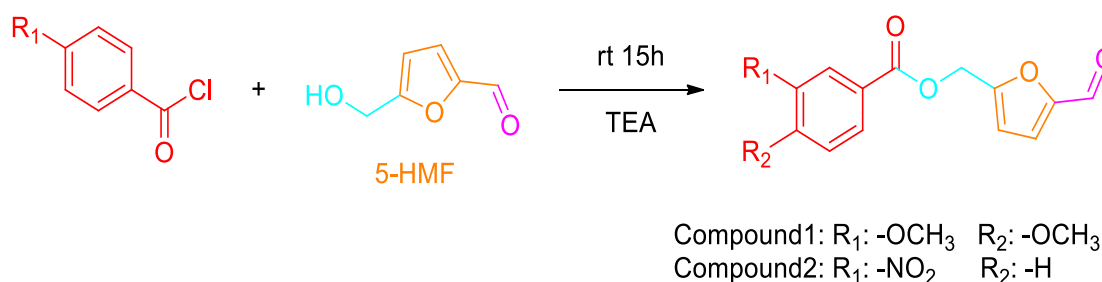


Figure 3. Synthesis of the target compounds

NMR experiments were performed and were recorded with 400 (100) MHz Bruker instruments. Interchangeable hydrogens or carbons were shown with the same letters (Figure 4 and Figure 5).

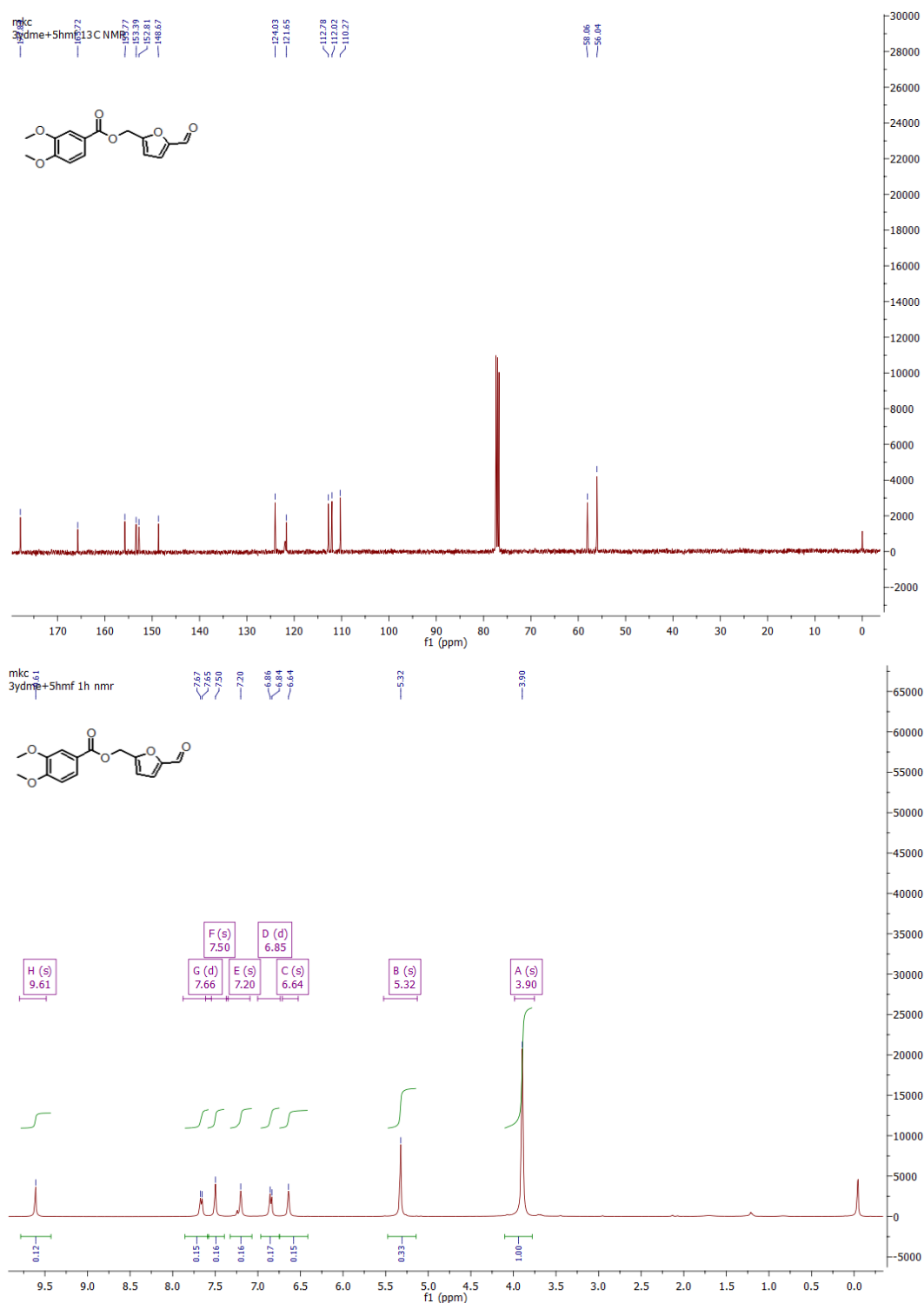


Figure 4. ^1H -NMR (400 MHz) and ^{13}C -NMR (100 MHz) spectra of compound 1 (CDCl₃).

(5-formylfuran-2-yl) methyl 3,4-dimethoxybenzoate

^1H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.61 (s, 1H), 7.66 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 6.85 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.64 (s, 1H), 5.32 (s, 2H), 3.90 (s, 6H). **^{13}C NMR (101 MHz, CDCl₃):** δ 177.84, 165.72, 155.77, 153.39, 152.81, 148.67, 124.03, 121.65, 112.78, 112.02, 110.27, 58.06, 56.04. **HRMS (Q-TOF) m/z** Calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 313.06815, found. 313.06815

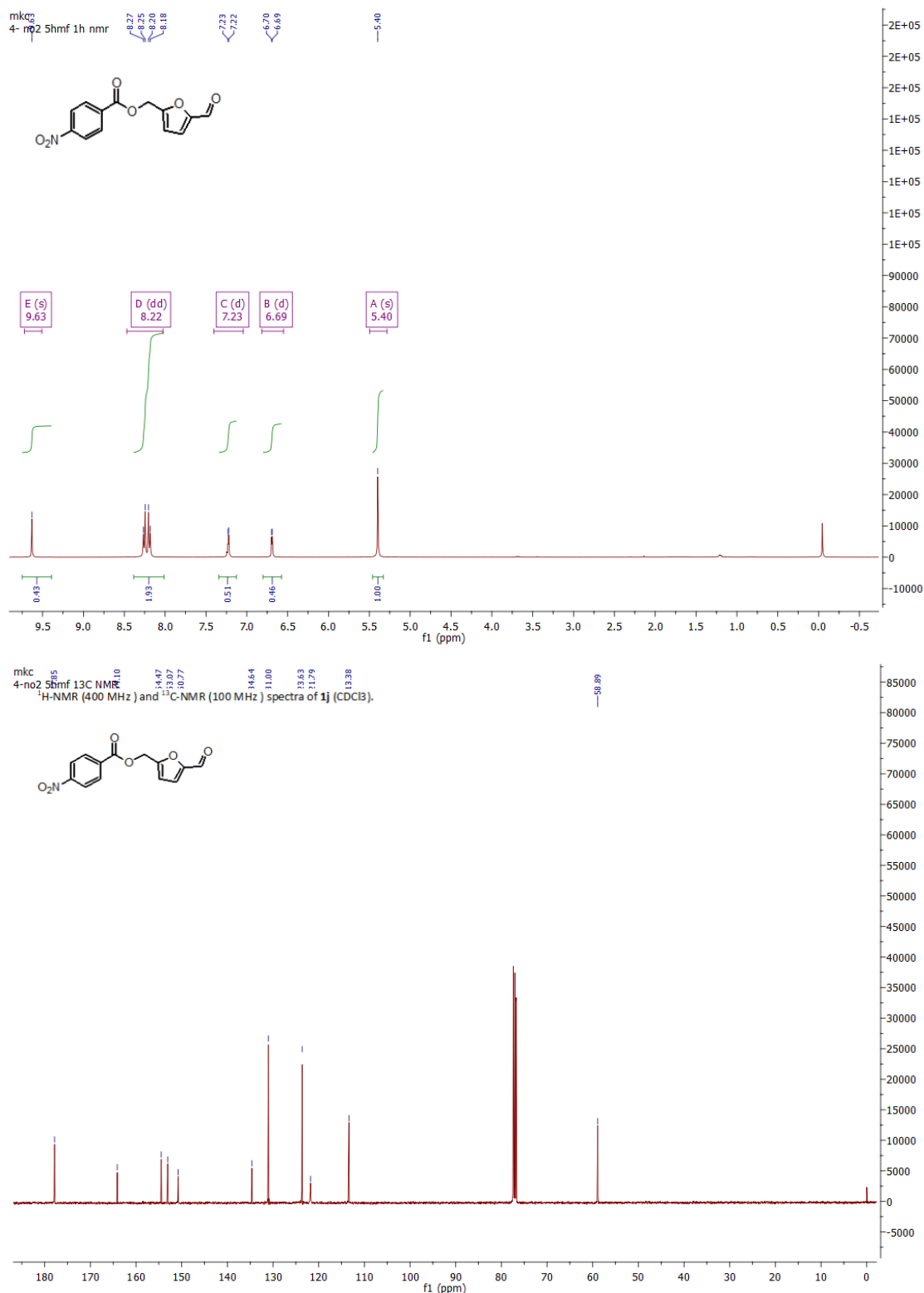


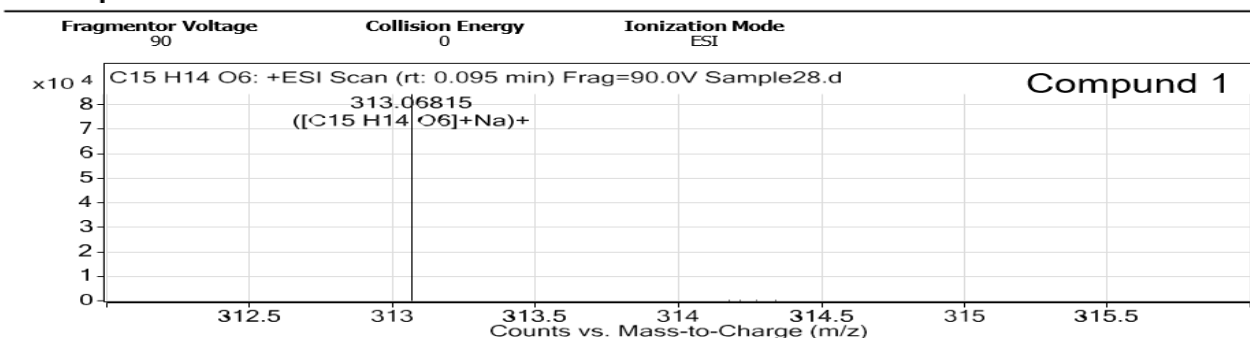
Figure 5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) and $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz) spectra of compound 2 (CDCl₃)

(5-formylfuran-2-yl) methyl 4-nitro benzoate

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): δ 9.63 (s, 1H), 8.22 (dd, $J = 25.0, 8.7$ Hz, 4H), 7.23 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 5.40 (s, 2H). **$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl₃):** δ 177.85, 164.10, 154.47, 153.07, 150.77, 134.64, 131.00, 123.63, 121.79, 113.38, 77.38, 77.07, 76.75, 58.89. **HRMS (Q-TOF) m/z** Calcd for [M+Na]⁺ 298.03218, found. 298.03208

HRMS spectra were recorded with an Agilent 6530 LC-MS QTOF (Figure 6).

User Spectra

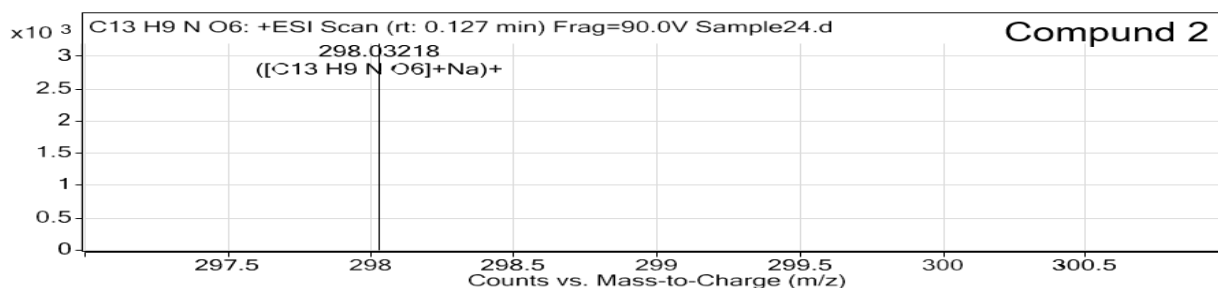


Formula Calculator Element Limits

Element	Min	Max
C	3	15
H	0	14
O	0	6

Formula Calculator Results

Formula	Best	Mass	Tgt Mass	Diff (ppm)	Ion Species	Score
C15 H14 O6	TRUE	290.079	290.079	0.14	C15 H14 Na O6	98.64



Formula Calculator Element Limits

Element	Min	Max
C	3	13
H	0	9
O	0	6
N	0	1

Formula Calculator Results

Formula	Best	Mass	Tgt Mass	Diff (ppm)	Ion Species	Score
C13 H9 N O6	TRUE	275.0431	275.043	-0.47	C13 H9 N Na O6	84.17

Figure 6. Q-TOF Analysis Results of Compound 1 and Compound 2

ChEs inhibitory activity

The inhibitory effect of (5-formylfuran-2-yl)methyl (4-nitro/3,4-dimethoxy)benzoates on AChE and BuChE activities was performed according to the spectrophotometric method of Ellman et al. (1961) (Ellman et al., 1961) with slight modifications as described previously. (Koca and Bilginer, 2022; Koca et al., 2015) AChE (E.C.3.1.1.7) and BuChE (E.C.3.1.1.8) were obtained from Sigma-Aldrich. Donepezil was used as the reference compound. All test compounds were prepared in dimethylsulfoxide at 4 different concentrations ranging from 0.05 to 4.30 μM . The solutions of ChEs (0.2 U/mL), 5,5'-Dithio-bis(2-nitro-benzoic)acid (DTNB) (3 mM), tris buffer solution (50 mM, PH 8.0), acetylthiocholine iodide (ATCI) / butyrylthiocholine iodide (BTCl) (15 mM) were prepared in deionized water. The absorbance of the reaction mixture was then measured three times at 412 nm every 45 s using a microplate reader (Bio-Tek ELx800, Winooski, VT). IC_{50} values were obtained from activity (%) versus compounds plots (Figure 7).

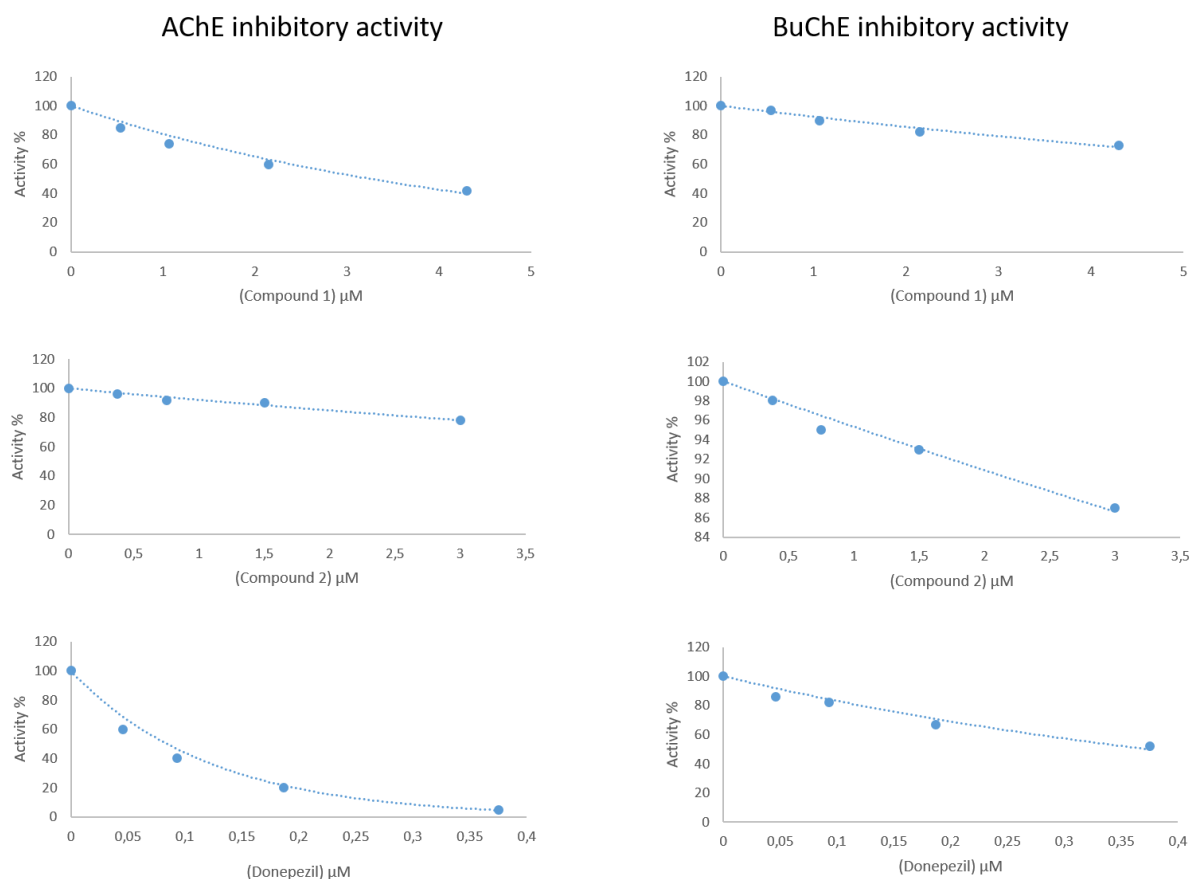


Figure 7. Activity % – [inhibitor] plots of compounds on ChEs.

Enzyme kinetic studies

Catalytic evaluation of ChEs was performed in the presence or absence of inhibitor compound at 5 different substrate concentrations 100 mM, 50 mM, 25 mM, 12.5 mM, and 6.25 mM. ATCI was used as the substrate for AChE, while BTCI was used as the substrate for BuChE. The K_i value of compound 1 was tested at 5 μM, 10 μM, and 15 μM concentrations, the K_i value of compound 2 was tested at 7 μM, 14 μM, 21 μM concentrations, and the K_i value of donepezil was tested at 0.08 μM, 0.16 μM, 0.32 μM concentrations. While measuring the enzymatic reactions, the conditions mentioned in the ChEs inhibitory activity section were applied. The K_i values were calculated by plotting the Lineweaver-Burk curves using excel (Figure 8). (Lineweaver and Burk, 1934)

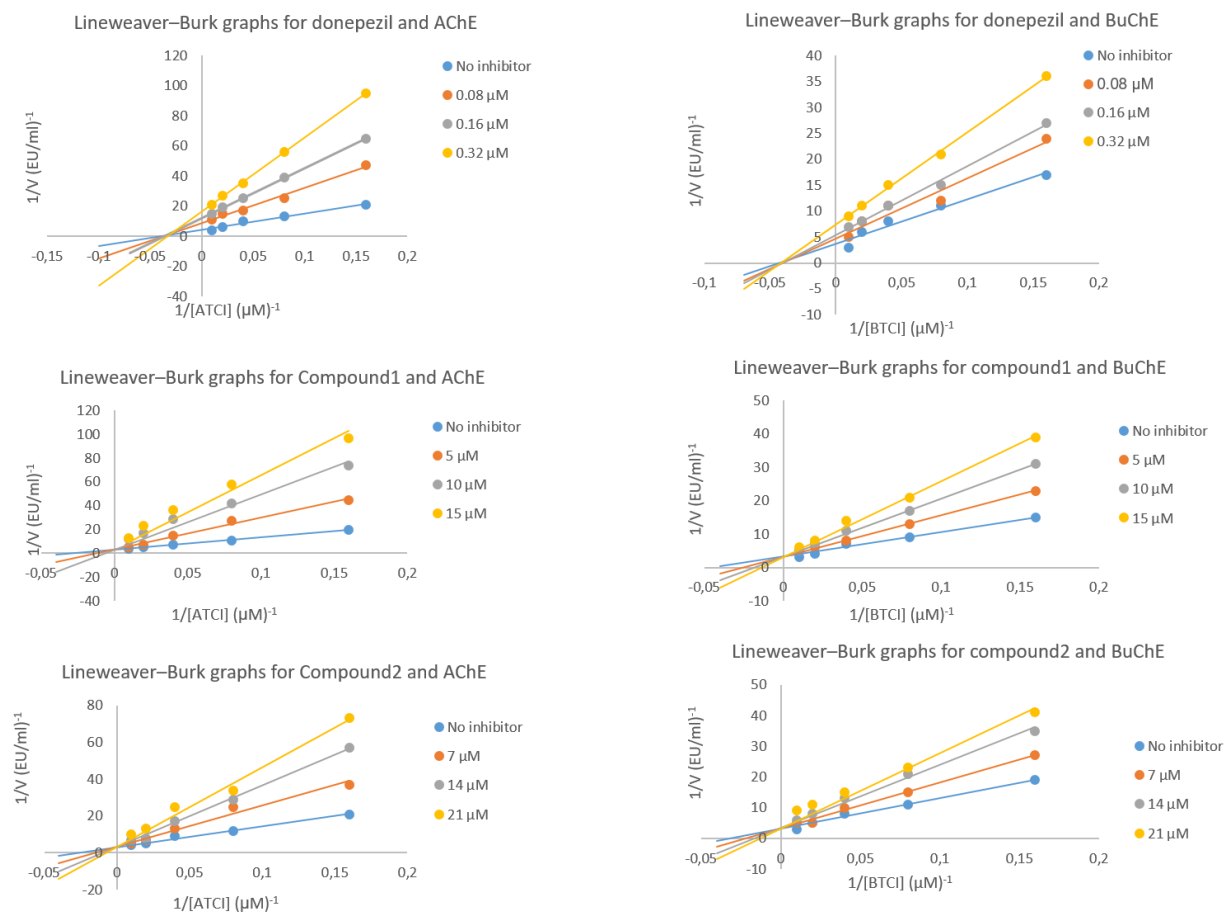


Figure 8. Lineweaver-Burg graphs for inhibitors and ChEs

Molecular docking studies

The crystal structure of AChE (1EVE) and the crystal structure of BuChE (1P0I) were attained from the Protein Data Bank. Ligand and receptor structures were prepared for molecular docking using Autodock4.2 tools. (Morris et al., 2009)

The grid dimensions were $40 \times 40 \times 40$. The spacing between grid points was separated by 0.375 Å. Docking studies were performed on the binding sites of specific ligands for receptors. The binding positions of the ligands were determined using the Lamarckian genetic algorithm. A maximum of 10 conformers were considered during the docking process for each compound. Clustering conformations were analyzed with RMSD tolerance of less than 2.0 Å. The binding free energy scores were ranked by the lowest energy representative of each cluster. Protein-ligand interactions were visualized by using Discovery Studio Visualiz

RESULTS AND DISCUSSION

(5-formylfuran-2-yl) methyl 3,4-dimethoxy benzoate (compound 1) and (5-formylfuran-2-yl) methyl 4-nitro benzoate (compound 2) were obtained in good yields, 92%, and 83%, respectively. While the benzoyl chloride used in the synthesis of the first molecule has a strong electron-withdrawing group such as nitro at the para position, the benzoyl chloride used in the synthesis of the second molecule has a strong electron-donating group such as methoxy at the para position. Therefore, the first molecule was synthesized with a higher yield than the second molecule. (Krygowski and Stępień, 2005) The reaction took place at room temperature.

The ^1H NMR spectrum of compounds showed a singlet at δ 5.32/5.40 due to methylene (CH_2) protons. δ The two doublets in 7.6 and 6.6 are due to furan protons. A singlet at δ 9.61/9.63 is due to

aldehyde (CHO) further confirms the structure. The ^1H NMR spectrum of compound 1 methoxy protons ($2\times\text{OCH}_3$) appeared as a singlet at 3.90. The mass spectrum of compound 1 and compound 2 showed sodium ion peaks at $m/z = 313.06815$ ($\text{M}+\text{Na}$) and $m/z = 298.03218$ ($\text{M}+\text{Na}$) respectively which is in agreement with the molecular formulas ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ and $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6$).

Tacrine is a competitive/non-competitive reversible ChEs inhibitor approved by the FDA for use in Alzheimer's. (Osmaniye et al., 2022) Tacrine, which has IC_{50} values of low micromolar concentrations against ChEs, is used as a reference inhibitor in many studies on *in vitro* ChE inhibition. (Özbey et al., 2016; Yılmaz et al., 2016) However, due to the hepatotoxic effects of tacrine, its clinical use is very limited. (Uğur Güller, Pınar Güller, 2021) In this study, donepezil was used as the reference inhibitor. Results of *in vitro* inhibitory and molecular docking studies of (5-formylfuran-2-yl) methyl benzoate derivatives on AChE and BuChE are summarized in Table 1. According to Table 1, IC_{50} values of the reference drug donepezil were $0.08\ \mu\text{M}$ and $0.37\ \mu\text{M}$ against AChE and BuChE. Compound 1 and Compound 2 had IC_{50} values against AChE of 3.25 and $8.45\ \mu\text{M}$, respectively, while IC_{50} values of Compound 1 and Compound 2 were $8.88\ \mu\text{M}$ and $14.44\ \mu\text{M}$ against BuChE, respectively. In enzyme kinetic studies, donepezil showed a K_i value of $0.070\pm 0.002\ \mu\text{M}$ against AChE, while a K_i value of $0.29\pm 0.003\ \mu\text{M}$ against BuChE. Compound 1 exhibited a K_i value of $3.03\pm 0.12\ \mu\text{M}$ against AChE and a K_i value of $7.28\pm 0.07\ \mu\text{M}$ against BuChE. Compound 2 performed a K_i value of $7.2\pm 0.14\ \mu\text{M}$ against AChE and a K_i value of $13.78\pm 0.62\ \mu\text{M}$ against BuChE. The inhibitory potential of compound 1 against both ChEs was approximate twice the inhibitory potential of compound 2 against both ChEs.

In a study in the literature, nitrobenzoate derivatives were synthesized by reacting the hydroxyl group of salicylaldehyde with nitro substituted benzoyl chloride. In the study, the effect of the position of the electron-withdrawing nitro group in the benzene ring on the choline esterase inhibitory activity of the molecules was investigated. Acetylcholine esterase inhibitory activity of 4-Nitrobenzoate derivative was found to be higher than the inhibitory activity of 2-Nitrobenzoate and 3-Nitrobenzoate derivatives at micromolar concentrations. (Çakmak et al., 2021)

According to the results of dockings with both ChEs while donepezil's binding free energy scores were higher than compound 1's binding free energy scores, compound 1's binding free energy scores were higher than compound 2's binding free energy scores. The fact that compound 1 has a higher inhibition potential than compound 2 may be due to the presence of a group that provides electrons to the ring with resonance in compound 1, and the presence of a group that withdraws electrons by resonance from the ring in compound 2.

Table 1. Results of inhibitory activity and docking scores

Enzyme	Compounds	R1	R2	IC_{50} (μM)	Types of Inhibition	K_i (μM)	Estimated Energy of Binding (kcal/mol)	Free Binding
hAChE	Compound 1	-OCH ₃	-OCH ₃	3.25	Competitive	3.03 ± 0.12	-7.60	
	Compound 2	-NO ₂	-H	8.45	Competitive	7.2 ± 0.14	-7.14	
	Donepezil			0.08	Non-competitive	0.070 ± 0.002	-10.44	
hBuChE	Compound 1	-OCH ₃	-OCH ₃	8.88	Competitive	7.28 ± 0.07	-6.90	
	Compound 2	-NO ₂	-H	14.44	Competitive	13.78 ± 0.62	-6.45	
	Donepezil			0.37	Non-competitive	0.29 ± 0.003	-8.88	

Binding interactions of the compounds and AChE were presented in Figure 9. The catalytic triad, also known as the estartatic portion of the enzyme, is where acetylcholine is hydrolyzed to choline and acetic acid. (Y. Zhou et al., 2010) CAS consists of Ser200, His440, and Glu327 residues called

catalytic triad in *Torpedo californica* (TcAChE). In docking studies, hydrogen bond formation was observed between both compounds and the catalytic residues of 1EVE (HIS440 and SER200).

The peripheral anionic domain (PAS) is located at the entrance of AChE and is important for the molecule to reach the catalytic part of the enzyme. (Colletier et al., 2006; Silman and Sussman, 2008) PAS consists of residues Tyr 70, Asp 72, Tyr 121, Trp 279, and Tyr 334 in *Torpedo California*. (Johnson and Moore, 2006) While hydrogen bond formation was observed between the benzoyl carbonyl of Compound 1 and the residue of TYR121 in the PAS of the enzyme, no bond formation was observed between the benzoyl carbonyl of Compound 2 and the enzyme. In addition, Compound 1 showed a pi-alkyl hydrophobic interaction with Trp279 residue of PAS. Another hydrogen bond was formed between the 3-OCH₃ moiety of compound 1 and PHE 288 in the acyl pocket of the enzyme.

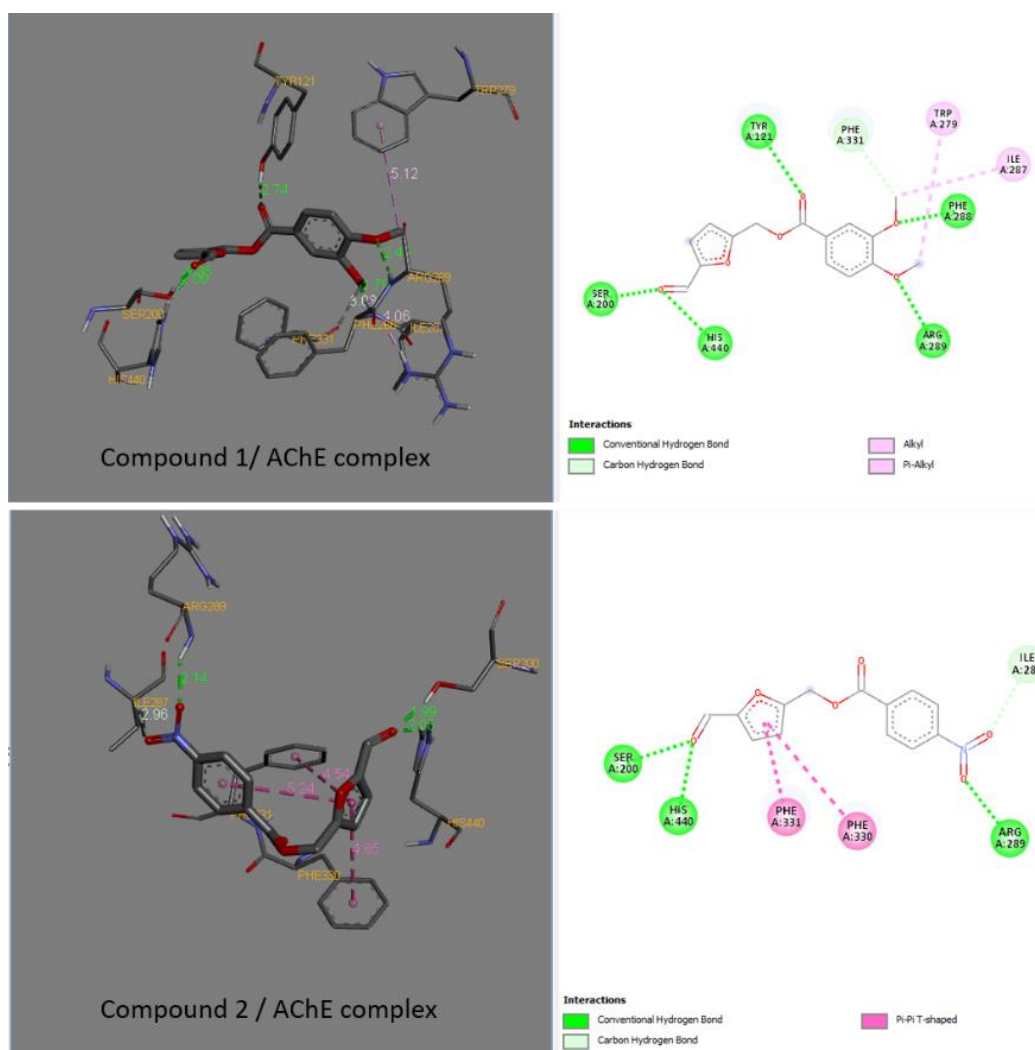


Figure 9. Binding interactions of the compounds and AChE

Binding interactions of the compounds and BuChE were presented in Figure 10. The CAS of human BuChE consists of residues Ser198, His438, and Glu325. (Xing et al., 2021) PAS of human BuChE is constructed from residues Asp70 and Tyr332. (Szwajgier, 2013) In docking studies, Compound 1 formed more hydrogen bonds with the catalytic residues of 1POI (SER198 and HIS438) than Compound 2. Hydrogen bonding and pi-pi interactions occurred between both compounds and the anionic residues of the enzyme (PHE329, TRP82, TYR128). An unfavorable interaction occurred between compound 2 and the residue of pro285. This may also affect the fact that the activity in compound 2 is lower than in compound 1. (Dhorajiwala et al., 2019)

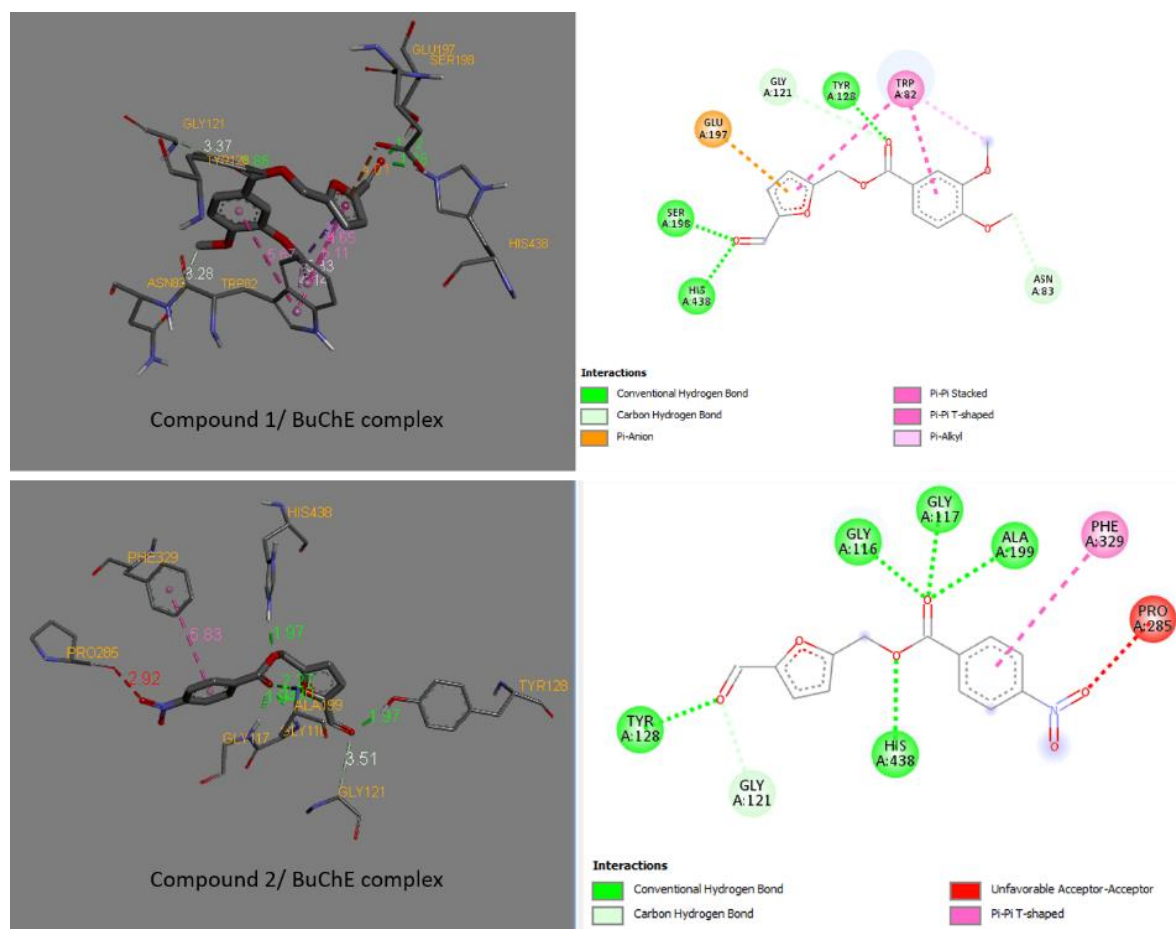


Figure 10. Binding interactions of the compounds and BuChE

CONCLUSION

(5-formylfuran-2-yl) methyl 4-nitro benzoate and the newly designed (5-formylfuran-2-yl) methyl 3,4-dimethoxybenzoate were synthesized and purified successfully. Potential inhibitory effects of the compounds on AChE and BuChE enzymes were evaluated for the first time in this study. The compounds inhibited both ChEs at micromolar levels. In molecular docking studies, it was observed that the furfural carbonyl of the compounds has the potential to form hydrogen bonds with the catalytic residues of ChEs. In both *in vitro* ChE inhibition studies and molecular docking studies, the 3,4 dimethoxy benzoate derivative showed higher cholinesterase inhibitory activity than the 4-nitrobenzoate derivative.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

Ali TB, Schleret TR, Reilly BM, Chen WY, Abagyan R, 2015, Adverse Effects of Cholinesterase Inhibitors in Dementia, According to the Pharmacovigilance Databases of the United-States and Canada. PloS one, 10(12): e0144337–e0144337.

- Bajda M, Wieckowska A, Hebda M, Szałaj N, Sotriffer C, Malawska B, 2013, Structure-Based Search for New Inhibitors of Cholinesterases. *International journal of molecular sciences*, 14: 5608–5632.
- Bourne Y, Taylor P, Radić Z, Marchot P, 2003, Structural Insights into Ligand Interactions at The Acetylcholinesterase Peripheral Anionic Site. *The EMBO journal*, 22(1): 1–12.
- Carotti A, de Candia M, Catto M, Borisova TN, Varlamov A V, Méndez-Álvarez E, Soto-Otero R, Voskressensky LG, Altomare C, 2006, Ester Derivatives of Annulated Tetrahydroazocines: A New Class of Selective Acetylcholinesterase Inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14(21): 7205–7212.
- Chen Z-R, Huang J-B, Yang S-L, Hong F-F, 2022, Role of Cholinergic Signaling in Alzheimer's Disease. *Molecules*, 27(6): 1816–1836.
- Colletier J-P, Fournier D, Greenblatt HM, Stojan J, Sussman JL, Zaccai G, Silman I, Weik M, 2006, Structural Insights into Substrate Traffic and Inhibition in Acetylcholinesterase. *The EMBO Journal*, 25(12): 2746–2756.
- Contestabile A, 2011, The History of The Cholinergic Hypothesis. *Behavioural Brain Research*, 221(2): 334–340.
- Dhorajiwala TM, Halder ST, Samant L, 2019, Comparative In Silico Molecular Docking Analysis of L-Threonine-3-Dehydrogenase, a Protein Target Against African Trypanosomiasis Using Selected Phytochemicals. *Journal of Applied Biotechnology Reports*, 6(3): 101–108.
- Ding Z, Luo X, Ma Y, Chen H, Qiu S, Sun G, Zhang W, Yu C, Wu Z, Zhang J, 2018, Eco-Friendly Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) and Its Application to The Ferrier-Rearrangement Reaction. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 37: 1–13.
- Ellman GL, Courtney KD, Andres V, Featherstone RM, 1961, A New and Rapid Colorimetric Determination of Acetylcholinesterase Activity. *Biochemical Pharmacology*, 7(2): 88–95.
- Giacobini E, 2003, Cholinergic Function and Alzheimer's Disease. *International Journal of Geriatric Psychiatry*, 18(S1): S1–S5.
- Ha YZ, Mathew S, Yeong YK, 2020, Butyrylcholinesterase: A Multifaceted Pharmacological Target and Tool. *Current Protein & Peptide Science*, 21(1): 99–109.
- Johnson G, Moore WS, 2006, The Peripheral Anionic Site of Acetylcholinesterase: Structure, Functions and Potential Role in Rational Drug Design. *Current Pharmaceutical Design*, 12(2): 217–225.
- Karran E, De Strooper B, 2022, The Amyloid Hypothesis in Alzheimer Disease: New Insights from New Therapeutics. *Nature Reviews Drug Discovery*, 21: 306–318.
- Klinkenberg I, Sambeth A, Blokland A, 2011, Acetylcholine and Attention. *Behavioural Brain Research*, 221(2): 430–442.
- Koca M, Bilginer S, 2022, New Benzamide Derivatives and their Nicotinamide/Cinnamamide Analogs as Cholinesterase Inhibitors. *Molecular Diversity*, 26(2): 1201–1212.
- Koca M, Yerdelen K, ANIL B, Kasap Z, 2015, Microwave-Assisted Synthesis, Molecular Docking, and Cholinesterase Inhibitory Activities of New Ethanediamide and 2-Butenediamide Analogues. *Chemical & pharmaceutical bulletin*, 63: 210–217.
- Krátký M, Štěpánková Š, Vorčáková K, Vinšová J, 2016, Synthesis And In Vitro Evaluation of Novel Rhodanine Derivatives as Potential Cholinesterase Inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 68: 23–29.
- Krygowski TM, Sępień BT, 2005, Sigma- and Pi-Electron Delocalization: Focus on Substituent Effects. *Chemical Reviews*, 105(10): 3482–3512.

- Lineweaver H, Burk D, 1934, The Determination of Enzyme Dissociation Constants. *Journal of the American Chemical Society*, 56(3): 658–666.
- Morris GM, Huey R, Lindstrom W, Sanner MF, Belew RK, Goodsell DS, Olson AJ, 2009, AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated Docking with Selective Receptor Flexibility. *Journal of Computational Chemistry*, 30(16): 2785–2791.
- Muir JL, 1997, Acetylcholine, Aging, and Alzheimer's Disease. *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, 56(4): 687–696.
- Osmaniye D, Evren AE, Sağlık BN, Levent S, Özkay Y, Kaplancıklı ZA, 2022, Design, Synthesis, Biological Activity, Molecular Docking, and Molecular Dynamics of Novel Benzimidazole Derivatives as Potential Ache/MAO-B Dual Inhibitors. *Archiv der Pharmazie*, 355(3): 2100450.
- Özbey F, Taslimi P, Gülçin İ, Maraş A, Göksu S, Supuran CT, 2016, Synthesis Of Diaryl Ethers with Acetylcholinesterase, Butyrylcholinesterase and Carbonic Anhydrase Inhibitory Actions. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31(sup2): 79–85.
- Sharma K, 2019, Cholinesterase Inhibitors as Alzheimer's Therapeutics. *Mol Med Rep*, 20(2): 1479–1487.
- Silman I, Sussman JL, 2008, Acetylcholinesterase: How is Structure Related to Function? *Chemico-Biological Interactions*, 175(1): 3–10.
- Sugimoto H, Yamanish Y, Imura Y, Kawakami Y, 2012, Donepezil Hydrochloride (E2020) and Other Acetylcholinesterase Inhibitors. *Current Medicinal Chemistry*, 7(3): 303–339.
- Szwajgier D, 2013, Anticholinesterase Activity of Phenolic Acids and their Derivatives. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 68(3–4): 125–132.
- Tecalco-Cruz AC, Pedraza-Chaverri J, Briones-Herrera A, Cruz-Ramos E, López-Canovas L, Zepeda-Cervantes J, 2022, Protein Degradation-Associated Mechanisms that are Affected in Alzheimer's Disease. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 477(3): 915–925.
- Uğur Güller, Pınar Güller MÇ, 2021, Radical Scavenging and Antiacetylcholinesterase Activities of Ethanolic Extracts of Carob, Clove, and Linden. *Altern Ther Health Med*, 27(5): 33–37.
- Xing S, Li Q, Xiong B, Chen Y, Feng F, Liu W, Sun H, 2021, Structure and Therapeutic Uses of Butyrylcholinesterase: Application in Detoxification, Alzheimer's Disease, and Fat Metabolism. *Medicinal Research Reviews*, 41(2): 858–901.
- Yılmaz S, Akbaba Y, Özgeriş B, Köse LP, Göksu S, Gülçin İ, Alwasel SH, Supuran CT, 2016, Synthesis And Inhibitory Properties of Some Carbamates on Carbonic Anhydrase and Acetylcholine Esterase. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31(6): 1484–1491.
- Zhou S, Huang G, 2022, The Biological Activities of Butyrylcholinesterase Inhibitors. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 146: 112556–112566.
- Zhou Y, Wang S, Zhang Y, 2010, Catalytic Reaction Mechanism of Acetylcholinesterase Determined by Born–Oppenheimer Ab Initio QM/MM Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(26): 8817–8825.

Surface Sterilization Optimization in Seeds of Şalak Apricot Variety (*Prunus armeniaca* L. cv. Şalak)

Yasemin KEMEÇ HÜRKAN^{1*}, Cüneyt AKI²

ABSTRACT: This research was carried out with the aim of improving the surface sterilization optimization technique in seeds which *in vivo* and *in vitro* growth of Şalak apricot cultivar. For seed sterilization, the effects of 0%, 10%, 15%, 20% NaOCl and 10, 15, 20 minutes exposure times were investigated. Seeds were kept in 70% ethanol for 40 seconds for pre-sterilization. The results of the study were evaluated as the rates of germinated seed (%) and contaminated seed (%). It was concluded that 20% NaOCl+15 minutes application for seed sterilization would be sufficient for surface sterilization with 12% contamination.

Keywords: Apricot, *Prunus armeniaca* L., surface sterilization, Şalak, NaOCl

¹ Yasemin KEMEÇ HÜRKAN ([Orcid ID: 0000-0003-4089-2683](https://orcid.org/0000-0003-4089-2683)), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çanakkale, Türkiye

² Cüneyt AKI ([Orcid ID: 0000-0002-7486-2282](https://orcid.org/0000-0002-7486-2282)), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Çanakkale, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Yasemin KEMEÇ HÜRKAN, e-mail: kemecyasemin@gmail.com

Bu çalışma Yasemin KEMEÇ HÜRKAN'ın Doktora tezinden üretilmiştir.

INTRODUCTION

Turkey is a very rich country in terms of climate and soil properties as well as underground and surface resources. Turkey has an important place among other world countries in terms of fruit variety, species and production amount. Anatolia is the gene source of *Prunus cerasus* L., *Prunus avium* L., *Pyrus* sp. Linnaeus, *Malus domestica* (Suckow) Borkh, *Cornus mas* L., *Punica granatum* L., *Juglans* sp. L., *Castanea* sp. Mill., *Prunus dulcis* Mill., *Corylus* sp. L., *Pistacia vera* L., *Olea europaea* L., *Vitis* sp. L. and *Ficus carica* L. Other fruit varieties used for various purposes are *Rubus* sp. L., *Prunus mahaleb* L., *Pistacia khinjuk* Stocks, *Prunus laurocerasus* L., *Rosa canina* L., *Crataegus monogyna* Jacq., *Celtis* sp. L., *Elaeagnus* sp. L., *Ceratonia siliqua* L. and many more fruit trees that grow naturally (Asma, 2011).

Another fruit that has been produced and traded in the fertile soils of Anatolia for 2500 years is apricot. Apricot (*Prunus armeniaca* L.) is in the group of stone fruits belonging to the Rosaceae family. Apricot is divided into 6–8 ecological groups and 13 regional subgroups due to its propagation by seed and growing in a wide range of different ecological conditions. The gene source of apricot involves a wide area from Central Asia to Northern China (Asma, 2011; Layne et al., 1996; Ledbetter, 2008). Apricot is an important fruit for human health and is rich in sugar, phosphorus, iron, potassium, calcium, dietary fiber, A (β -carotene) and vitamin C. Apricot is also a very useful fruit in terms of protecting against infection and cancer by increasing body resistance, eye health, functioning of endocrine glands, epithelial tissue, teeth and bone development (Açkurt, 1999; Otlu et al., 2008; Yücecan, 1994).

Turkey has 58 apricot cultivars, 28 of which are registered apricot cultivars (Table 1). Şalak is an edible apricot variety grown in Iğdır and Kağızman regions. Its fruits are oblong (long) and very large, with an average fruit weight of 50–65 g. The fruits are sweet, the pericarp and pulp color are yellow, the shape is symmetrical and the abdominal line is very prominent. The weight of the seeds is 2.1–2.6 g, the shape is long and sweet. Its total acidity is 0.30–0.50%, pH is 4.4–4.8 and the amount of water-soluble dry matter is 17–20%. It ripens in the last week of June under the climatic conditions of Iğdır and Malatya (Asma, 2011; Aydoğdu, 2016).

Table 1. Local and registered apricot varieties (Asma, 2011; Anonim, 2022)

Local and Registered Apricot Varieties		
Hacıhaliloğlu*	Çataloğlu*	Şekerpare*
Hasanbey*	Çöloğlu*	Dilbay
Kabaası*	Alyanak*	Mahmudun Eriği*
Soğancı*	Aprikoz (Şalak)*	Adilcevaz-5
Tokaloğlu-Erzincan	İmrahor*	Hacıkız
Tokaloğlu -Yalova	Kuru Kabuk*	İsmailağa
Tokaloğlu-Konya Ereğli	Şam*	İri Bitirgen*
Tokaloğlu-İzmir	Turfanda İzmir*	Karacabey*
Çiğili İzmir*	Çekirge 52	Şahinbey
Sakit-1-2*-3-4-5-6-7	Ağerik	Mektep*
Turfanda Eskimalatya*	Hırmanlı	Proyma*
Ethembey*	Geç ve Güz Aprikoz	Levent*
Özal	Kamelya	Kadioğlu
Ziraat Okulu	Roxana*	Casna Drenova*
Kayısı Eriği	İnciaz Eriği	Alkaya*
Alatayıldızı	Stark Early Orange*	Çağrıbey
Çağataybey	Ordubat*	Dr. Kaşka

* Registered apricot varieties

In Turkey, apricot cultivation is carried out of Malatya, Elazığ, Erzincan, Sivas, Kahramanmaraş, Mut, Isparta, Hatay ve Antalya (Mediterranean Region), Iğdır-Kağızman, Afyon, Manisa ve İzmir

(Aegean Region), Kayseri, Konya, Ankara, Nevşehir, Niğde, Yozgat, Karaman ve Aksaray (Central Anatolia Region), Çanakkale, Balıkesir, Tekirdağ ve Edirne (Marmara Region) (Asma, 2011; Aydoğdu, 2016). Malatya ranks first in apricot production area with 64.2%. Malatya is followed by Elazığ (7.6%), Kahramanmaraş (6.8%), Mersin (6.2%), Iğdır (2.7%) and Isparta (1.9%). In the 2019 production period, a total of 864 thousand tons of apricots were produced in Turkey, including wild apricot. Malatya ranks first with a production of 392 thousand tons. It constitutes 46.3% of Turkey's production. Mersin (16.6%), Kahramanmaraş (7.7%), Elazığ (6.6%), Iğdır (4.7%) and Hatay (3.7%) follow Malatya, respectively. While Malatya ranks first in dried apricot production, other provinces are Elazığ, Sivas, Kahramanmaraş and Mersin, respectively (TÜİK, 2022).

The first step to initiate healthy and pathogen-free cultures in both *in vitro* and *in vivo* studies; is the optimization of surface sterilization technique. Since the explant to be studied is obtained from the apricot plant grown in garden conditions, various microorganisms can easily contaminate cultures both internally and externally. There are many studies involving different sterilization methods in which different concentrations and retention times of NaOCl are applied in apricot and other stone fruit species. Yıldırım (2006), conducted sterilization optimization and organogenesis studies by using seeds, nodal buds and shoot tips of Hacıhaliloğlu apricot cultivar. For the sterilization study, the seeds in 5% NaOCl (sodium hypochlorite) for 15 mins, the nodal buds in 5% NaOCl for 10 mins and the shoot tips in 10% NaOCl for 15 mins determined that it would be appropriate to keep. Wang et al. (2011), studied on adventitious shoot regeneration from hypocotyl slices of mature seeds of “Canino”, “Dorada” and “Moniqui” apricot cultivars. For the sterilization process, the seed whose endocarp was broken was kept in 100 ml sterile distilled water containing 1% NaOCl and 20 µL Tween-20 for 20 mins. After rinsing four times with sterile distilled water, it was kept in sterile distilled water at 4 °C overnight. Wang et al. (2013), used cotyledons of mature seeds obtained from four apricot cultivars (Canino, Dorada, Real Fino, Moniquí) and one rootstock [“ansu Maxim” (*P. armeniaca* L. var. “ansu Maxim”)] as explants in their study. For the sterilization process, the seed whose endocarp was broken was kept in 100 mL sterile distilled water containing 1% NaOCl and 20 µL Tween-20 for 20 mins. After rinsing four times with sterile distilled water, it was kept in sterile distilled water at 4 °C overnight. Yıldırım (2012), used 15 different apricot varieties in his study. For the sterilization process, the seeds were pre-sterilized with 70% alcohol for 45 secs and rinsed with sterile distilled water. Then, the seeds were surface sterilized in 5% NaOCl (Sodium Hypochlorite 53%-Axion) for 15 mins and then rinsed with sterile distilled water 3 times for 5 mins. For easier peeling of the seed coat and easier separation of the embryos, the seeds were kept in sterile distilled water for 1 hour. Yıldırım et al. (2011), conducted a surface sterilization optimization study on explants such as single node, shoot tip and seed of Hacıhaliloğlu apricot cultivar. In this study, the effects of different concentrations of sodium hypochlorite (0.5%, 10%, 15% and 20%) and different rinsed times (5, 10, 15, 20 and 30 minutes) (at the most effective concentration of NaOCl) for sterilization were investigated. As a result, it was determined that waiting in 10% NaOCl for 15 mins for sterilization of shoot tips, 5% NaOCl for 10 mins for sterilization of single node explants, and 15 mins in 5% NaOCl for sterilization of seeds was found to be suitable for optimization of surface sterilization. Mante et al. (1989), investigated plant regeneration from the mature seed of the *Prunus domestica* L. and *P. cerasus* L. plants and from the proximal part of the cotyledons (embryonic axis removed) of the immature seed of the *P. persica* L. plant. For the sterilization process, the endocarp of the seeds was broken, the cotyledons were separated and the embryonic axis was removed. Seeds were washed under running tap water for 5 mins. Disinfected with 0.5% sodium hypochlorite (a few drops of 1% Triton x 100 with 10%

commercial bleach) for 12–15 mins. After disinfection, it was rinsed three times with sterile distilled water. The disinfected seeds were soaked in sterile distilled water overnight.

In this research, the optimization of seed surface sterilization of apricot seeds, which is highly produced in Turkey and ranks first in the world in terms of production, has been examined.

MATERIALS AND METHODS

Materials

In this research, mature seeds of Şalak apricot variety of *Prunus armeniaca* L. plant belonging to Rosaceae (Rosaceae) family (tree age 10–12) were used (Figure 1). All of the materials used in the study were obtained from Iğdır University Agricultural Application and Research Center. The collected apricot fruits were washed after being separated from their fleshy parts and dried in a cool and shaded place.



Figure 1. Tree, fruit and seed form of the material used, respectively.

Surface sterilization of seeds

Before surface sterilization, the endocarp of apricot seeds was broken with a hammer. After the seeds were washed under running tap water for 3–5 mins, they were pre-sterilized in 70% ethanol for 40 secs. Surface sterilization was provided in sodium hypochlorite (NaOCl) solution at different times and concentrations (Table 2). After sterilization, it was rinsed 3 times with sterile distilled water. In order to facilitate the peeling of the testa on the seed and to reduce the activity of abscisic acid, the seeds were kept in sterile distilled water at $4^{\circ}\text{C} \pm 1$ for 24 hours.

Table 2. Surface sterilization of apricot seeds

Sterilization Number	Minute (min)	NaClO (%)
1	10	10%
2	15	10%
3	20	10%
4	10	15%
5	15	15%
6	20	15%
7	10	20%
8	15	20%
9	20	20%

Statistical analysis

All of the data obtained from this study were evaluated by making ANOVA in the XLSTAT 2021 statistical package program according to the randomized plots trial design. After the statistically significant transactions were determined, the differences between the averages were determined with the Duncan test at the $p=0.05$ level. Obtained data are given in tables as mean \pm standard deviation. The following significance levels were used in the analyses:

$p>0.05$ = not significant

$p<0.05$ = significant

$p < 0.01$ = very significant

$p < 0.001$ = quite a lot significant

RESULTS AND DISCUSSION

The effect of 10%, 15% and 20% concentrations of NaOCl and different exposure times of 10, 15 and 20 mins on the surface sterilization of seeds of “Şalak” apricot variety were tested. Statistical data are given in Table 3. There is a statistically significant difference ($p < 0,05$) between different concentrations of NaOCl and different exposure times used in the study. In the study, it was concluded that 20% NaOCl + 15 mins application would be sufficient for surface sterilization with 12% contamination. Although the percentage of contamination was found to lower with 10% in 20% NaOCl + 20 mins application, seed germination was lower with 66% compared to 20% NaOCl + 15 mins application (88%).

Table 3. The effect of different concentrations and exposure of NaOCl on the surface sterilization of seeds

Sterilization Number	Contamination (%)	Germination (%)
Control	88.90±0.335 ^a	15.56±0.391 ^f
1	86.00±0.229 ^a	30.00±0.250 ^e
2	76.00±0.374 ^b	46.00±0.502 ^d
3	68.00±0.245 ^b	50.00±0.512 ^d
4	74.00±0.391 ^b	48.00±0.320 ^d
5	66.00±0.229 ^b	52.00±0.600 ^{cd}
6	52.00±0.332 ^c	54.00±0.450 ^{cd}
7	46.00±0.502 ^c	62.00±0.350 ^{bc}
8	12.00±0.332 ^d	88.00±0.245 ^a
9	10.00±0.250 ^d	66.00±0.320 ^b
	$p < 0.0001$	$p < 0.0001$

Since apricot is a horticultural crop, explant parts such as shoots, nodal buds, embryos and seeds are suitable places where a number of bacterial and fungal microorganisms can live and shelter, both externally and internally. If working with a fruit tree such as apricot in *in vitro* or *in vivo* studies, and if the explant has to be taken directly from the tree, not from a plant grown under controlled conditions such as a laboratory, then the first priority should be to ensure the surface sterilization optimization of the explant to be studied. In this study, domestic sterilant containing ≤ 5 NaOCl was used. Some researchers have used commercial sterilants containing 10% and 53% (Axion) NaOCl (Mante et al., 1989; Yıldırım, 2006, 2012; Yıldırım et al., 2011). While Yıldırım (2006, 2011, 2012), determined that 5% NaOCl + 15 mins application in apricot seeds gave better results for sterilization, Mante et al. (1989) found that 0.5% + 12–15 mins application gave better results for sterilization. Wang (2011, 2013), stated that the application of 1% NaOCl and 20 μ l of Tween-20 for 20 mins would be sufficient for sterilization of apricot seeds. In this study, we decided that 20% NaOCl + 15 mins waiting time is sufficient for sterilization of apricot seeds.

CONCLUSION

In general, the sustainability of *in vitro* and *in vivo* studies depends on the optimization of the surface sterilization of the material to be studied. Developing the most suitable surface sterilization techniques is a very important step, as the concentration and duration will differ depending on the plant species, cultivar and explant type to be studied. For example; It is known that different sterilant, pre-sterilization, different concentration and exposing times are applied in surface sterilization studies of different explant (shoot tip, meristem, single node buds, embryo and seed, etc.) types of various apricot and stone fruit species. In some studies, it has been reported that the explant to be studied is pre-sterilized with detergent-based materials such as fungicide or Tween-20, and then the

normal sterilization process is continued. It is possible that there will be differences in sterilization practices due to factors such as the condition of the plant from which the explant will be taken, the type and variety of the plant, the season and period from which the material will be taken.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Council of Higher Education 100/2000 Fellowship Program, TÜBİTAK-BİDEB 2211/A National PhD Scholarship Program and the project FDK-2020-3345 by Çanakkale Onsekiz Mart University Scientific Research Projects Coordination Unit. This research is a part of a Mrs. Yasemin KEMEÇ HÜRKAN's Doctoral thesis.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Açkurt F, 1999. Sağlıklı Beslenmede Kayısının Önemi ve Yeni Kayısı Ürünleri. *I. Kayısı Şurası Sonuç Raporu*, pp:2129.
- Asma BM, 2011. Her Yönüyle Kayısı. Uyum Ajans No:1, Ankara-Türkiye.
- Aydoğdu B 2016. Iğdır Kayısının İktisadi Durumu. Serhat Kalkınma Ajansı, pp:42.
- Layne REC, Bailey CH, Hough LF 1996. Apricots. Fruit breeding. John Wiley & Sons, Inc. Vol. 1, pp. 79–111
- Ledbetter CA 2008. Temperate Fruit Crop Breeding. Apricots. Springer Science+Business Media B. V. pp. 39–82.
- Mante S, Scorza R, Cordts JM 1989. Plant Regeneration from Cotyledons of *Prunus persica*, *Prunus domestica*, and *Prunus cerasus*. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 19 (1): 1–11.
<https://doi.org/10.1007/BF00037771>
- Otlu A, Öztürk F, Asma BM 2008. Kayısının İnsan Sağlığına Etkileri Konusunda Yapılmış Bilimsel Araştırmalar. Malatya Valiliği Yayınları.
- TÜİK, (2022). Bitkisel Üretim İstatistikleri.
<https://data.tuik.gov.tr/Search/Search?text=kay%C4%B1s%C4%B1&dil=1> (Erişim Tarihi: 08.04.2022).
- Wang H, Albuquerque N, Burgos L, Petri C 2011. Adventitious Shoot Regeneration From Hypocotyl Slices Of Mature Apricot (*Prunus armeniaca* L.) Seeds: A Feasible Alternative for Apricot Genetic Engineering. *Scientia Horticulturae*, 128 (4): 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2011.02.020>
- Wang H, Petri C, Burgos L, Albuquerque N 2013. Efficient *In Vitro* Shoot Regeneration from Mature Apricot (*Prunus armeniaca* L.) Cotyledons. *Scientia Horticulturae*, 160: 300–305.
<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2013.06.013>
- Yıldırım H 2006. “Hacıhaliloğlu” Kayısı (*Prunus armeniaca* L.) Çeşidinin *In Vitro* Çoğaltımı. Dicle Üniversitesi.
- Yıldırım H 2012. Bazı Yerli Kayısı Çeşitlerinin *In Vitro* Embriyo Kültürleri Üzerine Besi Ortamı ve Genotipin Etkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2 (2): 9–16.
- Yıldırım H, Onay A, Şimşek M, Erdoğan A, Ernim C 2011. Development of Surface Sterilisation Techniques for the Different Explant Types of Apricot to use in Micropropagation. *Türkiye VI. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi*, pp:934–941.
- Yücecan S 1994. Kayısının Beslenmemizdeki Yeri ve Önemi. *Standart Dergisi (Kayısı Özel Sayısı)*, pp:61–63.

Atf İçin: Altunoğlu M K, Şahin Ü, Karataş M, Yılmaz S, Akpınar S, Akdoğan G E, Bıçakçı A, 2022. Trabzon İli Atmosferindeki Alerjenik Polenlerin Volumetrik Yöntemle Belirlenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1364 - 1374.

To Cite: Altunoğlu M K, Şahin Ü, Karataş M, Yılmaz S, Akpınar S, Akdoğan G E, Bıçakçı A, 2022. Determination of Allergenic Pollens in the Atmosphere of Trabzon Province by Volumetric Method. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1364 - 1374.

Trabzon İli Atmosferindeki Alerjenik Polenlerin Volumetrik Yöntemle Belirlenmesi

Mustafa Kemal ALTUNOĞLU¹, Ünal ŞAHİN², Mevlüt KARATAŞ³, Serap YILMAZ⁴, Salih AKPINAR⁵,
Gül Esmâ AKDOĞAN⁶, Adem BIÇAKÇI⁷

ÖZET: Bu çalışmada, Trabzon ili atmosferinde bulunan polenler 01 Ocak 2016 – 31 Aralık 2016 tarihleri arasında volumetrik yöntemle VPSS 2000 (Lanzoni) cihazı kullanılarak araştırıldı. Bir yıllık çalışma süresince 45 taksona ait toplam 29150 polen m⁻³ Trabzon atmosferinde kaydedildi. Tespit edilen bu taksonların 24'ünün odunsu bitkilere (%69.78), 21'inin otsu bitkilere (%30.00) ve tanımlanamayan (%0.23) polenlere ait olduğu belirlendi. Çalışılan bölgede yoğun olarak saptanan odunsu taksonlar; *Alnus* sp. (%23.06), Cupressaceae-Taxaceae (%19.29), Pinaceae (%11.59), *Betula* sp. (%5.91), *Platanus* sp. (%3.38), *Quercus* sp. (%1.67), *Ulmus* sp. (%1.16) ve *Fraxinus* sp. (%1.05) olarak saptandı. Otsu bitkiler ise; Poaceae (%13.56), Urticaceae (%7.10), Boraginaceae (%2.12), *Rumex* sp. (%1.92), *Mercurialis* sp. (%1.36) ve *Artemisia* sp. (%1.25) olduğu belirlendi. Çalışılan bölgede polen yoğunluğunun en fazla olduğu aylar Şubat (%38.39), Mart (%11.88) ve Nisan (%15.67) olarak belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Atmosferik polenler, polen takvimi, Trabzon

Determination of Allergenic Pollens in the Atmosphere of Trabzon Province by Volumetric Method

ABSTRACT: In this study, airborne pollen grains of Trabzon were investigated using a volumetric trap VPSS 2000 (Lanzoni) from 01st January 2016 to 31st December 2016. During one-year study period, a total of 29150 pollen m⁻³ belonging to 45 taxa were recorded. From identified taxa, 24 belong to arboreal (69.78%) and 21 taxa to non-arboreal (30.00%) and unidentified pollen grains (0.23%). In the investigated area, from arboreal plant taxa *Alnus* sp. (23.06%), Cupressaceae-Taxaceae (19.29%), Pinaceae (11.59%), *Betula* sp. (5.91%), *Platanus* sp. (3.38%), *Quercus* sp. (1.67%), *Ulmus* sp. (1.16%), *Fraxinus* sp. (1.05%) and from non-arboreal plant taxa Poaceae (13.56%), Urticaceae (7.10%), Boraginaceae (2.12%), *Rumex* sp. (1.92%), *Mercurialis* sp. (1.36%), and *Artemisia* sp. (1.25%) were responsible for the greatest amounts of pollen grains during the study period. The maximum pollen concentration of investigated area is recorded in February (38.39%), March (11.88%) and April (15.67%).

Keywords: Airborne pollen grains, pollen calendar, Trabzon

^{1,5}Mustafa Kemal ALTUNOĞLU ([Orcid ID: 0000-0001-6906-3403](https://orcid.org/0000-0001-6906-3403)), Salih AKPINAR ([Orcid ID: 0000-0003-2435-7373](https://orcid.org/0000-0003-2435-7373)), Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Kars, Türkiye

² Ünal ŞAHİN ([Orcid ID: 0000-0003-1836-6193](https://orcid.org/0000-0003-1836-6193)), Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Dahili Tıp Bölümü, Rize, Türkiye

³ Mevlüt KARATAŞ ([Orcid ID: 0000-0003-2524-9964](https://orcid.org/0000-0003-2524-9964)), Mamak Devlet Hastanesi, Ankara, Türkiye

⁴ Serap YILMAZ ([Orcid ID: 0000-0002-0088-3769](https://orcid.org/0000-0002-0088-3769)), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Trabzon, Türkiye

⁶Gül Esmâ AKDOĞAN ([Orcid ID: 0000-0001-7959-2130](https://orcid.org/0000-0001-7959-2130)), Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Kars, Türkiye

⁷ Adem BIÇAKÇI ([Orcid ID: 0000-0002-6333-3123](https://orcid.org/0000-0002-6333-3123)), Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Bursa, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Mustafa Kemal ALTUNOĞLU, e-mail: mkaltun@gmail.com

GİRİŞ

Atmosfer, canlıların yaşam için ihtiyaç duyduğu oksijenin yanı sıra birçok gaz ve farklı boyutlarda partiküller barındırmaktadır. Rüzgârların hareketi ile atmosfer içerisinde bulunan bu gazlar ve partiküller sürekli olarak dünya üzerinde yer değiştirir. Rüzgârlar hareketlerine bağlı olarak anemogam (rüzgârla tozlaşan) bitkilerin polenlerle döllenmesinde en önemli yeri tutar. Anemogam bitkiler rüzgârla tozlaşmayı garanti altına almak için entomogam (böceklerle tozlaşan) bitkilere oranla çok fazla sayıda polen üretmektedir. Bitkilerin çiçeklerindeki anterlerden atmosfere salınan polenler biyolojik partiküller olarak adlandırılır. Polenlerin yanı sıra çeşitli bitki parçaları, tozlar, mantar sporları atmosferden rüzgârla taşınan partikülleri oluşturmaktadır (Aytuğ, 1967; Aytuğ ve ark., 1971; Benito ve Soto, 2001).

Bir bölgenin polen yoğunluğu ve çeşitliliği bölgede yer alan bitki türleri ile çevresindeki alanlarda bulunan türlerden kaynaklanmaktadır. Atmosferdeki polen yoğunlukları meteorolojik, ekolojik ve coğrafik olarak atmosferde zamanla değişim göstermektedir (Bicakci ve ark., 2017).

Polenler büyüklük açısından bitki türleri arasında değişiklik göstermektedir. Genel olarak küçük boyutlu polenler solunum sistemlerinde kolay ilerlediklerinden insanlarda çeşitli alerjik reaksiyonlara sebep olmaktadır. Polen kaynaklı alerjik reaksiyonların en bilinenleri arasında saman nezlesi, astım, rinit konjunktivit yer almaktadır (Lacey ve Dutkiewicz, 1994).

Polen türlerinin günlük, aylık, yıllık dağılımlarının belirlenmesi, polen takviminin oluşturulması alerjik hastalarının tanı ve tedavilerinde oldukça önemlidir ve bu tür çalışmalar alerji uzmanlarına faydalı bilgiler sağlamaktadır.

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından desteklenen bu araştırma projesinde daha önce volumetrik yöntemle herhangi bir aeropalinolojik çalışma yapılmayan Trabzon atmosferinde bulunan odunsu ve otsu bitkilere ait polenlerin ait olduğu taksonların belirlenmesi amaçlandı. Bu çalışmada saatlik olarak elde edilen polen verilerinden günlük ve aylık değişimlere ait tablolar ve grafikler hazırlandı. Ayrıca Trabzon iline ait 2016 yılına ait polen takvimi hazırlandı.

MATERYAL ve METOT

Çalışma Alanı

Trabzon ili 4.664 km² yüzölçümü ile Güney tarafında Bayburt ve Gümüşhane, Kuzeyinde Karadeniz, Doğusunda Rize ve Batısında ise Giresun illeri yer almaktadır. Coğrafik konum açısından 40° 30' – 41° 30' N ve 38° 30' – 40° 30' E koordinatlarında bulunmaktadır (Anonim, 2022).

Avrupa-Sibirya fitocoğrafik bölgesinde yer alan Trabzon değişken olan ılıman ve her mevsim yağışlı iklim şartlarına sahiptir. Bu nedenle ilin vejetasyonu farklı türlerden oluşan bitki örtüsüne sahiptir ve farklı bitki türlerinden oluşan bitki örtüsü kuşaklarını içermektedir. Bölgedeki bazı bitki türleri: *Diospyros kaki*, *Acer* sp., *Buxus* sp., *Prunus laurocerasus*, *Laurus* sp., *Mespilus germanica*, *Juniperus oxycedrus*, *Alnus* sp., *Castanea* sp., *Quercus* türleri, *Fraxinus* sp., *Tilia* sp., *Corylus avellana*, *Salix alba*, *Populus* sp., *Platanus orientalis*, *Carpinus betulus*, *Sorbus* sp., *Celtis* sp., *Lauris* sp., *Rhododendron ponticum*, *Fagus* sp., *Piceae orientalis*, *Abies* sp. ve *Pinus slyvestris* olarak tespit edilmiştir (Anonim, 2022).

Palinolojik çalışma

Volumetrik yöntemle gerçekleştirilen çalışmada volumetrik polen tuzağı (Lanzoni VPPS 2000) cihazı kullanıldı. Polen tuzağı Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Binasının çatısına yerleştirilerek 1 Ocak 2016 – 31 Aralık 2016 tarihleri arasında örnekler toplandı. Haftalık örnekler laboratuvara getirildiğinde 48 mm'lik 7 eşit parçaya bölünerek günlük preparatlara dönüştürüldü. Örnekler Woodhouse yöntemi kullanılarak günlük preparat haline getirildi. Polen teşhis ve sayımları

Leica ışık mikroskobuyla 400X büyütme yapılarak REA'ya (Spanish Aerobiological Network) göre 1 m³ havadaki sayımları yapıldı (Galán ve ark., 2007). Polenlerin günlük değişimleri ve ana polen sezonları Andersen'e göre hesaplanarak belirlendi (Andersen, 1991). Polenlerin duyarlı bireyler için günlük m³ havadaki eşik değerleri REA'ya göre hesaplandı ve eşik değerleri Çizelge 1'de verildi. Trabzon'a ait 2016 yılı meteorolojik veriler Türkiye Meteoroloji Müdürlüğünden alındı. İstatistiksel analizlerde yoğun olarak tespit edilen taksonların günlük ortalama polen sayıları ile aynı günlere ait ortalama sıcaklık (°C), ortalama nisbi nem (%), ortalama rüzgâr hızı (m sn⁻¹) ve toplam yağış (mm) parametreleri korale edildi. İstatistiksel değerlendirmeler Spearman korelasyon testi ile SPSS 20 programı kullanılarak yapıldı.

Çizelge 1. Polenlerin duyarlı bireyler için günlük m³ havadaki eşik değerleri

Gruplar	Eşik Değerleri	Taksonlar
Grup 1	Düşük:	1 – 15 polen m ⁻³
	Orta:	16 – 30 polen m ⁻³
	Yüksek:	>30 polen m ⁻³
Grup 2	Düşük:	1 – 25 polen m ⁻³
	Orta:	26 – 50 polen m ⁻³
	Yüksek:	>50 polen m ⁻³
Grup 3	Düşük:	1 – 30 polen m ⁻³
	Orta:	31 – 50 polen m ⁻³
	Yüksek:	>50 polen m ⁻³
Grup 4	Düşük:	1 – 50 polen m ⁻³
	Orta:	51 – 200 polen m ⁻³
	Yüksek:	>200 polen m ⁻³

Meteorolojik veriler

Trabzon ili 2016 yılı ortalama aylık ve günlük ortalama sıcaklık, ortalama nispi nem, ortalama rüzgâr hızı ve toplam yağış miktarı Çizelge 2, Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir. Meteoroloji Müdürlüğünden alınan verilere göre 2016 yılı ortalama sıcaklık 15.8 °C olarak saptanırken en yüksek sıcaklık Ağustos ayında (25.9 °C), en düşük sıcaklık Aralık'ta (6.4 °C) tespit edilmiştir. Nispi nem yıl içerisinde aylık %56.9–72.8 arasında değişirken ortalama %65.1 olarak saptanmıştır. Polenlerin atmosferdeki dağılımını etkileyen rüzgâr hızı, en düşük Şubat ve Mayıs aylarında (1.9 m sn⁻¹), en yüksek ise Aralık'ta (2.7 m sn⁻¹) belirlenmiştir. Çalışmamızda ortalama aylık yağış miktarı 87.1 mm olarak bulunurken 26.8 mm ile en düşük yağışın tespit edildiği Şubat ayında polen sayısı maksimum yoğunluğa ulaşmıştır (Çizelge 2, Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4).

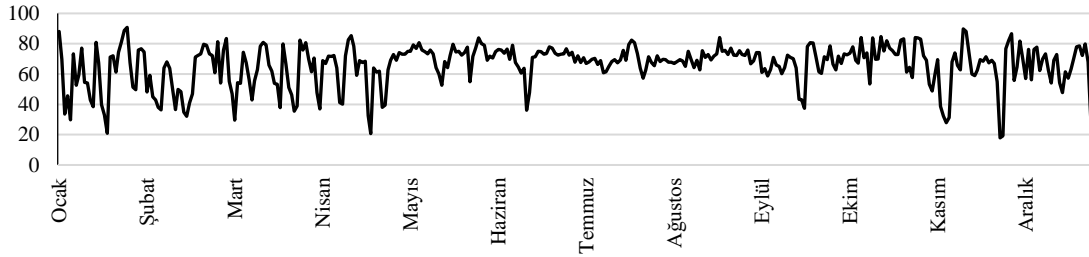
Çizelge 2. Trabzon ortalama aylık sıcaklık, ortalama aylık nispi nem, ortalama rüzgâr hızı ve aylık toplama yağış verileri

Meteorolojik Veriler	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık	Ortalama
Ortalama aylık sıcaklık (°C)	7.2	11.0	11.3	14.7	16.8	22.3	24.0	25.9	21.1	16.5	12.8	6.4	15.8
Ortalama nispi nem (%)	61.2	58.0	60.3	61.0	72.8	70.6	69.0	71.4	56.9	73.6	59.6	66.8	65.1
Ortalama rüzgâr hızı (m sn ⁻¹)	2.4	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	2.4	2.2	2.7	2.4	2.5	2.7	2.3
Toplam Yağış (mm=kg m ⁻²)	161.2	26.8	96.0	50.4	118.6	47.2	46.0	13.6	126.4	143.2	80.4	134.8	87.1

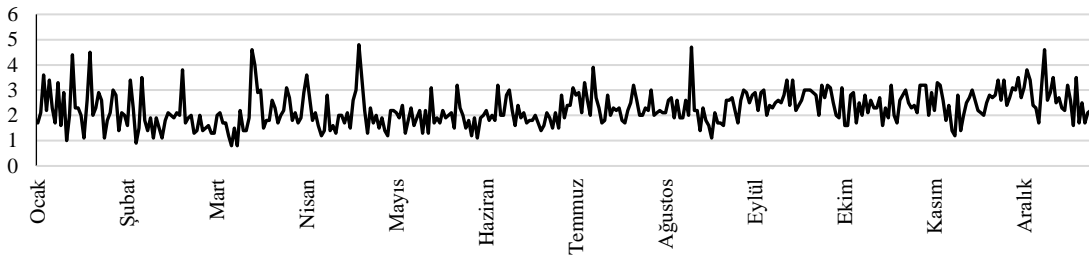


Şekil 1. Trabzon iline ait günlük ortalama sıcaklık (°C)

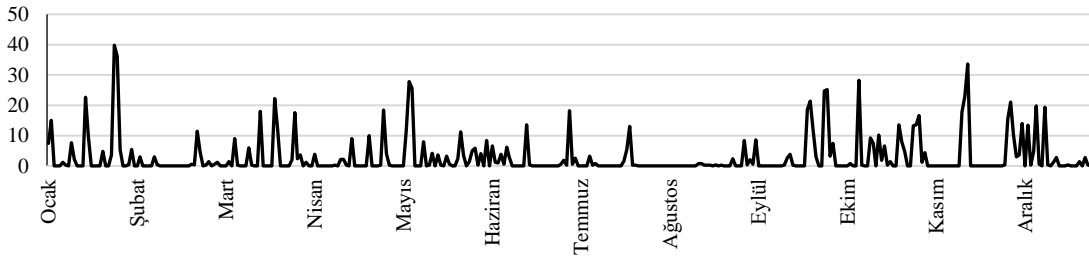
2016 yılına ait günlük ortalama nem (%)



Şekil 2. Trabzon iline ait günlük ortalama nispi nem (%)

2016 yılına ait günlük ortalama rüzgâr hızı (m sn⁻¹)Şekil 3. Trabzon iline ait günlük ortalama rüzgâr hızı (m sn⁻¹)

2016 yılına ait günlük toplam yağış (mm)



Şekil 4. Trabzon iline ait günlük toplam yağış (mm)

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma süresince Trabzon atmosferinde 2016 yılında 29150 polen m⁻³ sayıldı. 24'ü odunsu bitkilere, 21'i otsu bitkilere ait olmak üzere 45 takson tespit edildi. Toplam polen yoğunluğunun %69.78'ini odunsu bitkilerin (20340 polen m⁻³), %30.00'ünü otsu bitkilerin (8744 polen m⁻³) ve %0.23'ünü tanımlanamayan polenlerin (66 polen m⁻³) oluşturduğu belirlendi (Çizelge 3).

Çizelge 3. Trabzon atmosferinde polen sayıları ve yoğunlukları

Odunsu Bitkiler	Polen m ⁻³	%	Otsu Bitkiler	Polen m ⁻³	%
<i>Alnus</i> sp.	6721	23.06	Poaceae	3952	13.56
Cupressaceae-Taxaceae	5622	19.29	Urticaceae	2069	7.10
Pinaceae	3378	11.59	Boraginaceae	619	2.12
<i>Betula</i> sp.	1724	5.91	<i>Rumex</i> sp.	559	1.92
<i>Platanus</i> sp.	985	3.38	<i>Mercurialis</i> sp.	396	1.36
<i>Quercus</i> sp.	487	1.67	<i>Artemisia</i> sp.	364	1.25
<i>Ulmus</i> sp.	339	1.16	Amaranthaceae	173	0.59
<i>Fraxinus</i> sp.	307	1.05	Fabaceae	151	0.52
<i>Morus</i> sp.	241	0.83	Asteraceae	133	0.46
<i>Carpinus</i> sp.	105	0.36	<i>Plantago</i> sp.	109	0.37
<i>Corylus</i> sp.	75	0.26	<i>Xanthium</i> sp.	101	0.35
<i>Populus</i> sp.	72	0.25	Cyperaceae	31	0.11
<i>Fagus</i> sp.	64	0.22	<i>Humulus</i> sp.	19	0.07
<i>Juglans</i> sp.	60	0.21	<i>Ambrosia</i> sp.	19	0.07
<i>Olea</i> sp.	37	0.13	Apiaceae	18	0.06

Trabzon İli Atmosferindeki Alerjenik Polenlerin Volumetrik Yöntemle Belirlenmesi

Çizelge 3.devamı

Rosaceae	39	0.13	Lamiaceae	14	0.05
<i>Acer</i> sp.	25	0.09	Caryophyllaceae	9	0.03
<i>Salix</i> sp.	25	0.09	<i>Taraxacum</i> sp.	4	0.01
<i>Tilia</i> sp.	19	0.07	<i>Cistus</i> sp.	2	0.01
Ericaceae	6	0.02	Ranunculaceae	1	0.00
<i>Acacia</i> sp.	3	0.01	<i>Scabiosa</i> sp.	1	0.00
<i>Pistacia</i> sp.	3	0.01	-	-	-
<i>Ligustrum</i> sp.	2	0.01	-	-	-
<i>Castanea</i> sp.	1	0.00	Tanımlanamayan Polenler	66	0.23
Odunsu Bitkiler Toplamı	20340	69.78	Otsu Bitkiler Toplamı	8744	30.00

Çalışma boyunca odunsu ve otsu bitkilerin aylık polen miktarları Çizelge 4’te verildi. Atmosferde Ocak ayından Aralık ayına kadar bütün aylarda polenler kaydedildi. Maksimum polen yoğunluğu %38.39 ile Şubat ayında tespit edilirken Mart – Haziran ayları arasında da polen yoğunlukları diğer aylara göre yüksek oranda tespit edildi. Toplam polenlerin %84.44’ü Şubat - Haziran ayları arasında saptandı. En yüksek takson çeşitliliği 30 takson ile Şubat’ta belirlendi. Odunsu bitki polenleri Şubat – Nisan arasında, otsu bitki polenleri ise Mayıs ve Haziran’da yoğun olarak atmosferde saptandı. Trabzon atmosferinde en çok tespit edilen odunsu ve otsu bitki polenleri sırasıyla: *Alnus* sp. (%23.06), Cupressaceae-Taxaceae (%19.29), Poaceae (%13.56), Pinaceae (%11.59), Urticaceae (%7.10), *Betula* sp. (%5.91), *Platanus* sp. (%3.38), Boraginaceae (%2.12), *Rumex* sp. (%1.92), *Quercus* sp. (%1.67), *Mercurialis* sp. (%1.36), *Artemisia* sp. (%1.25), *Ulmus* sp. (%1.16) ve *Fraxinus* sp. (%1.05) olduğu belirlendi. Bu taksonlar toplam polenlerin %94.42’sini oluşturduğu tespit edildi (Çizelge 3 ve Çizelge 4).

Çalışma periyodunda tespit edilen taksonların yıl içerisindeki polen yoğunlukları, polen takvimi Çizelge 3 ve Çizelge 7’de verildi. Ayrıca polen yoğunlukları %2’den fazla olan *Alnus* sp., Cupressaceae-Taxaceae, Poaceae, Pinaceae, Urticaceae, *Betula* sp., *Platanus* sp. ve Boraginaceae taksonlarının ana polen sezonları, duyarlı bireyler için riskli gün sayıları ve maksimum polen sayısı ve günü belirlendi (Çizelge 5).

Çizelge 4. Trabzon atmosferindeki dominant polenlerin aylık değişimi

Taksonlar		Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık	Toplam
<i>Alnus</i> sp.	Polen m ⁻³	82	6577	20	6	24	7	5						6721
	%	0.28	22.56	0.07	0.02	0.08	0.02	0.02						23.06
Cupressaceae-Taxaceae	Polen m ⁻³	79	2782	565	1293	71	26	22	37	16	28	76	627	5622
	%	0.27	9.54	1.94	4.44	0.24	0.09	0.08	0.13	0.05	0.10	0.26	2.15	19.29
Pinaceae	Polen m ⁻³		43	920	1278	512	217	48	50	35	166	91	18	3378
	%		0.15	3.16	4.38	1.76	0.74	0.16	0.17	0.12	0.57	0.31	0.06	11.59
<i>Betula</i> sp.	Polen m ⁻³	195	1129	298	94	8								1724
	%	0.67	3.87	1.02	0.32	0.03								5.91
<i>Platanus</i> sp.	Polen m ⁻³	13	170	373	429									985
	%	0.04	0.58	1.28	1.47									3.38
<i>Quercus</i> sp.	Polen m ⁻³		1	331	152	3								487
	%		0.00	1.14	0.52	0.01								1.67
<i>Ulmus</i> sp.	Polen m ⁻³	2	125	212										339
	%	0.01	0.43	0.73										1.16
<i>Fraxinus</i> sp.	Polen m ⁻³	69	138	71	20	9								307
	%	0.24	0.47	0.24	0.07	0.03								1.05
Poaceae	Polen m ⁻³		12	88	364	1525	966	398	252	178	102	39	28	3952
	%		0.04	0.30	1.25	5.23	3.31	1.37	0.86	0.61	0.35	0.13	0.10	13.56
Urticaceae	Polen m ⁻³			72	214	74	1091	420	95	24	30	14	35	2069
	%			0.25	0.73	0.25	3.74	1.44	0.33	0.08	0.10	0.05	0.12	7.10
Boraginaceae	Polen m ⁻³					14	534	71						619
	%					0.05	1.83	0.24						2.12
<i>Rumex</i> sp.	Polen m ⁻³		52	55	138	61	49	16	3	2	1	130	52	559
	%		0.18	0.19	0.47	0.21	0.17	0.05	0.01	0.01	0.003	0.45	0.18	1.92

Trabzon İli Atmosferindeki Alerjenik Polenlerin Volumetrik Yöntemle Belirlenmesi

Çizelge 4. devamı

	Polen m ⁻³	37	80	101	37										
<i>Mercurialis sp.</i>	%	0.13	0.27	0.35	0.13									141	396
														0.48	1.36
<i>Artemisia sp.</i>	Polen m ⁻³								10	299	55				364
	%								0.03	1.03	0.19				1.25
Dominant Toplamlar	Polen m ⁻³	477	11109	3106	4025	2301	2890	980	447	554	382	350	901		27522
	%	1.64	38.11	10.66	13.81	7.89	9.91	3.36	1.53	1.90	1.31	1.20	3.09		94.42
Diğer Taksonlar	Polen m ⁻³		83	337	529	99	94	143	182	59	36				1562
	%		0.28	1.16	1.81	0.34	0.32	0.49	0.62	0.20	0.12				5.36
Tanımlanamayan Polenler	Polen m ⁻³			21	15	3	2	12	4	2	3	4			66
	%			0.07	0.05	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01			0.23
TOPLAM	Polen m ⁻³	477	11192	3464	4569	2403	2986	1135	633	615	421	354	901		29150
	%	1.64	38.39	11.88	15.67	8.24	10.24	3.89	2.17	2.11	1.44	1.21	3.09		100.00

Alnus sp. %23.06 ile en yüksek polen yoğunluğuna sahip takson olarak tespit edilirken Ocak – Temmuz ayları arasında görüldü. Şubat'ta (%22.56) maksimum yoğunlukta belirlenirken en yüksek polen sayısı 1190 polen m⁻³ ile 6 Şubat'ta tespit edildi. Ana polen sezonu 03 Şubat – 16 Şubat arasında 13 gündür. Polen alerjisine duyarlı bireyler için riskli gün sayısı 18 olarak saptandı (Çizelge 3, Çizelge 4 ve Çizelge 5).

Cupressaceae-Taxaceae %19.29 ile en yüksek polen yoğunluğuna sahip ikinci takson olurken çalışmanın yapıldığı bütün aylarda görüldü. Şubat'ta (%9.54) maksimum yoğunlukta saptanırken en yüksek polen sayısı 613 polen m⁻³ ile 16 Şubat'ta belirlendi. Ana polen sezonu 5 Şubat – 30 Aralık arasında 329 gündür. Polen alerjisine duyarlı bireyler için riskli gün sayısı 25 olarak tespit edildi (Çizelge 3, Çizelge 4 ve Çizelge 5).

Poaceae %13.56 ile en yüksek polen yoğunluğuna sahip otu takson olarak saptanırken Ocak ayı dışında bütün aylarda az ya da çok atmosferde tespit edildi. Mayıs'ta (%5.23) maksimum yoğunlukta belirlenirken en yüksek polen sayısı 597 polen m⁻³ ile 30 Mayıs'ta saptandı. Ana polen sezonu 31 Mart – 11 Ekim arasında 194 gündür. Polen alerjisine duyarlı bireyler için riskli gün sayısı 34 olarak kaydedildi (Çizelge 3, Çizelge 4 ve Çizelge 5).

Çizelge 5. Polen yoğunluğu %2'den fazla olan taksonların polen sezonları

	Ana Polen Sezonu	03.02.2016 - 16.02.2016
<i>Alnus sp.</i>	Ana Polen Sezonu Süresi (Gün)	13
	Maksimum Polen Sayısı-Gün	1190 - 6 Şubat
	Riskli Gün Sayısı	18
	Ana Polen Sezonu	05.02.2016 - 30.12.2016
Cupressaceae-Taxaceae	Ana Polen Sezonu Süresi(Gün)	329
	Maksimum Polen Sayısı-Gün	613 - 16 Şubat
	Riskli Gün Sayısı	25
	Ana Polen Sezonu	31.03.2016 - 11.10.2016
<i>Poaceae</i>	Ana Polen Sezonu Süresi (Gün)	194
	Maksimum Polen Sayısı-Gün	597 - 30 Mayıs
	Riskli Gün Sayısı	34
	Ana Polen Sezonu	17.03.2016 - 04.11.2016
Pinaceae	Ana Polen Sezonu Süresi (Gün)	232
	Maksimum Polen Sayısı-Gün	213 - 10 Nisan
	Riskli Gün Sayısı	15
	Ana Polen Sezonu	26.03.2016 - 24.10.2016
Urticaceae	Ana Polen Sezonu Süresi (Gün)	212
	Maksimum Polen Sayısı-Gün	280 - 15 Mayıs
	Riskli Gün Sayısı	34
	Ana Polen Sezonu	28.01.2016 - 14.04.2016
<i>Betula sp.</i>	Ana Polen Sezonu Süresi (Gün)	77
	Maksimum Polen Sayısı-Gün	207 - 06 Şubat
	Riskli Gün Sayısı	19
	Ana Polen Sezonu	

Trabzon İli Atmosferindeki Alerjenik Polenlerin Volumetrik Yöntemle Belirlenmesi

Çizelge 5.devamı

	Ana Polen Sezonu	05.02.2016 - 14.04.2016
<i>Platanus sp.</i>	Ana Polen Sezonu Süresi (Gün)	69
	Maksimum Polen Sayısı-Gün	281 - 10 Nisan
	Riskli Gün Sayısı	15
	Ana Polen Sezonu	09.06.2016 - 03.07.2016
<i>Boraginaceae</i>	Ana Polen Sezonu Süresi (Gün)	24
	Maksimum Polen Sayısı-Gün	193 - 15 Haziran
	Riskli Gün Sayısı	9

Pinaceae %11.59 polen yoğunluğuna sahip takson olarak tespit edilirken Şubat–Aralık ayları arasında görüldü. Nisan’da (%4.38) maksimum yoğunlukta belirlenirken en yüksek polen sayısı 213 polen m⁻³ ile 10 Nisan’da tespit edildi. Ana polen sezonu 17 Mart – 4 Kasım arasında 232 gündür. Polen alerjisine duyarlı bireyler için riskli gün sayısı 15 olarak saptandı (Çizelge 3, Çizelge 4 ve Çizelge 5).

Urticaceae %7.10 ile en yüksek polen yoğunluğuna sahip ikinci otsu takson olurken çalışmanın yapıldığı Ocak ve Şubat ayları dışında bütün aylarda görüldü. Haziran’da (%3.74) maksimum yoğunlukta saptanırken en yüksek polen sayısı 280 polen m⁻³ ile 15 Mayıs’ta belirlendi. Ana polen sezonu 26 Mart – 24 Ekim arasında 212 gündür. Polen alerjisine duyarlı bireyler için riskli gün sayısı 34 olarak tespit edildi (Çizelge 3, Çizelge 4 ve Çizelge 5).

Betula sp. %5.91 polen yoğunluğunda tespit edilirken Ocak – Mayıs ayları arasında atmosferde tespit edildi. Şubat’ta (%3.87) maksimum yoğunlukta belirlenirken en yüksek polen sayısı 207 polen m⁻³ ile 06 Şubat’ta saptandı. Ana polen sezonu 28 Ocak – 14 Nisan arasında 77 gündür. Polen alerjisine duyarlı bireyler için riskli gün sayısı 19 olarak kaydedildi (Çizelge 3, Çizelge 4 ve Çizelge 5).

Platanus sp. %3.38 polen yoğunluğuna sahip olduğu tespit edilirken Ocak – Nisan ayları arasında görüldü. Nisan’da (%1.47) maksimum yoğunlukta belirlenirken en yüksek polen sayısı 281 polen m⁻³ ile 10 Nisan’da tespit edildi. Ana polen sezonu 5 Şubat – 14 Nisan arasında 69 gündür. Polen alerjisine duyarlı bireyler için riskli gün sayısı 15 olarak saptandı (Çizelge 3, Çizelge 4 ve Çizelge 5).

Boraginaceae %2.12 polen yoğunluğuna sahip olurken çalışmanın yapıldığı Mayıs, Haziran ve Temmuz aylarında görüldü. Haziran’da (%1.83) maksimum yoğunlukta saptanırken en yüksek polen sayısı 193 polen m⁻³ ile 15 Haziran’da belirlendi. Ana polen sezonu 9 Haziran – 03 Temmuz arasında 24 gündür. Polen alerjisine duyarlı bireyler için riskli gün sayısı 9 olarak tespit edildi (Çizelge 3, Çizelge 4 ve Çizelge 5).

Çizelge 6. Dominant taksonların günlük polen konsantrasyonları ile meteorolojik verilerin arasındaki Spearman korelasyon analizinin sonuçları

Taksonlar	Günlük Ortalama			
	Sıcaklık	Yağış	Nem	Rüzgâr Hızı
<i>Alnus sp.</i>	-.310**	.012	-.343**	-.015
Cupressaceae-Taxaceae	-.347**	-.067	-.302**	-.119
Pinaceae	-.132*	.047	-.009	.132*
<i>Betula sp.</i>	-.094	-.080	-.377**	.005
<i>Platanus sp.</i>	-.074	.149	-.024	.214
<i>Quercus sp.</i>	.205	-.722*	-.078	.284
<i>Ulmus sp.</i>	.234	-.303	.005	-.079
<i>Fraxinus ap.</i>	.222	.249	-.413**	.176
Poaceae	.435**	-.154	.012	-.072
Urticaceae	.320**	-.086	-.252**	-.001
Boraginaceae	-.047	.147	-.220	.171
<i>Rumex sp.</i>	-.105	.130	-.267**	.141
<i>Mercurialis sp.</i>	-.224	-.110	.054	.188
<i>Artemisia sp.</i>	-.309	.401	-.255	.294

** . Korelasyon 0.01 düzeyinde önemlidir

* . Korelasyon 0.05 düzeyinde önemlidir

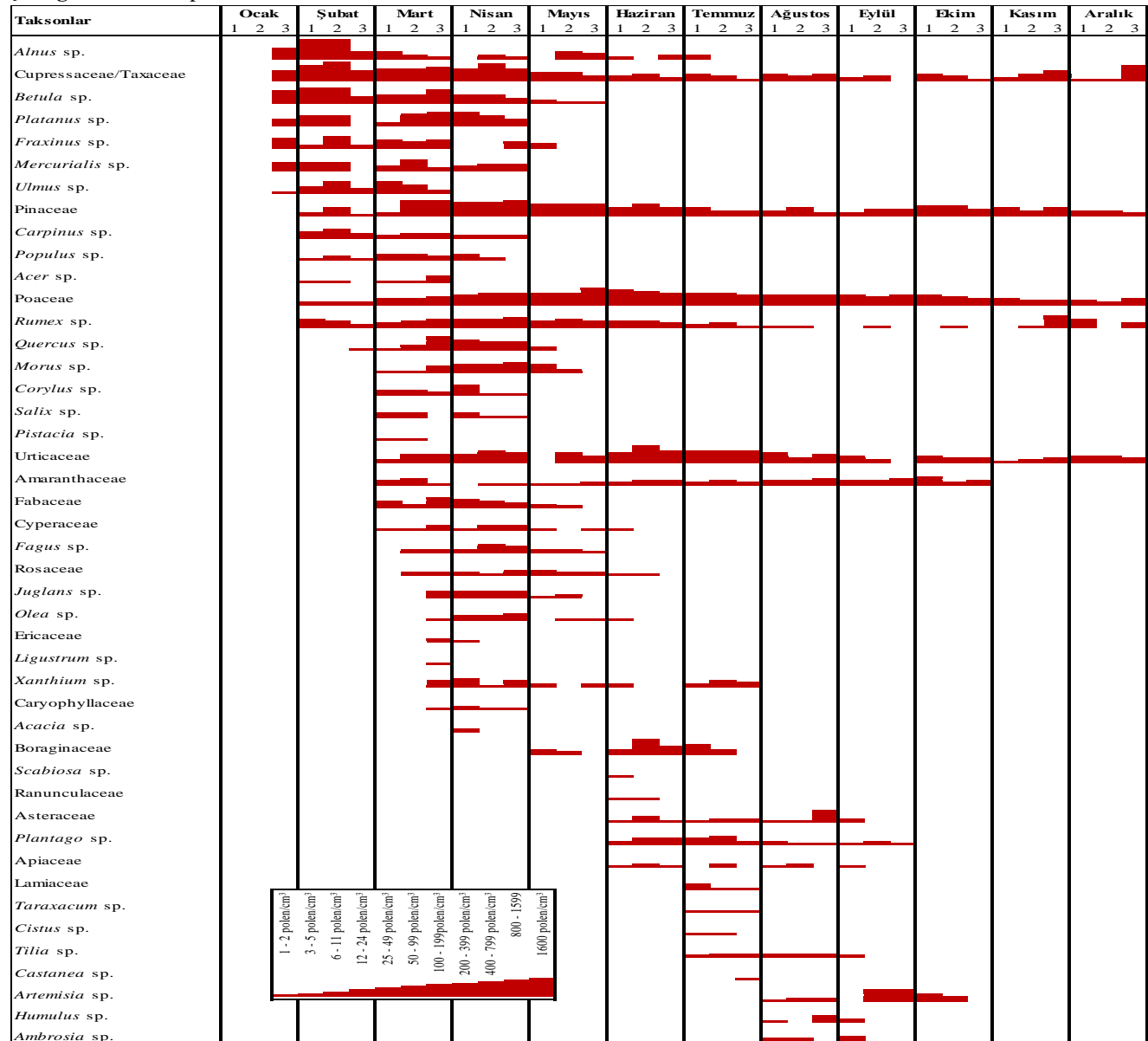
Trabzon atmosferinde yoğun olarak bulunan *Alnus* sp., *Artemisia* sp., *Betula* sp., Boraginaceae, Cupressaceae-Taxaceae, *Fraxinus* sp., *Mercurialis* sp., Pinaceae, *Platanus* sp., Poaceae, *Quercus* sp., *Rumex* sp., *Ulmus* sp. ve Urticaceae taksonlarına ait günlük polen miktarı ile meteorolojik faktörler (günlük ortalama sıcaklık, günlük ortalama nispi nem, günlük ortalama rüzgâr hızı, günlük toplam yağış miktarı) arasındaki ilişki Spearman Korelasyon analizi ile incelendi. Günlük ortalama sıcaklık ile *Alnus* sp., Cupressaceae-Taxaceae arasında ($p<0.01$), Pinaceae arasında da ($p<0.05$) negatif yönde ve Poaceae ve Urticaceae taksonları arasında ise pozitif yönde anlamlı ($p<0.01$) bir ilişki bulundu. Günlük toplam yağış miktarının sadece *Quercus* sp. taksonuyla negatif yönde ($p<0.05$), günlük ortalama rüzgâr hızının ise sadece Pinaceae taksonuyla pozitif yönde anlamlı ($p<0.01$) bir ilişki saptandı. Günlük ortalama nem miktarı da *Alnus* sp., Cupressaceae-Taxaceae, *Betula* sp., *Fraxinus* sp., Urticaceae ve *Rumex* sp. taksonları ile negatif yönde istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.01$) bir ilişki tespit edildi (Çizelge 6).

Trabzon atmosferinde odunsu bitkilerden *Alnus* sp, Cupressaceae-Taxaceae, Pinaceae, *Betula* sp., *Platanus* sp., *Quercus* sp., *Ulmus* sp., *Fraxinus* sp., otsu bitkilerden Poaceae, Urticaceae, Boraginaceae, *Rumex* sp., *Mercurialis* sp. ve *Artemisia* sp. taksonları %1'den fazla yoğunlukta tespit edildi (Çizelge 3, Çizelge 4 ve Çizelge 5). Trabzon ili atmosferik polenleri 2005 yılında Yavru tarafından yüksek lisans tez çalışması ve 2007 yılında araştırma çalışması olarak Ayvaz ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Her iki çalışma da gravimetrik yöntemle yapıldığından elde edilen veriler ile çalışmamızdaki veriler farklılık göstermektedir. Gravimetrik yöntem yer çekimi esasına dayandığından bu çalışmalarda cm^2 'deki polen miktarları ölçülmüştür. Yavru çalışmasında 19'u odunsu, 14'ü otsu toplam 33 takson tespit ederken, Ayvaz ve ark., 25'i odunsu, 20'si otsu toplam 45 takson belirlemiştir (Yavru, 2007; Ayvaz ve ark., 2008). Trabzon'da 2005 yılında Betulaceae, Poaceae, *Corylus* sp., *Alnus* sp., Fabaceae, Cupressaceae, Pinaceae ve Oleaceae, *Artemisia* sp. ve *Carpinus* sp., Trabzon'da 2006 - 2007 yılında *Corylus* sp., Poaceae, *Pinus* sp., *Alnus* sp. ve *Artemisia* sp. dominant taksonlar olarak belirlenmiştir (Yavru, 2007; Ayvaz ve ark., 2008). Karadeniz Bölgesinde yapılan diğer çalışmalarda Bartın'da *Populus* sp., Pinaceae, *Platanus* sp., *Corylus* sp., *Salix* sp., *Quercus* sp., *Castanea* sp., *Fagus* sp., *Robinia* sp. Poaceae, Astraceae, Urticaceae, *Plantago* sp., Umbelliferae, Ranunculaceae, Geraniaceae ve Lamiaceae, Düzce'de *Pinus* sp., Poaceae, *Corylus* sp., *Ambrosia* sp., *Carpinus* sp., Amaranthaceae, Cupressaceae-Taxaceae, *Fraxinus* sp., *Morus* sp., *Quercus* sp., *Fagus* sp., *Platanus* sp., *Betula* sp., *Abies* sp., *Alnus* sp., *Acer* sp., *Castanea* sp., Gümüşhane'de Pinaceae, Cupressaceae-Taxaceae, Poaceae, *Quercus* sp., *Betula* sp., *Alnus* sp., *Juglans* sp., Fabaceae, Asteraceae, Amaranthaceae, *Carpinus* sp., *Corylus* sp., *Rumex* sp., Rosaceae, *Morus* sp., *Plantago* sp. ve *Populus* sp., Karabük'te *Pinus* sp., *Fagus* sp., *Ostrya* sp., *Quercus* sp., *Pistacia* sp., Brassicaceae, Poaceae, Cupressaceae-Taxaceae, *Salix* sp., Amaranthaceae ve *Abies* sp., Kastamonu'da Pinaceae, Cupressaceae, Poaceae, *Quercus* sp., *Betula* sp. ve *Carpinus* sp., Sinop'ta *Corylus* sp., Poaceae, Pinaceae, Cupressaceae, Astraceae, Amaranthaceae, *Alnus* sp., *Carpinus* sp., *Quercus* sp., *Fraxinus* sp., *Betula* sp. ve *Plantago* sp. olarak saptanmıştır (Kaya ve Aras, 2012; Serbes ve Kaplan, 2014; Türkmen ve ark., 2018; Kaplan ve Özdoğan, 2015; Çeter ve ark., 2012; Çeter ve ark., 2020).

Toplam polenlerin %63.22'sini oluşturan *Alnus* sp., Cupressaceae-Taxaceae, Pinaceae, *Betula* sp. ve *Platanus* taksonlarının yoğunluklarının atmosferde fazla olmasından dolayı odunsu bitkiler (%69.78) otsu bitkilere (%30.00) göre yüksek yoğunlukta bulunmuştur (Çizelge 2, Şekil 1 ve Şekil 2). Karabük'te %90.66, Antalya'da %88.29, Çanakkale'de %86.65, Kastamonu'da %85.4, İzmir'de %84.05, Bartın'da %72.18, Edirne'de %71.81, Sinop'ta %69.5, Düzce'de %66.60 ve Trabzon'da %59.2 odunsu bitki polenleri çalışmamızda olduğu gibi yüksek yoğunlukta bulunmuştur (Kaplan ve Özdoğan, 2015; Tosunoglu ve ark., 2015; Guvensen ve ark., 2005; Çeter ve ark., 2012; Guvensen ve

Öztürk, 2003; Kaya ve Aras, 2012; Bıçakçı ve ark., 2012; Çeter ve ark., Serbes ve Kaplan, 2014; Ayvaz ve ark., 2008). Odunsu bitki polen yoğunluğu İspanya – Guadalajara’da %87, İtalya – Cagliari’de %87, Rusya – Perm Krai’de %80 Kıbrıs’ta 78.76, Brezilya – Caxias do Sul’de %78.42, Arjantin – Bahia Blanca’da %72, İspanya – Salamanca %62.7, Belçika – Bruksel’de %54.8, Portekiz – Funchal’de %52.72, ve olarak saptanmıştır (Rojo ve ark., 2016; Ballero ve Maxia, 2003; Novoselova ve Minaeva, 2015; Gucel ve ark. 2016; Vergamini ve ark., 2006; Murray ve ark., 2002; Rodriguez ve ark., 2010; Detandt ve Nolard, 2000; Camacho, 2015).

Çizelge 7. Trabzon polen takvimi



SONUÇ

1 Ocak 2016 – 31 Aralık 2016 tarihleri arasında daha önceden volumetrik yöntemle herhangi bir çalışma yapılmayan Trabzon atmosferindeki çoğunlukla rüzgârla tozlaşan ve alerjiye sebep olan bitki türleri belirlenmiştir. 24’ü odunsu, 21’i otsu bitkilere ait toplam 29150 polen m⁻³ tespit edilmiştir. Trabzon atmosferinde yılın her ayında atmosferde polenler tespit edilirken en yüksek polen yoğunluğu Şubat’ta belirlenmiştir (Çizelge 3 ve Çizelge 4). Yoğunluğu atmosferde %1’den fazla tespit edilen taksonların, meteorolojik faktörlerle ilişkileri tespit edilmiştir (Çizelge 6). Elde edilen verilerle yoğunluğu %2’den fazla olan taksonların ana polen sezonları, maksimum yoğunluktaki gün ve polen

sayısı ve duyarlı bireyler için riskli gün sayıları saptanmıştır (Çizelge 4). Elde edilen verilerle Trabzon ili polen takvimi yapılmıştır (Çizelge 7). Atmosferik polen çalışmalarında son yıllarda yapılan çalışmalarda volumetrik yöntem kullanılmaktadır. Daha önceden aynı bölgede çalışmamızdan 10 yıl önce iki farklı çalışma yapılmış ve gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Bu yüzden polen çeşitliliği, polenlerin atmosferdeki dağılımları, yoğunlukları, polen sezonları arasından büyük farklılık bulunmaktadır. Sonuç olarak; Polenlerin polinizasyon dönemlerinin, belirlenmesi ve polen takviminin oluşturulması amacı ile gerçekleştirilen bu çalışmanın polen duyarlılığı olan bireylerin tedavilerinde alerji uzmanları için bir kaynak oluşturacaktır. Aynı zamanda hastalığa neden olan alerjenin teşhisi için kullanılan test panellerinin hazırlanmasında fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Tarafından “2015.53001.106.03.04” kodlu proje ile desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Andersen TB, 1991. A Model to Predict the Beginning of the Pollen Season. *Grana*, 30: 269- 275.
- Anonim, 2022. <http://www.trabzon.gov.tr/cografi-ozellikleri> (Erişim Tarihi: 10.01.2022).
- Aytuğ B, 1967. Polen Morfolojisi ve Türkiye'nin Önemli Gymnospermleri Üzerinde Palinolojik Araştırmalar. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları Yayın No:1262, Kutulmuş Matbası, İstanbul.
- Aytuğ B, Aykut S, Merev N, Edis G, 1971. İstanbul Çevresi Bitkilerin Polen Atlası. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi, Yayın NO:174, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 330.
- Ayvaz A, Baki A, Doğan C, 2008. Trabzon Atmosferindeki Aeroallerjenlerin Mevsimsel Dağılımı. *Astım Allerji İmmünoloji* 6(1): 11-16.
- Ballero M, Maxia A, 2003. Pollen Spectrum Variations in the Atmosphere of Cagliari, Italy. *Aerobiologia*, 19: 251-259.
- Benito Rica V, Soto Torres J, 2001. Pollinosis and Pollen Aerobiology in the Atmosphere of Santander. *Allergologia E Immunologia Clinica*, 16: 84-90.
- Bıçakçı A, Olgun G, Aybeke M, Erkan P, Malyer H, 2012. Analysis of Airborne Pollen Fall in Edirne, Turkey. *Acta Botanica Sinica*, 46(10), 1149-1154.
- Bicakci A, Tosunoglu A, Altunoglu MK, Saatcioglu G, Keser AM, Ozgokce F, 2017. An Aeropalynological Survey in the City of Van, a High Altitudinal Region, East Anatolia-Turkey. *Aerobiologia*, 33: 93–108.
- Camacho IC, 2015. Airborne Pollen in Funchal City, (Madeira Island, Portugal) – First Pollinic Calendar and Allergic Risk Assessment. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 22(4): 608-613.
- Çeter T, Özler H, Pınar NM, 2020. First Aeropalynological Survey on the Atmosphere of Sinop, Turkey. *Kastamonu Üniversitesi., Orman Fakültesi Dergisi*, 2020: 20(3): 272-284.
- Çeter T, Pınar NM, Güney K, Yıldız A, Aşçı B, Smith M, 2012. A 2-year Aeropalynological Survey of Allergenic Pollen in the Atmosphere of Kastamonu, Turkey. *Aerobiologia*, 28: 355-366.
- Detandt M, Nolard N, 2000. The Fluctuations of the allergenic Pollen Content of the Air in Brussels (1982 to 1997). *Aerobiologia* 16: 55-61.
- Galán C, Cariñanos P, Alcázar P, Dominguez-Vilches E, 2007. Spanish Aerobiology Network (REA) Management and Quality Manual: Servicio de Publicaciones Universidad de Córdoba. ISBN 978-84-690-6353-8.

- Gucel S, Guvensen A, Ozturk M, Celik A, 2013. Analysis of Airborne Pollen Fall in Nicosia (Cyprus). *Environmental Monitoring and Assessment*, 185: 157-169.
- Guvensen A, Uysal I., Celik A, Ozturk M, 2005. Analysis of Airborne Pollen in Canakkale, Turkey. *Pakistan Journal of Botany*, 37(3): 507-518.
- Güvensen A, Öztürk M, 2003. Airborne Pollen Calendar of Izmir-Turkey. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 10: 37-44.
- Kaplan A, Özdoğan Y, 2015. Seasonal Variations of Airborne Pollen Grains in Karabük, Turkey. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 5(2): 89-100.
- Kaya Z, Aras A, 2012. Airborne Pollen Calendar of Bartın, Turkey. *Aerobiologia*, 20: 63-67.
- Lacey J, Dutkiewicz J, 1994. Bioaerosols and Occupational Lung Disease. *Journal of Aerosol Science*, 25: 1371-1404.
- Murray MG, Sonaglioni MI, Villamil CB, 2002. Annual Variation of Airborne Pollen in the City of Bahia Blanca, Argentina. *Grana*, 41: 183-189.
- Novoselova LV, Minaeva N, 2015. Pollen Monitoring in Perm Krai (Russia) – Experience of 6 years. *Acta Agrobotanica*, 68(4): 343-348.
- Rodriguez-De La Cruz D, Sanchez-Reyes E, Davila-Gonzalez I, Lorento-Toledano F, Sanchez-Sanchez, J. (2010). Airborne Pollen Calendar of Salamanca, Spain, 2000–2007. *Allergologia Immunopathologia (Madr)*, 38(6): 307-312.
- Rojó J, Rapp A, Lara B, Sabariego S, Fernandez-Gonzalez F, Perez-Bedia R, 2016. Characterisation of the Airborne Pollen Spectrum in Guadalajara (Central Spain) and Estimation of the Potential Allergy Risk. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188: 130.
- Serbes AB, Kaplan A, 2014. The Survey of Pollen and Spore Dispersal in the Atmosphere of Düzce City. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 4(2): 46–58.
- Tosunoglu A, Altunoglu MK, Bicakci A, Kilic O, Gonca T, Yilmazer I, Saatcioglu G, Akkaya A, Celenk S, Canitez Y, Malyer H, Sapan N, 2015. Atmospheric Pollen Concentrations in Antalya, South Turkey. *Aerobiologia*, 31: 99–109.
- Türkmen Y, Çeter T, Pınar NM, 2018. Analysis of Airborne Pollen of Gümüşhane Province in Northeastern Turkey and Its Relationship with Meteorological Parameters. *Turkish Journal of Botany* 42: 687-700.
- Vergamini SM, Valencia-Barrera RM, De Antoni Zoppas BC, Morales CP, Fernandez-Gonzalez D, 2006. Pollen from Tree and Shrub Taxa in the Atmosphere of Caxias do Sul (Rio Grande do Sul, Brazil). *Aerobiologia*, 22: 143-150.
- Yavru A, 2007. Trabzon İli Atmosferindeki Polenlerin Araştırılması, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

Atf İçin: Aladı İnci H, Satıl F, Selvi S, 2022. Yenilebilir Doğal Bitkilerin Etnobotanik ve Gastronomik Açından Değerlendirilmesi: Edremit Körfezi (Balıkesir) Örneği. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1375-1385.

To Cite: Aladı İnci H, Satıl F, Selvi S, 2022. Respect of Ethnobotany and Gastronomy of Edible Wild Plants: Edremit Gulf (Balıkesir) example. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1375-1385.

Yenilebilir Doğal Bitkilerin Etnobotanik ve Gastronomik Açından Değerlendirilmesi: Edremit Körfezi (Balıkesir) Örneği

Hatice İNCİ ALADI¹, Fatih SATIL², Selami SELVİ^{3*}

ÖZET: Günümüzde insanların farklı kültürlerle olan ilgisi, sağlıklı yaşam hakkında giderek bilinçlenmeleri, doğal gıdalara eğilim göstermeleri ve gastronomik deneyimler yaşama istekleri gibi farklı nedenler yöresel mutfaklara olan talebi giderek artırmaktadır. Ülkemizde, özellikle son yıllarda yapılan gastronomi yarışmaları ve ot festivalleri aynı zamanda yapıldığı bölgenin turizm çekim gücünü önemli derecede etkilemektedir. Balıkesir ilindeki Kaz Dağı, Madra Dağı, Ulus Dağı gibi zengin floristik alanlarda bolca yetişen çok çeşitli gıda bitkileri gastronomik açıdan önemli birer kaynaktır. Bu çalışmada; Balıkesir’de doğal olarak yetişen yenilebilir otlar tespit edilmiş ve yöre insanları tarafından hangi yemeklerde kullanıldığı ve diğer etnobotanik kullanımları ortaya konulmuştur. Araştırma sonucunda 21 familyaya ait 45 cins ve 56 taksonun yemeklerde kullanıldığı tespit edilmiştir. Yaprak ve topraküstü kısımlarının yemeklerde daha çok kullanıldığı görülmüştür. Yabani otlardan en fazla yapılan yemek çeşitlerini kavurma (36 bitkiden), otlu yemek (24 bitkiden) ve salata (22 bitkiden) izlerken en az yapılan yemeklerin de çırpma (3 bitkiden), akıtma (1 bitkiden) ve dolma (1 bitkiden) olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca bir bitkinin baharat (*Foeniculum vulgare*) ve 8 bitkinin de ot yemekleri haricinde tıbbi olarak kullanıldığı belirlenmiştir. Otların tüketilme biçimlerine ve pişirme tekniklerine bakıldığında ise çoğunlukla salata, zeytinyağı ile kavurma ve haşlama içinde pişirme yöntemlerinin kullanıldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Edremit Körfezi, etnobotanik, yerel otlar, gastronomi, flora

Respect of Ethnobotany and Gastronomy of Edible Wild Plants: Edremit Gulf (Balıkesir) Example

ABSTRACT: Today, different reasons such as people's interest in different cultures, their increasing awareness about healthy life, their tendency to natural foods and their desire to experience gastronomic experiences increase the demand for local cuisines. In our country, especially in recent years, gastronomy competitions and herb festivals also significantly affect the tourism attraction of the region where they are held. A wide variety of food plants that grow abundantly in rich floristic areas such as Ida Mountain, Madra Mountain and Ulus Mountain in Balıkesir province are an important gastronomically important resource. In this study; Edible herbs that grow naturally in Balıkesir have been identified and the dishes used by the local people and other ethnobotanic uses have been revealed. As a result of the research, it was determined that 45 genera and 56 taxa belonging to 21 families were used in food. It has been observed that the leaves and aboveground parts are used more in food. Roasting (from 36 taxa), herbs (from 24 taxa) and salad (from 22 taxa) are the most common types of dishes made from wild herbs, while the least-cooked meals are whipping (from 3 taxa), pouring (from 1 taxon), and stuffing (from 1 taxon). has been placed. In addition, it was determined that one species (*Foeniculum vulgare*) was used as a spice and 8 species were used medicinally, except for herb dishes. When we look at the consumption patterns and cooking techniques of herbs, it has been seen that mostly salad, olive oil roasting and boiling cooking methods are used.

Keywords: Edremit Gulf, etnobotany, local herbs, gastronomy, flora

¹ Hatice İnci ALADI ([Orcid ID: 0000-0003-2605-4018](https://orcid.org/0000-0003-2605-4018)), Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Balıkesir, Türkiye

² Fatih SATIL ([Orcid ID: 0000-0002-4938-1161](https://orcid.org/0000-0002-4938-1161)), Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Balıkesir, Türkiye

³ Selami SELVİ ([Orcid ID: 0000-0002-9959-6945](https://orcid.org/0000-0002-9959-6945)), Balıkesir Üniversitesi, Altınoluk Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Balıkesir, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Selami SELVİ, e-mail: sselvi@balikesir.edu.tr

GİRİŞ

İnsanoğullarının, dünyaya gelişinden itibaren yaşamlarını devam ettirebilmek için zorunlu olarak doğada yiyecek arayışı içerisinde bulunduğu bilinmektedir. Bu zorunluluk insanoğlunu araştırmaya yöneltmiş ve deneme yanılmalarla birlikte dağlardan topladıkları yabancı bitkileri gıda olarak tüketmeye başlamışlardır. İnsanoğlunun bitkilerle olan bu ilişkileri de etnobotanik kavramının ortaya çıkmasına katkı sağlamıştır (Koçyiğit ve Özhatay, 2008).

Etnobotanik kavramı, ilk kez John W. Harshberger tarafından 1895 yılında yerli halkın bitkileri kullanımını üzerindeki çalışmaları sırasında ifade edilen önemli bir terim olmuştur. Günümüzde ise insanların bitkilerden hangi amaçlarla (gıda, şifa, yakacak, süs, nazarlık, oyuncak, el sanatları vb.) kullandığını ortaya koyan ve gelecek nesillere aktarılmasını sağlayan önemli bir alandır (Satıl ve ark. 2008; Polat ve ark. 2012).

Etnobotanik ilişkiler çerçevesinde; insanoğlunun yabancı otları ilk çağlardan günümüze değin yemeleri, birtakım kuralların ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bu kurallar, zaman içinde toplumların kendi öz benlikleri ve yargılarına göre dini inançlar ve geleneksel törenlerini de etkileyerek kendilerine özgü mutfak kültürünü ortaya çıkarmıştır (Solmaz ve Dülger Altınar, 2018).

Günümüzde mutfak kültüründe değerlendirilen yabancı bitkilerin çoğu otsu özellikte olduğundan, gastronomik açıdan bunlara “ot yemekleri” ismi verilmiş ve otsu haldeki bitkilerin çeşitli kısımlarından faydalanılarak oluşturulan yemekler için ifade edilen bir kavram olarak da nitelendirilmiştir (Çetinkaya ve Yıldız, 2018).

Gastronomi sözcüğü ilk kez Joseph Berchoux’un “gastronomi ya da tarladan sofraya insan” (1801) adlı eserinde kullanılınca dile yerleşmiş, daha sonra 1835 yılında Fransız Akademisi “gastronomi” sözcüğünü resmileştirmiştir (Karaca ve ark. 2015). Gastronomi, bir bölgeye özgü yemekleri sunarak ve bölgenin kültürel kimliğini ve mirasını yansıtarak söz konusu bölgeye rekabet avantajı sağlayan, daha önce yaşanmamış bir yiyecek içecek deneyimi yaşamak için seyahat motivasyonu getiren ve seyahat davranışlarının güdülenmesine önemli ölçüde yardımcı olan etkili bir bilim dalıdır (Deveci ve ark. 2013). Özellikle son yıllarda gastronomiye verilen önemin artmasıyla ülkelerin sahip oldukları yerel mutfak kültürleri önemli turistik ürün ve kültürel çekicilik unsurlarından biri haline gelmiştir (Küçükkömürler ve ark. 2018).

Türkiye; coğrafi konumu, jeomorfolojik yapısı, çeşitli habitat tiplerine sahip oluşu ve değişik iklim tiplerinin etkisi altında bulunması nedeniyle zengin bir biyoçeşitliliğe ev sahipliği yapmaktadır (Polat ve Selvi, 2011; Kök ve ark. 2020). Bu zengin biyoçeşitlilikte birçok yabancı (doğal) ot çeşitleri de yetişmekte ve ülkemiz mutfağında özellikle Ege ve Akdeniz Bölgesi’nde yabancı otlar önemli bir yer teşkil etmektedir (Ertuğ 2004; Kök ve ark., 2020).

Floristik ve mutfak kültürü açısından değerlendirildiğinde, Ege Bölgesi’nde yer alan Edremit Körfezi’de ot yemeklerinin çeşitliliği açısından ülkemizin önemli yerlerinden birini temsil etmektedir (İnci Aladı ve ark., 2019). Türkiye’nin batısında konumlanan Edremit Körfezi, biyoçeşitlilik açısından zengin olan Kazdağı ve Madra Dağlarını barındırdığından yemek kültürü açısından da oldukça zengin bir kompozisyon içermektedir (İnci Aladı ve ark., 2019; Polat ve Selvi, 2020).

Edremit Körfezinde şu ana kadar yapılmış etnobotanik çalışmalarda; yöre halkı tarafından doğal yetişen bitkilerden çorbalar, sebze yemekleri, börekler, sarmalar, salatalar ve tatlıların yapıldığı; ayrıca, özel aromaya sahip olanlarının da baharat ve keyif çayı olarak gıdalarda kullanıldığı kayıt altına alınmıştır (Satıl ve ark. 2006; Polat 2010; Paşa ve Selvi 2011; Polat ve Satıl 2012; Selvi ve ark. 2013; Kalankan ve ark. 2015; Güner ve Selvi 2016; Selvi ve ark. 2018; Ayyıldız ve Sarper 2019). Bitkilerin mutfaklardaki bu çok çeşitli kullanımları Edremit Körfezi’nin gastronomi açısından önemli

bir potansiyel olduğunu da ortaya koymaktadır. Yapılan literatür araştırmalarında, Edremit Körfezi'nde yetişen bitkilerin mutfaklarda kullanımı üzerine yapılmış gastronomi ağırlıklı çalışmalara da rastlanmaktadır (Solmaz ve Dülger Altın, 2018; Yılmaz ve Akman, 2018; Sarıoğlu ve ark., 2020; Uğuz ve ark., 2020; Yalın, 2020; Sarıoğlu ve Yalın 2021). Ancak bu çalışmaların daha çok gastronomi turizmi ve mutfak kültürü üzerine odaklandığı ve etnobotanik bir envanter çalışması olmadığı görülmektedir. Bu çalışmada, gastronomi turizmi yanında yemeklerde kullanılan türlerin bilimsel teşhislerine ve etnobotanik kullanımlarına da ayrıntılı olarak yer verilerek bu eksikliğin giderilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada, Edremit Körfezi'nde kendiliğinden yetişen ve mutfaklarda değerlendirilen doğal bitkilerin envanteri ortaya çıkarılarak bunların Türkçe/ yerel adları, kullanılan organları, hangi yemeklerde kullanıldıkları ve tıbbi özelliklerine yer verilmiştir. Ayrıca, Edremit Körfezi yöresel mutfağının sürdürülebilirlik çerçevesinde, gastronomi açısından değeri ortaya konulmuştur. Bu çalışma ile bakla (*Vicia faba* L.), mercimek (*Lens culinaris* L.), lahana (*Brassica oleracea* L.), bamya (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench), zeytin (*Olea europaea* L.) vb. gibi ülkemizde kültüre alınan bitkiler dışında doğal yetişen yenilebilir otsu bitkilerin kapsamlı olarak envanteri ortaya konulmuş ve yerel halkın bu bitkileri mutfaklarda nasıl değerlendirdiğine yer verilerek bu bitkilerin ve kullanım şekillerinin gelecek nesillere aktarılması amaçlanmıştır.

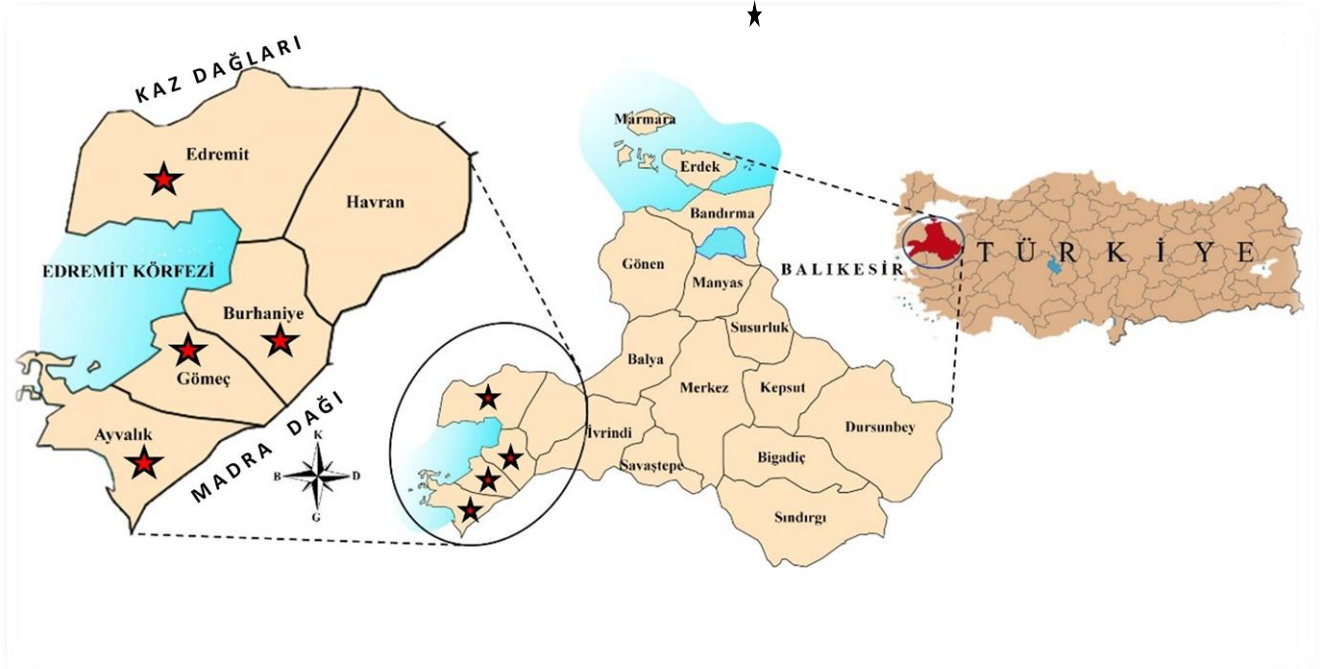
MATERYAL ve METOT

Çalışma alanı; Balıkesir'e bağlı Edremit Körfezi sınırları içerisinde yer alan 4 ilçeyi (Edremit, Burhaniye, Gömeç ve Ayvalık) kapsamaktadır. Körfezin kuzeyi Kazdağları, doğu/güneydoğusu ise Madra Dağı ile çevrilmiştir. Şekil 1' de çalışma alanı ve çalışılan ilçeler gösterilmiştir.

2018-2021 yıllarını kapsayan çalışma süresince belirli köylere ve semt pazarlarına ziyaretler gerçekleştirilmiş ve kaynak kişiler tespit edilmiştir. Bu kaynak kişilerin seçiminde; bulunduğu kırsal yerleşim alanlarında en az 20 yıl ikamet eden 40 yaş ve üzeri ev hanımları, çiftçiler, köyün en yaşlıları ve semt pazarlarında yenilebilir otları satan pazarcılar dikkate alınmıştır. Bu kriterlere uygun kaynak kişilerle yapılandırılmış ve yarı yapılandırılmış görüşme yöntemi uygulanarak aşağıdaki soru tipleri yöneltilmiştir.

- Bu mevsimde hangi yenen otları toplarsınız ?
- Gıda olarak en çok hangi otları topluyorsunuz ?
- Bu bitkilerin hangi kısımları (tüm bitki, kök, gövde, yaprak vb.) kullanılmaktadır
- Nasıl hazırlıyorsunuz; hazırlama yönteminiz (haşlama, doğrama, kavurma vb.) nasıldır ?
- Yabani otları gıdalarda hangi amaçla (yemek, salata, çorba, börek, baharat vb.) kullanırsınız?
- Birden fazla ot kullanarak hazırladığınız gıda çeşitleri (yemek, salata, çorba, börek, baharat vb.) var mı ?
- Gıda olarak tükettiğiniz bu bitki/bitkileri şifa amacıyla da kullanır mısınız? Eğer kullanırsanız hangi hastalıkların tedavisine iyi gelmektedir ?

Görüşme esnasında kaynak kişilere yöneltilen bu sorulara alınan cevaplar ses kayıt cihazı ve not defterleri kullanılarak kayıt altına alınmıştır. Edremit Körfezi'nde yürütülen çalışmada 95' i kadın 25' i erkek toplamda 120 kaynak kişiyle görüşülmüştür. Çalışma alanında görüşme yapılan kaynak kişilerin demografik özellikleri Çizelge 1' de verilmiştir.



Şekil 1. Edremit Körfezi çalışma alanı haritası (Çalışılan bölgeler ☆ ile işaretlenmiştir)

Ayrıca gıdalarda kullanımı tespit edilen bitki taksonlarının bilimsel/yöresel isimleri, yöresel isimleri, kullanım amacı ve metodu, kullanılan kısımları ile kullanım değerleri (UV) ortaya konulmuştur. Kaynak kişilerin en çok hangi otları gıdalarda kullandığını gösteren nicel bir yöntem olan kullanım değeri (UV) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır: $UV = U / N$ burada U; atıf sayısı ve N bilgi alınan kişi sayısıdır (Trotter ve Logan, 1986).

Çizelge 1. Çalışma alanında görüşme yapılan kaynak kişilerin demografik özellikleri

Demografik Özellikler	Kaynak kişi sayısı	Yüzde (%)
Cinsiyet	Kadın	79
	Erkek	21
Yaş	40 -55 arası	51.7
	56 – 71 arası	35.8
	71 ve üzeri	12.5
Eğitim Durumu	Okuryazar değil	5.8
	İlkokul	54.2
	Ortaokul/Lise	35.8
	Yüksekokul	4.2
Meslek	Ev hanımı	54.2
	Emekli	10
	Çiftçi	15
	Pazar esnafı	20.8

Saha çalışmaları sonucunda, kaynak kişilerin gıdalarda kullandıkları bitkiler doğal ortamlarından toplanmış ve çeşitli floristik eserlerden yararlanılarak teşhisleri gerçekleştirilmiştir (Davis, 1965-1985, Davis vd., 1988; Güner vd., 2000). Taksonların Türkçe isimleri “Türkiye Florası”nın yaygın etkisini artırmak amacıyla hazırlanan Türkiye Bitkileri Listesine göre verilmiştir (Güner ve ark. (2012). Teşhisi yapılan örnekler etiketlenerek herbaryum materyali olarak Balıkesir Üniversitesi Altınoluk Meslek Yüksekokulu Botanik Laboratuvarı’nda korunmak üzere saklanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

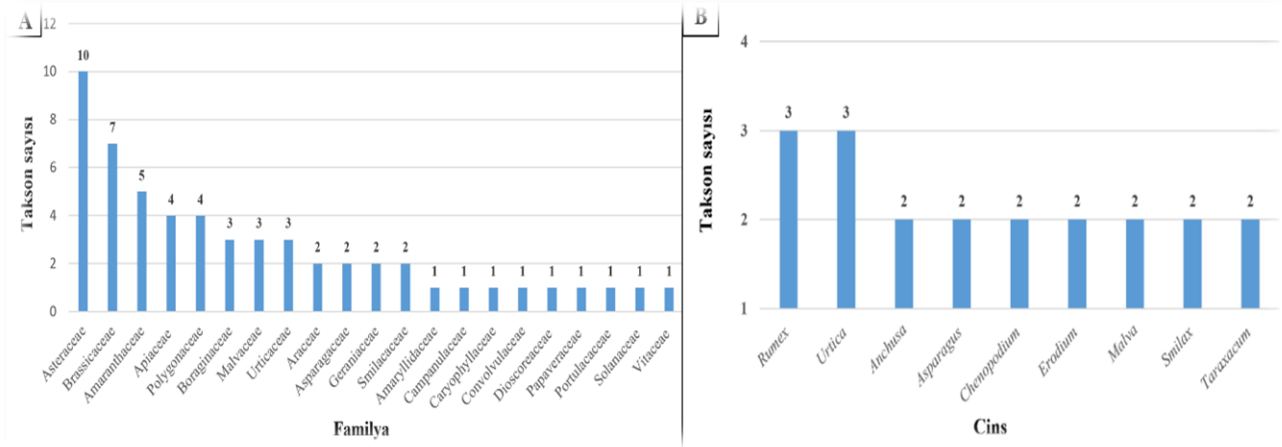
Edremit Körfezinde yemeklerde kullanımı olan doğal bitkileri ortaya çıkarmak için kaynak kişilerle yapılan görüşmeler sonucunda 21 familyaya ait 45 cins ve 56 taksonun yemeklerde kullanıldığı tespit edilmiştir. Çizelge 2’ de yemeklerde kullanımı olan tüm bitkilerin latince familya ve

takson isimleri verildiği gibi bunların Türkçe/yöresel isimleri, kullanılan organları, kullanım şekilleri ve UV değerleri de gösterilmiştir. Ayrıca çalışma alanında yaygın yapıldığı tespit edilen bazı yemek çeşitlerinin fotoğraflarına da yer verilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Doğal otlarla yapılmış çeşitli yemekler. A) Acıfiliz haşlaması; B) Karışık otlarla yapılmış salata, C) Zeytinyağlı şevketi bostan, D) Isıranlı börek, E) Arapsaçı kavurması, F) Hindiba salatası

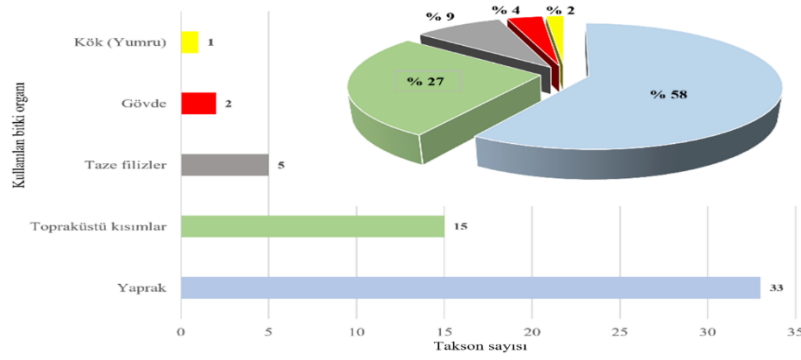
Otların sofralarda kullanımı üzerine en fazla bilgi ev hanımları (%54.2) ve pazar esnafından (%20.8) sağlanmıştır (Çizelge 1). Çalışma sonucunda gıdalarda kullanımı tespit edilen bitkilerin halk tarafından daha çok sonbahar aylarından itibaren toplanmaya başlandığı ve Mayıs ayına kadar toplanmaya devam edildiği görülmüştür. Yemeklerde kullanımı en fazla taksona sahip familyalar; Asteraceae (10 takson), Brassicaceae (7 takson) ve Amaranthaceae (5 takson) iken en fazla taksona sahip olan cinslerin *Rumex* (3 takson) ve *Urtica* (3 takson) olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. En fazla taksona sahip familyalar (A) ve cinsler (B).

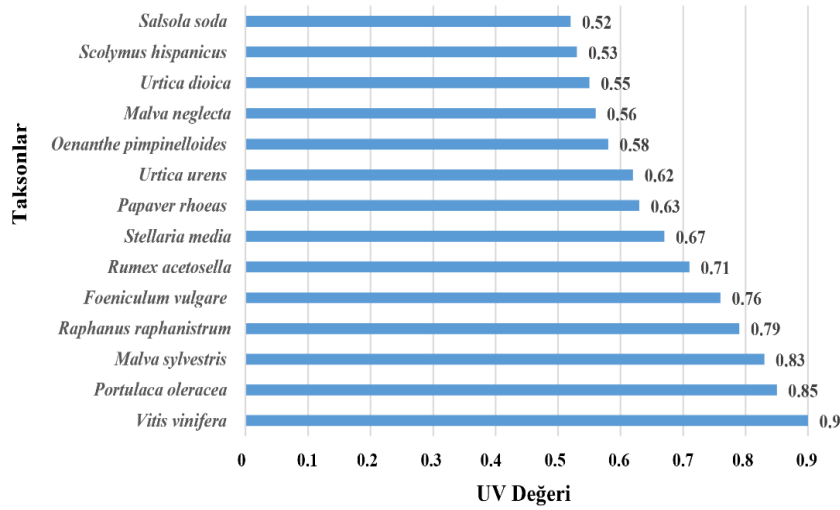
Yemeklerde bitkilerin en fazla yapraklarının (%58) ve toprak üstü kısımlarının (%27) kullanıldığı görülmüştür (Şekil 4). Yaprakların daha çok tabandan çıkanları, toprak üstü kısımlarının ise çiçek ve meyve vermeden önceki vejetasyon dönemlerindeki hallerinin toplandığı belirlenmiştir.

Yenilebilir Doğal Bitkilerin Etnobotanik ve Gastronomik Açından Değerlendirilmesi: Edremit Körfezi (Balıkesir) Örneği

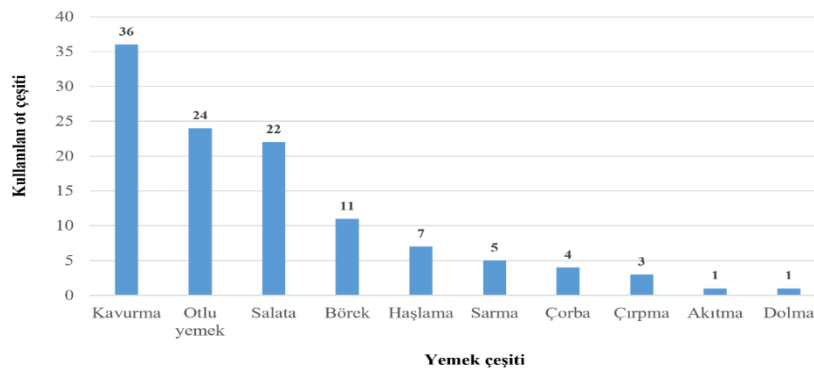


Şekil 4. Yemeklerde kullanılan bitki organlarının sayısal ve yüzdelik dağılım grafiği

Mutfaklarda en yüksek kullanımı olan taksonlar ise sırasıyla; *Vitis vinifera* (UV 0.90), *Portulaca oleracea* (UV 0.85), *Malva sylvestris* (UV 0.83), *Raphanus raphanistrum* (UV 0.79), *Foeniculum vulgare* (UV 0.76) ve *Rumex acetosella* (UV 0.71) olarak belirlenmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Yemeklerde en çok kullanımı olan taksonlar ve UV değerleri



Şekil 6. Kaynak kişilerin yabancı otlardan yaptıkları yemek çeşitleri

120 kaynak kişiyle yapılan sohbetlerde; kaynak kişilerin yabancı otları 19 farklı yemek çeşitlerinde değerlendirdikleri tespit edilmiştir (Çizelge 2). En fazla yapılan yemek çeşitlerini kavurma (36 bitkiden), otluk yemek (24 bitkiden) ve salata (22 bitkiden) oluştururken; çırpma (3 bitkiden), akıtma (1 bitkiden) ve dolma (1 bitkiden) çeşitlerinin daha seyrek yapıldığı kayıt altına alınmıştır (Şekil 6).

Yenilebilir Doğal Bitkilerin Etnobotanik ve Gastronomik Açından Değerlendirilmesi: Edremit Körfezi (Balıkesir) Örneği

Çizelge 2. Edremit Körfezinin yemeklerde kullanılan doğal bitkileri

Familya	Takson adı /Toplayıcı Numarası*	Türkçe adı	Yöresel adı/adları	Kullanılan Kısımları	**Yemek çeşitleri	UV Değeri
Amaranthaceae	<i>Amaranthus retroflexus</i> L. / HA 105	Tilki kuyruğu	Kırmızı bacak, kızıl bacak, Sirken, Vilita	Topraküstü kısımlar	1,2,3	0.3
	<i>Chenopodium album</i> L. subsp. <i>album</i> /HA 178	Aksirken	Sirken	Topraküstü kısımlar	4,5,6	0.29
	<i>Chenopodium murale</i> L. /HA 145	Salmanca	Deli kazayağı, ekşi güney	Topraküstü kısımlar	1	0.29
	<i>Salicornia emericii</i> Duval-Jouve /HA 90	Deniz börülcesi	Deniz börülcesi	Topraküstü kısımlar	6,7,8	0.45
	<i>Salsola soda</i> L. /HA 92	Deniz fastilyesi	Deniz fastilyesi	Topraküstü kısımlar	7	0.52
Amaryllidaceae	<i>Allium paniculatum</i> L. subsp. <i>paniculatum</i> /HA 147	Sürüsalkım	Yoğurtçuk otu	Yaprak	5	0.34
Apiaceae	<i>Eryngium creticum</i> Lam. /HA 144	Göz dikenini	Sakız otu, diken	Gövde	1,2	0.25
	<i>Foeniculum vulgare</i> Mill. /HA 150	Rezene	Arapsaçı	Topraküstü kısımlar	9,10,11	0.76
	<i>Oenanthe pimpinelloides</i> L. /HA 155	Deli maydanoz	Alan maydanozu	Yaprak	5, 6	0.58
	<i>Opopanax hispidus</i> (Friv.) Griseb. /HA 200	Kaymacık/	Kaymeciçik, kaymak otu	Topraküstü kısımlar	1,6,11	0.47
Araceae	<i>Arum elongatum</i> Steven /HA 160	Yılanücüğü	Gavur otu, el kabartan,	Yaprak	1	0.04
	<i>Dracunculus vulgaris</i> Schott /HA 163	Yılanbıçağı/	Gavur otu, yılançık	Kök (Yumru)	1	0.05
Asparagaceae	<i>Asparagus acutifolius</i> L. /HA 143	Tilkışen	Tatlı filiz	Taze filizler	5,12	0.51
	<i>Asparagus aphyllus</i> L. subsp. <i>orientalis</i> (Baker) P.H.Davis /HA 179	Papazsakalı	Filiz	Taze filizler	13	0.46
Asteraceae	<i>Chondrilla juncea</i> L. /HA 171	Karakavuk	Çıtlık, hindibağ	Yaprak	12	0.50
	<i>Cichorium intybus</i> L. /HA 142	Hindiba	Açıhindiba	Yaprak	2,6	0.48
	<i>Cnicus benedictus</i> L. /HA 81	Topdiken	Diken otu, acı dürlek, şevketibostan	Topraküstü kısımlar	14	0.33
	<i>Leontodon tuberosus</i> L. /HA 84	Yumruaslandışı/	Hindibağ, karahindibağ	Yaprak	1	0.21
	<i>Scolymus hispanicus</i> L. subsp. <i>hispanicus</i> /HA 85	Şevketibostan	Akkız	Topraküstü kısımlar	7,14	0.53
	<i>Silybum marianum</i> L. /HA 89	Deve dikenini	Kenger	Gövde	15	0.14
	<i>Sonchus asper</i> (L.) Hill.subsp. <i>glaucescens</i> / HA 136	Gevirtlek	Eşek helvası, sütlü ot, yumuşak diken	Topraküstü kısımlar	5,6,13	0.45
	<i>Taraxacum aleppicum</i> Dahlst. /HA 190	Halephindibası	Tatlı hindiba	Yaprak	2,6	0.31
	<i>Taraxacum hybernum</i> Steven /HA 205	Kışçılığı	Karahindibağ, radika, üfleme otu	Yaprak	12	0.48
	<i>Urospermum picroides</i> (L.) Scop. ex F.W.Schmidt /HA 133	Acıyemlik	Helvacık	Yaprak	2	0.13
Boraginaceae	<i>Anchusa azurea</i> Mill. var. <i>azurea</i> /HA 192	Sığırdili	Sığırdili	Yaprak	5	0.45
	<i>Anchusa hybrida</i> Ten. /HA 188	Tatlıbaba	Sığır dili	Yaprak	2,13	0.46
	<i>Echium plantagineum</i> L. /HA 181	Kırkbatıran	Deve tabanı	Yaprak	2	0.38
Brassicaceae	<i>Brassica nigra</i> (L.) W.D.J.Koch / HA 180	Karahardal	Hardalotu	Yaprak	5,12	0.43
	<i>Capsella bursa-pastoris</i> (L.) Medik /HA 127	Çoban çantası	Kuş otu	Yaprak	2,6,9	0.47
	<i>Lepidium spinosum</i> Ard. /HA 124	Dikentere	Muşurat	Yaprak	2	0.53
	<i>Nasturtium officinale</i> R.Br. Aiton /HA 121	Suteresi	Gerdeme	Yaprak	12	0.49
	<i>Raphanus raphanistrum</i> L. /HA 91	Turpotu	Eşek turpu	Yaprak	2,6,12	0.79
	<i>Rapistrum rugosum</i> (L.) All./HA 93	Kediturpu/	Hardala	Yaprak	16	0.33
Campanulaceae	<i>Sinapis alba</i> L. subsp. <i>alba</i> /HA 132	Mamanık	Hardal filizi	Yaprak	5,13	0.48
	<i>Campanula lyrata</i> Lam.subsp. <i>lyrata</i> /HA 94	Memek	İnek memesi	Yaprak	2,6	0.13
Caryophyllaceae	<i>Stellaria media</i> (L.) Vill. /HA 122	Kuşotu	Cicibücü	Topraküstü kısımlar	2,9,17	0.67
Convolvulaceae	<i>Convolvulus arvensis</i> L. /HA130	Tarlasarmaşığı	Filiz, sarmaşık	Yaprak	2,18	0.25
Dioscoreaceae	<i>Dioscorea communis</i> (L.) Caddick & Wilkin /HA 104	Dolanbaç	Acı filiz, sarmaşık filizi	Taze filizler	1, 2, 13	0.48
Geraniaceae	<i>Erodium ciconium</i> (L.) L Her /HA 168	Kocakarığnesi	Hidroto	Yaprak	2	0.38
	<i>Erodium cicutarium</i> (L.) L Hér. /HA 167	İğnelik	Kocakarığnesi	Yaprak	2,9,13	0.38
Malvaceae	<i>Malva neglecta</i> Wallr. /HA 126	Çobançöreği	Ebegümeci	Yaprak	1,2	0.56
	<i>Malva sylvestris</i> L. /HA 107	Ebegümeci	Develik	Yaprak	1,5,9,19	0.83
	<i>Tilia tomentosa</i> Moench /HA 82	Gümüşihamur	İhlamur	Yaprak	19	0.08
Papaveraceae	<i>Papaver rhoeas</i> L. /HA 110	Gelincik	Gelincik	Yaprak	5,6,9	0.63

Yenilebilir Doğal Bitkilerin Etnobotanik ve Gastronomik Açından Değerlendirilmesi: Edremit Körfezi (Balıkesir) Örneği

Çizelge 2. devamı

Familiya	Takson adı /Toplayıcı Numarası*	Türkçe adı	Yöresel adı/adları	Kullanılan Kısımları	**Yemek çeşitleri	UV Değeri
Polygonaceae	<i>Polygonum cognatum</i> Meissn. /HA 169	Madımak	Tavuk otu	Topraküstü kısımlar	2,9	0.52
	<i>Rumex acetosella</i> L. /HA 123	Kuzukulağı	Ekşi kulak	Yaprak	1,6	0.71
	<i>Rumex crispus</i> L. /HA 125	Labada	Alabardağı, kuzulağı	Yaprak	19	0.45
	<i>Rumex patientia</i> L. /HA 114	Efelek	Labada	Yaprak	3,9,19	0.43
Portulacaceae	<i>Portulaca oleracea</i> L. /HA 83	Semizotu	Semizotu	Yaprak	1,3,8	0.85
Smilacaceae	<i>Smilax aspera</i> L. /HA115	Gıcirdikeni	Özlemik sarmaşık	Taze filizler	5,12	0.53
	<i>Smilax excelsa</i> L. /HA 97	Dikenucu	Diken otu	Taze filizler	2	0.40
Solanaceae	<i>Solanum americanum</i> Mill. /HA 98	İtüzümü	İstifno, domatotu	Yaprak	4,12	0.38
Urticaceae	<i>Urtica dioica</i> L. /HA 103	Isırgan/	Gidişgen, karasırgan	Topraküstü kısımlar	6,9,12,17,18	0.55
	<i>Urtica membranacea</i> Poiret ex Savigny /HA 102	Çinçar	Isırgan	Topraküstü kısımlar	9,18	0.21
	<i>Urtica urens</i> L. /HA 99	Cılağan	Akıllı ısırgan	Topraküstü kısımlar	2,9,17,18	0.62
Vitaceae	<i>Vitis vinifera</i> L. /HA 120	Asma	Asma	Yaprak	19	0.90

*Toplayıcı Adı: HA: Hatice İnci ALADI; ** Yemek çeşitleri; 1) Otlı yemek 2) Kavurma 3) Pirinçli yemek 4) Bulgur ve domatesli yemek 5) Yumurtalı kavurma 6) Salata 7) Zeytinyağlı yemek 8) Yoğurtlu yemek 9) Börek 10) Yumurtalı akitma 11) Soğanlı kavurma 12) Zeytinyağlı haşlanmış salata, 13) Haşlama 14) Etlı yemek 15) Dolma 16) Yumurtalı yemek 17) Yumurtalı çırpma 18) Çorba 19) Sarma

Yemeklerde kullanılan bazı türlerin, tıbbi ve baharat olarak da tüketildiği görülmüştür. Çizelge 3'te sunulduğu gibi 8 türün yemeklerdeki kullanımı dışında ayrıca tıbbi amaçlar içinde kullanıldığı tespit edilmiştir. Haricen kullanımı olan *Dracunculus vulgaris* ve *Malva sylvestris* türleri dışında diğer tüm türlerin dahilen kullanımları tespit edilmiştir. Yine, çoğu bitki kurutulduktan sonra kullanılmasına rağmen bazı bitkiler yaş olarak (*Silybum marianum*, *Papaver rhoeas*, *Foeniculum vulgare*) kullanıldığı da kayıt altına alınmıştır. Ayrıca, bir bitkinin de (*Foeniculum vulgare*) baharat olarak tohumlarının kullanıldığı kayıt edilmiştir.

Çizelge 3. Halk arasında tıbbi amaçlarla kullanılan yenilebilir bitkiler

Takson adı	Yöresel ismi	Kullanılan kısımları	Kullanım yöntemi	Tıbbi kullanım amacı
<i>Dracunculus vulgaris</i> Schott	Gavur otu	Meyve, Yumur	Haricen / Meyveleri ve yumruları ezilerek lapa halinde kullanılır. Kesinlikle çiğ olarak yenilmez, zehirlidir	Mayasıl ve ekzama, cilt hastalıkları
<i>Foeniculum vulgare</i> Mill	Arapsaçı	Tohum, yaprak	Dahilen / Tohumları infüzyon olarak çay gibi tüketilirken yapraklar taze olarak çiğ tüketilir	Göz bulanıklığını ve kaşıntıyı giderici, gaz söktürücü
<i>Malva sylvestris</i> L.	Develik	Yaprak	Dahilen / Kurutulmuş yapraklarından infüzyon yöntemiyle hazırlanan çayı tüketilir Haricen / Kurutulmuş yapraklarından dekoksion yöntemiyle hazırlanan çayı ağızda gargara yapılır	Karın ağrısı Ağız yaraları
<i>Papaver rhoeas</i> L.	Gelincik	Çiçek	Dahilen / Çiçeklerinden yapılan gelincik şerbeti kullanılır	Öksürtük kesici, balgam söktürücü
<i>Scolymus hispanicus</i> L. subsp. <i>hispanicus</i>	Akkız	Kök	Dahilen / Dekoksion yöntemiyle hazırlanan çayı kullanılır	Böbrek ve safra kesesi taşı düşürme
<i>Silybum marianum</i> L.	Kenger	Gövde	Dahilen / Gövde dikenlerinden temizlendikten sonra çiğ olarak tüketilir	Karaciğer hastalıkları
<i>Tilia tomentosa</i> Moench	İhlamur	Çiçek ve çiçek yaprakları (brakte)	Dahilen / İnfüzyon yöntemiyle hazırlanan çayı kullanılır	Soğuk algınlığı, gribal enfeksiyonlar
<i>Urtica dioica</i> L.	Gidişgen	Tüm bitki	Dahilen / Dekoksion yöntemiyle kaynatılıp çay gibi tüketilir	Kanser tedavisi

Yemeklerde tüketilen bazı otların, özellikle *Arum* ve *Dracunculus* türlerinin toksik bileşenlere sahip olduğu bilinmektedir (Sağlık ve ark. 2002; Azab, 2017). *Arum* türleri, kalsiyum oksalat kristalleri, oksalik asit, çözünür oksalatlar ve bol miktarda güçlü lokal etkiye sahip uçucu maddeleri içeren zehirli bitkilerdir. Bunlar taze yenildiğinde ağızda ve dilde iğne batmasına benzer son derece rahatsız edici bir his ortaya çıkarmaktadır (Alan 2018; Nadiroğlu ve ark. 2018; Erarslan ve ark. 2020; Demir ve ark. 2021). Bu çalışmada; halk arasında gavur otu olarak bilinen *Arum elongatum*' un kurutulmuş yapraklarının yemeklerde kullanıldığı tespit edilmiştir. Uce ve Tunçtürk (2014)' e göre

Hakkari’de de yetişen ve “kari” olarak bilinen aynı bitkinin yaprakları taze iken tüketildiğinde öldürücü olabildiği bildirilmiştir. Bu nedenle Edremit Körfezi’nde de bu bitkinin yaprakları yerel halk tarafından iyice kurutulduktan sonra yemeklerde tüketildiği görülmüştür. Bir başka toksik bitki olan *Dracunculus* türlerinin yaprak ve yumrularında saponin ve konisin alkaloidleri, östragol, felandrin, metil kavikol, iyot, rutin, tanin, flavonoid ve kumarin içerdiği belirtilmiştir. *D. vulgaris* (Gavurotu) türünün yaprakları ve yumrularında bulunan zehirli bileşiklerden dolayı insan ve hayvanlar üzerinde toksik etkisinin olduğu bildirilmektedir (Aydın ve ark. 2017). Bizim çalışmamızda; bu türün toprak altı yumruları iyice kaynatılıp toksik olan suyu atıldıktan sonra geri kalan yumru kısmı yemeklerde kullanıldığı tespit edilmiştir.

Yılmaz ve Akman (2018); sürdürülebilir gastronomi çerçevesinde Edremit körfezi yöresel mutfaklarını araştırmışlardır. Bu çalışmada tespit edilen ve yemeklerde kullanılan çoğu bitkinin kültüre alınan bitkiler olduğu görülmekle birlikte doğal olarak yetişen kuşkonmaz (*Asparagus acutifolius*), sarmaşık (*Smilax aspera*) ve arapsaçı (*Foeniculum vulgare*)’nın da yemeklerde kullanıldığına yer verilmiştir. Bu doğal bitkilerin kullanım şekilleri çalışmamızdaki verilerle de örtüşmektedir (Çizelge 2).

Edremit Körfezine bağlı her ilçede zeytincilik en önemli gelir kaynağıdır. Zeytinden elde edilen zeytin yağı; altın sarısı rengi, kendine has tadı, kokusu ve aroması ile yemeklere ve özellikle salatalara tat ve aroma sunan önemli bir bitkisel üründür. Körfezde yapılan çalışmalarda özellikle salataların hemen hemen hepsinde zeytinyağının kullanıldığı görülmüştür (Çizelge 2). Ayrıca son yıllarda Edremit Körfezi’nde zeytinyağı tanıtımına yönelik yapılan festivaller, bölgenin gastronomi turizmine önemli katkılar sunduğu bilinmektedir (Efe ve ark.2013; Sarıoğlu ve ark., 2020; Sarıoğlu ve Yalın, 2021).

Gastronomi turizmi “Bölgenin kendine has kültürel özelliklerini yansıttığı yiyecek ve içeceklerin tadımının deneyimlendiği, söz konusu olan bölgeye seyahat etme tercihinin olduğunu ve bölgenin talep edilme nedenlerinden biri olarak avantaj sağlayan bir turizm çeşidi” olarak tanımlamaktadır (Karaca ve ark., 2015). Edremit Körfezi ’de gastronomi turizmi açısından değerlendirildiğinde; özellikle körfezin kuzeyinde Kazdağı ve doğusunda Madra Dağı gibi biyolojik çeşitlilik açısından zengin iki dağ ile çevrilmesi körfezin yenilebilir ot çeşitliliğini arttırmakta ve ülkemizin çoğu yerine göre oldukça zengin bir mutfak kültürünün ortaya çıkmasına katkı sağlamaktadır. Ayrıca, körfezin çok çeşitli etnik kökenlere sahip insanları bir arada bulundurması da yiyeceklerdeki çeşitliliğin ve ot kültürünün daha da artmasına yol açmaktadır. Yapılan bu çalışmada da; kavurma, otlu yemek, salata, börek, haşlama, sarma, çorba, çırpma, akıtma ve dolma gibi çok çeşitli yemek çeşitlerinin yerel halk tarafından kullanılması gastronomi turizmi açısından Edremit Körfezinin zenginliğini ortaya koymaktadır.

SONUÇ

Ülkemizin bitki çeşitliliği açısından oldukça zengin olması; yemeklerde kullanımı olan yenilebilir otların çeşitliliğini de arttırmıştır. Kazdağı ve Madra Dağı gibi iki dağ silsilesini içeren Edremit Körfezi de zengin bir ot kültürüne sahip yerleşim yerlerinden biridir. Edremit Körfezi’nin daha çok kırsal yerleşim yerlerinde yaşayan ve çok çeşitli etnik kökenlere sahip yerel halkın etnobotanik bir kültür olarak geçmişten günümüze değin bu yabancı bitkileri yemeklerde nasıl kullanıldığının kayıt altına alınması ve gelecek nesillere taşınması gastronomi turizminin de gelişmesi için büyük önem arz etmektedir. Hiçbir masraf ve bakıma gereksinim duymadan kendiliğinden yetişen bu yenilebilir bitkiler, özellikle kırsal kesimlerde yaşayan insanlara ekonomik açıdan katkı sağladığı gibi; bölge halkı tarafından da ucuz gıda olarak sofralarda sevilerek tüketilmektedir. Ancak bu yabancı

otların, insanlar tarafından gastronomi açısından nasıl değerlendirildiğinin gastronomi açısından ortaya konulması ayrıca körfez turizmine de önemli katkılar sağlayacaktır. Bu kapsamda Edremit Körfezi'nde yapılacak gastronomi festivalleri ya da ot festivalleri ile bölgenin tanıtımları yapılarak ulusal ve uluslararası çapta tanınırlığının artmasına önemli ivme sağlayacaktır. Bunların yanında, ayrıca yabancı bitkilerin yöre mutfaklarında kullanılması ot çeşitlerinin zamanla daha çok talep edilmesinin önünü açarak bazı türlerin kültür altına alınarak üretilmesine olanak sağlayacaktır. Böylelikle ot çeşitlerinin sürdürülebilir özellikler sergilemesiyle hem yemek kültürünün gelecek kuşaklara aktarılmasının önü açılacak hem de yabancı otların doğal ortamlarında devamlılığı korunacaktır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Alan, Y. 2018. *Arum elongatum* Steven Ekstraktlarının Fenolik Madde Miktarı ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi. BEÜ Fen Bilimleri Dergisi 7 (2): 370-379.
- Aydın, Ç., Özay, C., Düşen, O., Mammadov, R.Orhan, F. 2017. Total Phenolics, Antioxidant, Antibacterial and Cytotoxic Activity Studies of Ethanolic Extracts *Arisarum vulgare* O.Targ.Tozz. and *Dracunculus vulgaris* Schott. Int. J. Sec. Metabolite, 4(2): 114-122.
- Ayyıldız, S, Sarper, F. 2019. Antioksidan Baharatların Osmanlı Saray Mutfağındaki Yeri. Karabük Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 9(1): 363-380.
- Azab, A. 2017. *Arum*: A Plant Genus With Great Medicinal Potential. Eur. Chem. Bull., 6(2): 59-68. DOI: 10.17628/ecb.2017.6.59-68.
- Çetinkaya, N., Yıldız S. 2018. Erzurum' un Yenilebilir Otları ve Yemeklerde Kullanım Şekillerine Yönelik Bir Araştırma. Güncel Turizm Araştırmaları Dergisi 2(1):482-503.
- Davis, P.H.(Ed.),1965–1985.Flora of Turkey and the East Aegean Islands,vol.1–9. Edinburgh University Press, Edinburgh.
- Davis,P.H.,Mill,R.R.,Tan,K.(Eds.),1988. Flora of Turkey and the East Aegean Islands, vol. 10. Edinburgh University Press, Edinburgh.
- Demir, A., Akan, H, Balos, M. M., Gümüş, H. 2021. Wild Tuber Poisoning in a Child: *Eminium intortum* (Banks & Sol.) Kuntze–A first case report. Harran Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi, 18(2): 349-352.
- Denzin, N. K. (1989). Interpretive interactionism. Newbury Park, CA: Sage.
- Deveci, B., Türkmen, S., Avcıkurt, C. 2013. Kırsal Turizm ile Gastronomi Turizmi İlişkisi: Bigadiç Örneği. International Journal of Social and Economic Sciences 3 (2): 29-34, 2013.
- Efe, R. Soykan, A., Cürebal, İ., Sönmez, S. 2013. Dünya'da, Türkiye'de, Edremit Körfezi Çevresinde Zeytin ve Zeytinyağı. Edremit Belediyesi Kültür Yayınları No: 7 ISBN: 978-605-62253-0-7.
- Erarslan ZB, Ecevit Genç, G., Kültür, Ş. 2020. Medicinal Plants Traditionally Used to Treat Skin Diseases in Turkey – Eczema, Psoriasis, Vitiligo. J. Fac. Pharm. Ankara 44(1): 137-166.
- Ertuğ, F., 2004. Wild Edible Plants of Bodrum Area (Muğla, Turkey), Turk J. Bot, 28: 161-174.
- Güner A, Özhatay N, Ekim T, Başer KHC (eds.), 2000. Flora of Turkey and the East Aegean Island. (Suppl. 2), Vol. 11, Edinburgh University Press. Edinburgh, UK. 222 p.
- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., Babaç, M.T. 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayınları, İstanbul.
- Güner, Ö., Selvi, S. 2016. Wild Medicinal Plants Sold in Balıkesir/Turkey Herbal Markets and Their Using Properties. Biological Diversity and Conservation, 9(2): 96-101.
- İnci Aladı, H., Satıl, F., Selvi, S. 2019. Wild Fruits Sold in the Public Bazaars of Edremit Gulf (Balıkesir) and Their Medicinal Uses. Biological Diversity and Conservation, 12(1):89-99.
- Kalankan, G., Özkan, Z.C., Akbulut, S. 2015. Medicinal and Aromatic Wild Plants and Traditional Usage of Them in Mount Ida (Balıkesir/Turkey). Journal of Applied Biological Sciences 9 (3): 25-33.

- Karaca, O.B., Yıldırım, O., Çakıcı, C. 2015. Gastronomi Turizminde Otlar, Ot Yemekleri ve Sağlıkla İlişkisi Üzerine Bir Değerlendirme. *Journal of Tourism and Gastronomy Studies*, 3(3):27-42.
- Koçyiğit, M., Özhatay, N. 2008, The Wild Edible and Miscellaneous Useful Plants in Yalova Province (Northwest/Turkey). *J. Fac. Pharm*, 40: 19-29.
- Kök, A., Kurnaz, A., Akyurt Kurnaz, H. 2020. Ege Otlarının Yöresel Mutfaklarda Kullanımı. *Journal of Tourism Intelligence and Smartness*, 3(2):152-168.
- Küçükömürler, S., Şirvan, N.B., Sezgin, A.C. 2018. Dünyada ve Türkiye’de Gastronomi Turizmi. *Uluslararası Turizm, İşletme, Ekonomi Dergisi*, 2(2):78-85.
- Nadiroğlu, M., Behçet, L., Çakılcıoğlu, U. 2018. An Ethnobotanical Survey of Medicinal Plants in Karlıova (Bingöl-Turkey). *Indian Journal of Traditional Knowledge*, 18(1):76-87.
- Paşa, C., Selvi, S. 2011. Kazdağları’nda (Balıkesir-Edremit) Yöre Halkı Tarafından Toplanan ve Ticareti Yapılan Tıbbi Bitkiler Üzerine Bir Araştırma. IX. Tarla Bitkileri Kongresi, 12-15 Eylül 2011, Bursa, 1409-1412.
- Polat, R., Selvi, S. 2011. Edremit Körfezi (Balıkesir)’nin Arı Bitkileri Üzerine Bir Araştırma, Harran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi 15(2):27-32.
- Polat, R., Satıl, F. 2012. An Ethnobotanical Survey of Medicinal Plants in Edremit Gulf (Balıkesir – Turkey). *Journal of Ethnopharmacology*, 139: 626–641.
- Polat, R., Selvi, S., Çakılcıoğlu, U., Açar, M. 2012. Investigations of Ethnobotanical Aspect of Wild Plants Sold in Bingöl (Turkey) local markets, *Biological Diversity and Conservation*, 5(3):155-161.
- Polat, R., Selvi, S. 2020. Turizm Yerleşim Alanlarında Peyzajda Kullanılan Bitkilerin Çeşitliliği: Edremit Körfezi (Balıkesir) Örneği. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 9:62-72. <https://doi.org/10.46810/tdfd.743852>.
- Sağlık, S., Alpınar, K., İmre, S. 2002. Fatty Acid Composition of *Dracunculus vulgaris* Schott (Araceae) Seed Oil from Turkey. *J Pharm Pharmaceut Sci* 5(3):231-233.
- Sarioğlu, M., Abacıgil, TÖ, Avcıkurt, C. 2020. Zeytinyağlı Yemek Kültürünün Füzyon (Fusion) Mutfak Olgusu İle Geliştirilebilirliğine Yönelik Bir Alan Araştırması (Edremit Körfezi Örneği). *Journal of Tourism And Gastronomy Studies*, 8 (3): 2202-2213.
- Sarioğlu, M., Yalın, G. 2021. Edremit Körfezine Özgü Yöresel Yiyecek-İçecek Öğelerinin Gastronomi Turizmine Kazandırılması. *Livre de Lyon, France*.
- Satıl, F., Akçiçek, E., Selvi, S. 2008. Madra Dağı (Balıkesir/İzmir) ve Çevresinde Etnobotanik Bir Çalışma, *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi (BİBAD)*, 1(1):31-36.
- Satıl, F., Tümen, G., Dirmenci, T., Çelik, A., Arı, Y., Malyer, H. 2006. Kazdağı Milli Parkı ve Çevresinde (Balıkesir) Etnobotanik Envanter Çalışması 2004-2006, *TÜBA Kültür Envanteri Dergisi*, 5.
- Selvi, S., Dağdelen, A., Kara, S. 2013. Medicinal and Aromatic Plants Consumed As Herbal Tea and Collected from Ida Mountains (Balıkesir/Edremit), *Journal of Tekirdag Agricultural Faculty*, 10(2):26-33.
- Selvi, S., Satıl, F., Tümen, G. 2018. Edremit Körfezi’nin (Balıkesir) Sofralarda Kullanılan Yabancı Otları. 4th International Non-wood Forest Product Symposium, October 4-6 2018, Bursa-Turkey.
- Solmaz, Y., Dülger Altın, D. 2018. Türk Mutfak Kültürü ve Beslenme Alışkanlıkları Üzerine Bir Değerlendirme. *Safran Kültür ve Turizm Araştırmaları Dergisi*, 1(3):108-124.
- Trotter, RT, Logan, MH. 1986. Informant Consensus: A New Approach for Identifying Potentially Effective medicinal Plants. Ed. Bedfore Hills, New York, 91-112.
- Uce, İ., Tunçtürk, M. 2014. Hakkâri’ de Doğal Olarak Yetişen ve Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Yabancı Bitkiler. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 7 (2): 21-25.
- Uğuz, SÇ, Yıldırım, G., Acar, A. 2020. Sakin Akımlardan Sakin Turizme Yönelim ve Edremit Körfezi’nde Örnek Bir Çalışma. *Journal of Recreation and Tourism Research*, 7(4): 715-735.
- Yalın, G. 2020. Kaybolmakta Olan Yerel Mutfak Kültürünün Turizme Kazandırılması: Balıkesir ili Edremit Körfezi örneği. *Uluslararası Global Turizm Araştırmaları Dergisi*, 4(2):101-113.
- Yılmaz, G., Akman, S. 2018. Sürdürülebilir Gastronomi Çerçevesinde Edremit Körfezi Yöresel Mutfakları. *Journal of Tourism and Gastronomy Studies*, 6(4): 852-872.

Atf İçin: Ulutuğ F C, Topuz E, 2022. Mikroplastik ve biyokatı varlığında toprakta nikel toksisitesinin belirlenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1386 – 1394.

To Cite: Ulutuğ F C, Topuz E, 2022. Determination of nickel toxicity in soil in the presence of microplastics and biosolids. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1386 – 1394.

Mikroplastik ve Biyokatı Varlığında Toprakta Nikel Toksisitesinin Belirlenmesi

Fatma Cansu ULUTUĞ¹, Emel TOPUZ^{1*}

ÖZET: Hayatımızda büyük bir yer kaplayan plastikler bu yaygın kullanımlarıyla aynı zamanda çeşitli çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Atıksu Arıtma Tesislerinin arıtma çamurlarında mikroplastikler birikebilmekte ve daha sonra bu çamurların tarım arazilerinde kullanılması ağır metaller ve mikroplastikler gibi henüz çevreye etkileri net olmayan kirleticilerin yayılmasına neden olabilmektedir. Tarım arazilerinde risk arz eden ağır metallere biri Nikel olup ilgili yönetmeliklerle de sınırlanmıştır. Ancak, mikroplastik ve biyokatı gibi etkileri yeni incelenmeye başlayan potansiyel kirletici kaynaklar ile bulunması durumunda Nikelin toksisitesinde meydana gelebilecek değişim incelenmemiştir. Bu kapsamda, mikroplastik ve biyokatı varlığında Nikel toksisitesi incelenmiştir. Toprakta yaşayan canlıları temsilen kullanılan *E. Crypticus* üzerinde üremeye olan etkileri EC₅₀ değerleri ile belirlenmiştir. Buna göre hem mikroplastikler hem de biyokatı uygulamaları Nikel toksisitesini düşürücü yönde etki etmiştir. Bu durum, Nikelin biyokatıdaki organik maddelerle kompleks oluşturarak ya da mikroplastik yüzeyinde bulunabilecek yüklü yüzey gruplarıyla etkileşime girerek toksik etkiyi meydana getirdiği bilinen iyonik formun nötrleşmesi ile açıklanabilir.

Anahtar Kelimeler: Mikroplastik, nikel, biyokatı, toksisite

Determination of Nickel Toxicity in Soil in The Presence of Microplastics and Biosolids

ABSTRACT: Plastics, which occupy a large place in our lives, have also brought along various environmental problems with their widespread use. Microplastics can accumulate in the sewage sludge of Wastewater Treatment Plants, and then the use of these sludges in agricultural lands may cause the spread of pollutants such as heavy metals and microplastics for which the toxic effects are not clear, yet. Nickel is one of the heavy metals that pose a risk in agricultural lands, and it is also limited by the relevant regulations. However, the change in the toxicity of Nickel in the presence of potential pollutants such as microplastics and biosolids, whose effects have just begun to be investigated, has not been examined. In this context, nickel toxicity was investigated in the presence of microplastics and biosolids. The effects on reproduction on *E. Crypticus*, which is used as a representative of living things living in the soil, were determined by EC₅₀ values. Accordingly, both microplastics and biosolids applications had a decreasing effect on Nickel toxicity. This can be explained by the neutralization of Nickel for which toxicity is sourced from ion forms by complexing with organic substances in the biosolid or interacting with charged surface groups that may be present on the microplastic surface.

Keywords: Microplastic, nickel, biosolid, toxicity

¹ Fatma Cansu ULUTUĞ (Orcid ID: 0000-0003-2407-1076), Emel TOPUZ (Orcid ID: 0000-0002-8985-5958), Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Emel TOPUZ, e-mail: emeltopuz@gtu.edu.tr

Makale 9-10-11 Aralık 2021 tarihlerinde düzenlenen “14.Ulusal 2.Uluslararası Çevre Mühendisliği Kongresi’nde” sözlü olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Üretildiği ilk zamanlardan beri plastik günlük hayatın vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Plastik geniş fonksiyon kapasitesi, hafifliği, güçlü bir malzeme olması ve düşük üretim maliyetleri nedeniyle 2017 yılında dünyada üretimi 348 milyon tonu aşmıştır (Park ve ark., 2020).

Çevrede sıklıkla karşılaştığımız mikroplastikler (MP) çok çeşitli kaynaklardan gelebilmektedir. Birçok araştırma gösteriyor ki mikroplastikler ya da başka bir deyişle boyutları 5 mm'den küçük plastikler akarsularda, sedimentte, denizde ve hatta insan plasentasında bile bulunabilmektedir (Park ve ark., 2020). Atıksu arıtma tesislerinden gelen biyokatıların organik gübre olarak uygulanması mikroplastiklerin tarım arazilerine ulaşmasına yol açabilir. Atıksu arıtma tesislerine gelen mikroplastiklerin %90'a kadarının çamurda biriktiği ve bu konsantrasyonun 1500 ila 56400 partikül kg⁻¹ aralığında olabileceği araştırmalar sonucu ortaya konmuştur (Zhu ve ark., 2019). Tarım arazilerinde mikroplastik konsantrasyonunu etkileyen bir diğer uygulama plastik malçlamadır. Plastik malçlama, ekonomik olması, besin kalitesini artırması, su kullanımını azaltması gibi olumlu yönlerine rağmen plastiklerin parçalanarak toprakta mikroplastik kirliliğini oluşturma potansiyeli vardır (Steinmetz ve ark., 2016). Toprak ortamına doğrudan giren mikroplastik kaynaklarına ilave olarak atmosferik çökme gibi dolaylı kaynakları da olabilir. Dris ve ark. (2016) yaptığı çalışmaya göre atmosferde bulunan fiber parçacıklardan %29'u plastik polimerlerden oluşmakta ve atmosferde bulunan bu plastiklerin tekstil kalıntılarından, makroplastiklerin parçalanmasından ve yakılan atıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Mikroplastikler de dahil olmak üzere bu fiber parçacıkların rüzgarla ya da yağışlar sonucunda su ya da karasal ekosistemlere ulaşacağı ön görülmektedir (Dris ve ark., 2016). Boyutu <1 mm'den küçük mikroplastikler ve fiberler çevrede gözlenen en yaygın türlerdir (Zhu ve ark., 2019). Bråte ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmaya göre dünya çapında en çok kullanılan plastikler arasında polietilen (PE) %30, polipropilen (PP) %19, polivinil klorür (PVC) %11, polistiren (PS) %7 bulunmaktadır (Bråte ve ark., 2014). Diğer plastiklere oranla iyi mekanik özellikleri ve düşük maliyetiyle PS, yalıtım malzemelerinde, ambalaj köpüğünde, tek kullanımlık bardak, tabak, çatal ve kaşıklarda, kompakt disklerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrofobik karakteri nedeniyle hidrolize dayanıklı bir yapı geliştirmiştir ve mikroorganizmalar için tutunma yüzeyi oluşturmaktadır (Ho ve ark., 2018).

Mikroplastikler solunduğunda ya da yutulduğunda, canlıların besin ve enerji üretme kabiliyetlerini engelleyip üreme ve büyüme gibi fonksiyonlarını kısıtlayabilir (Zhang ve ark., 2021). Mikroplastikler küçük boyutları nedeniyle biyotürbülasyon ve deniz karı gibi biyolojik döngüleri olumsuz etkileyebilir (Reimonn ve ark., 2019). Çok sayıda çalışma plastiğin balıklar (Park ve ark., 2020; Sanchez ve ark., 2014) ve kuşlar (Holland ve ark., 2016) üzerindeki olumsuz etkilerini ortaya koymuştur. Park ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmaya göre, Zebra balığında (*Danio rerio*) mikroplastik varlığında iltihaplanma, oksidatif stres, protein ve enerji metabolizmasında bozunmalar gözlenmiştir (Park ve ark., 2020). Mikroplastik kirliliğiyle ilgili yapılan araştırmaların %96'dan fazlası deniz ekosistemiyle alakalı olup ve mikroplastiklerin karasal ekosistemlerde akıbeti hakkında çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Horton ve ark., 2017). Rodriguez-Seijo ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada 250-1000 µm boyutlarında PE mikroplastiklerin (0, 62.5, 125, 250, 500 ve 1000 mg kg⁻¹ kuru toprak) *E. Andrei* cinsi solucanların üzerindeki etkilerini 28 gün boyunca gözlemlemiş ve gözlemler sonucunda solucanların büyüme, gelişme, üreme ve son ağırlıkları açısından önemli bir etki kaydedilmemiştir (Rodriguez-Seijo ve ark., 2017). Cao ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada 58 µm boyutunda PS mikroplastikleri *E. Foetida* solucanlarına (0, 0.25, 0.5, 1 ve %2 (a/a)) maruz bırakıp

etkilerini gözlemlemiştir (Cao ve ark., 2017). %1 ve %2'lik konsantrasyonlarda büyümenin büyük ölçüde kısıtlandığı ve ölümleri arttırdığı gözlemlenmiştir

Mikroplastikler salt toksik etkilerinin yanı sıra çevrelerinde bulunan toksik kimyasalların vektörü olarak da işlev gösterebilir (Koelmans ve ark., 2016). PVC ve PS plastiklerinin ağır metalleri absorbe etme kapasitesi incelenmiş ve plastiklerin deniz sistemindeki ağır metal iyonları için vektör olarak rol oynayabileceği tespit edilmiştir (Brennecke ve ark., 2016). Nikel hem doğal hem de antropojenik kaynaklar sonucunda havada, suda, sedimentte ve toprakta karşımıza çıkan bir ağır metaldir. İnsan kaynaklı Nikel salınımlarına metal madenciliği, eritme ve rafinaj prosesleri, nikel kaplama ve alaşımlarının üretimi gibi endüstriyel faaliyetler, atık su arıtma tesislerinden çıkan çamur gibi atıkların işlenmesi ya da bu biyokatıların gübre olarak kullanılması ve fosil yakıtların kullanımı sebep olmaktadır (Buxton ve ark., 2019). Arıtma çamurunun gübre olarak kullanımı hem çamurun bertarafı hem de çamurda bulunan organik maddelerin tekrar kullanımı gibi olumlu sebeplerle dünya çapında yıllardır uygulanmaktadır. Biyokatının içinde bulunan önemli besin öğeleri azot (N), fosfor (P), potasyum (K), magnezyum (Mg), sülfür (S) ve bakır (Cu)'dır (Saruhan ve ark., 2015). Aynı zamanda biyokatılarda yüksek konsantrasyonlarda Ni, Zn, Cd gibi ağır metaller bulunabilmekte ve tarım arazilerinde çeşitli sorunlara yol açabilmektedirler (Saruhan ve ark., 2015). Bubb ve Lester (1996), Nikelin atıksu arıtma tesislerinden uzaklaştırması birincil arıtma aşamasında %49, ikincil arıtma aşamasında %7 olmak üzere yalnızca toplam %56 olarak ifade edilmektedir (Bubb ve Lester, 1996). Çevreye salınan Nikel, kimyasal ve fiziksel prosesler sonucunda canlı organizmaların bünyesine katılabilmektedir (Buxton ve ark., 2019). Nikelin çevreyle ve orada yaşayan canlılarla etkileşimi o ortamdaki Nikel konsantrasyonuna, canlıların duyarlılığına, ortamın jeokimyasal yapısına ve çevredeki diğer stres faktörlerine bağlıdır (Peters ve ark., 2018). Nikel canlılarda immünolojik, nörolojik, üreme, gelişme ve kanserojen etkilere sebep olabilmektedir (Das ve ark., 2008)

Çevre ve Orman Bakanlığı'nın yayınladığı "Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği" ile nikel standardı pH 5-6 aralığında 30 mg kg⁻¹ kuru toprak, pH 6'dan büyük olduğunda 75 mg kg⁻¹ kuru toprak olarak belirlenmiştir (Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2005). Das ve ark. (2008), nikel rafinesi çalışanları arasında görülen akciğer ve burun kanseriyle Nikel konsantrasyonlarını ilişkilendirmiştir (Das ve ark., 2008). Lock ve Janssen'nin (2002) *Eisenia fetida*, *Enchytraeus Albidus* ve *Folsomia Candida* canlıları üzerine yaptığı çalışmada Nikelin kronik toksisitesi değerlendirilmiş olup *E.Fetida*'nın 21 günlük koza üretimi için EC50 değeri 362 mg Ni kg⁻¹ kuru toprak, *E. Albidus* canlısında 42 günlük üreme testi için EC50 değeri 275 mg Ni kg⁻¹ kuru toprak, *F. Candida*'nın 28 günlük üreme testi için EC50 değeri 476 mg Ni kg⁻¹ kuru toprak olarak bulunmuştur (Lock ve Janssen, 2002). Sunulan veriler karasal ortamlarda Nikelin potansiyel riskleri hakkında bilgi verse bile, çevrede tüm kirleticilerin bir arada olduğu dikkate alındığında Nikelin etkileşimde bulunabileceği çeşitli kirleticilerle bir arada olduğunda toksik etkisindeki değişimin de incelenmesi gerekmektedir. Ayrıca, sadece kirleticiler arası etkileşim değil bu kirleticilerin buldukları toprak yapısı ile etkileşimleri de oldukça önemlidir ve farklı toprak karakteristikleri için toprak ortamında toksik etkilerin belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Polistiren mikroplastiklerin ve biyokatı uygulamalarının Nikel toksisitesini değiştirme potansiyelini inceleyen çalışmalar bulunmamaktadır. Bu çalışmanın amacı, toprakta yaşayan canlıları temsilen seçilen ve kirleticilere karşı hassas olan *E. Crypticus* solucan türü için PS mikroplastik ve biyokatı varlığında Nikelin toksik etkilerini incelemektir. Bu sayede, son zamanlarda Avrupa Birliği tarafından yayınlanan yönergelerce teşvik edilen döngüsel ekonomi çalışmaları kapsamında organik madde ve besi maddesi geri kazanımı nedeniyle tekrar gündeme gelmiş olan biyokatı uygulamalarının çevresel risk değerlendirmesi için de veri ve bilgi birikimi

sağlanacaktır. Ayrıca, plastik sektörü de PS toksik etkileşimlerine ışık tutulacağı için çevre dostu PS madde geliştirme çalışmalarında fayda sağlayabilecektir.

MATERYAL ve METOT

Deney Organizmaları

Gebze Teknik Üniversitesi'nde sabit 15°C derece sıcaklık ve %75 nemlilik ile karanlıkta besiyerinde *E. crypticus* kültürü yaşatılmaktadır. *E. crypticus* kültürü, gerekli besi maddelerini içeren özel hazırlanan bir mamayla haftada 2 kez beslenmekte ve bulunduğu besiyeri ortamı gerektiğinde değiştirilmektedir.

Toprak ve biyokatı

Toksisite testlerinde karşılaştırılabilirlik önemli bir yer kaplamaktadır. Bu amaçla Avrupa'da toksisite testlerinde sıklıkla kullanılan Lufa 2.2 toprağı bu deney akışı için seçilmiştir ve Almanya'da bulunan Lufa firmasından temin edilmiştir. Lufa 2.2 toprağının karakterizasyon bilgileri Çizelge 1'de özetlenmiştir. Lufa 2.2 toprağı 27661 sayılı Eysel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik'te EK1-A'daki gereken değerleri sağlamaktadır.

Deney Bileşenleri

Bu çalışmada; Nikel çözeltisi, biyokatı ve polistren mikroplastik kullanılmıştır. Sigma-Aldrich'den (Almanya) satın alınan Nikel (II) Nitrat Heksahidrat ile 3000 mg L⁻¹ stok Nikel çözeltisi elde edilmiştir. Kullanılan polistren plastikler fiber şeklinde olup tanecik çapı 2 mm'den az olacak şekilde elekten geçirilmiştir. Biyokatı uygulamalarıyla topraktaki organik madde miktarının toksisiteye etkisini gözlemlenmek amaçlanmıştır. Bu bağlamda, biyokatı bir atıksu arıtma tesisinin anaerobik çürütücü ve çamur kurutma çıkışından alınmış ve 27661 sayılı Eysel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik'te verilen EK 1-B ve EK 1-C'deki sınır değerleri karşıladığı görülmüştür.

Çizelge 1. Lufa 2.2 Toprağının karakterizasyonu

Parametreler	LUFA 2.2 Toprağı
Organik Karbon %C	1.61 ± 0.15
pH (0.01 M CaCl ₂)	5.5 ± 0.1
Kasyon Değişim Kapasitesi (Meq 100g ⁻¹)	10.0 ± 0.7
Maksimum Su Tutma Kapasitesi (g 100g ⁻¹)	43.3 ± 2.6
Hacim Başına Ağırlık (g 100mL ⁻¹)	1236 ± 32
Toprak Tipi (German DIN)	Loamy Sand
Toprak Tipi (USDA)	Sandy Loam

Toksisite Deneyleri

Biyokatı ve mikroplastik varlığının Nikel toksisitesine etkisini incelemek adına; 0.6 gram biyokatı, 0.1 gram PS mikroplastikler ve 15.36 mg kg⁻¹, 38.4 mg kg⁻¹, 96 mg kg⁻¹, 240 mg kg⁻¹ ve 600 mg kg⁻¹ Nikel konsantrasyonlarında deneyler tekrarlanmıştır. Seçilen biyokatı ve mikroplastik miktarları, gerçek biyokatı uygulamalarında kullanılan oranlarla ve toprakta bulunabilecek mikroplastik miktarlarıyla uyumludur. Test numunelerini hazırlamak için öncelikle 20 gram Lufa 2.2 toprağı tartılır, planlanan kirleticiler homojen olarak toprağına karıştırılır ve 24 saat boyunca cam kavanozlarda bekletilir. Bu deneylerin 5 adet Ni konsantrasyonu ve şahit numunelerle birlikte 4'er tekrarlar yapılması planlanmıştır. Homojenize olan numunelere 10 adet ergin *E. crypticus* yerleştirilir ve birkaç yulaf tanesiyle besin kaynağı sağlanır. Kavanozlar, ağzı delikli kapaklarla hava akışının gerçekleşmesini sağlayacak şekilde ve 20 °C'de 12 saat aydınlık, 12 saat karanlık ortamda

tutulmaktadır. Standart yöntemlerce belirlenen 3 haftalık süreç boyunca haftada 2 kez numunelerin besin ve nem ihtiyaçları karşılanır.

Toprakta bulunan *E. Crypticus* yumurtaları 10 mL etanol (Isolab, technical grade) ile etkisiz hale getirilip organizmaların (yumurtaların ve solucanların) topraktan ayırt edilebilmesi adına 200 µL Bengal Güllü (Sigma Aldrich, >95%) solüsyonu eklenir. Bu şekilde ölü organizmalar pembeye boyanır ve diğer maddelerden ayırt edilebilir hale getirilir. Organizmaların tam olarak boyanması için kaplar +4 °C'de bir gece saklanır. Ardından bu karışım elekten geçirilerek toprak partiküllerinden olabildiğince ayrılması sağlanır. Boyanan organizmalar özel hazırlanmış beyaz tepside büyüteç yardımıyla sayılır.

Toksisite hesaplamaları

Yumurta sayısında %50 azalmaya neden olan konsantrasyon, EC₅₀, sayım sonuçlarının lineer olmayan doz- tepki eğrisi modeline oturtulması ile elde edilmiştir. (Eşitlik 1)

$$Y = \frac{Y_{max}}{1 + \left(\frac{Cs}{EC_{50}}\right)^B} \quad (1)$$

Y_{max}: Yüksek konsantrasyonda maksimum aktivite

Cs: Kirlenici Konsantrasyonu

EC₅₀: Yumurta sayısında %50 azalmaya neden olan konsantrasyon

B: Eğim

Tüm hesaplamalar SPSS (IBM, versiyon 26) kullanılarak yapılmış ve EC₅₀ değerleri %95 güven aralığında ANOVA yöntemiyle hesaplanmıştır.

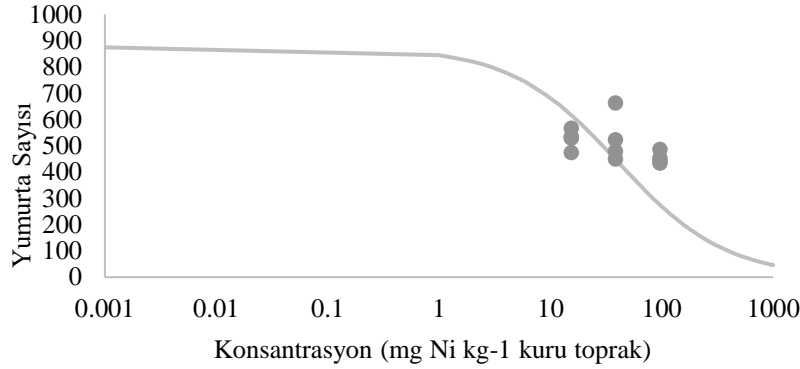
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 0, 15.36, 38.4, 96, 240 ve 600 mg Ni kg⁻¹ kuru toprak konsantrasyonları kullanılarak deneyler yapılmıştır. Çalışmada uygulanan deney setleri Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Çalışmada Uygulanan Deney Setleri

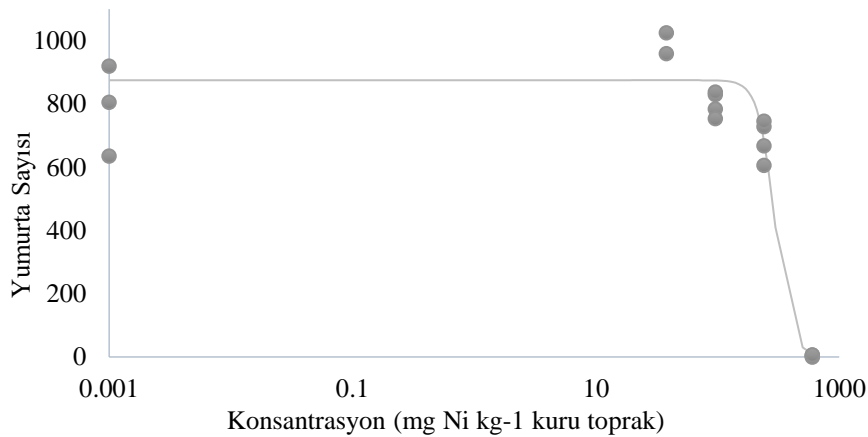
Deney Setleri	EC ₅₀ Değeri (mg kg ⁻¹)
LUFA 2.2 ve Nikel Karışımı	47
LUFA 2.2, Nikel ve Biyokatı Karışımı	294
LUFA 2.2, Nikel ve PS Mikroplastik Karışımı	208

Ni için üreme üzerindeki etkili konsantrasyon olan EC₅₀ değeri 47 mg kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu veri, *E. Crypticus* türü için üreme üzerindeki etkili Nikel konsantrasyonu olarak bulunan ilk değerdir (Şekil 1). Literatürde Nikel toksisitesi üzerine yapılan çalışmalarda 21 günlük üreme üzerine etkili EC₅₀ değeri *E.fetida* için 362 mg Ni kg⁻¹ kuru toprak, 42 günlük EC₅₀ değeri *E. Albidus* için 275 mg Ni kg⁻¹ kuru toprak, 28 günlük EC₅₀ değeri *F. Candida* için 476 mg Ni kg⁻¹ kuru toprak olarak hesaplanmıştır (Lock ve Janssen, 2002). Bu değerler gösteriyor ki *E. Crypticus* türü Nikel toksisitesi bakımından daha hassas bir türdür (Kuperman ve ark., 2006; Van Gestel ve ark., 2011; Santorufo ve ark., 2012). Organizmaların boyutları düşünüldüğünde daha küçük bir tür olan *E. Crypticus* organizmasının daha hassas olması beklenen bir durumdur. Tarımsal alanlarda Nikelin 3–1000 mg kg⁻¹ aralığında bulunduğu ifade edilmekte Cempel ve Nikel, (2006) ve Khanlari ve Jalali (2008) tarafından yapılan çalışmada tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu bir bölgeden alınan toprak örneklerinin 32.8 mg Ni kg⁻¹ bulundurduğu ifade edilmiştir (Cempel ve Nikel, 2006; Khanlari ve Jalali, 2008). Bu çalışmada hesaplanan EC₅₀ değeri bazı tarımsal alanlarda bulunan Nikel konsantrasyonları nedeniyle bir zehirlilik etkisinin gözlemlenebileceğini göstermektedir. Karasal alan kullanımı nedeniyle Nikel kirlenici kaynaklarına yakın olabilecek tarımsal bölgelerin Nikel kontaminasyonu açısından dikkatlice izlenmesi gerekmektedir.



Şekil 1. Lufa 2.2 toprağında nikle maruz bırakılan *E. Crypticus* için doz-tepki eğrisi

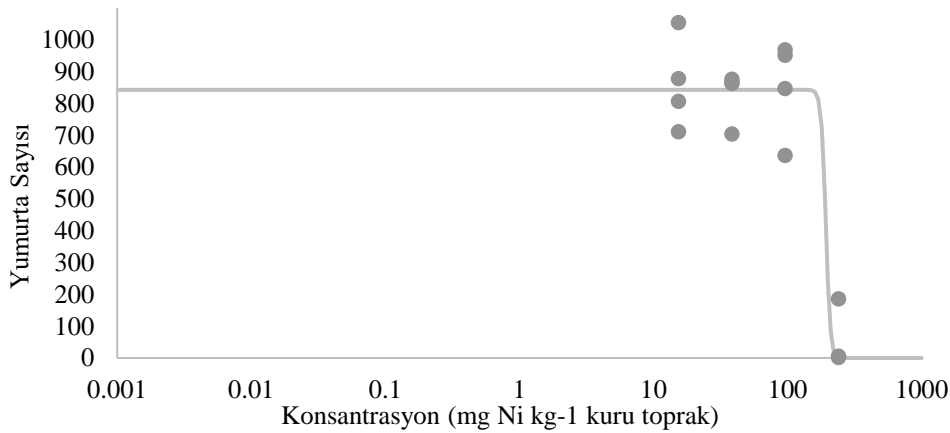
Biyokatı uygulanmış deney setlerinde Nikel için EC₅₀ değeri 294 mg kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç gösteriyor ki biyokatı varlığında Nikelin toksik etkisi azalmaktadır (Şekil 2). Biyokatı varlığıyla toprak yüksek organik madde konsantrasyonuna sahip olmakta ve bu yüksek organik madde konsantrasyonunun topraktaki Nikeli etkisizleştirdiği tahmin edilmektedir çünkü Nikelin organik ligandlarla kompleks oluşturması Nikel serbest iyon aktivitesi ve biyoyararlanımını azalmaktadır (He ve ark., 2017). Kurşun, kadmiyum, krom üzerine yapılan çalışmalar da organik madde varlığının toksik maddelerin etkilerini nötralize etmede etkili olduğunu göstermiştir (Crommentuijn ve ark., 1997; Mollazadeh, 2015; Khalid ve ark., 2021). Bu durumda biyokatı uygulamaları yapılan tarım topraklarında daha az Nikel toksisitesi gözlemlenmesi beklenmektedir. He ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmaya göre, 14 günlük test süreci sonunda humik asit eklenmiş kum medyasında *Enchytraeus Crypticus* için LC₅₀ değeri 24.5 µg g⁻¹ kuru ağırlık olarak hesaplanmış ve ölçülen LC₅₀ değerlerinin artan çözünmüş organik karbon seviyeleriyle önemli ölçüde arttığı ifade edilmiştir (He ve ark., 2017). Bu çalışmada seçilen Lufa 2.2 toprağı ve biyokatı uygulamalarıyla gerçekçi koşullar elde edilmesi amaçlanmıştır. Lufa 2.2 toprağında Nikel için LC₅₀ değeri >96 mg kg⁻¹ olarak bulunurken biyokatı uygulamaları sonucunda ölümcül konsantrasyon da artıp >294 mg kg⁻¹ olmuştur.



Şekil 2. Biyokatı uygulanmış Lufa 2.2 toprağında nikle maruz bırakılan *E. Crypticus* için doz-tepki eğrisi

PS MP varlığında Ni toksisitenin düşerek EC₅₀ değerinin 208 mg kg⁻¹ seviyelerine kadar çıktığı görülmüştür. PS cinsi mikroplastiklerin varlığı biyokatı uygulamaları kadar etkili olmasa da toksisiteyi etkilediği gözlemlenmiştir (Şekil 3). Literatürde yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak mikroplastiklerin ağır metal toksisitesini arttırdığını gösterse de yüzey grupları farklı kimyasal yapıda olabilecek mikroplastiklerle yapılan çalışmalar, bu etkinin mikroplastığın yüzey yapısına göre değişebileceğini de kanıtlamıştır. Kim ve ark. (2017), toksisite testinde yüzeyinde herhangi bir fonksiyonel grup bulundurmayan nötr polistren ve negatif değerlikli karboksil grup bulunduran polistren ile çalışmıştır

(Kim ve ark., 2017). *Daphnia Magna* ile yapılan toksisite testlerinde Nikel toksisitesi, karboksil grup barındıran polistiren varlığında, nötr yüzeysel yapıya sahip polistiren varlığında yapılan testlere göre artmıştır. Bu durum, negatif değerlikli karboksil grupların pozitif değerlikli Nikeli daha çok adsorplayarak yüzeyinde tutması ile açıklanmıştır. Bu çalışmada da benzer bir etkiyle kullanılan PS malzemenin yüzey yapısına bağlı olarak Nikel toksisitesinin polistiren varlığında düştüğü söylenebilir. Mikroplastikler ortamda bulunan diğer kirleticiler için vektör görevi alarak ortamdaki toksisiteyi arttırabilirler (Hartmann ve ark., 2017).Hartmann ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada, Polistren cinsi mikroplastiklerin sinerjistik etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir (Hartmann ve ark., 2017). Kadmiyum ve mikroplastik karışımıyla yapılan çalışmalar sonucunda MP'lere ve kadmiyuma birlikte maruz kalmanın *E. Foetida* üzerinde daha yüksek olumsuz etkiler oluşturduğu gözlemlenmiştir (Zhou ve ark., 2020). Ayrıca, mikroplastik varlığında yapılan diğer çalışmalar da MP'lerin toprak ortamında kirleticilerin biyoerişilebilirliğini artırdığını ifade etmiştir (Besseling ve ark., 2013; Huerta Lwanga ve ark., 2016; Khalid ve ark., 2021). Mikroplastikler çevrede bulunan diğer materyallerle karşılaştırıldığında yüzeylerinde adsorbe ettiği ağır metal konsantrasyonun 10-100 kat fazla olduğu görülmektedir (Khalid ve ark., 2021). Ancak, daha önce Kim ve ark. (2017) tarafından bulunan sonuçlar ile bu çalışmanın sonuçları dikkate alındığında sadece adsorpsiyon prosesinin değil mikroplastiklerin yüzey kimyası ile kirleticilerin kimyasal yapılarının da dikkate alınarak daha detaylı çalışmalar yapılması gerektiğini ve hem mikroplastiklerin diğer kirleticiler için vektör etkisinin hem de kirleticilerin toksisitelerine olan etkilerinin daha detaylı aydınlatılması gerektiği ortaya çıkmaktadır (Kim ve ark., 2017).



Şekil 3. Polistiren mikroplastik karıştırılmış Lufa 2.2 toprağında nikel maruz bırakılan *E. Crypticus* için doz-tepki eğrisi

SONUÇ

Bu çalışma, bir kirleticinin organizma üzerindeki toksisitesinin mikroplastik varlığında değişebileceğini gösteren çalışmaları desteklemektedir. *E. Crypticus* türünün polistiren mikroplastik varlığında Nikele maruz kalması durumunda Nikelin bu canlının üremesine olan etkisi düşmektedir. Bu sonuç, literatürde daha detaylı olarak kurgulanan nadir sayıdaki çalışmada elde edilen sonuçları desteklemiştir. Mikroplastiklerin vektör etkilerinin sadece mikroplastik ile kirletici arasındaki adsorpsiyon etkileşimine odaklanarak değil kirleticinin biyoerişilebilirliğini etkileyebilecek diğer yüzey kimyasına bağlı proseslerin de dikkate alınarak incelenmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Biyokatı uygulamaları da Nikel için toksik etkiyi düşürmekle beraber toksik göstergelere ek olarak biyoakümülyasyon potansiyelinin de dikkate alınması gerektiği önerilmektedir. Son yıllarda hızla artan döngüsel ekonominin yaygınlaştırılması ile alakalı çalışmalar kapsamında tarım alanlarında biyokatı uygulamaları arıtma çamurlarının geri kazanılması açısından güçlü bir alternatiftir. Bu çalışma da

biyokatı uygulamalarının çevresel etkilerinin değerlendirilmesinde önemli bir yer kaplayacaktır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Besseling E, Wegner A, Foekema E M, Van DHGMJ, Koelmans AA, 2013. Effects of microplastic on fitness and PCB bioaccumulation by the lugworm *Arenicola marina* (L). *Environmental Science and Technology*, 47(1), 593–600.
- Bråte IL, Halsband C, Allan I, Thomas KV, 2014. Microplastics in marine environments : Occurrence, distribution and effects, 754-2014 https://www.researchgate.net/publication/273089847_Report_made_for_the_Norwegian_Environment_Agency_Microplastics_in_marine_environments_Occurrence_distribution_and_effects?enrichId=rgreq-0744addf466fd250c28e0768256a6a22-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI3M
- Brennecke D, Duarte B, Paiva F, Caçador I, Canning-Clode J, 2016. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 178, 189–195.
- Bubb IM, Lester JN, 1996. Factors controlling the accumulation of metals within fluvial systems. *Environmental Monitoring and Assessment*, 41(1), 87–105.
- Buxton S, Garman E, Heim KE, Lyons DT, Schlegel CE, Taylor MD, Oller AR, 2019. Concise Review of Nickel Human Health Toxicology and Ecotoxicology. *Inorganics*, Vol. 7, Page 89, 7(7), 89.
- Cao D, Wang X, Luo X, Liu G, Zheng H, 2017. Effects of polystyrene microplastics on the fitness of earthworms in an agricultural soil. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 61(1), 012148.
- Cempel M, Nikel G, 2006. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(3), 375–382.
- Crommentuijn T, Doornekamp A, Van GCAM, 1997. Bioavailability and ecological effects of cadmium on *Folsomia candida* (*Willem*) in an artificial soil substrate as influenced by pH and organic matter. *Applied Soil Ecology*, 5(3), 261–271. [https://doi.org/10.1016/S0929-1393\(97\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0929-1393(97)00003-6)
- Dris R, Gasperi J, Saad M, Mirande C, Tassin B, 2016. Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment?, *Marine Pollution Bulletin*, 104(1–2), 290–293.
- Hartmann NB, Rist S, Bodin J, Jensen LHS, Schmidt SN, Mayer P, Meibom A, Baun A, 2017. Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(3), 488–493.
- He E, Qiu H, Qiu R, Rentenaar C, Devresse Q, Van GCAM, 2017. Time-dependent uptake and toxicity of nickel to *Enchytraeus crypticus* in the presence of humic acid and fulvic acid. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36(11): 3019–3027.
- Ho BT, Roberts TK, Lucas S, 2018. An overview on biodegradation of polystyrene and modified polystyrene: the microbial approach. *Critical Reviews in Biotechnology* 38 (2): 308–20. <https://doi.org/10.1080/07388551.2017.1355293>
- Holland ER, Mallory ML, Shutler D, 2016. Plastics and other anthropogenic debris in freshwater birds from Canada. *Science of The Total Environment*, 571, 251–258.
- Horton AA, Walton A, Spurgeon DJ, Lahive E, Svendsen C, 2017. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment*, 586, 127–141.
- Huerta LE, Gertsen H, Gooren H, Peters P, Salánki T, Van DPM, Besseling E, Koelmans AA, Geissen V, 2016. Microplastics in the Terrestrial Ecosystem: Implications for *Lumbricus terrestris* (*Oligochaeta, Lumbricidae*). *Environmental Science and Technology*, 50(5), 2685–2691.

- Das KK, Das SN, Dhundasi SA, 2008. Nickel, Its Adverse Health Effects & Oxidative Stress. *Indian Journal of Medical Research* 128(4): 412–25.
- Khalid N, Aqeel M, Noman A, Khan SM, Akhter N, 2021. Interactions and effects of microplastics with heavy metals in aquatic and terrestrial environments. *Environmental Pollution*, 290, 118104.
- Khanlari ZV, Jalali M, 2008. Concentrations and chemical speciation of five heavy metals (Zn, Cd, Ni, Cu, and Pb) in selected agricultural calcareous soils of Hamadan Province, western Iran. 54(1), 19–32.
- Kim D, Chae Y, An YJ, 2017. Mixture Toxicity of Nickel and Microplastics with Different Functional Groups on *Daphnia magna*. *Environmental Science and Technology*, 51(21), 12852–12858.
- Koelmans AA, Bakir A, Burton GA, Janssen CR, 2016. Microplastic as a Vector for Chemicals in the Aquatic Environment: Critical Review and Model-Supported Reinterpretation of Empirical Studies. *Environmental Science and Technology*, 50(7), 3315–3326.
- Kuperman RG, Amorim MJB, Römbke J, Lanno R, Checkai RT, Dodard SG, Sunahara GI, Scheffczyk A, 2006. Adaptation of the enchytraeid toxicity test for use with natural soil types. *European Journal of Soil Biology*, 42(SUPPL. 1), S234–S243.
- Lock K, Janssen CR, 2002. Ecotoxicity of nickel to *Eisenia fetida*, *Enchytraeus albidus* and *Folsomia candida*. *Chemosphere*, 46(2), 197–200. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00112-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00112-6)
- Mollazadeh N, 2015. Study of Lead Toxicity Mitigation in Soil in the Presence of Organic Matter. *International Journal of Environmental Science and Development*, 6(7), 504–507.
- Park TJ, Lee SH, Lee MS, Lee JK, Park JH, Zoh KD, 2020. Distributions of Microplastics in Surface Water, Fish, and Sediment in the Vicinity of a Sewage Treatment Plant. *Water* 2020, Vol. 12, Page 3333, 12(12), 3333. <https://doi.org/10.3390/W12123333>
- Peters A, Merrington G, Schlekot C, Schampelaere K, Stauber J, Batley G, Harford A, Van DR, Pease C, Mooney T, Warne M, Hickey C, Glazebrook P, Chapman J, Smith R, Krassoi R, 2018. Validation of the nickel biotic ligand model for locally relevant species in Australian freshwaters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37(10), 2566–2574.
- Reimonn G, Lu T, Gandhi N, Chen WT, 2019. Review of microplastic pollution in the environment and emerging recycling solutions. *Journal of Renewable Materials*, 7(12), 1251–1268.
- Rodriguez SA, Lourenço J, Rocha STAP, da Costa J, Duarte AC, Vala H, Pereira R, 2017. Histopathological and molecular effects of microplastics in *Eisenia andrei* Bouché. *Environmental Pollution*, 220, 495–503. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2016.09.092>
- Sanchez W, Bender C, Porcher JM, 2014. Wild gudgeons (*Gobio gobio*) from French rivers are contaminated by microplastics: Preliminary study and first evidence. *Environmental Research*, 128, 98–100.
- Santorufu L, Van GCAM, Maisto G, 2012. Ecotoxicological assessment of metal-polluted urban soils using bioassays with three soil invertebrates. *Chemosphere*, 88(4), 418–425.
- Saruhan V, Kusvuran A, Kokten K, 2015. Effects of sewage sludge used as fertilizer on the yield and chemical contents of common vetch (*vicia sativa L.*) and soil. *Legume Research*, 38(4), 488–495.
- Steinmetz Z, Wollmann C, Schaefer M, Buchmann C, David J, Tröger J, Muñoz K, Frör O, Schaumann GE, 2016. Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? *Science of The Total Environment*, 550, 690–705.
- Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2005. T.C. Resmi Gazete, 25831.
- Van GCAM, Borgman E, Verweij RA, Diez OM, 2011. The influence of soil properties on the toxicity of molybdenum to three species of soil invertebrates. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(1), 1–9.
- Zhang X, Luo D, Yu RQ, Xie Z, He L, Wu Y, 2021. Microplastics in the endangered Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) from the Pearl River Estuary, China. *Environmental Pollution*, 270, 116057. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.116057>
- Zhou Y, Liu X, Wang J, 2020. Ecotoxicological effects of microplastics and cadmium on the earthworm *Eisenia foetida*. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122273.
- Zhu F, Zhu C, Wang C, Gu C, 2019. Occurrence and Ecological Impacts of Microplastics in Soil Systems: A Review. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102(6), 741–749.

Atf İçin: Tözüm Akgül S, Kaplan Bekaroğlu Ş.Ş, 2022. Düşük Maliyetli ve Çevre Dostu Adsorbentler ile Sulardan Arsenik Giderimi.İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1395-1404.

ToCite:Tözüm Akgül S, Kaplan Bekaroğlu Ş.Ş, 2022. Removal of Arsenic from Water with Low Cost and Environmentally-benign Adsorbents.Journal of theInstitute of ScienceandTechnology, 12(3): 1395-1404.

Düşük Maliyetli ve Çevre Dostu Adsorbentler ile Sulardan Arsenik Giderimi

Seda TÖZÜM AKGÜL^{1*}, Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU²

ÖZET: Doğal ve antropojenik kaynaklar yoluyla alıcı ortamlarda yaygın halde bulunan arsenik, toksik ve kanserojen özelliklerinden dolayı halk sağlığı açısından son yıllarda yer altı ve yer üstü sularında karşılaşılan en önemli sorunlardan biridir. Bu çalışmada, doğal ve atık materyallerden elde edilen düşük maliyetli ve çevre dostu adsorbentler kullanılarak arseniğin adsorptif giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla doğal malzeme olarak pomza, atık malzeme olarak kırmızı çamur ve çelikhane cürufu seçilmiştir. Temas süresinin ve adsorbent dozunun etkisi kesikli deneyler yapılarak araştırılmıştır. Test edilen adsorbentler ile %50-95 arasında arsenik giderimleri sağlanmıştır. Deneysel dataların modifiye Freundlich izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar, çelikhane cürufunun arsenik gideriminde en etkili adsorbent olduğunu ve 3.058 mgAs g⁻¹ maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Çelikhane cürufunun yüksek arsenik adsorpsiyon kapasitesi, içerisinde yüksek oranlarda bulunan demir oksit ve kalsiyum oksite bağlanabilir. Mevcut çalışma sonuçları, çelikhane cürufunun arsenik gideriminde ticari aktif karbonlara iyi bir alternatif adsorbent olabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte bu atık materyallerin tekrar kullanılması ile atık bertaraf probleminin önüne geçilecek ve ucuz ve etkili bir şekilde çevresel olarak çift taraflı fayda sağlanmış olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, arsenik, pomza, kırmızı çamur, çelikhane cürufu

Removal of Arsenic From Water With Low Cost and Environmentally-benign Adsorbents

ABSTRACT: Arsenic, which is widespread in receiving environments through natural and anthropogenic sources, is one of the most important problems encountered in ground and surface waters in terms of public health in recent years due to its toxic and carcinogenic properties. In this study, the adsorptive removal of arsenic was investigated by using low cost and environmentally-benign adsorbents obtained from natural and waste materials. For this purpose, pumice was chosen as natural material, red mud and steel slag were chosen as waste material. The influence of contact time and adsorbent dosage was investigated using batch tests. 50-95% arsenic removal was achieved with tested adsorbents. Modified Freundlich isotherm was found to provide the best fits to experimental data. Experimental studies have shown that steel slag is the most effective adsorbent in arsenic removal and has a maximum adsorption capacity of 3.058 mgAs g⁻¹. The high arsenic adsorption capacity of the steel slag can be attributed to the high content of iron and calcium oxide. The present study results show that steel slag can be good alternative to commercial activated carbons for the adsorptive removal of arsenic. Moreover, the reuse of this waste material will also provide a double-side environmental benefit in an inexpensive and effective way.

Keywords: Adsorption, arsenic, pumice, red mud, steel slag

¹Seda TÖZÜM AKGÜL, ([Orcid ID: 0000-0002-4150-6046](https://orcid.org/0000-0002-4150-6046)) Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Yalvaç Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, Isparta, Türkiye

²Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU ([Orcid ID: 0000-0003-0917-7219](https://orcid.org/0000-0003-0917-7219)), Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Seda TÖZÜM AKGÜL, e-mail: sedatozum@gmail.com

GİRİŞ

Arsenik, atom numarası 33 olan ve yer kabuğunda bol bulunan metaloidler arasında 20. sıradadır (Yin vd. 2017). Arsenik elementi, toprak, sediment ve su gibi dünyanın birçok yerinde oksitler halinde bulunur. Doğada arsenik için dört kimyasal oksidasyon durumu (-3, +3, 0 ve +5) vardır. Doğal olarak oluşan en yaygın arsenik bileşikleri, arsenit ($H_3AsO_3 - As^{3+}$) ve arsenattır ($HAsO_4^{2-} - As^{5+}$). Yer üstü sularında genellikle $HAsO_4^{2-}$ formunda bulunurken, yer altı sularında ise daha reaktif ve toksik olan H_3AsO_3 formunda bulunmaktadır (Hao vd. 2018).

Arsenik ve arsenik bileşikleri yüzyıllardır ticari ve endüstriyel olarak üretilmekte ve kullanılmaktadır. Arseniğin güncel ve tarihsel kullanımları arasında farmasötikler, ahşap koruyucular, metal yapıştırıcılar, tarım kimyasalları ve cam yapımı ve yarı iletken endüstrilerindeki uygulamaları yer almaktadır (IARC, 2012). Metal madenciliği, demir ve çelik üretimi, kömür yakma, çimento üretimi, ilaç endüstrileri ve boya ve vernik imalatı gibi birkaç endüstriyel proses arseniğin çevreye salınmasına neden olmaktadır (Srivastava, 2020). Çevrede arsenik kontaminasyonu, endüstriyel kaynaklı bu antropojenik faaliyetlerden kaynaklandığı gibi, minerallerin çözünmesi, mikrobiyal aktivite ve doğal materyallerle kompleks oluşturma gibi doğal süreçlerden de kaynaklanabilir. (Hao vd. 2018). Ancak alıcı ortamlardaki arsenik kontaminasyonunun çoğu antropojenik faaliyetlerden kaynaklanır ve milyonlarca insanı, arsenik maruziyetinin ana kaynağı olan zehirli içme suyu tehdidi ile karşı karşıya bırakır.

Arsenik kirliliğine sürekli maruz kalmanın insanlarda merkezi sinir sistemi, böbrek, deri, karaciğer ve akciğerlere zarar verdiği gözlenmiştir. Bununla birlikte kronik arsenik toksisitesi; kardiyovasküler hastalıklara, hipertansiyona neden olabilir ve damar sistemini etkileyebilir. Arsenikle kirlenmiş su ile uzun süreli temas, ciltte pigmentasyona ve insanların avuçlarında sert lekelerin oluşmasına neden olabilir (Hao vd. 2018). Bununla birlikte, arsenik ve arsenik bileşikleri; Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından 1. grup kanserojen olarak kabul edilmiştir (IARC, 1987). Arseniğin insan üzerindeki yüksek toksisitesi ve kanserojen etkisi nedeniyle, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA), içme suyundaki arsenik için $10 \mu g L^{-1}$ maksimum kirletici seviyesi (MCL) önermiştir (WHO, 1993; USEPA, 2013). Ülkemizde, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik'te belirtilen maksimum arsenik miktarı ise $10 \mu g L^{-1}$ 'dir (İTASHY, 2005).

Sudaki arsenik kontaminasyonu küresel bir sorundur. Ülkemizde de Bursa, Balıkesir, Uşak, İzmir (Öztürk, 2017), Antalya (Kır ve Ulusoy, 2017), Kayseri (Yazıcı vd., 2015), Nevşehir ve Aksaray (Oruç, 2013) gibi şehirlerin bazı bölgelerindeki yüzeysel ve yer altı sularında, yönetmelikteki sınır değerinin üstünde arsenik konsantrasyonları tespit edilmiş; Kütahya, Kırşehir (Keskin vd. 2018), ve Sivas (Kurt 2018) gibi şehirlerin bazı bölgelerinde ise $1000 \mu g L^{-1}$ 'e kadar yüksek arsenik konsantrasyonları bildirilmiştir.

Sulardan arsenik giderimi için bugüne kadar kapsamlı çalışmalar yapılmış ve birçok arıtma teknolojisi test edilmiştir. Bu teknolojiler arasında oksidasyon (Hug ve Leupin, 2003), koagülasyon (Hering vd., 1997), kimyasal çöktürme (Pal vd., 2007), iyon değişimi, adsorpsiyon (Dominguez-Ramos vd., 2014) ve membran filtrasyonu (Ning, 2002) yer almaktadır. Bu teknikler arasında adsorpsiyon; basit, kolay ulaşılabilir, ekonomik ve arsenik giderimi için de yüksek verimliliğe sahip olduğunu kanıtlamış bir tekniktir (Kumar vd., 2019). Sulardan arseniğin adsorpsiyonu için, biyosorbentler, mineral oksitler, aktif karbonlar ve reçineler gibi çok sayıda materyal kullanılmıştır (Mohan ve Pittman, 2007). Bu materyallerin yanında çeşitli tarımsal ve endüstriyel yan ürünler de yoğun bir şekilde araştırılmış ve arsenik gideriminde etkili ve düşük maliyetli adsorbentler olduklarını kanıtlamışlardır (Kanel vd.,

2006; Mohan vd., 2019). Ancak bu adsorbentlerin ticari anlamda kullanımı halen sınırlı olduğu için, günümüzde sürdürülebilir çevre için fayda sağlayan etkili, çevre dostu ve düşük maliyetli adsorbentlere yönelik arayışlar halen devam etmektedir.

Birçok araştırmacı arsenik giderimi için, doğal malzemeler (kil, zeolit, pomza gibi) atık malzemeler (kül, çamur, tarımsal atıklar, biyokömür gibi) ya da yan ürünlerin adsorbent olarak kullanımını araştırmışlardır. Örneğin, Kanel vd., (2006); Oh vd., (2012); Lekić vd., (2013) tarafından yapılan birkaç araştırma arseniğin yüksek fırın cürufu kullanılarak giderilmesine odaklanırken Mohan vd., (2019), arsenik ile kirlenmiş suyu arıtmak için tarım atıklarını, Namlı, (2014) kırmızı çamur peletlerini, Altundoğan vd., (2002) ve Genc-Fuhrman vd., (2005) modifiye edilmiş kırmızı çamuru kullanmışlardır. Khan ve Imteaz (2021) ise, Avustralya'da bulunan doğal kum örneğini alüminyum/demir ile kaplamış ve demir kaplı kumun arsenik gideriminde oldukça etkili olduğunu (%100 giderimle) ortaya çıkarmışlardır Bu çalışmaların yanında Far vd., (2012) pomzayı mangan ile, Öztel vd., (2015) ve Kırkan ve Bekaroğlu (2019) demirle, Heidari vd., (2011) ise alüminyum ile modifiye ederek arsenik giderim verimlerini test etmişlerdir. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında, doğal ve atık malzemelerin genellikle farklı teknikler kullanılarak modifiye edildikleri çalışmaların oldukça yaygın olduğu görülebilir. Bununla birlikte doğal ve atık malzemeleri alındığı gibi başka bir deyişle orijinal haliyle kullanan çalışmaların sayısı oldukça azdır.

Orijinal doğal ve atık materyallerin adsorpsiyon kapasitelerinin ise genellikle modifiye materyallere göre daha düşük olduğu bilinmektedir. Literatürde modifiye edilmiş doğal ve atık materyallerin adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda $250 \mu\text{g L}^{-1}$ ile $10000 \mu\text{g L}^{-1}$ arasında arsenik içeren sular için çalışma koşullarına da bağlı olarak %95 ile %100 arasında giderim verimi elde edildiği görülmektedir (Altundoğan vd., 2002; Kanel vd., 2006; Heidari vd., 2011).

Bu çalışmanın amacı, modifikasyon işlemi uygulanmadan ham adsorbent olarak kullanılan düşük maliyetli ve çevre dostu doğal ve atık materyallerin arsenik giderim performanslarının değerlendirilmesidir. Son yıllarda, döngüsel ekonomi kavramı ve bununla bağlantılı atıkların yeniden kullanımı konularını gittikçe önemli olmaktadır. Atık malzemelerin yeniden kullanımı kaynak kullanımını azaltmaktadır. Bu bağlamda arıtma sektöründe ticari sentetik adsorbentlere alternatif olarak doğal ve atık malzemelerin kullanımı konusunda çalışmalara hız verilmiştir. Bu amaçla çalışmada test edilecek düşük maliyetli, çevre dostu doğal ve atık adsorbentler olarak Isparta pomzası, kırmızı çamur ve çelikhane cürufu seçilmiştir. Pomza, volkanik patlamalar sırasında lavların soğuması ve katılaşması sırasında açığa çıkan gazlarla oluşmaktadır. Gözenekli yapıya ve geniş yüzey alanına sahip olduğundan dolayı su ve atık sudan kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorbent olarak kullanılmaktadır. Kırmızı çamur, alümina üretimi sırasında boksit cevherlerinin kostik liçinden elde edilen katı atık kalıntısıdır. Kırmızı çamur, yüksek alüminyum, demir ve kalsiyum içeriğinin yanı sıra geniş spesifik yüzey alanları ve gözenekli yüzey yapıları nedeniyle toksik metallerin, inorganik anyonların ve organiklerin uzaklaştırılması için su arıtımında ucuz ve umut verici bir adsorbent olarak gösterilmiştir. Çelikhane cürufu, çelik üretim endüstrisinde üretilen bir yan üründür. Gevşek ve gözenekli bir yapıya sahiptir, yüksek yoğunluktadır, suda hızlı çöker, kısa bir katı-sıvı ayrımı döngüsüne sahiptir ve demir oksit ve kalsiyum oksit içermektedir (Yang vd., 2017). Çelikhane cürufunun bu özellikleri su ve atık sulardan kurşun, mangan, nitrat, fosfat, doğal organik madde gibi kirleticilerin gideriminde yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlamıştır. Adsorptif özelliklerinden dolayı çelikhane cürufuları arsenik giderimi için adsorpsiyon kolonlarında adsorbent olarak kullanılıp granül aktif karbonlara alternatif olabilir.

MATERYAL ve METOT

Kimyasallar

Bu çalışmada model çözeltilerdeki arsenik konsantrasyonunu ayarlamak için kullanılan arsenik stok çözeltilerinin hazırlanmasında sodyum arsenat dibazik heptahidrat ($\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve pH ayarlanmasında kullanılan diğer kimyasallar analitik saflıkta olup Merck firmasından elde edilmiştir. Hazırlanan arsenik stok çözeltilerinden (1000 mgAs L^{-1}), $400 \text{ } \mu\text{gAs L}^{-1}$ başlangıç konsantrasyonu hedefine ulaşmak için distile ve deiyonize su (DDS) ile seyreltilerek çözeltiler hazırlanmıştır. Bu konsantrasyon, Türkiye'deki farklı bölgelerdeki yüzeysel ve yer altı sularının $10\text{-}900 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ arasında arsenik içerdiği gerçeğine dayanılarak seçilmiştir (Öztürk, 2017).

Kullanılan adsorbentler

Arsenik giderimi için doğal ve atık materyallerden elde edilen düşük maliyetli adsorbentler kullanılmıştır. Doğal materyal olarak pomza seçilirken, atık materyal olarak çelikhane cürufu ve kırmızı çamur seçilmiştir. Pomza numuneleri Isparta Belediyesi BİMS Yapı Elemanları Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketinden (ISBAŞ) alınmış ve $<63 \text{ } \mu\text{m}$ (Isp1) ve $250\text{-}1000 \text{ } \mu\text{m}$ (Isp 2) olmak üzere iki farklı boyuta ayrılmıştır. Türkiye Ereğli Demir ve Çelik Üretim Tesisinden elde edilen çelikhane cürufu (ÇC) örnekleri ise öğütüldükten sonra $<250 \text{ } \mu\text{m}$ (ÇC 1) ve $1000\text{-}2000 \text{ } \mu\text{m}$ (ÇC 2) olmak üzere iki farklı boyut fraksiyonuna elenmiştir. Elenen ÇC örnekleri, adsorpsiyon deneyleri sırasında iyonların salınımını minimize etmek için yıkama çözeltilerindeki iletkenlik $10 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ olana kadar DDS ile yıkanmıştır. Atık bir materyal olan kırmızı çamur (KÇ) örnekleri ise, Etibank-Seydişehir Alüminyum Üretim Tesisinden temin edilmiş, $250 \text{ } \mu\text{m}$ altına elenmiş ve birkaç kez DDS ile yıkanıp kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmıştır. Test edilen bu adsorbentlerin içerdikleri önemli bileşenler ve bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi partiküller önemli miktarda demir oksit ve kalsiyum oksit içermektedir. Çelikhane cürufunun %26.68 Fe_2O_3 ve %40.96 CaO oranında bileşeni içerdiği görülmektedir. Adsorbentlerin karakterizasyonu ile ilgili detaylar, Yigit ve Tozum'un (2012) ve Kaplan Bekaroglu vd. (2021) çalışmalarında bulunabilir.

Çizelge 1. Test edilen partiküllerin bazı fizikokimyasal özellikleri ve önemli bileşenleri (Yigit ve Tozum, 2012)

Adsorbentler	BET yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	pH _{pzc}	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)
ÇC 1	<2	11.4	26.68	40.96	2.58
ÇC 2	a	a	a	a	a
Isp 1	14	9	3.28	3.91	17.30
Isp 2	2	9.2	4.32	5.14	17.06
KÇ	10	9.9	34.81	4.07	22.42

(Adsorbentler için Kodlar: ÇC 1, Çelikhane Cürufu ($<250 \text{ } \mu\text{m}$); ÇC 2, Çelikhane Cürufu ($1000\text{-}2000 \text{ } \mu\text{m}$); Isp 1, Isparta Pomzası ($<63 \text{ } \mu\text{m}$); Isp 2, Isparta Pomza ($250\text{-}1000 \text{ } \mu\text{m}$); KÇ, Kırmızı Çamur ($250 \text{ } \mu\text{m}$). a: Data mevcut değildir.

Kesikli deneyler

Çeşitli adsorbentlerin sudan arseniğin giderilmesindeki etkinliğini araştırmak için kesikli izoterm deneyleri tasarlanmıştır. Kesikli adsorpsiyon izoterm deneyleri, değişen zaman aralıklarında ve değişen adsorbent dozlarında test edilmiştir. Tüm kesikli deneyler, 20°C sıcaklıkta, 24 saat boyunca, 150 rpm 'lik bir karıştırma hızında döner bir çalkalayıcı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinden önce numunelerin pH'ı, 1 M HCl ve/veya 1 M NaOH kullanılarak 7.0'ye ayarlanmıştır. 130 mL hacme sahip amber şişelerde 100 mL arsenik içeren model su içerisine çeşitli miktarlarda adsorbent (0.05 g ile 10 g) ilave edilmiştir. Belirlenen süre sonunda arsenik ölçümü yapılmadan önce partikülleri gidermek için numuneler filtreden geçirilmiş ve süzülen numuneler arsenik için analiz

edilmiştir. Birim adsorbent başına adsorplanan arsenik miktarı Eşitlik 1’de verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Burada q (adsorpsiyon kapasitesi) (mgAs g^{-1}), birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen arsenik miktarı; C_0 mg L^{-1} ve C_e (mgAs L^{-1}) sırasıyla başlangıç ve denge fazındaki arsenik konsantrasyonları; V (L), çözelti hacmi ve m (g) ise adsorbent kütlesini ifade etmektedir.

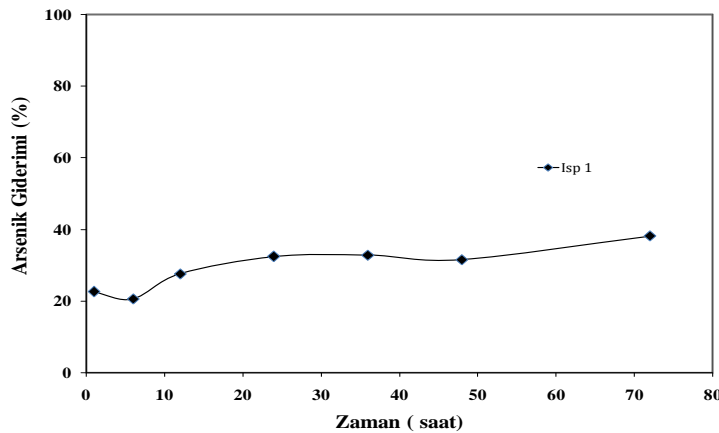
Analitik metotlar

Arsenik, Standart Metotlar 3120B’e göre indüksiyonla birleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) kullanılarak analiz edilmiştir. ICP-OES, arsenik için $10 \mu\text{g L}^{-1}$ tespit sınırına (detection limit) sahiptir. Hidür analizinde ön indirgen olarak %5 Askorbik asit ve %5 potasyum iyodür indirgen bir ortam sağlamak amacı ile ortama eklenmiştir. Standartlar ve örnekler %10 HCl içerisinde hazırlanarak %0.05’lik NaOH ‘de hazırlanan %0.2 NaBH_4 çözeltisi kullanılarak hidrür oluşumu sağlanmıştır. ICP-OES ile Arsenik analizi için dalga boyu 193.7nm ’dir. pH ölçümleri için WTW-340i marka pH metre kullanılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Kesikli deneyler

Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon denge zamanını belirlemek oldukça önemlidir. Bu amaçla, bütün adsorbentleri temsilen Isp 1 ile 1-72 saat arasında değişen zaman aralıklarında sabit adsorbent dozunda (0.2 g L^{-1}) kinetik testler yürütülmüştür. Şekil 1, pomza partiküllerinin arsenik sorpsiyon kinetiklerini göstermektedir. Görüldüğü gibi, arsenik sorpsiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmiş, temas süresinin 1 saatten 12 saate artmasıyla giderim verimi %22.6 dan %27.6’ya artmış, 24 saat sonunda adsorpsiyon dengesine ulaşmıştır. 24 saatlik temas süresi sonunda elde edilen arsenik giderim verimi %32.4 olup bu temas süresinden sonra giderim veriminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Diğer test edilen adsorbentler için yapılan kinetik test sonuçlarına göre denge süresi 4-24 saat arasında değişmektedir. Tüm adsorbentlerin kıyaslanabilmesi açısından daha sonra gerçekleştirilen adsorpsiyon izoterm deneylerinde temas süresi 24 saat olarak seçilmiştir. Benzer bulgular Zhang vd., (2008) tarafından yapılan arsenik giderim çalışmalarında da elde edilmiştir.

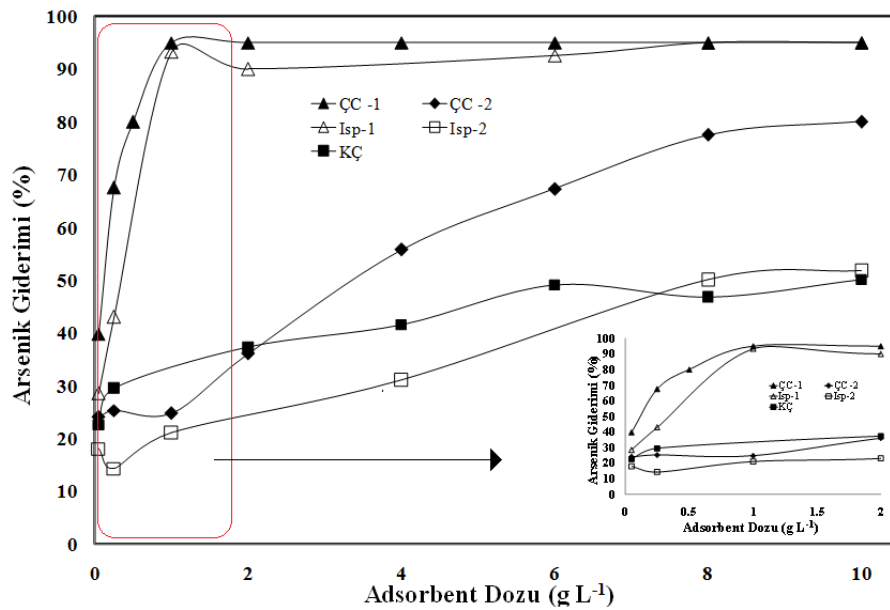


Şekil 1. Isparta pomzası için arsenik adsorpsiyon kinetik deneyleri. (Adsorbent Kodu: Isp 1, Isparta Pomzası (<math><63 \mu\text{m}</math>)).

Adsorpsiyon izotermeleri

Kinetik testlerin ardından adsorpsiyon izoterm testleri, farklı adsorbent dozlarında (0.05 ; 0.25 ; 0.5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 ve 10 g L^{-1}) 24 saatlik denge süresi boyunca yürütülmüştür. Şekil 2, test edilen

adsorbentler ile elde edilen arsenik giderim verimlerini göstermektedir. Beklenildiği gibi test edilen tüm adsorbentler daha yüksek dozlarda, daha yüksek arsenik giderimi sağlamıştır. KÇ, test edilen adsorbentlerin içinde en düşük arsenik giderim verimine sahiptir. KÇ partikülleri ile 6 g L^{-1} dozunda %49 arsenik giderim verimi elde edilmiştir. Kırmızı çamura benzer şekilde Isp 2 de %50 arsenik giderim verimi sağlamak yüksek dozlar gerektirmektedir (8 g L^{-1}). Bununla birlikte Isp 1, Isp 2'ye kıyasla arsenik gideriminde daha etkilidir. 1 g L^{-1} adsorbent dozunda Isp 2 ile %21 arsenik giderimi elde edilirken aynı dozda Isp 1 ile %93 giderim verimi elde edilmiştir. Bu durum, daha küçük tane boyutlarında yüzey alanlarının ve dolayısıyla arsenik adsorpsiyonu için adsorpsiyon yerlerinin artmasıyla açıklanabilir. ÇC 1, test edilen tüm adsorbentler arasında arsenik gideriminde en etkili adsorbent olup yüksek arsenik giderim verimleri sağlamıştır. ÇC 1 ile düşük dozlarda bile yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Örneğin 0.5 g L^{-1} adsorbent dozunda %80 arsenik giderim verimi sağlanırken bu partikül ile maksimum arsenik giderim verimi (%95) 1 g L^{-1} adsorbent dozunda sağlanmıştır. Çelikhane cürufunun %26.68 Fe_2O_3 ve %40.96 CaO gibi yüksek oranlarda bileşenler içerdiği görülmektedir (Yigit ve Tozum, 2012). Bu sebeple ÇC partikülleri ile yüksek arsenik giderim verimleri elde edilmesinde bu bileşenler sorumlu tutulabilirler. Literatürdeki çalışmalar da bu bulguları destekler niteliktedir. Jeon vd. (2009) cüruf içindeki demir oksitlerin arsenik adsorpsiyon alanları sağladığını, Kim vd., (2021) ise kalsiyum iyonlarının arsenik arasında köprü oluşturarak giderimi arttırdığını belirtmişlerdir. Çelikhane cürufunun partikül boyut etkisi pomza partiküllerine benzer trend sergilemiştir. ÇC 2 ile elde edilen giderimler, ÇC 1 partikülüne göre düşüktür. ÇC 2, 8 g L^{-1} adsorbent dozunda %77.5 arsenik giderim verimi sağlamıştır.

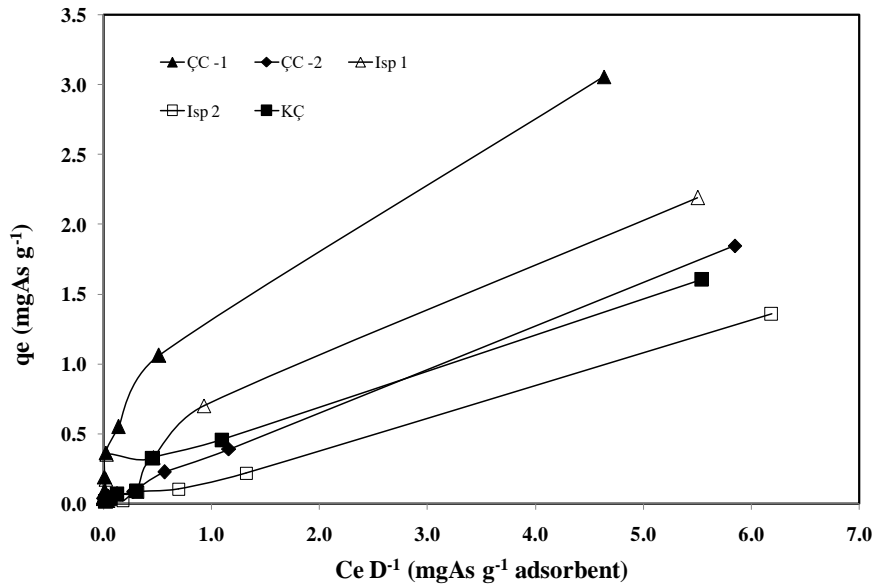


Şekil 2. Test edilen adsorbentler için giderim verimine adsorbent dozunun etkisi (Adsorbentler için Kodlar: ÇC 1, Çelikhane Cürufu (<250 μm); ÇC 2, Çelikhane Cürufu (1000-2000 μm); Isp 1, Isparta Pomzası (<63 μm); Isp 2, Isparta Pomza (250-1000 μm); KÇ, Kırmızı Çamura (250 μm).

Adsorpsiyon izoterm verileri kullanılarak Eşitlik (1)'den test edilen adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Şekil 3, test edilen tüm adsorbentler için hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerini göstermektedir. Görüldüğü gibi ÇC ve pomzanın en küçük tane boyut fraksiyonları, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. ÇC 1 ve Isp 1 için elde edilen maksimum arsenik adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 3.058 ve $2.192 \text{ mgAs g}^{-1}$ 'dir. Kırcan ve Bekaroğlu (2019) demir oksit kaplı pomza ile $1000 \mu\text{gAs L}^{-1}$ arsenik konsantrasyonu için 1.92 mgAs g^{-1} maksimum adsorpsiyon kapasitesi; Öztel vd., (2015) ise demir kaplı pomza ve sepiloid için sırasıyla 0.229 ve $0.139 \text{ mgAs g}^{-1}$ maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirtmişlerdir. Literatürde modifiye edilmiş adsorbentler

kullanılarak elde edilen bu değerlere mevcut çalışmada adsorbentlere hiçbir modifikasyon işlemi uygulamadan ulaşılmıştır. Test edilen tüm adsorbentlerin arsenik için adsorpsiyon kapasiteleri şu şekilde sıralanabilir: ÇC1>Isp 1 >ÇC2>KÇ>Isp 2.

Test edilen tüm partiküllerin fizikokimyasal yapısı incelendiğinde yüksek oranda demir oksit içerdikleri görülebilir (Çizelge 1). Demir oksitler içeren adsorbentlerle arseniğin adsorpsiyonu, genellikle ligand değişim reaksiyonlarına dayandırılmaktadır (Kanel vd., 2006; Zhang vd., 2008; Öztel vd., 2015). Adsorbentlerdeki Ca/Fe koordineli yüzey hidroksil gruplarının arsenik iyonları ile yer değiştirmesi ile arsenik adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Test edilen adsorbentlerde bulunan Fe₂O₃ ve CaO, arsenik adsorpsiyonundan sorumlu tutulabilirler.



Şekil 3. Test edilen adsorbentler için arsenik adsorpsiyon kapasiteleri (ÇC 1, Çelikhane Cürufu (<250 µm); ÇC 2, Çelikhane Cürufu (1000-2000 µm); Isp 1, Isparta Pomzası (<63µm); Isp 2, Isparta Pomza (250-1000µm); KÇ, Kırmızı Çamur (250 µm)).

Arseniğin; pomza, kırmızı çamur ve çelikhane cürufu üzerine adsorpsiyon kapasitesini belirlemek ve adsorpsiyonun doğasını tanımlamak için adsorpsiyon izoterm verilerinin modellenmesi yapılmış ve Freundlich, modifiye Freundlich ve Langmuir gibi çeşitli izoterm modelleri değerlendirilmiştir. Freundlich izotermine modifiye edilmiş formunun; 0.95 ile 0.99 arasında regreasyon katsayıları sağlayarak izoterm verilerine uyum sağladığı bulunmuştur. Freundlich izotermine modifiye edilmiş formu Eşitlik (2)'deki formülle tanımlanabilir.

$$q_e = K_f \left(\frac{C_e}{D_0}\right)^n \quad (2)$$

Burada; q_e, arsenik sorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹); C_e, denge arsenik konsantrasyonu (mg L⁻¹); K_f ve n, Freundlich sabitleri ve D₀ ise adsorbent dozunu (g L⁻¹) ifade etmektedir.

Çizelge 2, test edilen adsorbentler için Eşitlik (2) kullanılarak hesaplanan Freundlich izoterm modeli parametrelerini göstermektedir. Freundlich izoterm modeline göre hesaplanan K_f değerleri 0.194 ile 1.63 arasında değişmektedir. K_f değeri adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi olduğundan elde edilen en yüksek K_f değerinin ÇC'nin en küçük tane boyutu için hesaplanmış olması (1.63 mgAs g⁻¹) deneysel olarak en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin ÇC'nin en küçük tane boyutu ile elde edilmesiyle de uyumludur. Literatürde endüstriyel yan ürünler ve doğal materyaller ile elde edilen K_f değerleri 0.142 ve 63.27 (mgAs g⁻¹) aralığında değişkenlik göstermektedir. Bu geniş aralık deneysel şartlardaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Bütün adsorbentler için hesaplanan n değerleri ise 0.51 ile 0.908 arasında değişmektedir. Literatürde cüruf, kırmızı çamur, pomza ve sepiloid gibi

adsorbentlerle arsenik giderimi için hesaplanan n değerleri ise 0.502 ile 1.11 arasında değişmektedir (Genç-Fuhrman vd., 2004; Kanel vd., 2006; Öztel vd., 2015; Arıkan, 2016).

Çizelge 2. Arsenik için modifiye Freundlich izoterm modeli parametreleri

Arsenik Freundlich Doz Normalize			
Adsorbent Tipi	K_f^a	n^b	R^2
ÇC 1	1.63	0.55	0.994
ÇC 2	0.34	0.51	0.968
Isp 1	0.794	0.465	0.951
Isp 2	0.194	0.693	0.958
KÇ	0.548	0.908	0.976

Adsorbentler için Kodlar: ÇC 1, Çelikhane Cürufu (<250 µm); ÇC 2, Çelikhane Cürufu (1000-2000 µm); Isp 1, Isparta Pomzası (<63µm); Isp 2, Isparta Pomza (250-1000µm); KÇ, Kırmızı Çamur (250 µm), ^a: Doz-normalizeli Freundlich kapasite parametresi (mgAs g⁻¹) ve ^b: L/mg

SONUÇ

Bu çalışmanın amacı içme sularından arseniğin giderilmesi için doğal malzemelerin (pomza) ve endüstriyel atık materyallerin (çelikhane cürufu ve kırmızı çamur) düşük maliyetli ve çevre dostu adsorbent olarak kullanımını araştırmak ve performanslarını değerlendirmektir. Deneysel sonuçlar, bu partiküllerin sulardan arsenik gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmalar, test edilen tüm adsorbentler arasında ÇC 1' in, arsenik gideriminde en verimli partikül olduğunu ve 3.058 mgAs g⁻¹ maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen yüksek giderimler, çelikhane cürufularının arsenik gideriminde alternatif bir adsorbent olabileceğini göstermektedir. ÇC partikülünün daha yüksek arsenik giderme verimi, demir ve kalsiyum oksit içeriklerine bağlanabilir. ÇC 1, %95'lere varan yüksek arsenik giderim verimleri sağlamıştır. Benzer şekilde doğal ve bol bulunan bir malzeme olan pomza partikülleri de (Isp 1) yüksek adsorpsiyon kapasitesi (2.192 mgAs g⁻¹) sergilemiştir.

Çelikhane cürufu ve kırmızı çamur gibi endüstriyel yan ürünlerin küresel bazda üretimi gittikçe artmakta ve bu yan ürünlerin uzaklaştırılması giderek önemli bir çevre sorunu haline gelmektedir. Bu ürünlerin su arıtımında değerlendirilmesi ile hem atık bertaraf probleminin önüne geçilecek hem de doğal kaynakların korunması sağlanmış olacaktır. Yapılan çalışmalarda bu malzemelerin genellikle modifikasyon işlemine tutulduktan sonra arsenik gideriminde etkili olduğu görülmektedir. Ancak atık ya da doğal materyallerin alüminyum ya da demir oksitle kaplama gibi çeşitli tekniklerle modifikasyonu filtrelenmiş suda kaplama malzemesinin sızıntısı olasılığını doğurmaktadır. Bu tür bir sızıntı potansiyelini önlemek için atık ve doğal materyallerin orijinal halleriyle kirleticilerin gideriminde etkili olması büyük önem arz etmektedir. Ancak yine de çelikhane cürufu gibi partiküllerin pH ve iletkenliği artırıcı iyonları salmasından dolayı adsorpsiyon proseslerinde kullanılmadan önce yıkanmaları gerektiği unutulmamalıdır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

KAYNAKLAR

- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M., 2002. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Management*, 22, 357–363.
- Arıkan, S., 2016. Investigation of Arsenic Adsorption Performance of the Modified Natural Materials, PhD Thesis, Dokuz Eylül University.

- Domingues-Ramos, A., Chavan, K., Garcia, V., Jimeno, G., Albo, J., Marathe, K.V., Yadav, G.D., Iraben, A., 2014. Arsenic removal from natural waters by adsorption or ion exchange: an environmental sustainability assessment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53 (49), 18920-18927.
- Far, L. B., Souri, B., Heidari, M., Khoshnavazi, R., 2012. Evaluation of iron and manganese-coated pumice application for the removal of As(v) from aqueous solutions, *Iranian Journal of Environmental Health Sciences and Engineering*, 9,21.
- Genc-Fuhrman, H., Bergnhøj, H., McConchie, D. 2005. Arsenate removal from water using sand-red mud columns. *Water Research*, 39, 2944–2954.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J. C., Mcconchie, D., 2004. Adsorption of Arsenic from Water Using Activated Neutralized Red Mud, *Environmental Science and Technology*, 38, 2428-2434.
- Hao, L., Liu, M., Wang, N., Li, G., 2018. A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents, *RSC Adv.*, 8, 39545–39560.
- Heidari, M. Moattar, F., Naseri, S., Samadi, M.T., Khorasani, N., 2011. Evaluation of aluminum-coated pumice as a potential arsenic (V) adsorbent from water resources, *International Journal of Environmental Research*, 5, 447–456.
- Hering, J.G., Chen, P.-Y., Wilkie, J.A., Elimelech, M., 1997. Arsenic removal from drinking water during coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, 123, 800–807.
- Hug, S.J., Leupin, O., 2003. Iron-catalyzed oxidation of arsenic (III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, 37, 2734–2742.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 1987. Summaries & evaluations: Arsenic and arsenic compounds (Group 1). Lyon, International Agency for Research on Cancer, p. 100 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7).
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 2012. Arsenic, metals, fibres, and dusts: Volume 100 C, A review of human carcinogens. France.
- İTASHY, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, TC Sağlık Bakanlığı, , 17.02.2005-25730, Ankara, Türkiye 2005.
- Jeon, C. S., Batjargal, T., Seo, C. I., Yang, J. S., Baek, K., 2009. Removal of As(V) from aqueous system using steel-making by-product, *Desalination and Water Treatment*, 7, 152–159.
- Kanel, S. R., Choi, H., Kim, J., Vigneswaran, S., Shim, W. G., 2006. Removal of Arsenic(III) from Groundwater using Low-Cost Industrial By-products—Blast Furnace Slag, *Water Quality Research Journal of Canada*, 41(2) 130–139.
- Kaplan Bekaroglu, S. S., Ates, N., Kitis, M., 2021. Removal of Natural Organic Matter by Steel Slag through Adsorption and Catalytic Oxidation, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(3): 1866-1873.
- Keskin, T. E., Girişen, F., Başibüyük, Z., 2018. Yeraltısularında Arsenik Kirliliği Kaman (Kırşehir, Türkiye) Örneği, *International Symposium on Natural Hazards and Disaster Management*, 317-324.
- Khan, S. A., Imteaz, M. A., 2021. Batch experiments on arsenic removal efficiencies through adsorption using synthetic and natural sand samples, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18:2357–2364.
- Kır, İ., Ulusoy, M., 2017. Antalya İli (Türkiye) İçme Suyu Kaynaklarında Arsenik (As) Konsantrasyonlarının Belirlenmesi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 13(2), 186-194.
- Kırkan, B., Bekaroğlu, M., 2019. Modifiye Edilmiş Pomza Kullanılarak Sulu Ortamlardan Adsorpsiyon Prosesi ile Arsenat (V) Giderimi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 23(2)356-366.
- Kim, S. H., Chung, H., Jeong, S., Nam, K., 2021. Identification of pH-dependent removal mechanisms of lead and arsenic by basic oxygen furnace slag: Relative contribution of precipitation and adsorption, *Journal of Cleaner Production* 279, 123451.

- Kumar, R., Patel, M., Singh, P., Bundschuh, J., Pittman, C. U., Trakal, L., Mohan, D., 2019. Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas: Methods, experience from, and options for Latin America, *Science of the Total Environment* 694, 133427.
- Kurt, M. A., 2018. Pirhüseyin ve Yalıncağ Köyleri (Hafik, Sivas) Dolaylarındaki Suların Arsenik Konsantrasyonlarının Belirlenmesi, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(2), 532-540.
- Lekić, B. M., Marković, D. D., Rajaković-Ognjanović, V. N., Đukić, A.R., Rajaković, L. V., 2013. Arsenic Removal from Water Using Industrial By-Products, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*.
- Mohan, D., Dey, S., Dwivedi, S.B., Shukla, S.P., 2019. Adsorption of arsenic using low cost adsorbents: guava leaf biomass, mango bark and bagasse. *Current Science*. 117 (4), 00113891.
- Mohan, D., Pittman, C. U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *Journal of Hazardous Materials* 142, 1–53.
- Namlı, S., 2014. Kırmızı Çamur ile Sulardan Arseniğin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Ning, R.Y., 2002. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination* 143, 237–247.
- Oh, C., Rhee, S., Oh, M., Park, J., 2012. Removal characteristics of As(III) and As(V) from acidic aqueous solution by steel making slag. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214:147-155.
- Oruç, N., 2013. Türkiye’de Arsenikli Su Problemi Genel Değerlendirme. Kütahya Valiliği Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü ÇED, İzin Ve Denetim Şube Müdürlüğü 25.04.2013 tarih ve 6972 sayılı yazı eki.
- Öztel, M.D. Akbal, F. Altaş, L. 2015. Arsenite removal by adsorption onto iron oxide-coated pumice and sepiolite *Environmental Earth Science*, 73, 4461–447.
- Öztürk, M., 2017. İçme Suyu Kaynaklarında Arsenik Arıtımı, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara. http://www.cevresehir.kutuphanesi.com/assets/files/slider_pdf/nsUI8wIeDbPq.pdf. Erişim tarihi: 23 Mart 2022.
- Pal, P., Ahamad, Z., Pattanayak, A., Bhattacharya, P., 2007. Removal of arsenic from drinking water by chemical precipitation - a modeling and simulation study of the physical-chemical processes. *Water Environment Research*. 79 (4), 357-366.
- Srivastava, S., 2020. *Arsenic in Drinking Water and Food*, Springer.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2013. Arsenic in drinking water. <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm>. Accessed 23 March 2022.
- World Health Organization (WHO), 1993. *Guidelines for drinking water quality*, vol 1, 2nd edn. WHO, Geneva.
- Yang, L., Yang, M., Xu, P., Zhao, X., Bai, H., Li, H., 2017. Characteristics of Nitrate Removal from Aqueous Solution by Modified Steel Slag, *Water*, 9, 757.
- Yazıcı, M., Değirmenci, M., Sözüdoğru, O., Ekmekçi, M., Atmaca, E., Tezcan, L., Namkhai, O. B., 2015. Kayseri Kenti Yer Altı Sularının Arsenik Kirliliği Açısından Değerlendirilmesi, *Karaelmas Science and Engineering Journal* 5(1), 16-25, 2015.
- Yigit, N. O., Tozum, S., 2012. Removal of Selenium Species from Waters Using Various Surface-Modified Natural Particles and Waste Materials, *Clean – Soil, Air, Water*, 40 (7), 735–745.
- Yin, H., Kong, M., Gu, X., Chen, H., 2017. Removal of arsenic from water by porous charred granulated attapulgite-supported hydrated iron oxide in batch and column modes. *Journal of Cleaner Production*, 166, 88-97.
- Zhang, S., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Ren, H., Wang, J., 2008. Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud, *Journal of Hazardous Materials* 152, 486–492.

Atf İçin: Yıldırım B, Öztürk B, Aykaç Özen H, 2022. Pencere Şekli, Konumu ve Boyutunun Binaların Doğal Havalandırmasına Etkisi.İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1405 - 1412.

To Cite:Yıldırım B, Öztürk B, Aykaç Özen H, 2022. Effects of window shape, size and position on natural ventilation of buildings. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1405 - 1412.

Pencere Şekli, Konumu ve Boyutunun Binaların Doğal Havalandırmasına Etkisi

Bahar YILDIRIM¹, Bahtiyar ÖZTÜRK^{1*}, Hülya AYKAÇ ÖZEN¹

ÖZET: Bu çalışmada binaların doğal havalandırılmasında önemli bir rol oynayan pencerelerin şekli, boyutu ve hakim rüzgar yönüne göre konumunun binaların havalandırılmasındaki rolü incelenmiştir. Sabit hızda hava akımı sağlayan bir üfleyici kullanılarak toplam on pencere durumu, beş rüzgar yönü, üç duvar genişleme açısı ve üç duvar kalınlığı durumu için en iyi pencere modeli ve pozisyonu belirlenmiştir. Ayrıca sistem dış atmosferde hakim rüzgar yönünde de test edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan pencere boyutunun dışarıya doğru eğimli bir şekilde genişlemesi (duvar kalınlığının artması), genişleme açısının artması ve rüzgarın pencereye doğrudan esmesi durumlarında bina içine beslenen hava miktarının arttığı bulunmuştur. Bina içine giren hava akımını pencerenin yanal eğim ve duvar kalınlığı artışının sırasıyla %16-23 ve %3-6 artırdığı, rüzgarın pencereye doğru esme açısındaki artış ile bina içine giren hava akımının hızla azaldığı ve rüzgarın pencere açıklığına paralel estiği durumda hava akımının sıfırladığı görülmüştür. Pencere açıklıklarının binanın hakim rüzgar yönünde ve onun zıt tarafında inşa edilmesinin, bina iç bölmelerinin hava akımının doğrusal akışını kolaylaştıracak şekilde inşa edilmesinin ve bina dışında türbülansa neden olacak girinti ve çıkıntılarının mümkün olduğunca azaltılmasının binaların etkin doğal havalandırılması için önemli olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bina içi hava kirliliği, yeşil bina tasarımı, doğal havalandırma, pencere

Effects of Window Shape, Size and Position on Natural Ventilation of Building

ABSTRACT: In this study, the role of the shape, size and position of the windows, which play an important role in the natural ventilation of the buildings, in the ventilation of the buildings were examined. By using a blower providing constant velocity airflow, the best window model and position were determined for a total of ten window conditions, five wind directions, three wall inclination angles, and three wall thickness conditions. In addition, the system was also tested in the prevailing wind direction in the outer atmosphere. From the results obtained, it was found that the amount of air fed into the building increases in cases where the window size expands in an outward sloping way, the angle of inclination and the wall thickness increase, and the wind blows directly into the window. It has been observed that the air flow entering the building increased by 16-23% and 3-6% with the increase of the lateral slope and wall thickness of windows, respectively, but the air flow decreased rapidly with the increase of the angle of blowing the wind towards the window, and the air flow became zero when the wind blew parallel to the window opening. It has been seen that it is important for effective natural ventilation of buildings that window openings are constructed in the prevailing wind direction and on the opposite side of the building, that the interior partitions of the building are constructed to facilitate the linear flow of air, and that the indentations and projections that will cause turbulence outside the building are reduced as much as possible.

Keywords: Indoor air pollution, green building design, natural ventilation, window

¹Bahar YILDIRIM ([Orcid ID: 0000-0001-9660-026X](https://orcid.org/0000-0001-9660-026X)), Bahtiyar ÖZTÜRK ([Orcid ID: 0000-0002-3385-0701](https://orcid.org/0000-0002-3385-0701)), Hülya AYKAÇ ÖZEN ([Orcid ID: 0000-0003-4990-6682](https://orcid.org/0000-0003-4990-6682)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:Bahtiyar ÖZTÜRK, e-mail: bozturk061@gmail.com

Bu çalışma Bahar YILDIRIM'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

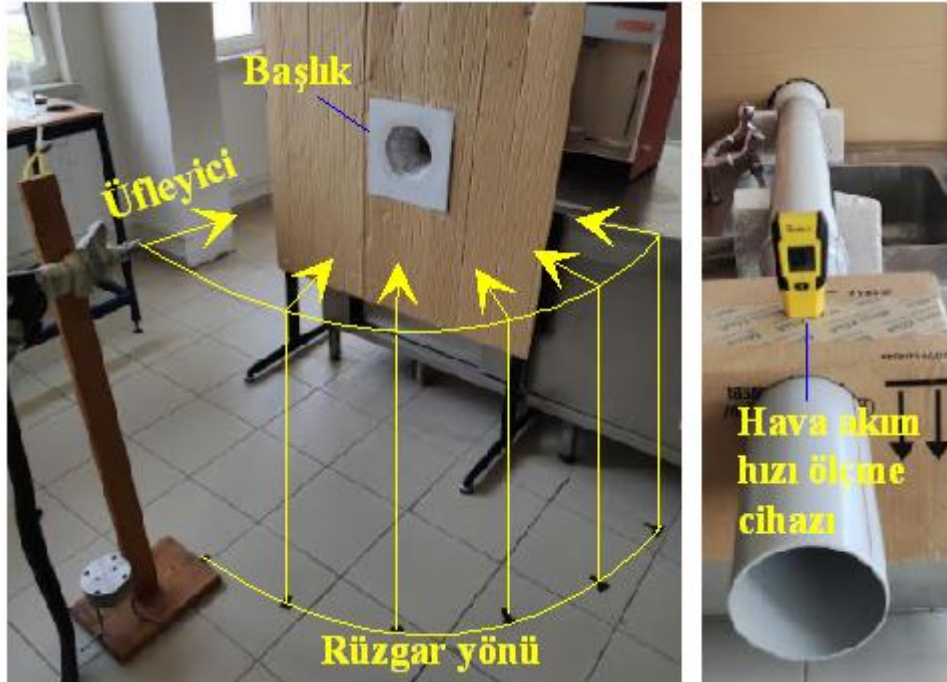
Binaların iç ortam hava kalitesi kullanıcıların rahatı, huzuru, konforu, çalışma verimi ve sağlığı açısından oldukça önem arz etmektedir. İç ortam hava kalitesini bozan kirleticileri dışarı atmak ve içeri temiz hava girmesini sağlamak için söz konusu kapalı ortamın mekanik veya doğal bir yol ile havalandırılması gerekmektedir. Elektrik enerjisi içe çalışan mekanik havalandırıcılar dışarıdan çektiği havayı kanallar vasıtasıyla bina içinin her tarafına dağıtırken, kapı, pencere ve diğer açıklıklardan doğal yolla bina içine giren hava koridor ve oda boşluklarından doğru hareket eder. Binaların doğal yolla havalandırılması mekanik havalandırıcının inşaat maliyetini, enerji ve bakım masraflarını ve gürültü problemini ortadan kaldırdığı, ayrıca hava ile birlikte içeri güneş ışığının da girmesini sağladığı için yeşil bina tasarımında önemli bir amaç haline gelmiştir. Bu nedenle mimarlar bina tasarlarken söz konusu binanın estetik ve kullanılabilirliği yanında daha az enerji kullanarak doğal kaynaklardan en yüksek seviyede yararlanmayı da göz önünde bulundurmaları gerekmektedir, ki bu binalarda en fazla uygulanan strateji doğal havalandırmanın optimize edilmesidir (Siew ve ark., 2011). Bu stratejide binanın geniş yüzeyinin hakim rüzgar tarafında yer alması, pencere ve diğer açıklıkların genel olarak hakim rüzgar yönü ve onun zıt tarafında bulunması, odaların, koridorun ve merdivenin hava akımına direnç oluşturmayacak biçimde tasarlanması gerekir.

Rüzgar basıncı ve termal kaldırma kuvveti ile havanın bina içine girmesini sağlayan pencerelerin etkin bir doğal havalandırma için boyutu kadar bina yüzeyindeki konumu ve tipi de önemlidir (Heiselberg ve ark., 2001; Lukkunaprasit ve ark., 2009). Bununla birlikte, pencerelerin havalandırma performansına ilişkin bilgiler oldukça sınırlıdır ve ana itici güçlerin, etkin alanların ve odalar içindeki hava akışının teorik varsayımlarına dayanmaktadır. Bu teorik yaklaşımlarda genel olarak hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) kullanılarak havanın bina dışındaki hareketi, pencereden bina içine girişi ve bina içindeki hareketi simule edilmiştir. Hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) ve rüzgar tüneli deneyleri ile farklı pencere boyutları ve bina yüzeyindeki konumlarının havalandırma üzerindeki etkisinin incelendiği bazı çalışmalarda binanın tek tarafında ve birbirinden uzak pozisyonda yer alan pencerelerin birbirine bitişik pencereye göre daha iyi (Hassan ve ark., 2007) ve düşey pozisyonda üst üste yer alan pencerelerin yan yana olanlara ve geniş pencerelerin dar olanlara göre daha iyi (Favarolu ve Manz, 2005) bir havalandırma sağladığı belirtilmiştir. Sacht ve Lukiantchuki (2017) CFD-Ansys CFX modeli kullanarak farklı pencere boyutlarının hava akışı, pencere ve kapı açıklarındaki basınç katsayısı ve iç ortamda hava akışının dağılımını değerlendirmişlerdir. Açıklık boyutundaki ve rüzgarın esme yönündeki değişiklikten hava akım hızı ve basınç katsayısının önemli ölçüde etkilendiğini göstermişlerdir. Gao and Lee (2011) bina pozisyonu, pencere boyutu, iki ayrı pencerenin birbirine göre pozisyonu ve açıklık durumu ve kapıların pozisyon durumlarını CFD modellemesi ve izleyici gaz ile incelemişler ve binanın havalandırılmasının en fazla pencereden etkilendiğini ve onu binanın ve kapıların pozisyonunun etkilediğini görmüşlerdir. Zhou vd (2014) Çin'in nispeten düşük rüzgar hızına sahip Chongqing kentinde yüksek katlı bir binada pencerelerin yerleşim şeklini ve açıklıklarını değiştirerek CFD modellemesini gerçekleştirmişler ve binanın optimizasyonunun iyi yapılması durumunda düşük rüzgar hızında bile iyi bir doğal havalandırma sağlanabileceğini göstermişlerdir. Zhang vd (2020) küp biçimindeki bir binanın tek taraflı ve çapraz akış şeklinde doğal havalandırmasını farklı rüzgar yönü durumları için CFD kullanarak modellemişler ve rüzgarın binaya dik olarak estiği durumda en iyi havalandırmanın çapraz akış ile sağlandığını belirtmişlerdir. Bazı çalışmalarda ise rüzgar tüneli, izleyici gaz veya parçacık görüntü hızı kullanılarak gerçek boyutlu pencerelerin rüzgar hızı ve kaldırma kuvveti etkisiyle doğal havalandırmadaki rolü belirlenmeye çalışılmıştır (Kato ve ark., 2006; Lo, 2014; Cao ve ark., 2014; Castillo ve ark., 2017).

Bu çalışmanın amacı binalarda doğal havalandırmayı daha etkin hale getirmek için pencere boyutunu genişletmekten ziyade pencerenin girişinin dışarı doğru genişletilmesinin ve hakim rüzgar yönüne doğru konumlandırılmasının binaların doğal havalandırmasına etkisini ortaya koymaktır. Bu amaçla üç farklı genişleme açısı ve üç farklı duvar kalınlığı durumlarında ve dış atmosferde farklı genişleme açısı durumlarında elde edilen sonuçlar geleneksel pencere inşaat durumu ile karşılaştırılmıştır.

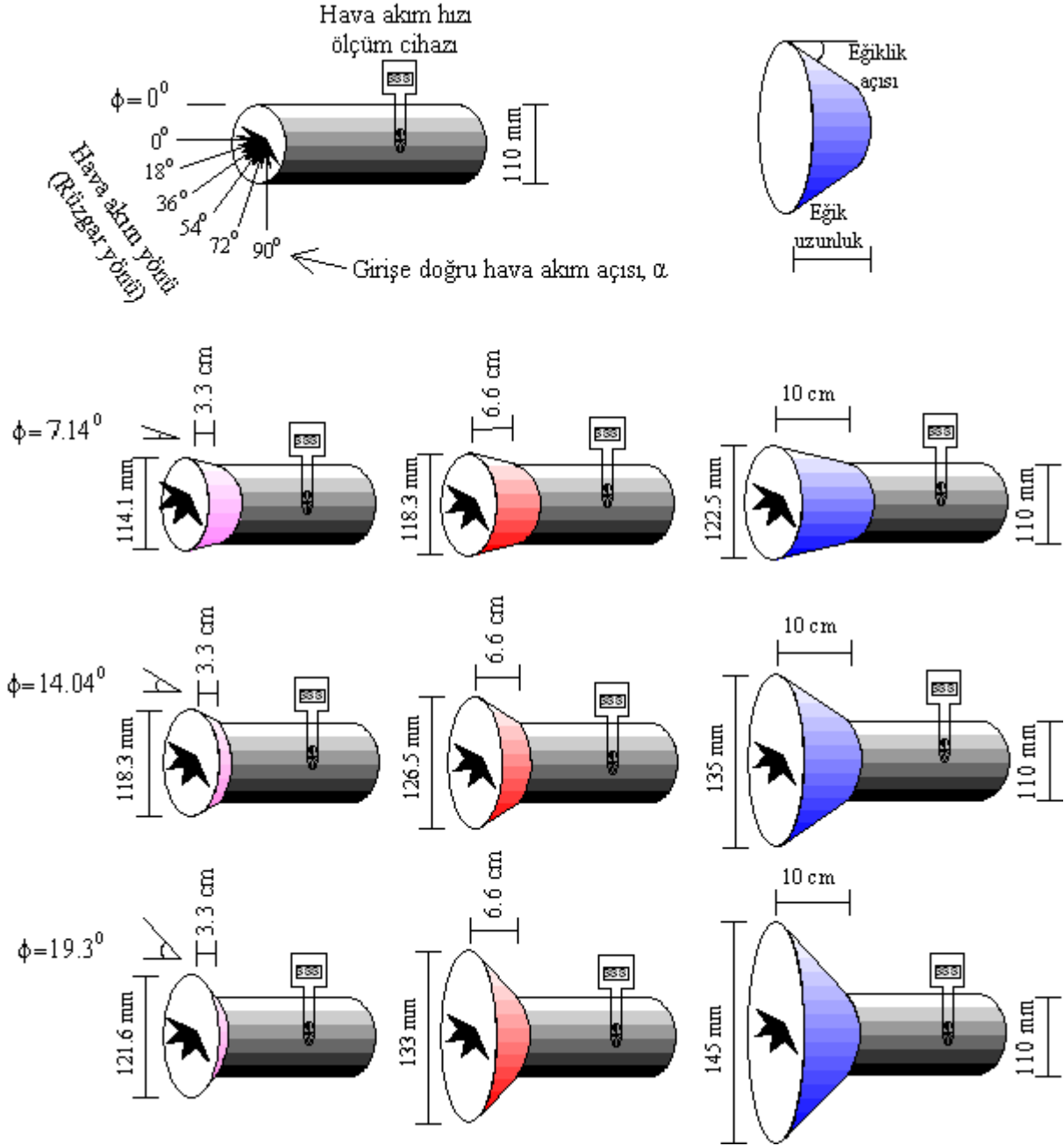
MATERYAL ve METOT

Bu çalışma bir pencerenin şekli, boyutu ve hakim rüzgar yönüne göre konumunun pencereden doğru bina içine giren hava miktarını nasıl etkilediğini ortaya koymak için gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, bir ucu 110 mm çapındaki plastik bir boruya girebilen ve diğer tarafı konik biçimde yapılmış başlıklar kullanılmıştır (Şekil 1). Üç farklı eğiklik açısına (7.14° , 14.04° ve 19.3°) sahip başlıkların her birinden üç farklı eğik uzunluğa sahip (3.3, 6.6 ve 10 cm) toplam dokuz adet başlık yapılmıştır. Bu başlıklar düşey olarak konumlandırılmış düz bir yüzeyde açılmış dairesel bir delikten doğru plastik boruya takılmıştır. Başlıkların hava akımı giren konik tarafı düşey yüzey üzerinde dışarıya doğru çıkıntı yapmayacak şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Üfleyicinin, başlığın ve hava akım hızı ölçüm cihazının konumlandırılması.

Bir elektrik süpürgesinin hortumu süpürgenin çıkışına bağlanarak hava üfleyici oluşturulmuş ve bu şekilde sağlanan sabit hava akımı (rüzgar) deneylerde kullanılmıştır. Üfleyici ile pencereyi temsil eden başlıklar arasındaki mesafe üfleyicinin her bir konumu için 1 m olarak sabit tutulmuştur. Üfleyiciden başlığa doğru gerçekleştirilen hava akımı altı farklı açıda (0° , 18° , 36° , 54° , 72° ve 90°) estirilmiştir (Şekil 1). Ayrıca, başlıkların etkisi doğal rüzgar ile de denenmiştir. Bu amaçla sistem bina dışına taşınmış ve sistem doğrudan hakim rüzgar yönünde konumlandırılarak başlıkların pencereden geçen hava akımına etkisi incelenmiştir. Dış atmosferdeki rüzgar hızı veya başlık takılmış (veya takılmamış) silindirik boru içindeki hava akım hızı boru girişinden itibaren 1 m uzaklıkta Trotec marka (Trotec BA06) hava akım hızı ölçme cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Aletin ölçüm aralığı 1.1-30 m/s ve ölçüm hassasiyeti $\pm(\%3+0.3\text{m/s})$ dir. Bu silindirik boruya 90° lik bir dirsek takılarak hava akım hızının bundan nasıl etkilendiği de test edilmiştir.

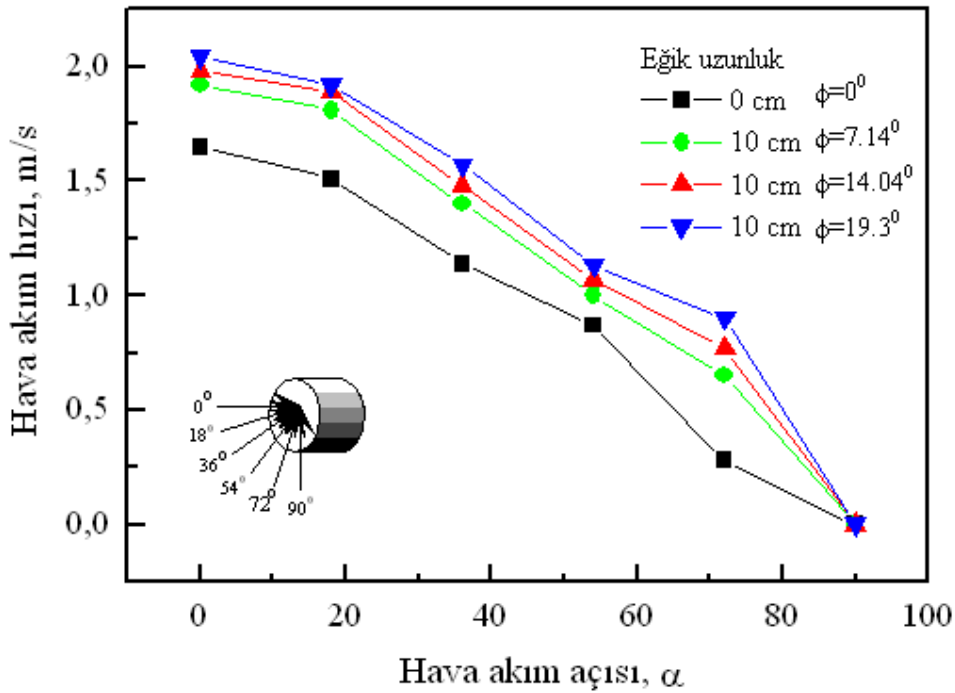


Şekil 2. Çalışmada kullanılan başlık tipleri.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 1 günümüzde binalarda inşa edilen geleneksel pencere durumunu temsil eden başlık takılmamış borudan geçen havanın akım hızının kalın duvarlı ve dışarı doğru genişleyen pencerelerden (başlıklı boru durumu) %16-23 daha az olduğunu göstermektedir. Dışarı doğru genişleme açısı 7.14° den 14.04° 'ye ve 19.3° 'ye artırıldığında hava akım hızındaki artışın sırasıyla %2.2 ve %7.8 civarında olduğu görülmüştür. Bir pencerenin hakim rüzgar yönüne göre konumunun pencereden içeri giren hava akım hızını nasıl etkilediğini Şekil 3'te görmek mümkündür. İster başlıklı olsun ister başlıksız, borunun giriş ağzına göre üfleyicinin açısal değişimi (rüzgar yönü değişimi) boru içindeki hava akım hızını oldukça fazla etkilemiştir. Bu durum bize binalarda etkin doğal havalandırmada binanın hakim rüzgar yönünde pencereler inşa etmenin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Fakat, bina içine giren havanın binanın hakim rüzgar yönünün zıt istikametinde inşa edilmiş pencerelerden dışarı çıkışının sağlanması gerektiğini de unutmamak gerekir. Sact ve Lukiantchuki (2017) kapalı bir ortamın

pencere yardımıyla havalandırılmasının en iyi rüzgarın pencere açıklığına $0-45^{\circ}$ esmesi durumunda gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Çizelge 1 başlıksız boru girişine göre başlıklı girişlerin ve giriş eğik uzunluklarının hava akım hızına etkisini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Çizelgeden görülebileceği gibi giriş yapısının genişleme açısı ve eğik uzunluğu arttıkça boru içinden geçen hava akımı artış göstermiştir. 7.14° 'lik giriş genişleme açısında üfleyicinin girişe göre 18° yan taraftan üflemesi ve 14.04° ve 19.3° lik giriş genişleme açıları için üfleyicinin girişe göre 36° yan taraftan üflemesi durumlarında boru içinden geçen hava akımında bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum boru girişinde meydana gelebilecek türbülansla açıklanabilir. Girişe tam karşıdan hava üflendiğinde giriş ağzında daha fazla türbülans olduğu ve bunun boru içine giren havayı azalttığı, bu türbülansın genişleme açısı artışı ile ve üfleyicinin girişin yan tarafından (7.14° için 18° ve 14.04° ve 19.3° için 36° yan taraftan üfleme) üflediğinde azaldığı, fakat üfleyicinin girişe göre bu yanal konum açısı artırıldığında üflenen havanın girişte türbülans yapmasından ziyade girişi pas geçtiği söylenebilir. Wang ve ark. (2021) yedi farklı pencere şekli (üstten menteşeli içeri veya dışarı açılan, alttan menteşeli içeri veya dışarı açılan, yandan menteşeli içeri veya dışarı açılan ve sağa-sola kayan pencere) kullanarak gerçekleştirdikleri doğal havalandırma çalışmasında en iyi havalandırmayı sağa-sola kayan pencerenin tam açılması durumunda elde ettiklerini belirtmişlerdir.



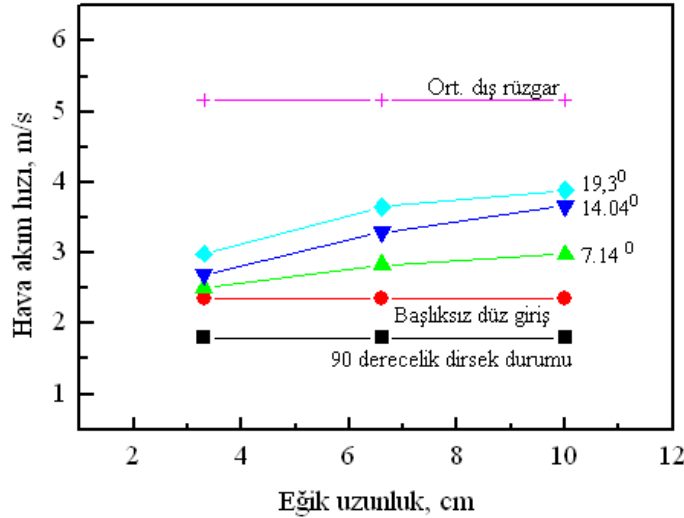
Şekil 3. Rüzgar yönü ve pencere giriş yapısının bina içine giren hava akımına etkisi.

Dış atmosferde giriş ağzının hakim rüzgar yönünde konumlandırılması durumunda boru içinden geçen hava akım hızının giriş genişleme açıları ve eğik uzunluklara göre değişimi Şekil 4'te görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi boru içinde ölçülen hava akım hızı dış atmosferde ölçülen rüzgar hızından oldukça düşüktür. Bu durum havanın boru giriş ağzında türbülans oluşturduğu, giriş ağzının genişleme açısı ve eğiklik uzunluğundaki artış ile bu türbülansın azaldığı ve türbülanstaki azalma ile boru içinden geçen hava akım hızının arttığı şeklinde açıklanabilir. Ayrıca, başlıksız bir boru üzerine yerleştirilen 90° 'lik bir dirseğin borudan geçen hava akımını oldukça azalttığını da Şekil 4'ten açıkça görmek mümkündür. Heiselberg ve ark. (2001) pencerelerden doğru gerçekleşene hava akış hızının pencere kenar yapısından etkilendiğini ve keskin köşeli pencerelerde hava akışına karşı olan direncin daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Heiselberg ve ark. (2002) yandan ve tabandan

menteşeli pencere kanatları kullanarak laboratuvar ortamında bir dizi havalandırma çalışması gerçekleştirmişler ve havalandırmanın pencere geometrisinden de etkilendiğini not etmişlerdir.

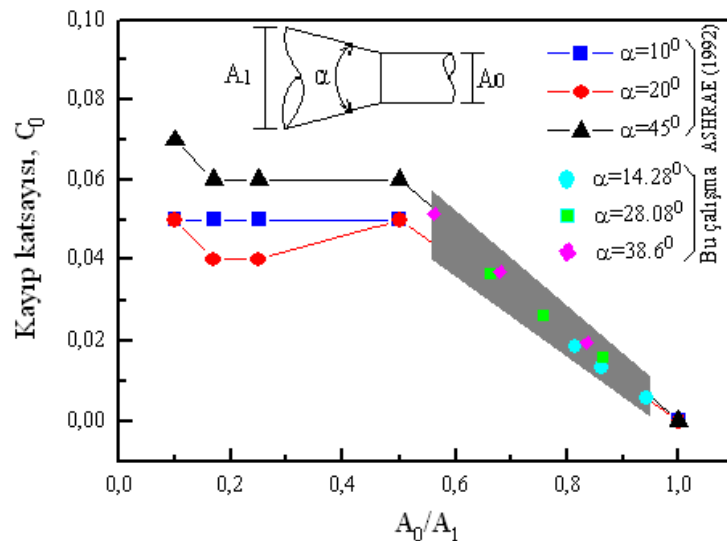
Çizelge 1. Başlıksız boruya göre hava akış hızındaki artış, %.

Açı (derece)	Genişleme açısı (derece) ve eğik uzunluk (cm)								
	7.14 ⁰			14.04 ⁰			19.3 ⁰		
	3.3 cm	6.6 cm	10 cm	3.3 cm	6.6 cm	10 cm	3.3 cm	6.6 cm	10 cm
0	16.40	17.60	19.40	16.70	19.40	22.42	18.18	20.0	23.64
18	16.55	19.86	23.18	17.20	21.20	26.50	18.54	21.85	27.15
36	7	17.54	22.80	25.44	29.82	33.30	28.95	31.60	34.20
54	4	9.20	19.54	13.40	17.24	23.0	17.24	18.40	25.30
72	0	0	0	0	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0	0	0	0	0



Şekil 4. Doğal rüzgar durumunda pencere giriş yapısının bina içine giren hava akımına etkisi

Akışkanın aktığı kanal veya boruda ani daralma veya genişleme olması durumunda meydana gelecek basınç kaybından dolayı akışkanın hızında veya debisinde bir azalma meydana gelebilmektedir. Şekil 5'te Amerikan Isıtma, Soğutma ve İklimlendirme Mühendisleri Derneğinin (ASHRAE) kademeli olarak daralan dairesel bir boruda akışkan akması durumunda gerçekleşen basınç kayıp katsayıları (C_0) ile bu çalışmada kullanılan benzer sistemde meydana gelebilecek basınç kayıp katsayıları (C^0) karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Şekil 5'te taralı bölge). Şekilden de görülebileceği gibi, A_1 alanının artması ile basınç C_0 değeri artmaktadır. Ancak, kullanılan boyut aralığında bu artış çok fazla olmadığından hava akış hızında gözle görülebilir bir azalma meydana gelmemiştir.



Şekil 5. Pencere açıklığındaki değişimin basınç kayıp katsayısına etkisi

Elde edilen sonuçlar bize binalarda duvar kalınlığının arttırılması, çerçevenin duvarın iç yüzeyine sıfır şekilde yerleştirilmesi ve pencere açıklığının dışarı doğru genişlemesinin pencereden içeri giren hava akımını arttıracak olduğunu göstermektedir. Eğik uzunluklar arttıkça pencereden içeri giren hava akımının artmış olması da bina dış duvarının daha kalın olması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Ayrıca, binanın dışında türbülansa neden olacak girinti ve çıkıntılar ve bina içinde havanın doğrusal akımını engelleyecek bölmelerin ve eşyaların da bina içinde doğal hava girişini olumsuz etkileyeceği söylenebilir.

SONUÇ

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlardan binaların doğal havalandırılmasında önemli bir role sahip pencerelerin daha etkin bir havalandırma sağlayabilmesi için giriş yapısının dışarıya doğru genişleyecek şekilde inşa edilmesi gerektiği ve bu pencerenin eğik giriş uzunluğunun mümkün olduğunca artırılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Pencere girişinde türbülansa neden olacak herhangi bir yapının havanın bina içine girişini azaltacağı, bina içinde havanın doğrusal akımını engelleyecek yapıların bulunmasının da binaların doğal havalandırılmasını olumsuz etkileyeceği söylenebilir. Sonuç olarak, pencerelerin binaların doğal havalandırılmasında etkinliğini arttırmak için boyutunu genişletmenin ısı kaybını arttıracak olduğunu, bunun yerine pencere giriş yapısının dışarı doğru genişletilmesinin daha uygun olacağını göz önünde bulundurmak gerekir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- ASHRAE. 1992. ASHRAE Duct Fitting Database 1992.
- Cao X, Liu J, Jiang N, 2014. An overview of the applications of particle image velocimetry for indoor airflow field measurement. *Lecture Notes in Electrical Engineering* 263:223-231.
- Castillo JA, Cruz-Salas MV, Huelsz G, 2017. Natural ventilation by wind exchangers in a building with a window in prevailing winds: design guidelines. *International Journal of Ventilation*, 16:1-14.
- Favarolo PA, Manz H, 2005. Temperature-driven single-sided ventilation through a large rectangular opening. *Building and Environment*, 40: 689-699.
- Gao CF, Lee WL, 2011. Evaluating the influence of openings configuration on natural ventilation performance of residential units in Hong Kong. *Building and Environment*, 46: 961-969.
- Hassan MA, Guirguis NM, Shaalan MR, El-Shazly KM, 2007. Investigation of effects of window combinations on ventilation characteristics for thermal comfort in buildings. *Desalination*, 209: 251-260.
- Heiselberg P, Svidt K, Nielsen PV, 2001. Characteristics of air flow from open windows. *Building and Environment*, 36: 859-869.
- Heiselberg P, Bjørn E., Nielsen PV, 2002. Impact of open windows on room air flow and thermal comfort. *International Journal of Ventilation*, 1(2):91-100.
- Kato S, Kono R, Hasama T, Ooka R, Takahashi T, 2006. A wind tunnel experimental analysis of the ventilation characteristics of a room with single-sided opening in uniform flow. *International Journal of Ventilation*, 5: 171-178.

- Lo LJ, 2014. Particle image velocimetry experiments in a wind tunnel to study wind-driven airflow through building. Proceed. of 13th Int. Conf. on Indoor Air Quality and Climate, Indoor Air, July 7-12 2014, Hong Kong, Paper number: HP0614
- Lukkunaprasit P, Ruangrassamee A, Thanasisathit N, 2009. Tsunami loading on buildings with openings. Science of Tsunami Hazards, 28: 303-310.
- Sacht H, Lukiantchuki MA, 2017. Windows size and the performance of natural ventilation. Procedia Engineering, 196:972-979.
- Siew CC, Che-Ani AI, Tawil NM, Abdullah NAG, Mohd-Tahir M, 2011. Classification of natural ventilation strategies in optimizing energy consumption in Malaysian office buildings. Procedia Engineering, 20: 363-371.
- Wang Y, Yu Y, Ye T, Bo Q, 2021. Ventilation Characteristics and Performance Evaluation of Different Window-Opening Forms in a Typical Office Room. Applied Science, 11: 8966.
- Zhang X, Weerasuriya AU, Tse KT, 2020. CFD simulation of natural ventilation of a generic building in various incident wind directions: Comparison of turbulence modeling, evaluation methods, and ventilation mechanisms. Energy and Building, 229: 110516.
- Zhou C, Wang Z, Chen Q, Jiang Y, Pei J, 2014. Design optimization and field demonstration of natural ventilation for high-rise residential buildings. Energy and Buildings, 82: 457-465.

Atıf İçin: Aydın Ö, Karabulut A F, 2022. Beyaz Şapkallı Mantardan (*Agaricus Bisporus*) Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyon ile Metilen Violet Giderimi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1413- 1425.

To Cite: Aydın Ö, Karabulut A F, 2022. Methylene Violet Removal by Adsorption from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Produced from White Cap Mushroom (*Agaricus Bisporus*). Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1413- 1425.

Beyaz Şapkallı Mantardan (*Agaricus Bisporus*) Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyon ile Metilen Violet Giderimi

Özkan AYDIN^{1*}, Ahmet Fırat KARABULUT¹

ÖZET: Bu çalışmada beyaz şapkallı kültür mantarından (*Agaricus bisporus*) üretilen aktif karbonun (AC), atık suların ıslahındaki potansiyelini ortaya koymak amacıyla metilen violet 2B (MV 2B) giderimindeki adsorpsiyon performansı incelenmiştir. Aktifleştirme prosesi, potasyum hidroksit (KOH) varlığında kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak, tüp fırında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon olayını önemli ölçüde etkileyen pH, sıcaklık, başlangıç MV 2B çözelti konsantrasyonu ve adsorban miktarı parametreleri incelenmiştir. Deney sonuçlarından elde edilen veriler kullanılarak termodinamik, izoterm ve kinetik analizler yapılmıştır. Elde edilen pozitif entalpi (ΔH^0) ($30.658 \text{ kJ mol}^{-1}$) değerinden işlemin endotermik olduğu ve negatif Gibbs serbestlik enerjisi (ΔG^0) değerlerinden fiziksel bir adsorpsiyon işlemi meydana geldiği anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi izoterm analizlerine göre Langmuir izoterm modeline ($R^2 = 0.98989$) daha uygun olduğu, kinetik analize göre ise yalancı ikinci mertebe reaksiyon ile kontrol edildiği belirlenmiştir. Elde edilen AC'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin $303.030 \text{ mg g}^{-1}$ ve Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemi ile yüzey alanının $1741.690 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, aktif karbon, beyaz şapkallı mantar, metilen violet 2B, kinetik analiz izotermi

Methylene Violet Removal by Adsorption from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Produced from White Cap Mushroom (*Agaricus Bisporus*)

ABSTRACT: In this study, the adsorption performance of activated carbon (AC) produced from the white cap mushroom (*Agaricus bisporus*) in methylene violet 2B (MV 2B) removal was investigated in order to reveal its potential in wastewater treatment. The activation process was carried out in a nitrogen atmosphere in a tubular furnace using the chemical activation method in the presence of potassium hydroxide (KOH). The parameters of pH, temperature, initial MV 2B solution concentration and amount of adsorbent, which significantly affect the adsorption process, were investigated. Thermodynamic, isotherm and kinetic analyzes were carried out using the data obtained from the experimental results. It is understood that obtained positive value of entalpy (ΔH^0) ($30.658 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicates that the process is endothermic and the numerical value of Gibbs free energy (ΔG^0) indicates that a physical adsorption process has taken place. It was determined that the adsorption process was more suitable for Langmuir isotherm model ($R^2 = 0.98989$) according to isotherm analysis, and it was controlled by pseudo-second-order reaction according to kinetic analysis. The maximum adsorption capacity of the obtained AC was determined as $303.030 \text{ mg g}^{-1}$ and the surface area was determined as $1741.690 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ by Brunauer–Emmett–Teller (BET) method.

Keywords: Adsorption, activated carbon, white cap mushroom, methylene violet 2B, kinetic analysis isotherms

¹ Özkan AYDIN ([Orcid ID: 0000-0001-8273-4304](https://orcid.org/0000-0001-8273-4304)), Ahmet Fırat KARABULUT ([Orcid ID: 0000-0002-6208-7127](https://orcid.org/0000-0002-6208-7127)), Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Osmaniye, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Özkan AYDIN, e-mail: ozkanaydin@osmaniye.edu.tr

GİRİŞ

Endüstriyel atıklar, arıtma işlemlerine tabi tutulmadan deşarj edilirse çevre açısından geri dönülemez hasarlara sebep olabilmektedir. Krom, arsenik, bakır, kadmiyum, nikel, çinko, kurşun ve civa gibi ağır metaller (Peng et al., 2012) ve rhodamine B, orange G, methylene blue ve methyl violet 2B (MV 2B) gibi tekstil kimyasalları ve boyar maddeler (Abbas et al., 2018; Gunay Gurer et al., 2021; Imam et al., 2021; Liang et al., 2021) bu atıkların büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Atıklardaki ağır metaller, insan vücuduna gastrointestinal sistem, deri veya solunum yoluyla girebilmektedir. Bu metaller serbest tiyollere veya diğer fonksiyonel gruplara bağlanarak, amino asit yan zincirlerinin oksidasyonunu katalize ederek, protein katlanmasını bozarak ve/veya proteinlerin yerini alarak doğal proteinlerin fonksiyonlarının bozulmasına neden olabilmektedir (Witkowska et al., 2021). Buna ek olarak tekstil boya deşarj edildikleri sulu ortamda biyokimyasal ve kimyasal oksijen ihtiyacını artırarak, su altı bitkilerinin fotosentez kapasitesini düşürür, büyümesini engeller. Biyolojik yapıların bünyesinde bulunan bu kimyasallar toksisite, mutajenite ve kanserojen etki gösterme potansiyeli taşır ve su kütlelerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini bozar (Al-Tohamy et al., 2022). Bu nedenle bahsi geçen kirleticilerin atık sularından giderilmesi yaşanabilir bir doğa için kaçınılmazdır. Tekstil boya içerisinde MV 2B boyar maddesi önemli bir yer tutmaktadır. Bu boyar madde hem insanlar hem de sudaki mikroorganizmalar için zararlı olan önemli bir kirleticidir (Al-Zaban et al., 2022).

Aktif karbonlar (AC), sahip oldukları gözenekli yapılarından dolayı atık su arıtma işlemlerinde, iyon giderme proseslerinde, havanın saflaştırılmasında ve enerji depolama sistemlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Heidarinejad et al., 2020). Gözenek yapıları ve birim kütle başına yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları, bu materyalleri adsorpsiyon için oldukça elverişli hale getirmektedir.

AC'ler biyo-kütle temelli ürünlerdir ve biyo-kütlelerin çoğunluğunu tarımsal atıklar oluşturmaktadır. Bu atıklardan AC elde etmek için fiziksel ve kimyasal (Heidarinejad, 2020) olmak üzere farklı aktifleştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu işlemler hidrotermal yöntemle ya da direkt inert gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklarda piroliz işlemi ile yapılmaktadır (Hu et al., 2021; Liang, 2021; Meenatchi et al., 2021; Thongpat et al., 2021). Literatürde yapılan kimyasal aktivasyon çalışmalarında sıklıkla NaOH, KOH, ZnCl₂, H₃PO₄, K₂CO₃ ve Na₂SO₃ gibi kimyasallar kullanılmaktadır (Oginni et al., 2019; Heidarinejad, 2020; Alfatah et al., 2021; Desa et al., 2021; Jawad et al., 2021; Liadi et al., 2021). Farklı üretim prosesleri kullanılarak elde edilen AC'lerin gözenek yapıları, çapları ve yapıdaki fonksiyonel grupları da birbirinden oldukça farklıdır. Bu yüzden AC'lerin adsorpsiyon yetenekleri de farklılık göstermektedir. Yapılan bazı çalışmalarda yüzey alanı ve verim açısından KOH ile aktifleştirme, çeşitli uygulamalarda sodyum hidroksitten daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir (Heidarinejad, 2020).

Kültür mantarı yetiştiriciliğinde popüler olan beyaz şapkalı mantarın dünya genelinde sürekli artan miktarda üretimi söz konusudur. Bu üretim, beraberinde büyük miktarda misel ve sap gibi atıkları da meydana getirmektedir (Lazarotto et al., 2021). Bu atıkların AC gibi faydalı bir ürüne dönüştürülmesi ülke ve dünya ekonomisi açısından oldukça değerlidir.

Bu çalışmada AC elde etmek için biyo-malzeme olarak beyaz şapkalı mantar kullanılmıştır. Aktivasyon işleminden kaynaklanan gözenek yapılarındaki değişiklikler, azot (N₂) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve BET cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra alınan SEM görüntüleri ile yüzey karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Gözenek yapıları geliştirilen AC kullanılarak sulu ortamdan MV 2B giderimi çalışılmış ve beyaz şapkalı kültür mantarından üretilen AC'nin adsorpsiyon açısından etkinliği belirlenmiştir.

MATERYAL ve METOT

Materyaller

Kurutulmuş ve öğütülmüş beyaz mantarın tozu ile H₂SO₄ (%98.0'lik, Merck) çözeltisi karıştırılmış ve biyo-karbon elde edilmiştir. Sonrasında ise AC üretiminde hazırlanan biyo karbon (BC) ile KOH (% 99.9 lik, Merck) katısı karıştırılarak AC elde edilmiştir. BC eldesinde, karışımı 24 saat süreyle 200 °C'de tutmak için (Mommert UNB 500) etüv tipi fırın, inert ortamda 800°C sıcaklık ortamı oluşturarak AC elde etmek için boru tipi kül fırını (Protherm) kullanılmıştır. İyi bir KOH ve BC karışımı sağlamak için üç boyutlu, yüksek enerji çarpımlı bir bilyalı değirmen (Optosense 3D Ball Mill) kullanılmıştır. Adsorbat olarak MV 2B (C₂₄H₂₈N₃Cl, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Çözelti pH'leri 0.01M HCl ve 0.01M NaOH ile ayarlandı ve ayarlamak için WTW 330 i pH metre kullanılmıştır.

Aktif Karbon Hazırlanması

Aktif karbon hazırlanmasında, biyo-kütle olarak beyaz şapkali mantar (*Agaricus bisporus*, AB) kullanılmıştır. Aktifleştirme prosesi, önce BC elde edilmesi ve ardından bu malzemenin KOH ile aktifleştirilmesi olmak üzere iki aşamada yapıldı. Türkiye de Akdeniz bölgesinde yer alan Osmaniye ilinden toplanan AB'ler temizlendi, yıkandı ve kurutuldu. Ardından mekanik öğütücüde öğütüldü ve 125 µm elek ile elendi. Elek altı numuneler AC üretiminde kullanıldı. 4 g AB numunesi ve 60 ml %1'lik (w/w) H₂SO₄ çözeltisi ağzı kapalı yüksek basınca dayanıklı bir kap içerisine konularak 200 °C de 24 saat etüvde bekletildi. Elde edilen BC süzüldü, saf su ile yıkandı ve 105 °C'de 2 saat kurutuldu. Daha sonra BC / KOH oranı, 1/4 olacak şekilde karışım hazırlandı, üç boyutlu bilyalı bir karıştırıcıda 2 saat karıştırıldı ve borusal bir fırın içerisinde azot atmosferinde 800 °C'de 1 saat bekletildi. Oda sıcaklığına soğutulan malzeme, saf su ile 2 defa yıkandı ve süzülerek tekrar ve 105 °C'de 2 saat kurutuldu. Başlangıçta, 16 g ham AB numunesinden 0.66270 g AC elde edilmiştir. Buna göre %4.15 verim ile AC elde edilmiştir. Literatürde, kullanılan başlangıç materyali ve aktifleştirme ajanlarına ve yöntemlerine göre yaklaşık %8.2 - 80 civarında değişmektedir (Heidarinejad at al. 2020).

Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, kesikli sistemde, sabit karıştırma hızında ve 150 dakika deney sürelerinde gerçekleştirilmiştir. 100 ml'lik konsantrasyonu bilinen MV 2B çözeltisi içine belli bir tartımda AC ilave edilerek zamanla konsantrasyon değişimi takip edilerek uygulanan parametrenin etkisi gözlemlenmiştir. Çözeltilerdeki MV 2B tayini için UV spektrofotometre (T80+, PG instruments) cihazı kullanıldı ve 583 nm dalga boyunda konsantrasyon tayini yapıldı. Bu çalışmalarda, başlangıç çözelti pH'sinin etkisi (pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10), başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisi (50, 100, 150 ve 200 ppm), sıcaklığın etkisi (25, 30, 35 ve 40 °C) ve adsorbent miktarının etkisi (0.02, 0.03, 0.04 ve 0.05 g) incelenmiştir. Bu deneysel parametreler kullanılarak izoterm analiz, termodinamik analiz ve kinetik analizler yapılmıştır. Giderim (%) için Eşitlik 1, dengedeki adsorpsiyon kapasitesi için Eşitlik 2 ve herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Giderim (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_i} * 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} V \quad (2)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{M} V \quad (3)$$

Burada q_t ve q_e , sırasıyla herhangi bir zaman ve dengede (mg g^{-1}) adsorpsiyon kapasitesidir; V , MV 2B sulu çözeltisinin (L) hacmidir; M , adsorban miktarıdır (g); C_0 başlangıç MV 2B konsantrasyonudur (mg L^{-1}); C_t ve C_e , MV 2B' nin herhangi bir zaman ve denge konsantrasyonlarıdır (mg L^{-1}).

Termodinamik, Kinetik ve İzoterm Analizleri

Termodinamik analiz, diğer özellikler sabit tutularak (optimize edilen pH 4'te, başlangıç MV 2B konsantrasyonu 100 ppm ve adsorbent miktarı 0.02g) farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35 ve 40 °C) çalışıldı. Eşitlik 4 kullanılarak ΔG^0 , Eşitlik 5 (Van't Hoff eşitliği) ve 6 kullanılarak, ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri hesaplanmıştır (Al-Zaban, 2022).

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_D \quad (4)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

Burada K_D denge sabiti, T sıcaklıktır (K) ve R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) evrensel gaz sabitidir. ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri Eşitlik 5 kullanılarak, $\ln K_D - 1/T$ grafiğinde elde edilen doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanmıştır.

Literatürde adsorpsiyon kinetiği için birçok kinetik model kullanılmaktadır. Bu çalışmada yalancı birinci dereceden (Eşitlik 7), yalancı ikinci dereceden (Eşitlik 8), Elovich (Eşitlik 9) ve tanecik içi difüzyon (Eşitlik 10) modelleri kullanıldı.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha + \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (9)$$

$$q_t = K_i \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (10)$$

Burada k_1 (min^{-1}) ve k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$) sırasıyla yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden hız sabitleridir. α ($\text{mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1}$) ve β (g mg^{-1}) Elovich sabitleridir. K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) partikül içi difüzyon hız sabitidir ve C (mg g^{-1}) sınır tabaka kalınlığı ile karakterize edilen bir sabitidir (Karaçetin et al., 2014; Massoudinejad et al., 2015; Kermani et al., 2017).

AC'nin adsorpsiyon özelliklerini belirlemek için Freundlich (Eq. 11), Langmuir (Eq. 12), Temkin (Eq. 13) ve Dubinin ve Radushkevich (D-R) (Eq. 14) izoterm modelleri kullanıldı (Bhowmik et al., 2016; Kenawy et al., 2018).

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \left(\frac{1}{n_F}\right) \log(C_e) \quad (11)$$

$$\left(\frac{1}{q_e}\right) = \left(\frac{1}{q_{max} \times K_L} \times \frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_{max}}, R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad (12)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (13)$$

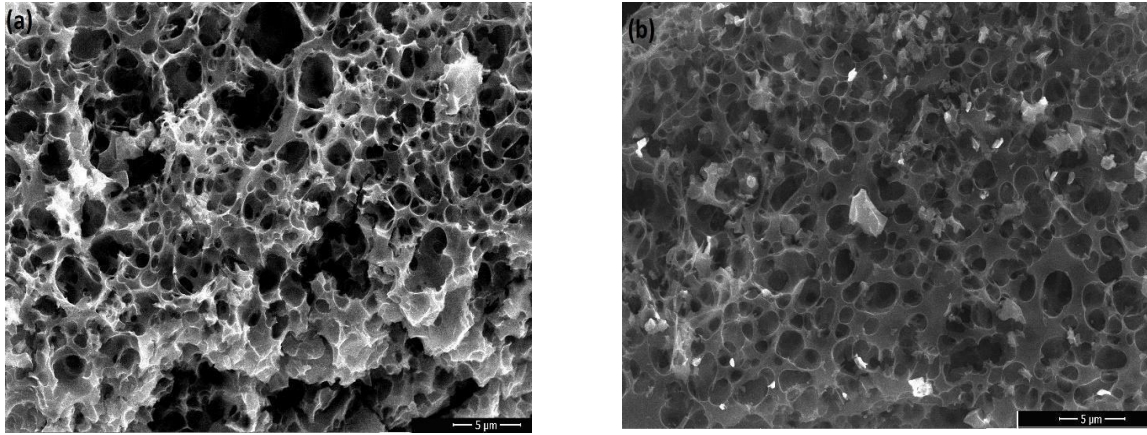
$$\ln q_e = \ln q_M - K_{DR} \varepsilon^2, \quad \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (14)$$

K_F , adsorban kapasitesini gösteren Freundlich sabitidir; n_F , adsorpsiyon yoğunluğunun bir sabitidir; K_L , bağlanma enerjisini ($L \text{ mg}^{-1}$) temsil eden Langmuir izoterm sabitidir; R_L , Langmuir izotermi için adsorpsiyon durumu hakkında bir faktörü belirtir, q_{max} maksimum tek katmanlı kapsama kapasitesidir (mg g^{-1}); A_T , Temkin izotermi ($L \text{ g}^{-1}$) için denge bağlanma sabitidir; b_T Temkin izotermi için sabittir. K_{DR} , Dubinin ve Radushkevich denklemi için izoterm sabitidir, ε , Dubinin ve Radushkevich izoterm sabitidir (Ahmad et al., 2012; Dada et al., 2012).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yüzey Karakterizasyonu

AB kullanılarak elde edilen AC'nin yüzey karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopi (SEM) kullanılmıştır. Bunun için AC yüzeyi 10.0 kX büyütme ile adsorpsiyon işleminden önce (Şekil 1a) ve sonra (Şekil 1b) SEM ile görüntülenmiş ve yüzey görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir.



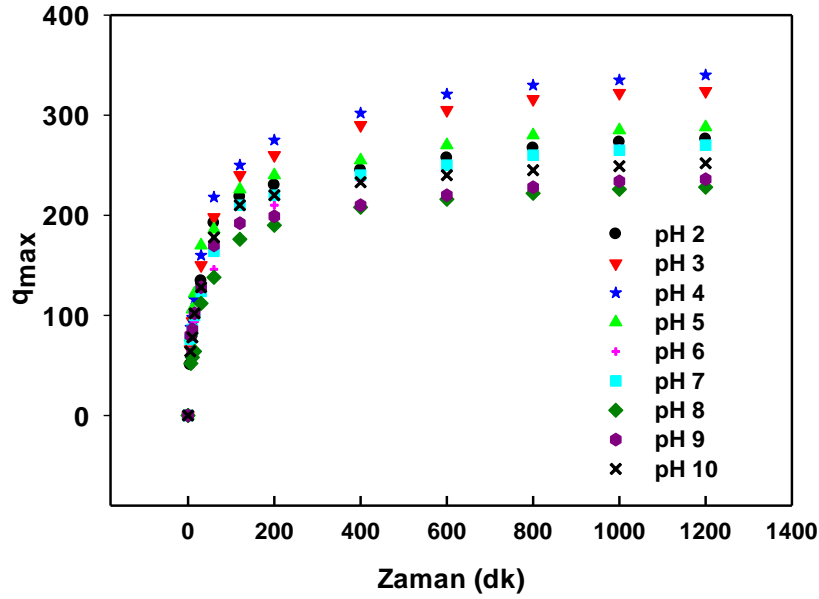
Şekil 1. AB kullanılarak elde edilen AC'nin adsorpsiyondan önce (a) ve sonra (b) 10kX büyütme ile alınan SEM görüntüleri

Şekil 1a'da porlu ve oldukça geniş bir yüzey alanına sahip bir AC yapısı görülmektedir. Şekil 1b'de ise adsorpsiyondan sonra AC üzerinde adsorbe olmuş MV 2B kristalleri görülmektedir.

Elde edilen AC'nin yüzey alanı, BET cihazında (NOVA touch 4LX), azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonu yapılarak tespit edildi. Bu analize göre elde edilen AC'nin yüzey alanı $1741.69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak belirlendi.

pH Etkisi

Çözelti pH'si, adsorpsiyon proseslerinde başlıca değişkenlerden biridir. MV 2B'nin AC ile adsorpsiyonunda pH'nin etkisini incelemek amacıyla, farklı başlangıç çözelti pH değerlerinde (pH 2-10) çalışıldı. Bunun için sabit 250 rpm karıştırma hızında, 25 °C çözelti sıcaklığı, 100 ml'lik 100 ppm MV 2B çözelti konsantrasyonu ve 0.02 g AC miktarı alınarak farklı başlangıç pH'lerinin giderime etkisi incelenmiştir. Çözelti pH'leri 0,01M NaOH ve 0,01M HCl kullanılarak ayarlandı. pH'ye bağlı olarak maksimum adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi Şekil 2'de verilmektedir.

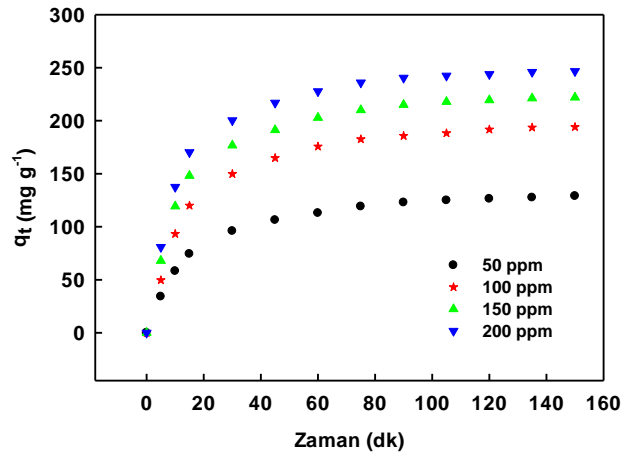


Şekil 2. Başlangıç pH değerinin giderim üzerine etkisi

Şekil 2 incelendiğinde, zamanla maksimum adsorpsiyon kapasitesi değişiminin en iyi performansı pH 4'te elde edilmiş ve diğer deneylerde pH 4 ile gerçekleştirilmiştir. Literatürde AB'den elde edilen aktif karbon kullanılarak yapılan deneylerde de en iyi adsorpsiyon veriminin pH 4'te elde edildiği bildirilmiştir (Lazarotto et al., 2021).

Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, kütle transferine neden olan konsantrasyon farkının büyümesine neden olacağından dolayı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biridir. Bu etkinin belirlenebilmesi için sabit karıştırma hızında, 25 °C çözelti sıcaklığı, 100 ml MV 2B çözelti hacmi, 0.02 g AC miktarı ve pH 4 ayarlanarak 4 farklı başlangıç konsantrasyonu (50, 100, 150 ve 200 ppm) için adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 3'de verilmiştir.



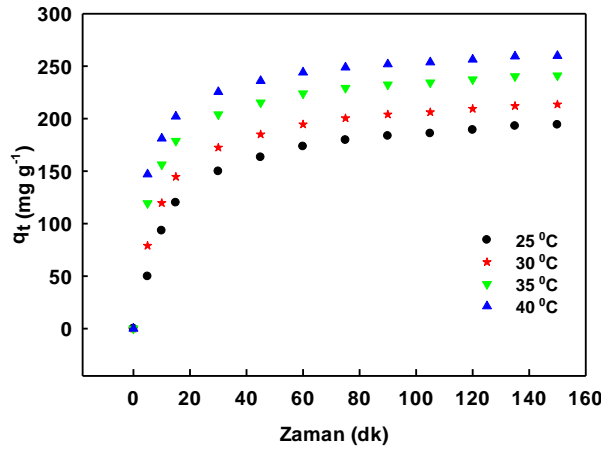
Şekil 3. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

Şekil 3'de başlangıç konsantrasyon değerleri arttıkça adsorpsiyon kapasitesi düzenli olarak artmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar görülmektedir. Bunun nedeni, adsorpsiyon prosesinin kütle transfer mekanizması ile yürüyor olması ve bu transfere sebep olan itici güç olan adsorbat/adsorban konsantrasyon gradyanının artmış olmasıdır (Lazarotto, at al., 2021). Bazı çalışmalarda başlangıç konsantrasyonu artırmaya devam edilmesi halinde giderim veriminin, gözeneklerin tıkanması sebebiyle düştüğü bildirilmiştir (Mehr et al., 2020; Al-Zaban, 2022). Mevcut

çalışmada, çalışma aralığında böyle bir durum tespit edilmemiştir. 100, 150 ve 200 ppm başlangıç çözelti konsantrasyonlarında giderim performanslarının birbirinin paraleli şeklinde olması nedeniyle 100 ppm başlangıç konsantrasyon değeri ile çalışmalara devam edilmiştir.

Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık, adsorpsiyon kinetiğini etkilediğinden dolayı önemli bir parametredir. Bu etkinin belirlenmesi için, sabit karıştırma hızı, toplam çözelti hacmi 100 ml, başlangıç konsantrasyonu 100 ppm, pH 4 ve 0.02g AC alınarak deneyler 4 farklı sıcaklıkta (25, 30, 35 ve 40 °C) yapılmıştır. Çözelti sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi Şekil 4'te verilmiştir.



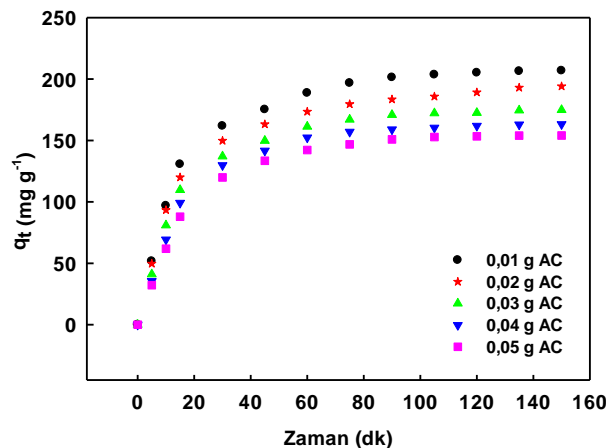
Şekil 4. Çözelti sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

Şekil 4 incelendiğinde sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinde de düzgün bir artış olduğu görülmektedir.

MV 2B gideriminin daha yüksek sıcaklıklarla artmasının bu işlemin endotermik doğasını ortaya koyduğu sonuçlardan anlaşılmaktadır. Bu fenomen şu şekilde açıklanabilir; artan sıcaklıkla MV 2B moleküllerinin dış sınır tabakasına doğru difüzyonu artar veya yüksek sıcaklıklar adsorbat iyonlarının gözeneklere partikül içi difüzyonunu artırır (Peng et al., 2012).

Adsorbent Miktarının Etkisi

Adsorbent miktarının etkisinin incelenmesinde, sabit karıştırma hızı, 25 °C sıcaklık, 100ml çözelti hacmi ve 100 ppm başlangıç çözelti konsantrasyonu, pH 4'de farklı adsorbent miktarlarının (0.01, 0.02, 0.03, 0.04 ve 0.05 g) etkisi incelenmiştir. Adsorbent miktarının, adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi Şekil 5'te verilmiştir.

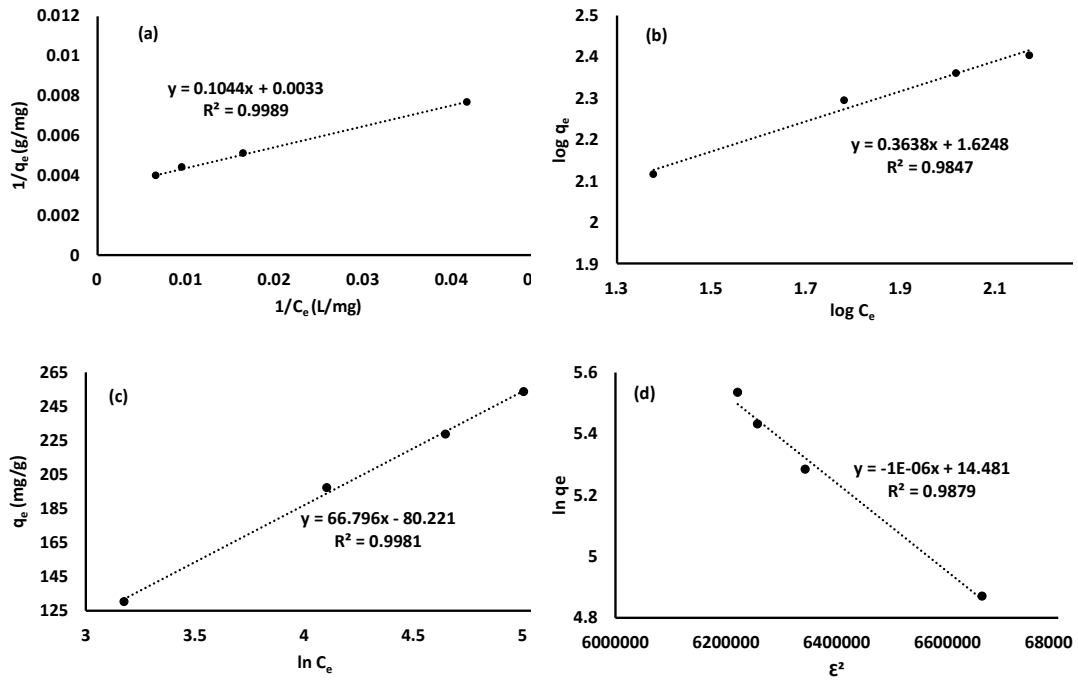


Şekil 5. Adsorbent miktarının, adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

Şekil 5'ten görülmektedir ki, adsorbent miktarını artırmak adsorpsiyon hızını artırırken, herhangi bir andaki adsorpsiyon kapasitesini (q_t) azaltmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü q_t hesaplanırken formüldeki M değerindeki artış ve artan adsorbent miktarlarındaki C_t değerlerindeki azalmadan daha fazla etkilemektedir.

İzoterm Analizi

Adsorpsiyon denge izotermi, adsorbentin, adsorpsiyon kapasitesi ile belirli bir sıcaklıkta sulu bir ortamdaki adsorbat konsantrasyonu arasındaki etkileşimi açıklamak için kullanılır. İzoterm analizlerinde Eşitlik 2, 3, 11, 12, 13 ve 14 kullanılarak, Langmuir (6a), Freundlich (6b), Temkin (6c) ve Dubinin-Radushkevich (6d) modelleri Şekil 6'da grafik edilmiştir.



Şekil 6. AB'den elde edilen AC üzerine MV 2B adsorpsiyonu için Langmuir (6a), Freundlich (6b), Temkin (6c), ve Dubinin-Radushkevich (6d) izoterm modelleri

Şekil 6'da verilen kinetik veriler incelendiğinde, Langmuir, Freundlich, Temkin, ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri için katsayılar Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. AB'den elde edilen AC üzerine MV 2B adsorpsiyonu için izoterm analizi

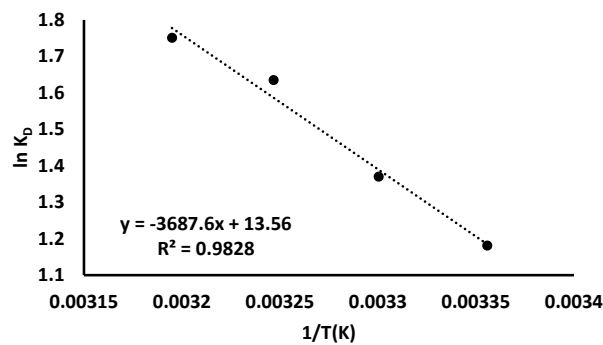
İzoterm modelleri	İzoterm sabitleri			
Langmuir	q_m	K_L	R^2	R_L
	($mg\ g^{-1}$)	($L\ mg^{-1}$)		
	303.0303	0.0316	0.9989	0.2403
Freundlich	K_F	n	R^2	
	($mg\ g^{-1}$) ($L\ mg^{-1}$) ^{1/n}	($g\ L^{-1}$)		
	42.1502	2.7487	0.9847	
Temkin	B_T	A_T	R^2	
	($J\ mol^{-1}$)	($L\ mg^{-1}$)		
	66.7960	0.3008	0.9981	
Dubinin-Radushkevich	q_m	K_{DR}	R^2	E
	($mg\ g^{-1}$)	($mol^2\ j^{-2}$)		($kJ\ mol^{-1}$)
	1945442	0.000001	0.9874	707.1068

Grafiklerde R^2 değeri en yüksek çıkan Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon için en uygun modeldir. Bu modele göre AB'den elde edilen AC üzerine MV 2B adsorpsiyonu, homojen por dağılımına sahip tek tabakalı bir adsorpsiyona işaret eder ve adsorpsiyon için maksimum tek katmanlı

kapsama kapasitesi (q_{max}), 303.03 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Literatürde, *Cystoseira tamariscifolia* (Al-Zaban, 2022) (q_{max} , 10 mg g⁻¹), *Artocarpus odoratissimus* (Kooh et al., 2017) (q_{max} , 263.7 mg g⁻¹), *Nepenthes rafflesiana* (Kooh et al., 2017) (q_{max} , 288.7 mg g⁻¹) ve oak wood (Foroutan et al., 2022) (q_{max} , 37.05 mg g⁻¹) gibi bazı biyo kütleler için MV 2B giderimi çalışılmıştır. Literatürle karşılaştırıldığında oldukça iyi bir sonuç elde edilmiştir.

Termodinamik Analiz

Adsorpsiyonun doğası termodinamik parametrelerin değerlendirilmesi ile belirlenir. Termodinamik olasılık ve sürecin kendiliğinden olup olmaması, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) hesaplanarak belirlenebilir (Sharma et al., 2021). Van't Hoff eşitliği (Eşitlik 5) kullanılarak Şekil 7'de verilen grafik elde edilmiştir.



Şekil 7. Van't Hoff eşitliği kullanılarak elde edilen grafik

Elde edilen doğrunun eğiminden entalpi değişimi, kayma değerinden entropi değişimi hesaplanmıştır. Buna göre elde edilen termodinamik sabitler Tablo 2'de verilmektedir.

Table 2. Termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	ΔH^0 (J mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
298			-8 073.74	
303	30 658.71	112.73	-9 918.74	0.9828
308			-13 137.68	
313			-14 995.41	

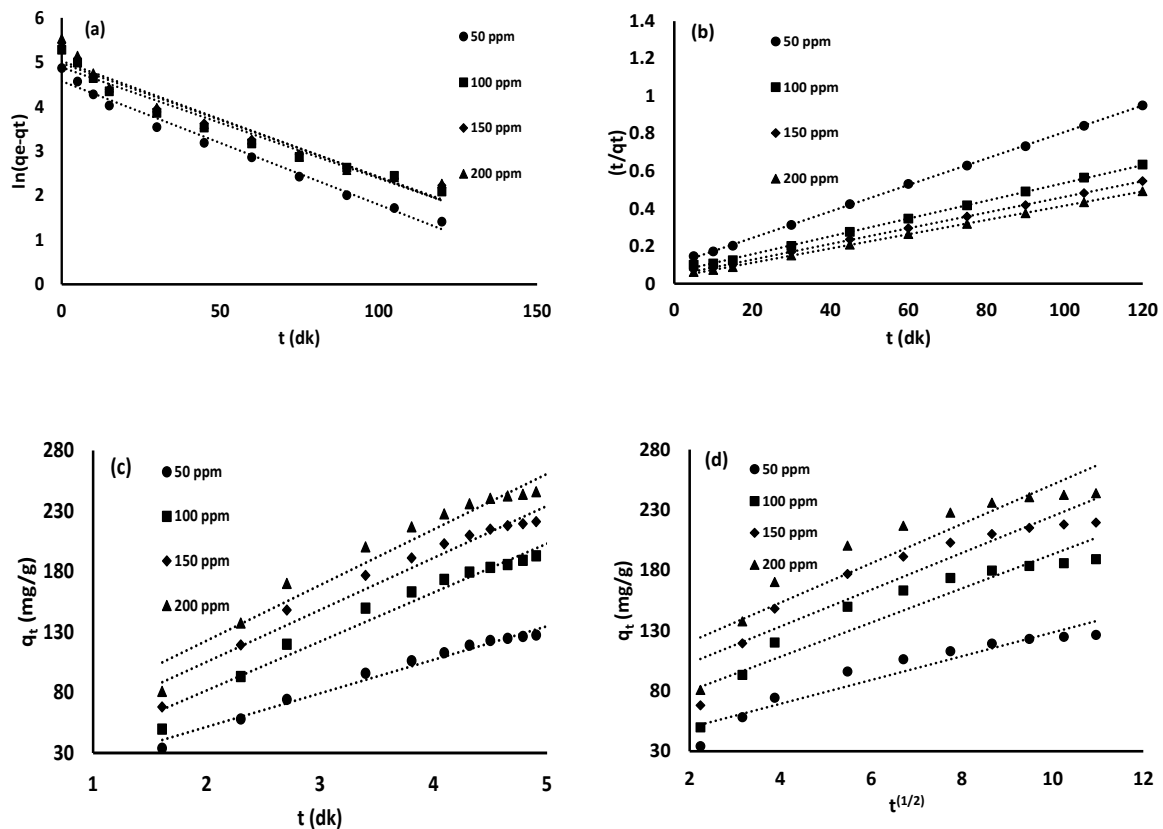
ΔG^0 , 'nin negatif değerleri, MV 2B'nin AC tarafından kendiliğinden adsorpsiyonunu ortaya koymaktadır (Sharma, 2021). ΔH^0 (30.658 kJ mol⁻¹)'in pozitif değeri, MV 2B'nin AC tarafından adsorpsiyonunun endotermik bir adsorpsiyon süreci gösterdiğini yansıtır (Hou et al., 2012). ΔS^0 (0.113 kJ mol⁻¹) ve ΔH^0 'nin pozitif değeri, MV 2B'nin AC tarafından adsorpsiyonunun afinitesini yansıtır ve muhtemelen proses entalpi değişikliğinden ziyade bir entropi etkisi ile yönetildiğini göstermektedir (Adeogun et al., 2018). Literatürde adsorpsiyon işleminin ΔG^0 değeri -80 ile -400 kJ mol⁻¹ arasında ise kimyasal adsorpsiyon, -20 ile 0 kJ mol⁻¹ arasında ise fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır (Reffas et al., 2016). Bu çalışmada ΔG^0 değeri -8.073 – -14.995 kJ mol⁻¹ K⁻¹ aralığındadır. Bu değerler, prosesin fiziksel adsorpsiyon ile yürüdüğünü işaret etmektedir.

Kinetik Analiz

Kinetik modeller kullanılarak adsorpsiyon hızı, proses modeli ve adsorban/adsorbat arasındaki etkileşim değerlendirilmektedir. Aynı zamanda kinetik analiz kullanılarak adsorpsiyon işleminin fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu analiz edilmektedir. Kinetik çalışma, giderim yapılacak madde (MV 2B) ve adsorban (AC) arasındaki temas süresi ilişkisi kullanılarak yapılmaktadır. Eşitlik 7, 8, 9 ve 10 kullanılarak sırasıyla Yalancı birinci dereceden (Şekil 8(a)), yalancı ikinci dereceden (Şekil 8(b)),

Beyaz Şapkalı Mantardan (*Agaricus Bisporus*) Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyon ile Metilen Violet Giderimi

Elovich (Şekil 8(c)) ve tanecik içi difüzyon (Şekil 8(d)) modelleri için kinetik analiz grafikleri elde edilmiştir.



Şekil 8. Yalancı birinci dereceden (a), yalancı ikinci dereceden (b), Elovich (c) ve tanecik içi difüzyon (d) modelleri için kinetik analiz grafikleri

Şekil 8’de verilen grafikler kullanılarak yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Elovich ve tanecik içi difüzyon modelleri için denklem sabitleri hesaplandı ve Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3’de verilen modeller arasında R^2 değeri en yüksek olan model yalancı ikinci dereceden modeldir ($R^2 = 0.9998$). MV 2B boyar maddesinin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği izlediğinden, sınır tabakası direncinin hız sınırlayıcı adım olmadığını göstermektedir (Xiong et al., 2010).

Table 3. Kinetik model sabitleri

Kinetik Modeller	Kinetik sabitler			
Yalancı birinci derece modeli	K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	q_e (mg g^{-1}) (experimental)
50 mg L^{-1}	-0.0278	96.98	0.984	130.42
100 mg L^{-1}	-0.025	132.35	0.9567	197.29
150 mg L^{-1}	-0.0255	144.92	0.953	228.73
200 mg L^{-1}	-0.0261	152.78	0.9421	253.57
Yalancı ikinci derece modeli	$K_2 \cdot 10^4$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2	q_e (mg g^{-1}) (experimental)
100 mg L^{-1}	4.9	140.84	0.9998	130.42
150 mg L^{-1}	3.5	212.76	0.9994	197.29
200 mg L^{-1}	3.9	238.09	0.9997	228.73
250 mg L^{-1}	4.0	263.15	0.9998	253.57
Elovich modeli	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β (mg g^{-1})	R^2	
100 mg L^{-1}	21.06	0.040	0.9812	
150 mg L^{-1}	41.34	0.024	0.9658	
200 mg L^{-1}	67.34	0.023	0.9568	
250 mg L^{-1}	90.04	0.021	0.9475	

Table 3. devamı

Tanecik içi difüzyon modeli	K_i (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C	R ²
100 mg L ⁻¹	9.8573	29.924	0.9072
150 mg L ⁻¹	14.163	51.667	0.8666
200 mg L ⁻¹	15.234	72.449	0.8616
250 mg L ⁻¹	16.300	87.897	0.8470

SONUÇ

Bu çalışmada, tarımsal bir ürün olan beyaz şapkalı mantar kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile AC elde edildi. Yüze karakterizasyonu SEM cihazı kullanılarak yapıldı. Oldukça porlu ve geniş bir yüzey alanına sahip (1741.69 m² g⁻¹) AC elde edildi. Bu AC'nin, endüstriyel bir atık olan MV 2B adsorpsiyonu için performansı incelendi. Deneysel parametreler kullanılarak izoterm analizi, kinetik analiz ve termodinamik analizler yapıldı. İzoterm analizinde, adsorpsiyon işlemlerinde sıklıkla kullanılan Langmuir, Freundlich, Temkin, ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanıldı ve bu modeller içerisinde adsorpsiyon prosesini en iyi temsil eden model Langmuir izotermi (R²=0.9989) olduğu belirlenmiştir. Termodinamik analizlerde ΔH^0 (30.658 kJ mol⁻¹)'in pozitif değeri, MV 2B'nin AC tarafından adsorpsiyonunun endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. ΔS^0 (0.113 kJ mol⁻¹) ve ΔH^0 'nin pozitif değeri, MV 2B'nin AC tarafından adsorpsiyonunun afinitesini yansıtır ve muhtemelen proses entalpi değişikliğinden ziyade bir entropi etkisi ile yönetildiğini göstermektedir ve ΔG^0 değeri -8.073 – -14.995 kJ mol⁻¹ K⁻¹ aralığında olması, prosesin fiziksel adsorpsiyon ile yürüdüğünü göstermektedir. Kinetik analizlerde, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Elovich ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanıldı ve bu adsorpsiyon prosesini en iyi tanımlayan kinetik modelin yalancı ikinci dereceden bir model olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi ve Atatürk Üniversitesi'ne laboratuvar ve analiz işlemlerinde verdikleri hizmetten dolayı teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abbas SH, Kamar F ,Hossien Y, 2018. Adsorption of methyl violet 2B dye from aqueous solutions onto waste of Banana peel using fixed-bed column. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 9: 2094.
- Adeogun AI, Ofudje EA, Idowu MA, Kareem SO, Vahidhabanu S ,Babu BR, 2018. Biowaste-derived hydroxyapatite for effective removal of reactive yellow 4 dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *ACS omega*, 3(2): 1991-2000.
- Ahmad M, Lee SS, Dou X, Mohan D, Sung J-K, Yang JE ,Ok YS, 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, 118: 536-544.
- Al-Tohamy R, Ali SS, Li F, Okasha KM, Mahmoud YA-G, Elsamahy T, Jiao H, Fu Y, Sun J, 2022. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231: 113160.

- Al-Zaban MI, Alharbi NK, Albarakaty FM, Alharthi S, Hassan SH, Fawzy MA, 2022. Experimental Modeling Investigations on the Biosorption of Methyl Violet 2B Dye by the Brown Seaweed *Cystoseira tamariscifolia*. *Sustainability*, 14(9): 5285.
- Alfatah T, Mistar EM, Supardan MD, 2021. Porous structure and adsorptive properties of activated carbon derived from *Bambusa vulgaris striata* by two-stage KOH/NaOH mixture activation for Hg²⁺ removal. *Journal of Water Process Engineering*, 43: 102294.
- Bhowmik K, Debnath A, Nath R, Das S, Chattopadhyay K, Saha B, 2016. Synthesis and characterization of mixed phase manganese ferrite and hausmannite magnetic nanoparticle as potential adsorbent for methyl orange from aqueous media: artificial neural network modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 219: 1010-1022.
- Dada A, Olalekan A, Olatunya A, Dada O, 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1): 38-45.
- Desa SS, Ishii T, Nueangnoraj K, 2021. Sulfur-Doped Carbons from Durian Peels, Their Surface Characteristics, and Electrochemical Behaviors. *ACS omega*, 6(38): 24902-24909.
- Foroutan R, Mohammadi R, Ahmadi A, Bikhabar G, Babaei F, Ramavandi B, 2022. Impact of ZnO and Fe₃O₄ magnetic nanoscale on the methyl violet 2B removal efficiency of the activated carbon oak wood. *Chemosphere*, 286: 131632.
- Gunay Gurer A, Aktas K, Ozkaleli Akcetin M, Erdem Unsar A, Asilturk M, 2021. Adsorption isotherms, thermodynamics, and kinetic modeling of methylene blue onto novel carbonaceous adsorbent derived from bitter orange peels. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(4): 1-17.
- Heidarinejad Z, Dehghani MH, Heidari M, Javedan G, Ali I, Sillanpää M, 2020. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2): 393-415.
- Hou H, Zhou R, Wu P, Wu L, 2012. Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite. *Chemical Engineering Journal*, 211: 336-342.
- Hu S-C, Cheng J, Wang W-P, Sun G-T, Hu L-L, Zhu M-Q, Huang X-H, 2021. Structural changes and electrochemical properties of lacquer wood activated carbon prepared by phosphoric acid-chemical activation for supercapacitor applications. *Renewable Energy*, 177: 82-94.
- Imam S, Muhammad AI, Babamale HF, Zango ZU, 2021. Removal of Orange G Dye from Aqueous Solution by Adsorption: A Short Review. *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 9(1): 318-327.
- Jawad AH, Abdulhameed AS, Wilson LD, Syed-Hassan SSA, AlOthman ZA, Khan MR, 2021. High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 32: 281-290.
- Karaçetin G, Sivrikaya S, Imamoğlu M, 2014. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110: 270-276.
- Kenawy E-R, Ghfar AA, Wabaidur SM, Khan MA, Siddiqui MR, AlOthman ZA, Alqadami AA, Hamid M, 2018. Cetyltrimethylammonium bromide intercalated and branched polyhydroxystyrene functionalized montmorillonite clay to sequester cationic dyes. *Journal of Environmental Management*, 219: 285-293.
- Kermani M, Izanloo H, Kalantary RR, Barzaki HS, Kakavandi B, 2017. Study of the performances of low-cost adsorbents extracted from *Rosa damascena* in aqueous solutions decolorization. *Desalination and Water Treatment*, 80: 357-369.
- Kooh MRR, Dahri MK, Lim LB, 2017. Removal of the methyl violet 2B dye from aqueous solution using sustainable adsorbent *Artocarpus odoratissimus* stem axis. *Applied Water Science*, 7(7): 3573-3581.
- Kooh MRR, Dahri MK, Lim LBL, 2017. Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using *Nepenthes rafflesiana* pitcher and leaves. *Applied Water Science*, 7(7): 3859-3868.

- Lazarotto JS, da Boit Martinello K, Georgin J, Franco DS, Netto MS, Piccilli DG, Silva LF, Lima EC ,Dotto GL, 2021. Preparation of activated carbon from the residues of the mushroom (*Agaricus bisporus*) production chain for the adsorption of the 2, 4-dichlorophenoxyacetic herbicide. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(6): 106843.
- Liadi MA, Mu'azu ND, Jarrah N, Zubair M, Alagha O, Al-Harhi MA ,Essa MH, 2021. Comparative performance study of ZnCl₂ and NaOH sludge based activated carbon for simultaneous aqueous uptake of phenolic compounds. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 101(14): 2428-2452.
- Liang Y, Huang G, Zhang Q, Yang Y, Zhou J ,Cai J, 2021. Hierarchical porous carbons from biowaste: Hydrothermal carbonization and high-performance for Rhodamine B adsorptive removal. Journal of Molecular Liquids, 330: 115580.
- Massoudinejad M, Asadi A, Vosoughi M, Gholami M ,Karami MA, 2015. A comprehensive study (kinetic, thermodynamic and equilibrium) of arsenic (V) adsorption using KMnO₄ modified clinoptilolite. Korean journal of chemical engineering, 32(10): 2078-2086.
- Meenatchi T, Priyanka V, Subadevi R, Liu W-R, Huang C-H ,Sivakumar M, 2021. Probe on hard carbon electrode derived from orange peel for energy storage application. Carbon letters, 31(5): 1033-1039.
- Al zaban H, Saffari J, Mohammadi S ,Shojaei S, 2020. The removal of methyl violet 2B dye using palm kernel activated carbon: thermodynamic and kinetics model. International Journal of Environmental Science and Technology, 17(3): 1773-1782.
- Oginni O, Singh K, Oporto G, Dawson-Andoh B, McDonald L ,Sabolsky E, 2019. Effect of one-step and two-step H₃PO₄ activation on activated carbon characteristics. Bioresource Technology Reports, 8: 100307.
- Peng L, Qin P, Lei M, Zeng Q, Song H, Yang J, Shao J, Liao B ,Gu J, 2012. Modifying Fe₃O₄ nanoparticles with humic acid for removal of Rhodamine B in water. Journal of Hazardous Materials, 209: 193-198.
- Reffas A, Bouguettoucha A, Chebli D ,Amrane A, 2016. Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by forest wastes, wild carob. Desalination and Water Treatment, 57(21): 9859-9870.
- Sharma K, Sharma S, Sharma V, Mishra PK, Ekielski A, Sharma V ,Kumar V, 2021. Methylene blue dye adsorption from wastewater using hydroxyapatite/gold nanocomposite: Kinetic and thermodynamics studies. Nanomaterials, 11(6): 1403.
- Thongpat W, Taweekun J ,Maliwan K, 2021. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from rubberwood by chemical activation with KOH. Carbon letters, 31(5): 1079-1088.
- Witkowska D, Słowik J ,Chilicka K, 2021. Heavy metals and human health: Possible exposure pathways and the competition for protein binding sites. Molecules, 26(19): 6060.
- Xiong X-J, Meng X-J ,Zheng T-L, 2010. Biosorption of CI Direct Blue 199 from aqueous solution by nonviable *Aspergillus niger*. Journal of Hazardous Materials, 175(1-3): 241-246.

Atf İçin: Muratçobanoğlu H, Muratçobanoğlu F, Demirel S, 2022. Biyohidrojen Üretimine Nanopartikül Madde İlavesinin Karanlık Fermantasyon Sürecine Etkisi ve Yaşam Döngü Analizi Yaklaşımı. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1426 - 1435.

To Cite: Muratçobanoğlu H, Muratçobanoğlu F, Demirel S, 2022. Effect of Nanoparticle Addition to Biohydrogen Production via Dark Fermentation Process and Life Cycle Analysis Approach. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1426 - 1435.

Biyohidrojen Üretimine Nanopartikül Madde İlavesinin Karanlık Fermantasyon Sürecine Etkisi ve Yaşam Döngü Analizi Yaklaşımı

Hamdi MURATÇOBANOĞLU^{1*}, Fatma MURATÇOBANOĞLU², Sevgi DEMİREL¹

ÖZET: Atık biyokütlenin değerlendirilmesi, döngüsel bioekonominin gelişimi için tükenen fosil kökenli yakıtlara alternatif enerji üretimi ve çevre dostu atık yönetimi yaklaşımıdır. Alternatif enerji kaynaklarından biri olan biyohidrojen enerjisi; yenilenebilir, sürdürülebilir, ucuz ve temiz enerji kaynağı olması nedeniyle uzun yıllardır araştırılan konular arasındadır. Biyokütleden karanlık fermantasyon yolu ile hidrojen eldesi ise; verimli ve temiz enerji olması nedeniyle tercih edilen başlıca proseslerden biridir. Karanlık fermantasyon yolu ile hidrojen üretim verimini artırmak amacıyla sistemlere destek sağlayan nanopartikül ilavesi ile ilgili çalışmalar son yıllarda araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Bu çalışmada karanlık fermantasyon ile biyohidrojen üretiminde nanaomalzeme desteğinin etkisi, ilgili mekanizmaları, kullanılan substratları ve üretim verimliliğini artırmaya yönelik yapılmış bazı çalışmalar incelenmiştir. Özellikle hem arıtımın sağlanması hem de biyohidrojen üretim tekniklerinin geliştirilmesi için kullanılan nanopartiküler malzemelerin önemine vurgu yapılmıştır. Seçilen nanomalzemenin üretim performansındaki rolünün yanı sıra ortaya çıkaracağı çevresel etkilerin de yaşam döngü analizi ile değerlendirilmesinin gerekliliği açısından ele alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyohidrojen, biyokütle, nanopartiküler malzeme, karanlık fermantasyon, yaşam döngü analizi

Effect of Nanoparticle Addition to Biohydrogen Production via Dark Fermentation Process and Life Cycle Analysis Approach

ABSTRACT: Biomass utilization to produce renewable energy is an environmentally friendly waste management approach and also contribute circular bioeconomy against depleted fossil fuels sources. Biohydrogen energy as an alternative energy source have been researched for many years because it is a renewable, sustainable, cheap and clean energy source Biohydrogen production from biomass by dark fermentation is one of the main processes preferred because it is efficient and clean energy. Studies on the addition of nanoparticles that support systems in order to increase the hydrogen production efficiency through dark fermentation have been get the attention of researchers in recent years. In this study, the effect of nanomaterial support in biohydrogen production by dark fermentation, related mechanisms, substrates used and efficiency evaluation were examined. In particular, the importance of nanoparticle materials used for both purification and the development of biohydrogen production techniques was emphasized. In addition to the role of the selected nanomaterial in the production performance, the environmental effects that it will reveal are also discussed in terms of the necessity of evaluating with life cycle analysis.

Keywords: Biohydrogen, biomass, nanoparticulate material, dark fermentation, life cycle analysis

¹ Hamdi MURATÇOBANOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-4720-8090](https://orcid.org/0000-0002-4720-8090)), Sevgi DEMİREL ([Orcid ID: 0000-0002-5329-591X](https://orcid.org/0000-0002-5329-591X)), Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye

² Fatma MURATÇOBANOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-5157-8174](https://orcid.org/0000-0002-5157-8174)), Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hamdi MURATÇOBANOĞLU, e-mail: hamdi.murat@ohu.edu.tr

GİRİŞ

Son teknolojik gelişmeler ve konvansiyonel yakıt kullanımının sürdürülebilirliği ile birlikte fosil yakıtların çevresel etkileri konusundaki artan endişeler tüm dünyanın gündemindedir (Hay ve ark., 2013). Ayrıca fosil yakıtların tükeniyor olması tüm dünyayı sürdürülebilir temiz enerji kaynaklarına yöneltmiş ve gelecekte yaşamın anahtarı olarak kabul edilmiştir (Ediger ve Kentel, 1999). Çünkü temiz enerji kaynakları olarak kabul edilen yenilenebilir teknolojiler, çevresel etkileri en aza indiren, minimum ikincil atık üreten ve hızla artan nüfusun ekonomik ihtiyaçlarına göre sürdürülebilir sistemlerdir (Panwar ve ark., 2011).

Hidrojen üretim teknolojileri, yenilenebilir enerji teknolojileri ve sürdürülebilir enerji hizmetleri arasındaki temel bağlantıyı oluşturur. Dünya genelinde mevcut uygulamalarla hidrojen, neredeyse sadece suyun elektroliziyle ya da metanın buharla reforme edilmesiyle üretilmektedir. Mikroorganizmalar aracılığıyla hidrojenin (biyohidrojen) biyolojik üretimi ise, çeşitli yenilenebilir kaynaklardan potansiyel kullanılabilir hidrojen üretimi sağlayan oldukça popüler uygulamalardır (Levin v, 2004).

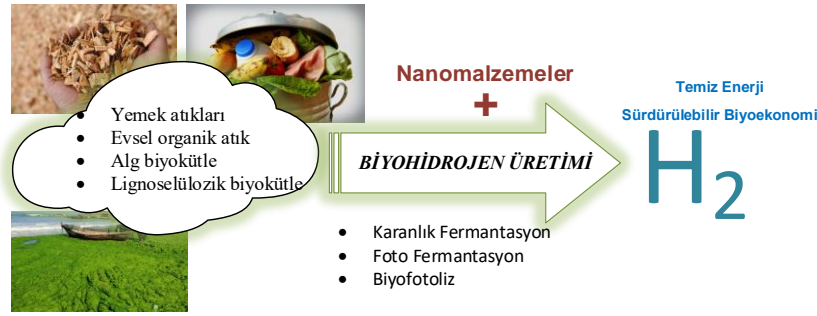
Biyokütle enerjisi, düşük emisyon seviyeleri, kaynak çeşitliliği ve dünyanın her yerinde bolca bulunması nedeniyle gelecek vaat eden sürdürülebilir temiz enerji kaynağıdır (Uddin ve ark., 2018). Biyoetanol, biyo-bütanol, biyodizel, biyoyağ, biyogaz, biyometan, biyo-etan, biyo-bütan ve biyohidrojen sıvı ve gaz halindeki biyoyakıt örnekleridir (Ladole ve ark., 2017). Bunlar arasında biyohidrojen sıfır karbonlu enerji vektörü olması, yüksek enerji taşıma potansiyeli, yüksek verimlilik gibi avantajlarından dolayı araştırılan konular arasındadır (Srivastava ve ark., 2020).

Biyokütleden biyohidrojen üretim teknolojilerinin mevcut enerji sorunlarına pratik uygulamaları noktasında hala belirsizlikler vardır. Bu çalışmada, biyokütleden karanlık fermantasyon ile biyohidrojen üretim prosesine nanopartikül malzeme ilavesinin biyohidrojen üretim verimi açısından etkisinin ortaya koyulduğu güncel çalışmalar ve nanopartikül ilavesinin yaşam döngüsü analizi (YDA) ile ortaya koyulan çevresel etkileri incelenmiş ve derlenmiştir.

Karanlık Fermantasyonla Biyohidrojen Üretimi

Mikroorganizmalar kullanılarak biyohidrojen üretimi, biyokütleden yenilenebilir H₂'nin üretimini sağlayan geliştirmeye açık teknolojik bir alan olarak ortaya çıkmaktadır (Levin ve Chahine, 2010). Biyohidrojen teknolojileri, doğrudan ve dolaylı fotoliz, foto-fermentasyon ve karanlık-fermentasyon dahil olmak üzere, hidrojen elde etmek için farklı uygulamalar vardır (Ladole ve ark., 2017).

Biyohidrojen üretim aşamaları, fiziko-kimyasal olanlara göre daha çevre dostudur ve daha az enerji tüketir (Yun ve ark., 2018). Araştırmacılar doğrudan biyofotoliz, dolaylı biyofotoliz, foto-fermentasyon ve karanlık fermantasyon olmak üzere biyohidrojen üretimi konusunu çeşitli yaklaşımlarla ele almışlardır. Karanlık fermantasyon yoluyla biyohidrojen üretimi, harici enerji gerektirmeyen ve H₂ üretim hızının diğer işlemlerden çok daha hızlı gerçekleşmesinden dolayı çoğunlukla bu proses üzerine çalışmalar yapmışlardır (Şekil 1).



Şekil 1. Biyohidrojen üretim yolları

Karanlık fermantasyon yoluyla hidrojen üretimi, karanlıkta karbonhidrat bakımından zengin substratlar üzerinde büyüyen anaerobik bakteriler tarafından gerçekleştirilir. Fermantasyon reaksiyonları mezofilik (25–40°C), termofilik (40–65 °C), aşırı termofilik (65–80°C) veya hipertermofilik (>80°C) sıcaklıklarda çalıştırılabilir. Doğrudan ve dolaylı fotoliz sistemleri saf H₂ üretirken, karanlık fermantasyon işlemlerinde, öncelikle H₂ ve karbondioksit (CO₂) içeren, ancak daha az miktarda CH₄, CO ve hidrojen sülfür (H₂S) de içerebilen karma bir biyogaz üretir (Levin ve Chahine, 2010).

Yenilenebilir biyohidrojen üretim teknolojilerinin her biri kendi içerisinde avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Zira bu üretim yöntemleri farklı substratlar ve dönüşüm verimlilikleri ile farklı reaksiyon koşullarına sahiptir. Bu aşamada biyohidrojen üretiminde yüksek verimliliği elde etme adına proste termal önışlem uygulaması, çeşitli iletken malzemelerin kullanılması gibi işlemlerle hidrojen üretim verimliliğini artırılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Hammadde olarak biyokütlerin özellikleri

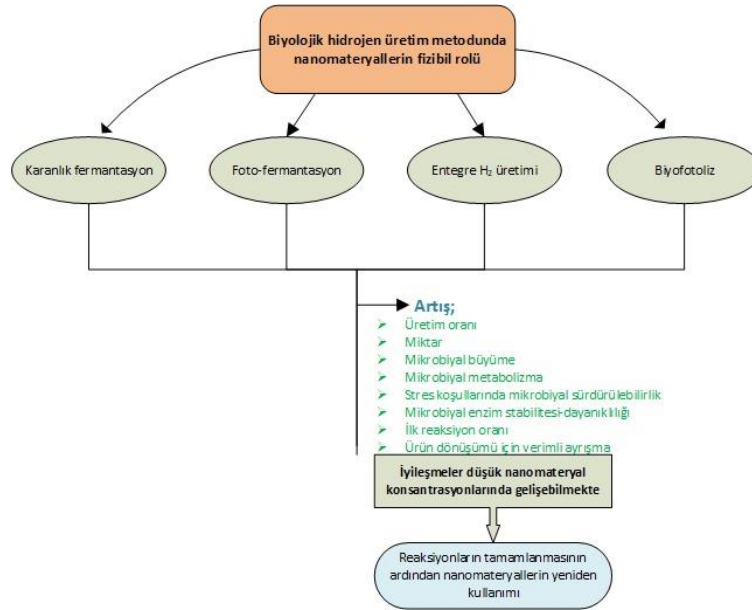
Biyokütlerden enerji eldesi konusunda organik içerikli çeşitli atık kaynakları kullanılmaktadır. Bunların başında yemek atıkları, evsel organik atık, alg ve lignoselülozik yapılar sayılabilir. Lignoselülozik biyoküt, yüksek miktarlarda ve düşük maliyette bulunması nedeniyle hidrojen gibi (biyohidrojen, metan, etanol, bütanol vb.) yenilenebilir ve sürdürülebilir biyoyakıt eldesi için potansiyel bir hammadde olarak düşünülmektedir (Patel ve ark., 2021). Biyohidrojen üretiminde elde edilen verim, substrat kaynağı, aşı kaynağı ve işletim parametrelerinden (pH, sıcaklık, hidrolik tutma süresi, vb.) etkilenir (Ghimire ve ark., 2018; Soares ve ark., 2020). Yüksek karbonhidrat içeriğine sahip biyoküt çeşidi olan lignoselüloz yapıdaki, tarımsal endüstri kalıntılarından (mısır koçanı, mısır kepeği, şeker kamışı, buğday samanı, pirinç samanı, pirinç kabuğu, yulaf samanı vb.) ve ormancılık faaliyetlerinden elde edilmektedir (Cao ve ark., 2020). Bunlar arasında tarımsal atıklardan; şeker kamışı küspesi (Rabelo ve ark., 2018), buğday atığı (Kırlı ve Karapınar, 2018; Karaosmanoglu Gorgeç ve Karapınar, 2019), yulaf samanı (Arreola-Vargas ve ark., 2015) ve ormancılık atıklarından çam ağacı odun peleti (Gonzales ve ark., 2017) gibi atıkların kullanımı / değerlendirilmesi konusunda farklı çalışmalar yapılmıştır. Örneğin Eker ve Sarp, (2017), karanlık fermantasyon yolu ile hidrojen gazı üretimi için hammadde olarak atık kağıt kullanmışlardır. Termal ön işleme tutulan (100 °C, 2 saat) atıkların kullanıldığı çalışmada 0.5 gL⁻¹ başlangıç biyoküt konsantrasyonu ile 336.8- 859.9 mLH₂L⁻¹ hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir. Alg biyokütleri, sahip olduğu yüksek karbonhidrat içeriği sebebiyle biyohidrojen üretiminde kullanılabilir potansiyel hammadde kaynağıdır (Roy ve ark., 2014). Bu amaçla üretilen tarımsal ürünlerden daha yüksek büyüme oranına sahip olması, ekilebilir arazi gerektirmemesi ve kolay hasat edilebilmesi avantajlarına sahiptir. Diğer taraftan alg biyokütlerinin bu avantajlara sahip olması ile birlikte biyohidrojen üretim veriminin diğer biyoküt kaynaklarına

kıyasla ne oranda olduğunun netleştirilmesi gerekmektedir. Literatürdeki bir çalışmada tarımsal biyokütle ile alg biyokütlenin biyohidrojen üretim verimlerini ortaya koymuşlardır (Dehghani ve ark., 2019). Mısır koçanı, mısır sapı, pirinç samanı ve buğday samanı gibi farklı tarımsal biyokütle artıklarından hidrojen ve lipid üretimi için karanlık fermantasyon ve mikroalgal yetiştirme ile iki aşamalı bir süreci değerlendirmişlerdir. Mısır sapının en iyi fermentasyon hammaddesi olduğunu ve ortalama $811.1 \text{ ml L}^{-1}\text{d}^{-1}$ hidrojen üretim hızı ve 588.5 mgL^{-1} lipid konsantrasyonu tespit etmişlerdir. Ayrıca alglerin düşük lignin içeriğinin enerji yoğun dönüşüm süreçlerini basitleştirmesinden dolayı alg biyokütlesinin biyoyakıtlara dönüşümü çeşitli ön işlemlerle daha da kolaylaştırmaktadır (Ding ve ark., 2016). Kumar ve arkadaşları (2019), yapmış oldukları çalışmada asidik - hidrojen peroksit (H_2O_2) kaynaklı mikrodalga ön işlemiyle deniz makroalglerinden (*Ulva reticulate*) biyohidrojen üretimini iyileştirmek üzere çalışma yapmışlar ve maksimum biyohidrojen üretimini $92.5 \text{ mL H}_2\text{g}^{-1} \text{ KOİ}$ olarak bulmuşlardır. Ren ve arkadaşları (2019), Chen ve arkadaşları (2020), termofilik hidrojen üreten bakterileri alg kalıntısı (*Dunaliella*) substratları ile birleştiren karanlık fermantasyon modeli önermişlerdir. Herhangi bir ön işlem yapılmadan en yüksek hidrojen verimini 192.35 ve 183.02 mLg^{-1} uçucu katı (VS) olarak tespit etmişlerdir.

Yemek atıkları ve evsel organik katı atıklar doğada bol miktarda bulunmakta olup biyohidrojen üretimi için cazip hammadde atık kaynakları arasında görülmektedir. Karbonhidrat, yağ, selüloz ve hemiselüloz içeren gıda atıklarındaki karbon bileşimi de yüksek biyohidrojen veriminin artırılmasında önemli rol oynamaktadır (Yasin ve ark., 2013). Ayrıca gıda atıkları hem atık bertarafı gerektiren hem de yüksek enerji içeriğine sahip olmasından dolayı biyoyakıt üretimine imkân veren atık gruplarındandır. Böylece çevresel atık yükünü azaltmakla birlikte temiz enerjiye ulaşım imkânı sağlayarak katma değerli, yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji kategorisinde değerlendirilmektedir (Dinesh ve ark., 2018). Örneğin Ghimire ve arkadaşları (2018), yüksek biyolojik parçalanabilir gıda atığı ve düşük biyolojik parçalanabilir buğday samanı substratları kullanarak karanlık fermantasyon yolu ile biyohidrojen üretimini araştırmışlardır. %15'in üzerindeki toplam katı içeriği için H_2 üretimi, beraberinde laktik asit birikimi ve substrat dönüşümünde bir azalma meydana getirdiğini tespit etmişlerdir. Cieciora ve arkadaşları (2021)), karanlık fermantasyonla hidrojen üretimini, şeker pancarı küspesi, meyve ve sebze atıkları ve mısır silajı kullanarak incelemişlerdir. $52 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{VS}$ ile en yüksek hidrojen verimini, $17 \text{ gVS m}^{-3}\text{d}^{-1}$ organik yükleme hızında (OLR) işlenen meyve ve sebze atıklarında elde etmişlerdir.

Nanopartiküler maddelerin sistem performansı üzerine etkisi

Fosil yakıtlara benzer enerji yoğunluğuna sahip biyoyakıtlar arasında biyohidrojen $141,9 \text{ MJkg}^{-1}$ 'la geleneksel yakıtlardan 2.75 kat daha fazla yoğunluğa sahip olup tek yanıcı yan ürünün su olması açısından önemli bir temiz enerji kaynağıdır (Abe ve ark., 2019). Ancak biyohidrojen üretimi genellikle ticari uygulamalarını etkileyen büyük ölçekli süreç düzeyinde sınırlı olup laboratuvar düzeyinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar özellikle organik substratlardan biyoyararlanımını artırmak için iyileştirilmiş ön işlem süreci ve hidrojen üretim oranını artırmak için işletim parametrelerinin optimizasyonu sağlanması konuları üzerinedir. Ancak biyohidrojen üretim verimini artırmaya yönelik uygulanan yöntemler zahmetli ve uzun süreçler gerektiren yöntemler olup üretim maliyetini artırmaktadır. Bu durum araştırmacıları daha yüksek üretim oranını elde etmek için işletimi kolay düşük maliyetli proseslere yöneltmiştir (Shanmugam ve ark., 2020). Şekil 2'de biyokütleden biyohidrojen üretimine nanopartikül malzemelerin olası etkileri gösterilmiştir.



Şekil 2. Biyohidrojen üretiminde nanopartikül malzemelerin olası etkileri

Biyokütleden biyohidrojen üretim verimini artırmak amacıyla yenilikçi uygulamalardan biri olan nanoteknoloji, biyohidrojen üretim verimindeki artış, sistem stabilizasyonuna sağladığı katkılar nedeniyle çalışmaların ilgi odağı olmuştur. Nanomalzemeler biyolojik süreçleri geliştirerek, mikroorganizmaların büyümesi, hücre içi elektron transferi ve hidrojen oluşumunda rol oynayan hidrojenaz ve nitrojenaz enzimlerinin aktivitesini artırmaktadır (Yang ve Wang, 2018). Çoğunlukla, fiziksel, kimyasal ve biyolojik kaynaklar kullanılarak sentezlenen nanopartiküller maddeler yüksek potansiyellere sahiptir (Çizelge 1). Biyohidrojen üretiminde hematit, nikel oksit, paladyum, gümüş, bakır vb. metal ve metal oksit nanopartiküller maddeler kullanılmıştır, ancak çoğunlukla laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarla sınırlı kalmıştır (Kumar ve ark., 2019). Nanopartiküllerin hidrojen üretimi üzerinde pozitif etkileri olmasına rağmen temelde prosesin her zaman nanopartikül konsantrasyonuna ve mikroorganizmaya bağlı olduğu söylenebilir. Bu nedenle de ilave edilecek nanopartikül maddenin optimum dozajının iyi belirlenmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Çünkü yüksek nanopartikül konsantrasyonları mikroorganizmaların ölümüne yol açan oksidatif strese neden olarak reaksiyondaki mikrobiyal büyüme hızını ve verimini doğrudan etkilemektedir (Kumar ve ark., 2019).

Çizelge 1. Çeşitli nanopartiküler malzemeler kullanılarak laboratuvar ölçekli hidrojen üretimleri

Nanopartikül Malzeme	Optimum konsantrasyon (mg/L)	Fermantasyon parametreleri			Besin	Biyohidrojen verim artışı	Kaynak
		pH	Sıcaklık	Proses			
Fe ₂ O ₃ + NiO	Fe ₂ O ₃ 50mgL ⁻¹ +NiO 10mgL ⁻¹	5.5	37 °C	Karanlık fermantasyon	Süt endüstrisi atıksuyu	%27	(Gadhe ve ark., 2015)
Fe ₂ O ₃ , NiO	200 mgL ⁻¹	5.5	37 °C	Karanlık fermantasyon	Glikoz	Fe ₂ O ₃ % 34.38, NiO %5.47	(Engliman ve ark., 2017)
NiO ve CoO	1.5 mgL ⁻¹ NiO, 1.0 mgL ⁻¹ CoO	5.5	37 °C	Karanlık fermantasyon	palmye yağı fabrikası atık	NiO % 51 CoO % 67	(Mishra ve ark., 2018)
Ferrikoksit nanopartikül (FONPs)	200 mgL ⁻¹ FONP	6.0 ± 0.1	37 ± 1 °C	Karanlık fermantasyon	Glikoz	% 17	(Lin ve ark., 2016)
Demir oksit/karbon nanopartikülleri (FOCNP)	200mgL ⁻¹ FOCNP	6.6	37 °C	Karanlık fermantasyon	Glikoz	% 33.7	(Zhang ve ark., 2013)
Sıfır değerlikli demir+aktif karbon (ZVI-AC)	400 mgL ⁻¹	7.0 ± 0.1	30 °C	Karanlık fermantasyon	Glikoz	% 50.2	(Kuang ve ark., 2020)

Çizelge 1 devamı

Fe ²⁺ + BC (Biyokömür)	Fe ²⁺ 200 mgL ⁻¹ , 600 mgL ⁻¹ BC	6.8	37 °C	Karanlık fermantasyon	Mısır kepeği kalıntısı	%32.59	(Zhang ve ark., 2017)
Maghemit	-	6.6–6.8	30 °C	Karanlık fermantasyon	Nişasta atık suyu	%58	(Nasr ve ark., 2015)
Fe ₃ O ₄ (Manyetit)	-	7.0	37 °C	Karanlık fermantasyon	Deniz biyokütlesi	%64	(Kim ve ark., 2021)

Karanlık fermentasyonla biyohidrojen üretiminde yaşam döngü analizi (YDA)

Yaşam döngü analizi (YDA), bir üretim zincirinin potansiyel çevresel etkisini ve enerji performansını değerlendirmek için malzeme ve enerji akışlarının envanterini içerir (ISO, 2006a). YDA aynı zamanda potansiyel çevresel etkilerini derlemek ve değerlendirmek için standartlaştırılmış ve dört aşamadan oluşan sistematik karmaşık bir süreçtir. Bunlar: Amaç ve kapsam, YDA envanter analizi, yaşam döngüsü etki değerlendirilmesi ve yorumlama başlıkları altında sıralanabilir (Baumann ve Tillman, 2006). YDA yaklaşımında sistem sınırlarını belirlemek sistemlerin bütünsel ve parçalı olarak incelenmesine olanak sağlayabilmekte ve envanter analizinin gerçekleştirilmesi konusunda belirleyici olabilmektedir. Yöntemler belirlenirken beşik, kapı ve mezar olguları dikkate alınmakta ve sistemlerin çevresel etkileri bu sınırlar içerisinde tayin edilebilmektedir. Örneğin son ürün olarak enerji çıktısı sağlayan bir anaerobik prosesin durumu incelenirken; beşik, ham madde olarak kullanılacak organik materyali ve bunun oluşumunu (elde edilmesi, oluşumu, taşınması vb.), kapı sistem içerisinde yapılan işlemleri (sistemin çalıştırılması ısı ve elektrik ihtiyacı vb.) mezar ise sistemde üretilen enerjinin kullanımını, atık çamur veya oluşabilecek diğer atıkların da bertarafını içeren noktayı ifade etmektedir.

YDA üretim zincirlerinin potansiyel çevresel etkilerinin ortaya konulması için iyi kurgulanmış metodolojiler içermektedir. Bununla birlikte her bir hidrojen üretim prosesi kendi içinde farklılıklar barındırmakta ve çevresel etkiler de teknoloji seçimine göre farklılık göstermektedir. Hidrojen üretim proseslerinin çevresel etkileri ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde; termokimyasal ve elektrokimyasal üretim metotları ile ilgili çalışmalara sıkça rastlanmaktadır (Valente ve ark., 2017). Diğer taraftan biyolojik hidrojen üretimi ile ilgili YDA çalışmaları ise sınırlı sayıda. YDA çalışmalarında bir ürünün geleneksel üretim yöntemleri sırasında ortaya çıkan çevresel etkiler başka bir teknoloji ile önlenmiş olduğunda bu bir “kazanım (Avoided source)” olarak değerlendirilmektedir. Örneğin Çizelge 2’de belirtilen yöntemlerle, farklı yakıtlardan (doğal gaz, akaryakıt ve kömür) aynı elektrik miktarını üretilmesi ile H₂ kullanılarak elektrik üretimi sonucunda oluşacak CO₂ emisyonları kıyaslanmıştır. Yakıt olarak hidrojen kullanan teknoloji için sıfır CO₂ emisyon faktörü dikkate alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Gerçek ölçekli H₂ üretim tesislerinde ise bu süreçten kaynaklı CO₂ emisyonları da hesaba katılmalıdır. Bu kabuller yapıldığında, H₂’den elektrik üretimi ile kömürden elektrik üretimi kıyaslandığında, H₂ kullanımı ile 25.5 tCO₂yıl⁻¹’lık emisyonun engellenmiş olacağı görülmektedir (Romagnoli ve ark., 2011). Bu durum hidrojen ekonomisini desteklemek için önemli bir başlangıç noktası olabilir.

Çizelge 2. CO₂ kazanımları (Romagnoli ve ark., 2011)

Kullanılan yakıt	Elektrik üretim metodu	Verim (%)	Emisyon Faktörü (tCO ₂ /MWh _e)	Kazanım (tCO ₂ yıl ⁻¹)
Doğal gaz	Açık döngü (open cycle)	33	0.202	8.4
Akaryakıt (Mazot)	Açık döngü (open cycle)	39.5	0.276	10.3
Kömür	Subkritik	39	0.342	25.5

Küresel ısınma, insan faaliyetlerinden kaynaklanan ve dünyadaki sıcaklık artışına neden olan sera gazı emisyonları ile ilişkilidir ve “küresel ısınma potansiyeli (GWP)” terimi ile ifade edilmektedir. Akhbari ve ark. (2021) tarafından, karanlık fermentasyon ve mikrobiyal elektroliz hücresi ile entegre sistemin çevresel etkilerinin ReCiPe metodu kullanılarak ortaya konulduğu bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada bahsi geçen proses ile ortaya çıkan küresel ısınma potansiyelinin, kg hidrojen üretimi başına 818 kg CO₂ eşdeğeri olduğu hesaplanmıştır. Üretim sürecinde reaktörlerin ısıtılması ve pompaların çalıştırılması için ortaya çıkan elektrik gereksiniminin, tüm çevresel etki kategorilerine en önemli katkıyı yapan parametre olduğu belirlenmiştir (Mehmeti ve ark., 2018). Biyokütleden mikrobiyal elektroliz hücresi ile entegre karanlık fermantasyon prosesi ile biyohidrojen üretimi, termokimyasal ve elektrokimyasal proseslerle hidrojen üretimine kıyasla nispeten daha iyi çevresel performans gösterdiği vurgulanmaktadır (Akhbari ve ark., 2021). Bununla birlikte hangi yöntemle olursa olsun enerji üretiminden kaynaklı çevresel etkiler her koşulda ortaya çıkmaktadır. Yapılması gereken; çevresel etki oluşturan proses bileşenlerini ortaya çıkararak, yeni teknolojilerle çevresel etkileri minimize etmeye çalışmaktır. Bu amaçla birim biyokütle başına üretilen H₂ verimini arttırmak da dolaylı olarak etkileri azaltabilecek bir yöntemdir. Yapılan çalışmalar nanomalzeme ilavesinin biyohidrojen üretimini desteklediğini/iyileştirdiğini ortaya koymaktadır. Örneğin, termofilik koşullarda biyohidrojen üretimi aktif karbon kullanımı ile 1.77 mol H₂mol⁻¹ substrat düzeyine ulaşmış ve kontrol reaktörüne kıyasla %100 artış gözlemlenmiştir (Jamali ve ark., 2016). Mn ile desteklenmiş manyetik karbon kullanarak yapılan başka bir çalışmada ise kontrol grubuna göre %55.8 daha yüksek H₂ üretimi gerçekleştirmişlerdir (Zhao ve ark., 2020). Biyohidrojen üretiminde nanomalzemelerin çevresel etkisinin YDA ile belirlenmesinde, kullanılacak malzeme türünün ve bu malzemenin alternatif üretim yöntemlerinin de dikkate alınarak en çevreci materyal ve üretim yöntemlerinin tercih edilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Bu kapsamda biyokütleden karanlık fermantasyon yoluyla biyohidrojen üretiminin genel çevresel sürdürülebilirliği gösterilmeli ve nanopartikül malzeme desteğiyle ilgili potansiyel çevresel etkileri ortaya konulmalıdır. Böylece çevresel etkileri minimize edilmiş, üretim potansiyeli yüksek metodolojiler geliştirmek mümkün olabilecektir.

SONUÇ

Bu derleme çalışması temel olarak biyokütleden biyohidrojen üretiminde nanopartiküller maddelerin kullanılmasına odaklanmıştır. Nanopartiküller maddelerin potansiyelini, kullanılan hammaddeleri ve biyohidrojen üretim verimliliği üzerine etkisine genel bir bakış sağlanmıştır. Araştırmacılar nanopartiküller malzemelerin biyohidrojen üretimi üzerindeki pozitif etkiyi laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalarla ortaya koymuşlardır. Çalışmaların gerçek ölçeğe taşınabilmesi adına sistemlerin ekonomik ve çevresel etkinlerinin de değerlendirilmesi gerekmektedir. Nanomalzemelerin biyohidrojen üretimi üzerindeki çevresel etkisinin YDA ile ortaya konulduğu çalışma sayısının oldukça kısıtlı olduğu bu sebeple bu alanda daha fazla çalışmaya ihtiyaç olduğu söylenebilir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., Popoola, O. M. 2019. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. International journal of hydrogen energy, 44(29), 15072-15086.

- Akhbari, A., Onn, C. C., Ibrahim, S. 2021. Analysis of biohydrogen production from palm oil mill effluent using a pilot-scale up-flow anaerobic sludge blanket fixed-film reactor in life cycle perspective. *International Journal of Hydrogen Energy*, (xxxx).
- Arreola-Vargas, J., Razo-Flores, E., Celis, L. B., Alatraste-Mondragón, F. 2015. Sequential hydrolysis of oat straw and hydrogen production from hydrolysates: Role of hydrolysates constituents. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 10756–10765.
- Book Reviews The Hitch Hiker 's Guide to LCA An orientation in LCA methodology and application. 2006, 11(3), 86899.
- Cao, L., Yu, I. K. M., Xiong, X., Tsang, D. C. W., Zhang, S., Clark, J. H., ... Ok, Y. S. 2020. Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects. *Environmental Research*, 186, 109547.
- Chen, S., Qu, D., Xiao, X., Miao, X. 2020. Biohydrogen production with lipid-extracted *Dunaliella* biomass and a new strain of hyper-thermophilic archaeon *Thermococcus eurythermalis* A501. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(23), 12721–12730.
- Cieciura-Włoch, W., Borowski, S., Domański, J. 2021. Dark fermentative hydrogen production from hydrolyzed sugar beet pulp improved by nitrogen and phosphorus supplementation. *Bioresource Technology*, 340, 125622.
- Dehghani, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Kazemi Shariat Panahi, H., Nizami, A. S. 2019. A state-of-the-art review on the application of nanomaterials for enhancing biogas production. *Journal of Environmental Management*, 251, 109597.
- Dinesh, G. K., Chauhan, R., Chakma, S. 2018, Eylül 1. Influence and strategies for enhanced biohydrogen production from food waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd.
- Dinesh Kumar, M., Kaliappan, S., Gopikumar, S., Zhen, G., Rajesh Banu, J. 2019. Synergetic pretreatment of algal biomass through H₂O₂ induced microwave in acidic condition for biohydrogen production. *Fuel*, 253, 833–839.
- Ding, L., Cheng, J., Xia, A., Jacob, A., Voelklein, M., Murphy, J. D. 2016. Co-generation of biohydrogen and biomethane through two-stage batch co-fermentation of macro- and micro-algal biomass. *Bioresource Technology*, 218, 224–231.
- Ediger, V. Ş., Kentel, E. 1999. Renewable energy potential as an alternative to fossil fuels in Turkey. *Energy Conversion and Management*, 40(7), 743–755.
- Eker, S., Sarp, M. 2017. Hydrogen gas production from waste paper by dark fermentation: Effects of initial substrate and biomass concentrations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2562–2568.
- Engliman, N. S., Abdul, P. M., Wu, S. Y., Jahim, J. M. 2017. Influence of iron (II) oxide nanoparticle on biohydrogen production in thermophilic mixed fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(45), 27482–27493.
- Gadhe, A., Sonawane, S. S., Varma, M. N. 2015. Enhancement effect of hematite and nickel nanoparticles on biohydrogen production from dairy wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(13), 4502–4511.
- Ghimire, A., Trably, E., Frunzo, L., Pirozzi, F., Lens, P. N. L., Esposito, G., Escudé, R. 2018. Effect of total solids content on biohydrogen production and lactic acid accumulation during dark fermentation of organic waste biomass. *Bioresource Technology*, 248, 180–186.
- Gonzales, R. R., Kumar, G., Sivagurunathan, P., Kim, S. H. 2017. Enhancement of hydrogen production by optimization of pH adjustment and separation conditions following dilute acid pretreatment of lignocellulosic biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(45), 27502–27511.
- Hay, J. X. W., Wu, T. Y., Juan, J. C., Md. Jahim, J. 2013. Biohydrogen production through photo fermentation or dark fermentation using waste as a substrate: Overview, economics, and future prospects of hydrogen usage. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 7(3), 334–352.

- Jamali, N. S., Md Jahim, J., Wan Isahak, W. N. R. 2016. Biofilm formation on granular activated carbon in xylose and glucose mixture for thermophilic biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(46), 21617–21627.
- Karaosmanoglu Gorgeç, F., Karapinar, I. 2019. Production of biohydrogen from waste wheat in continuously operated UPBR: The effect of influent substrate concentration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(32), 17323–17333.
- Kim, D. H., Yoon, J. J., Kim, S. H., Park, J. H. 2021. Effect of conductive material for overcoming inhibitory conditions derived from red algae-based substrate on biohydrogen production. *Fuel*, 285, 119059.
- Kirli, B., Karapinar, I. 2018. The effect of HRT on biohydrogen production from acid hydrolyzed waste wheat in a continuously operated packed bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10678–10685.
- Kuang, Y., Zhao, J., Gao, Y., Lu, C., Luo, S., Sun, Y., Zhang, D. 2020. Enhanced hydrogen production from food waste dark fermentation by potassium ferrate pretreatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(15), 18145–18156.
- Kumar, G., Mathimani, T., Rene, E. R., Pugazhendhi, A. 2019, Mayıs 21. Application of nanotechnology in dark fermentation for enhanced biohydrogen production using inorganic nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd.
- Ladole, M. R., Mevada, J. S., Pandit, A. B. 2017. Ultrasonic hyperactivation of cellulase immobilized on magnetic nanoparticles. *Bioresource Technology*, 239, 117–126.
- Levin, D. B., Chahine, R. 2010. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 4962–4969.
- Levin, D. B., Pitt, L., Love, M. 2004. Biohydrogen production: Prospects and limitations to practical application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(2), 173–185.
- Lin, R., Cheng, J., Ding, L., Song, W., Liu, M., Zhou, J., Cen, K. 2016. Enhanced dark hydrogen fermentation by addition of ferric oxide nanoparticles using *Enterobacter aerogenes*. *Bioresource Technology*, 207, 213–219.
- Mehmeti, A., Angelis-Dimakis, A., Arampatzis, G., McPhail, S. J., Ulgiati, S. 2018. Life cycle assessment and water footprint of hydrogen production methods: From conventional to emerging technologies. *Environments - MDPI*, 5(2), 1–19.
- Mishra, P., Thakur, S., Mahapatra, D. M., Wahid, Z. A., Liu, H., Singh, L. 2018. Impacts of nano-metal oxides on hydrogen production in anaerobic digestion of palm oil mill effluent – A novel approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(5), 2666–2676.
- Nasr, M., Tawfik, A., Ookawara, S., Suzuki, M., Kumari, S., Bux, F. 2015. Continuous biohydrogen production from starch wastewater via sequential dark-photo fermentation with emphasize on maghemite nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 500–506.
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C., Kothari, S. 2011, Nisan 1. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon.
- Patel, S. K. S., Gupta, R. K., Das, D., Lee, J. K., Kalia, V. C. 2021. Continuous biohydrogen production from poplar biomass hydrolysate by a defined bacterial mixture immobilized on lignocellulosic materials under non-sterile conditions. *Journal of Cleaner Production*, 287, 125037.
- Rabelo, C. A. B. S., Soares, L. A., Sakamoto, I. K., Silva, E. L., Varesche, M. B. A. 2018. Optimization of hydrogen and organic acids productions with autochthonous and allochthonous bacteria from sugarcane bagasse in batch reactors. *Journal of Environmental Management*, 223, 952–963.
- Ren, H. Y., Kong, F., Zhao, L., Ren, N. Q., Ma, J., Nan, J., Liu, B. F. 2019. Enhanced co-production of biohydrogen and algal lipids from agricultural biomass residues in long-term operation. *Bioresource Technology*, 289, 121774.
- Romagnoli, F., Blumberga, D., Pilicka, I. 2011. Life cycle assessment of biohydrogen production in photosynthetic processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(13), 7866–7871.

- Roy, S., Kumar, K., Ghosh, S., Das, D. 2014. Thermophilic biohydrogen production using pre-treated algal biomass as substrate. *Biomass and Bioenergy*, 61, 157–166.
- Shanmugam, S., Hari, A., Pandey, A., Mathimani, T., Felix, L. O., Pugazhendhi, A. 2020, Haziran 15. Comprehensive review on the application of inorganic and organic nanoparticles for enhancing biohydrogen production. *Fuel*. Elsevier Ltd.
- Soares, J. F., Confortin, T. C., Todero, I., Mayer, F. D., Mazutti, M. A. 2020, Ocak 1. Dark fermentative biohydrogen production from lignocellulosic biomass: Technological challenges and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd.
- Srivastava, N., Srivastava, M., Mishra, P. K., Kausar, M. A., Saeed, M., Gupta, V. K., ... Ramteke, P. W. 2020, Temmuz 1. Advances in nanomaterials induced biohydrogen production using waste biomass. *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd.
- Uddin, M. N., Techato, K., Taweekun, J., Rahman, M. M., Rasul, M. G., Mahlia, T. M. I., Ashrafur, S. M. 2018. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. *Energies*.
- Valente, A., Iribarren, D., Dufour, J. 2017. Life cycle assessment of hydrogen energy systems: a review of methodological choices. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 22(3), 346–363.
- Yang, G., Wang, J. 2018. Improving mechanisms of biohydrogen production from grass using zero-valent iron nanoparticles. *Bioresource Technology*, 266, 413–420.
- Yasin, N. H. M., Mumtaz, T., Hassan, M. A., Abd Rahman, N. 2013. Food waste and food processing waste for biohydrogen production: A review. *Journal of Environmental Management*, 130, 375–385.
- Yun, Y. M., Lee, M. K., Im, S. W., Marone, A., Trably, E., Shin, S. R., ... Kim, D. H. 2018, Ocak 1. Biohydrogen production from food waste: Current status, limitations, and future perspectives. *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd.
- Zhang, C., Xiao, G., Peng, L., Su, H., Tan, T. 2013. The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. *Bioresource Technology*, 129, 170–176.
- Zhang, J., Fan, C., Zang, L. 2017. Improvement of hydrogen production from glucose by ferrous iron and biochar. *Bioresource Technology*, 245, 98–105.
- Zhao, W., Zhang, J., Zhang, H., Yang, M., Zang, L. 2020. Comparison of mesophilic and thermophilic biohydrogen production amended by nickel-doped magnetic carbon. *Journal of Cleaner Production*, 270, 122730.

Atıf İçin: Kanmaz N, 2022. Hidrojel Bazlı Biyokompozit Adsorbanların Sulu Çözeltilerden Uranyum(VI) Adsorpsiyon Kapasiteleri Üzerine Derleme. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1436 - 1455.

To Cite: Kanmaz N, 2022. Review on Uranium(VI) Adsorption Capacities From Aqueous Solutions of Hydrogel-Based Biocomposite Adsorbents. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1436 - 1455.

Hidrojel Bazlı Biyokompozit Adsorbanların Sulu Çözeltilerden Uranyum (VI) Adsorpsiyon Kapasiteleri Üzerine Derleme

Nergiz KANMAZ^{1*}

ÖZET: Uranyumun nükleer enerji endüstrisinde yakıt olarak kullanımı madenciliğinin de artış göstermesine sebep olmuştur. Bu sebeple sulara karışan uranyum oranında da artış görülmektedir. Öte yandan, nükleer enerjinin en önemli sorunlardan birisi radyoaktif kirlilik oluşturan kullanılmış yakıt atıklarıdır. Radyoaktif uranyum ve bileşikleri insan vücudunda ciddi hasarlara, böbrek yetmezliğine ve ölümlere neden olmaktadır. Canlı sağlığına tehdit oluşturmaması açısından, uranyumun sulardan adsorpsiyon ile giderimi birçok araştırma grubu tarafından aktif çalışılan konular arasında yer almaktadır. Çeşitli sorbentler, farklı potansiyelleri ile adsorpsiyon proseslerinde kendilerine yer bulurken, hidrojel bazlı adsorbanlar şişme özellikleri, arttırılabilir fonksiyonel yapıları ve biyobozunur formları sayesinde öne çıkmaktadır. Hidrojel malzemeler üzerine adsorpsiyon, yapısındaki monomerlerin iyonlaşabilen fonksiyonel gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu derleme çalışmada, radyoaktif bir kirlenici olan uranyumun adsorpsiyon prosesi pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri ve yaygın kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri açısından incelenmiş, kitosan ve aljinat bazlı biyokompozit sorbanlarla giderimine yönelik güncel çalışmalar sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Uranyum, hidrojel, adsorpsiyon, biyokompozit

Review on Uranium(VI) Adsorption Capacities From Aqueous Solutions of Hydrogel-Based Biocomposite Adsorbents

ABSTRACT: The use of uranium as a fuel in the nuclear energy industry has also led to an increase in mining. For this reason, there is an increase in the rate of uranium mixed into the waters. On the other hand, one of the most important problems of nuclear energy is spent fuel waste that creates radioactive pollution. Radioactive uranium and its compounds cause serious damage to the human body, kidney failure and death. Removal of uranium from water by adsorption is among the subjects that are actively studied by many research groups in terms of not posing a threat to living health. While various sorbents find their place in adsorption processes with their different potentials, hydrogel-based adsorbents stand out thanks to their swelling properties, expandable functional structures and biodegradable forms. Adsorption on hydrogel materials is due to the ionizable functional groups of the monomers in its structure. In this review, the adsorption process of uranium, which is a radioactive pollutant, was examined in terms of pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and intraparticle diffusion kinetic models, and widely used Langmuir and Freundlich isotherm models, current studies on its removal with chitosan and alginate-based biocomposite sorbents were presented.

Keywords: Uranium, hydrogel, adsorption, biocomposite

¹ Nergiz KANMAZ ([Orcid ID: 0000-0002-5598-4911](https://orcid.org/0000-0002-5598-4911)), Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Nergiz KANMAZ, e-mail: nergizkanmaz@gmail.com

GİRİŞ

Hızlı nüfus artışının yanı sıra endüstriyel gelişme nedeniyle küresel enerji talebi artmıştır ve geleneksel fosil yakıtlar, sera gazı yayan yenilenebilir olmayan enerji kaynaklarıdır. Küresel bazda ekonomik ilerleme ve çevre koruma arasındaki çelişkiyi dengelemek için fosil yakıtlara alternatif olarak temiz enerji teknolojilerinin gelişimi hız kazanmıştır. Nükleer enerjinin, oldukça düşük sera gazı emisyonu ile sürekli olarak büyük ölçekte elektrik sağlayabilen temiz bir tür enerji olduğu kanıtlanmıştır (Dittmar, 2012). Mevcut nükleer enerji prosesleri günümüzde dünya çapındaki elektrik üretiminin yaklaşık %13'ünü karşılarken; bu oran gün geçtikçe artış göstermektedir. Nükleer enerji üretimi için reaktörlerde ^{235}U çekirdeklerine nötronlar çarpar ve bir nötron yutularak çok kararsız ^{236}U formuna dönüştükten hemen sonra bölünür, ardından yeni nötronlar ve nükleer enerji olarak adlandırdığımız bir enerji açığa çıkar. 1950'lerden sonra çekirdek enerjisinin iyi amaçlarla kullanılması ve bunun yaygınlaşması sonucu uranyuma olan gereksinimde bir artış görülmüştür (Hore-Lacy, 2016).

Doğal sulara ve kara kütlelerinde bulunan bir ağır metal olan uranyum, çeşitli kimyasal formlarda bulunabilmektedir. 1789'daki keşfinden bu yana, nükleer enerji üretmedeki uygulanabilirliği nedeniyle ilgi görmüştür (Brugge vd., 2005; Burkart vd., 2005; Gu vd., 2005). Doğada uranyum ^{238}U , ^{235}U ve eser miktarda ^{234}U olarak bulunmaktadır. Uranyum, havada oksitle kaplanır, birçok metal ile katı çözeltiler ve intermetalik bileşikler oluşturabilmektedir. Yaygın bulunduğu oksidasyon basamağı 4+ ve 6+ olan uranyum için 3+, 4+, 5+ ve 6+ seviyeleri de mevcuttur. Çeşitli ligandlarla (sülfat, karbonat, fosfat gibi) 6+ oksidasyon basamağına sahip uranyum türleri toprak tarafından adsorbe olabilmektedir. Çevreye maden atıklarından, yanma ürünlerinden, nükleer endüstriden kaynaklı emisyonlardan ve uranyum içeren fosfatlı gübrelerin kullanımından kaynaklanan sızıntı sebebiyle yayılabilmektedir (Krestou vd., 2003; Meinrath vd., 2003; Mitsakou vd., 2003). Çevreye yayılan uranyum, sonunda besin zincirinin en üstüne ulaşır, insan vücuduna alınabilir ve böbrek veya karaciğer hasarına, hatta ölüme neden olabilir (Xie vd., 2008). Dünya Sağlık Örgütü, uranyum(VI)'nın insanlar için kanserojen olduğunu ve sudaki konsantrasyonunun 50 mg L⁻¹'yi geçmemesi gerektiğini belirlemiştir. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), ^{238}U için 20 mg L⁻¹ içme suyu standardı önermiştir (Angela vd., 2019). Bu nedenle çevrenin radyoaktif kirlenmesini önlemek için uranyum içeren atık suların arıtılması gerekmektedir.

Radyoaktif bir element olan uranyumun ekosisteme giriş yapması durumunda canlı sağlığında birçok hasara sebep olabileceği için, sulardan giderimine yönelik birçok uygulama kullanılmaktadır. Sulardan uranyum gideriminde günümüze değin iyon değişimi (Cheng vd., 2019), kimyasal çöktürme (P. Li vd., 2017), membran ayırma (Favre-Réguillon vd., 2008), çözücü ekstraksiyonu (Zarrougui vd., 2018), fotokataliz (Z. J. Li vd., 2017) ve adsorpsiyon metodları incelenmiştir.

Uranyum adsorpsiyonunun mekanizması temel olarak fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi ve koordinasyon/şelasyon vb. içermektedir. Uranil katyonlarının polimerik malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyonu, pozitif yüklü uranil iyonu ile polimer adsorbanın her noktasına dağılmış negatif yüklü aktif bölgeler arasındaki çekim mekanizması ile yük farkına bağlı olarak gerçekleşmektedir (Yi vd., 2017). Uranyum ve adsorbanlar arasındaki etkileşimleri anlamak için çok sayıda gelişmiş spektroskopik ve hesaplamalı yöntem kullanılmıştır (Ma vd., 2020). FTIR spektroskopisi, O=U=O grubunun titreşim karakteristiğinin saptanması yoluyla adsorbanlar üzerindeki uranyumun varlığını araştırmak için kullanılmıştır. Örneğin, HPEI ile modifiye edilmiş PAN fiberin yüzeyinde uranyumun adsorpsiyonundan sonra, FTIR spektrumunda O=U=O grubunun antisimetrik gerilme titreşimine atfedilen 904 cm⁻¹'de yeni bir pik oluştuğu ifade edilmiştir (Guoqing Huang vd., 2018). Bu sonuç, adsorban yüzeyine uranil katyonlarının tutunduğunu belirtmektedir. X-

ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), adsorbanın elementlerinin elektronik durumunu karakterize etmek için başka bir nicel analitik tekniktir. Wu ve diğ., SA/CMC-Ca-Al hidrojelinin yüzey yapısını ve element bileşimini anlamak için adsorpsiyon öncesi ve sonrası XPS spektrumlarını incelemiştir. Adsorpsiyon sonrası elde edilen XPS spektrumunda uranyuma ait pik elde edildiği sunulmuştur. Alüminyum-hidroksil yapısındaki oksijen atomları ve uranyum arasında koordinasyon reaksiyonu meydana geldiği, uranile bağlanmanın oksijenin elektron çekme yeteneğinin azalmasına neden olduğu ve böylece bitişik alüminyumdaki elektron yoğunluğunun arttığı ve bunun sonucunda bağlanmasını azalttığı ifade edilmiştir (Wu vd., 2016).



Şekil 1. Hidrojel sorbanların sulu ortamda şişmesi

Adsorban materyallerin yüksek verimle kolayca sentezlenebilmesi, spesifik metal iyonları için seçici olması ve ekonomik açıdan da birçoğunun ucuz ve çevre dostu olması nedeniyle adsorpsiyon en etkili yollardan biri olarak kabul edilmektedir (Birinci vd., 2009; Jeon, 2017; Y. Wang vd., 2012). İyi bir adsorban, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı adsorpsiyon kinetiği ve düşük maliyet kriterlerini karşılamalıdır. Yeni bir sorbent biyomalzeme türü olan hidrojel, belirli bir oranda hidrofilik ve hidrofobik fraksiyonlar içeren, suda şişme kapasitesi, biyouyumluluk ve toksisite içermemesi ile çeşitli alanlarda kullanım bulan polimerik bir yapıdır (Kanmaz vd., 2019). Suda çözünen kirliliklerin iç ağa difüzyonuna izin veren üç boyutlu hidrofilik polimer ağında bulunan karboksilik asit (-COOH), hidroksil (-OH) ve amin (-NH₂) grupları gibi farklı fonksiyonel gruplarla kovalent veya kovalent olmayan metodlar kullanılarak hazırlanabilmektedir (Q. Wang vd., 2010). Polimerik ağlara bağlanan bu gruplar metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılabilir. Yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, rejenerasyon tesisleri ve yeniden kullanım olanakları nedeniyle atıksu arıtımı için hidrojelere artan bir ilgi mevcuttur (Akter vd., 2021; Baron vd., 2019; Chen vd., 2012; Kurecic & Sfiligoj, 2012; Shalla vd., 2019; B. Wang vd., 2019). Hidrojel biyomalzemelerin, düşük mekanik stabilite ve dayanıklılık ile ilgili dezavantajları da vardır. (Biy)adsorpsiyon özelliklerini düzeltmek ve geliştirmek için, yardımcı maddelerle (örn., çapraz bağlayıcı maddeler) çapraz bağlama yöntemleri geliştirilmiştir ve uygulanmaktadır; bu sayede bu malzemelerle daha yüksek mekanik stabilite ve kolay çalışılabilirlik elde edilmiştir (Ullah vd., 2015; Varaprasad vd., 2017).

Doğal olarak oluşan uranyuma ek olarak, fosil yakıtların çıkarılması ve nükleer silahların geliştirilmesi gibi çeşitli endüstriyel faaliyetler, dünyadaki nükleer kirlilik seviyesini artırmaktadır.

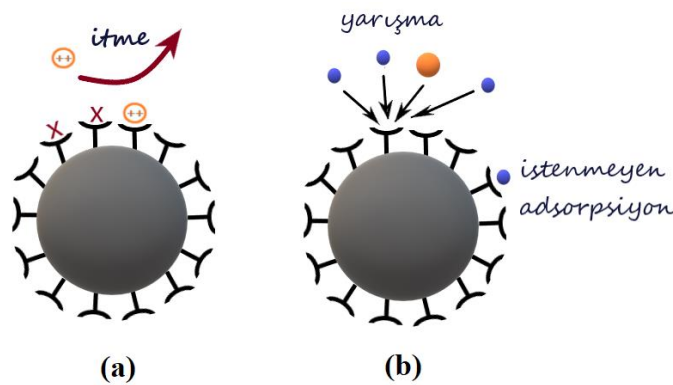
Uranyumun yüksek miktarlardaki bertarafı, su yaşamını olduğu kadar yeraltı ve yüzey sularını da kötü etkilemektedir. Sonuç olarak insan yaşamı, uranyum kontaminasyonunun neden olduğu toksikolojik etkilere ve tehlikeli hastalıklara maruz kalmaktadır. Bu nedenle, uranyumun deşarjdan önce atıksulardan uzaklaştırılması birçok araştırma alanında sıcak bir konu haline gelmiştir. Adsorpsiyon prosesinin yatırım maliyeti, esneklik, tasarım basitliği, çalışma kolaylığı, toksik kirleticilere karşı spesifik olabilmesi ve en önemli avantaj olarak suyun yeniden kullanımı için üstün

bir teknik olduğu kanıtlanmıştır. Bu derlemede, iki temel izoterm modeli ve dört farklı kinetik model ile açıklanarak, hidrojel adsorbanların uranyum adsorpsiyonundaki rolü sunulmuştur.

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir yüzey üzerinde iyon ya da moleküllerin birikmesiyle konsantrasyonunun artması işlemi olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon ve absorpsiyonun eş zamanlı gerçekleşmesi veya ayırt edilememesi için sorpsiyon ifadesi kullanılmaktadır. Adsorban, adsorpsiyon işleminin üzerinde gerçekleştiği katı yüzey için, adsorbat ise adsorbanın temas yüzeyinde biriken madde için kullanılan terimlerdir.

Fiziksel ve kimyasal olarak adsorpsiyon işlemi ikiye ayrılır; adsorbat ve adsorban arasında gerçekleşen çekim kuvvetleri ve enerjileri ile birbirinden ayrılırlar. Uzun mesafeli çekim kuvvetleri ve Van der Waals bağlanmaları ile gerçekleşiyorsa fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon); yüzey üzerindeki fonksiyonel yapılarla adsorbat arasında kimyasal etkileşim (reaksiyon) gerçekleşiyorsa kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olarak isimlendirilebilmektedir.

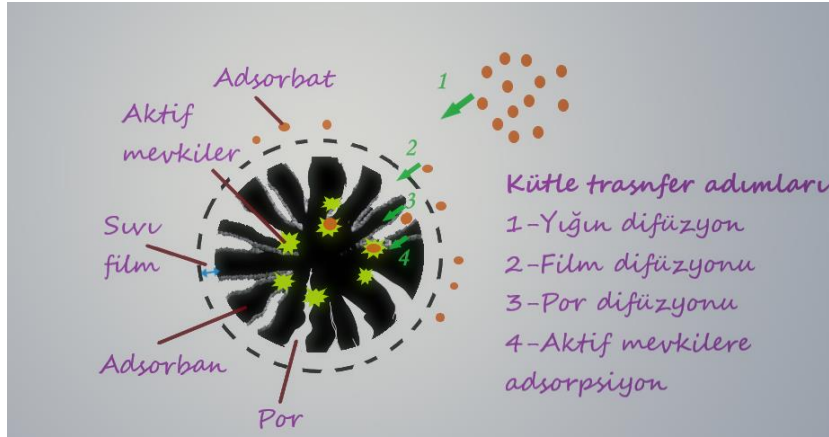


Şekil 2. a) Adsorplanmış yüklü iyonlar tarafından Coulomb itmesi ile gelen iyonlar itilebilmektedir. b) Uranyl iyonları ve diğer katyonlar arasındaki rekabet, uranyl iyonlarının adsorpsiyonunu azaltabilir ve aktif bölgelerin bloke olmasına neden olabilmektedir.

Uranyum adsorpsiyonunda yöntemin üç içsel sınırlaması vardır. Birincisi, deniz suyundaki düşük uranyum konsantrasyonu nedeniyle, uranyl iyonlarının sorbentlerin yüzeyine difüzyonu yavaştır. İkincisi, adsorbe edilen katyonlar pozitif yüklüdür ve bu nedenle Coulomb itme nedeniyle gelen uranyl iyonlarını reddederek yüzey aktif bölgelerin büyük bir kısmına erişilemez hale gelir (Şekil.2a). Son olarak, sodyum ve kalsiyum gibi diğer katyonlar, uranyumdan çok daha yüksek konsantrasyonlara sahiptir, bu da adsorpsiyon aktif bölgeleri için güçlü bir rekabet ile sonuçlanır. İstenmeyen türler sorbent yüzeyine adsorbe edildiğinde, aktif bölgeler bloke edilecek ve uranyum adsorplama kapasitesini azaltacaktır (Şekil.2b).

Kinetik modelleri

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında, maksimum adsorpsiyon oranı ve sorpsiyon izotermi için gereken denge adsorbat-adsorban temas süresi belirlenmelidir. Kesikli adsorpsiyon proseslerinin endüstriyel olarak daha düşük enerji maliyetinde olması için, optimum uzunlukta dengeye ulaşılan temas süresinin belirlenmesi oldukça büyük bir önem arz etmektedir. Kinetik çalışmalar, adsorpsiyon işleminin hızı hakkında yeterli bilgi verir ve adsorban ile adsorbat arasında bir reaksiyon mekanizması önermeye yardımcı olabilir. Ayrıca, kinetik veriler, endüstriyel uygulamalar için adsorpsiyon proseslerini büyütme için kritik öneme sahiptir (Aljeboree vd., 2017). Adsorpsiyon prosesine etkisi olan parametreleri doğru inceleyebilmek için kinetiğin anlaşılması gerekmektedir.



Şekil 3. Adsorpsiyon prosesinde kütle transfer adımları

Adsorpsiyon prosesi sırasında, bir adsorbat molekülünün çözeltilerden katı yüzeye kütleli transferi birkaç adımda gerçekleşir;

1. Yığın difüzyonu: Adsorban-adsorbat çözeltisi teması geçtiğinde, ikisi arasındaki ara-yüzünün ötesinde bir elektriksel çift-tabaka oluşmaktadır. Dış Helmholtz düzlemi ile adsorbat çözeltisi arasında bir konsantrasyon farkı olmasından dolayı moleküller veya iyonlar çözeltilerden adsorbanın yüzeyine taşınır. Yığın difüzyonu adımı, kütle aktarımının en hızlı adımı olarak gerçekleşmektedir (Inglezakis vd., 2020).

2. Film difüzyonu: Dış Helmholtz tabakasına ulaşan adsorbat molekülleri, adsorbe edileceği iç Helmholtz tabakasına geçiş yapar. Bu ilk iki adım, dış yüzey adsorpsiyonunu ifade etmektedir (Eren, 2009).

3. Por difüzyonu: Dış yüzey doygunluğa ulaştıktan sonra, adsorbe olan iyonlar veya moleküller yüzeyden partikül içine doğru ilerleyerek yeni mevkilere ulaşabilmektedir (Worch, 2012).

4. Aktif mevkilere adsorpsiyon: Fiziksel ve/veya kimyasal reaksiyon ile adsorbat ve adsorbanın aktif bölgeleri arasında adsorpsiyonun gerçekleştiği adımdır. Fiziksel/kimyasal reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir, bu nedenle adsorpsiyon kinetiği esas olarak film difüzyonu ve/veya gözenek difüzyonu ile kontrol edilir (Tran vd., 2017).

Reaksiyon mekanizmasını belirlemek ve uranyum iyonu gideriminde koşulları optimize etmek için incelenen kinetik modeller pseudo birinci dereceden, pseudo ikinci dereceden, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modelleridir.

Pseudo birinci derece kinetik model

Bu modelin yaklaşımında, ikinci derece bir reaksiyonun karışıklığını ve maliyetini önlemek için, pseudo birinci derece olarak kabul edilir; ek olarak söz konusu modelde bir bileşenin konsantrasyonu diğerinden önemli ölçüde daha yüksek kabul edilmektedir.

$$r = k[A][B]$$

Bileşenlerden birinin, örneğin A'nın konsantrasyonu, B'ye kıyasla çok yüksek olduğundan, [A]'nın sabit olduğunu varsayabiliriz. Dolayısıyla, eşitlik;

$$r = k'[B]$$

şeklinde indirgenebilmektedir. Lagergren (Singh & Tiwari, 1997), adsorban üzerinde çözünenin adsorpsiyon hızının adsorpsiyon kapasitesine dayandığını ve tasarım hesaplamalarında k_{ad} , kütle transfer katsayısını tahmin etmek için sıklıkla kullanılan pseudo birinci dereceden denklemi takip ettiğini ifade etmiştir. Pseudo birinci dereceden eşitliği şu şekilde verilir:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) \cdot t \quad (1)$$

k_1 , psedo birinci derece hız sabiti (dk^{-1}); Q_e , dengede birim adsorban yüzeyine adsorplanan madde miktarı ($mg g^{-1}$); Q_t , t zamanda adsorplanan madde miktarı ($mg g^{-1}$) olarak ifade edilmektedir. $\log(Q_e - Q_t)$ değerlerinin zamana (t) karşı grafiği çizilmesiyle eğimden k_1 değeri bulunmaktadır.

Psedo ikinci derece kinetik model

1999 yılında Ho, iki değerlikli metal iyonlarının turba üzerine adsorpsiyonunun kinetik sürecini incelemiştir (Ho & McKay, 1999b). Adsorban ve iki değerlikli metal iyonları arasındaki elektron alışverişi veya paylaşımı yoluyla birleşme kapasitesine sahip kuvvetleri içeren kimyasal adsorpsiyonun hız belirleyici adım olabileceğini ifade etmiştir. Psedo ikinci derece reaksiyon, adsorbanın yüzeyindeki ve dengede adsorplanan metal miktarından büyük ölçüde etkilenmektedir. Adsorpsiyon hızı, aktif yüzey mevkilerinin sayısı ile doğru orantılı olmasından dolayı Langmuir modelini izlemektedir (Ho & McKay, 1999a). Psedo ikinci derece kinetik model eşitliği-Ho eşitliği (Eşitlik 2) aşağıdaki verildiği gibidir:

$$\frac{t}{Q_t} = \left[\frac{1}{k_2 Q_e^2} \right] + \left(\frac{1}{Q_e} \right) \cdot t \quad (2)$$

k_2 , psedo ikinci derece hız sabiti ($g (mg dk)^{-1}$); Q_e , dengede birim adsorban yüzeyine adsorplanan madde miktarı ($mg g^{-1}$); Q_t , t zamanda adsorplanan madde miktarıdır ($mg g^{-1}$). t/Q_t 'nin zamana (t) karşı grafiğinin çizilmesiyle k_2 değeri bulunabilmektedir.

Partikül içi difüzyon modeli

Hız belirleyici adımın tespit edilmesi, adsorpsiyonda dikkate alınması gereken önemli bir faktördür. Bir katı-sıvı sorpsiyon prosesi için, adsorbat transferi genellikle film difüzyonu veya partikül içi difüzyon veya her ikisi ile karakterize edilir. Adsorpsiyon işlemindeki mekanizmayı tanımlamak için en yaygın olarak kullanılan teknik, zamana karşı adsorplanan miktar ($Q_e - t$) ve partikül içi difüzyon grafiğidir. Weber ve Morris'e göre, bir tanecik içi difüzyon katsayısı k_{int} aşağıdaki eşitlikle elde edilir:

$$Q_t = k_{int} \cdot t^{1/2} + c \quad (3)$$

burada k_{int} , partikül içi difüzyon hızı sabitidir ($mg g^{-1} dk^{-0.5}$). Farklı başlangıç solüsyon konsantrasyonlarında Q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ 'in grafiği, k_{int} değerini verir ve adsorpsiyon prosesinde meydana gelen iki veya daha fazla adımı ifade eden çoklu doğrusallık sunabilmektedir. Birinci keskin kısım, dış yüzey adsorpsiyonu veya anlık adsorpsiyon aşamasıdır. İkinci kısım, partikül içi difüzyon hızının kontrol edildiği kademeli adsorpsiyon aşamasıdır. Üçüncüsü, çözeltideki aşırı düşük çözünen konsantrasyonu nedeniyle partikül içi difüzyonun yavaşlamaya başladığı son denge aşamasıdır. Partikül içi difüzyon hızı, hafif eğimli kısmın eğiminden belirlenmektedir (Ding vd., 2002).

Elovich model

Ampirik bir model olan Elovich modelinin en temel iki varsayımı, adsorpsiyon süresi ile artan aktivasyon enerjisi ve adsorbanın yüzeyinin heterojen olmasıdır. Kimyasal adsorpsiyonun kinetik denklemi Zeldovich (Zeldovich, 2015) tarafından kurulmuştur. Adsorbe edilen gaz miktarındaki artışla üssel olarak azalan adsorpsiyon kapasitesini tanımlamak için kullanılmıştır. Desorpsiyon olmadan katı bir yüzey üzerinde adsorbatın kimyasal adsorpsiyonunu içeren reaksiyonlarda, yüzey kaplandıkça adsorpsiyon hızı zamanla azalma göstermektedir. Elovich denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta Q_t} \quad (4)$$

$$Q_t = \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln(\alpha \cdot \beta) + \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln t \quad (5)$$

Q_t , t zamanda adsorplanan madde miktarı, α , başlangıçtaki adsorpsiyon oranı (mg (g dk)^{-1}) ve β , yüzeye ait aktivasyon enerjisi (E_a) ile ilişkili desorpsiyon sabitidir (g mg^{-1}). Eşitlik 5'te Eşitlik 4'teki ifadenin basitleştirilmiş formu bulunmaktadır. Aktivasyon enerjisinin (E_a) düşük olması difüzyon kontrollü fiziksel adsorpsiyonu, yüksek olması ise kimyasal adsorpsiyonu ifade etmektedir.

İzoterm modelleri

Sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarı ile adsorbatın denge konsantrasyonunun fonksiyonunu ifade eden eğriler adsorpsiyon izotermi olarak bilinmektedir. Belirli bir pH ve sıcaklıkta, i. sabit konsantrasyonda adsorbat çözeltisi ile değişen kütlelerde adsorbanın veya ii. farklı konsantrasyonlarda hazırlanan adsorbat çözeltisiyle sabit miktarda adsorbanın temasa getirilmesi ile yapılan deney sonuçlarından elde edilmiş adsorbatın denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı adsorbanın birim kütlede adsorplanan madde miktarı (Q_e) arasında bir eğri elde edilir. Adsorban ve adsorbatın yapısal özelliklerine, çözelti konsantrasyonuna ve çalışılan sıcaklığa bağlı olarak adsorplanan madde miktarı da değişmektedir.

Adsorpsiyon işleminde deneysel sonuçların incelenmesinde ve adsorpsiyon karakteri ile ilgili yorum yapılmasında kullanılan en yaygın denklemler, Langmuir ve Freundlich tarafından geliştirilerek kendi isimleriyle anılmaktadır.

Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, tek tabakalı adsorpsiyonun düzgün bir yüzey üzerinde gerçekleştiği ve adsorbe edilen tabakanın bir molekül kalınlığında olacağı varsayımına dayanmaktadır. Ayrıca, tüm adsorpsiyon bölgelerinin adsorbat molekülleri için eşit afiniteye sahip olduğu varsayılır (Sivakami vd., 2013). Langmuir yaklaşımında, adsorbat iyonlarının adsorban yüzeyinde doymuş bir tabaka oluşturması ile adsorpsiyonun sonlandığı kabulü yapılmaktadır.

Langmuir izoterm modeline ait denklemler Eşitlik 6 ve 7 'de ifade edilmektedir:

$$Q_e = \frac{(Q_{\max} \alpha_L C_e)}{(1 + \alpha_L C_e)} \quad (6)$$

$$Q_e = \frac{(K_L \alpha_L C_e)}{(1 + \alpha_L C_e)} \quad (7)$$

Denklemlerde, C_e , adsorpsiyon sonrasında adsorbat konsantrasyonunu (mg L^{-1}); Q_e , birim adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg g^{-1}); K_L , adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı Langmuir sabiti (L g^{-1}), α_L , adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit, (L mg^{-1}); Q_{\max} , adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}) ifade etmektedir.

Langmuir lineerleştirilmiş formu Eşitlik 8'deki gibidir:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{\alpha_L}{K_L} \right) \cdot C_e \quad (8)$$

Freundlich izotermi

Çok tabakalı yüzey temeline dayanan Freundlich izotermi, çözeltinin konsantrasyon artışı ile adsorpsiyonda da artış olduğunu öngörmektedir. Langmuir modelinde olduğu gibi yüzey doymuşluğuna ulaşmaktan ve sabit yüzey enerjisinden bahsedilemeyeceğinden dolayı Q_{\max} terimini ifade eden bir maksimum adsorpsiyon kapasitesi söz konusu değildir. Çözeltiyle temastaki adsorbanın heterojen yüzeyinde önce adsorbata affinitesi yüksek olan aktif mevkilerde adsorpsiyon gerçekleşirken, diğer kısımlardaki tutunma daha sonra gerçekleşir. Freundlich izoterm yaklaşımında adsorpsiyon bir çeşit kademeli olarak gerçekleşirken, işlem esnasında farklı etkin mevkiler ortaya çıkmaktadır (C. Bai vd., 2015). Eşitlik 9'da Freundlich izoterm denkliği verilmiştir:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (9)$$

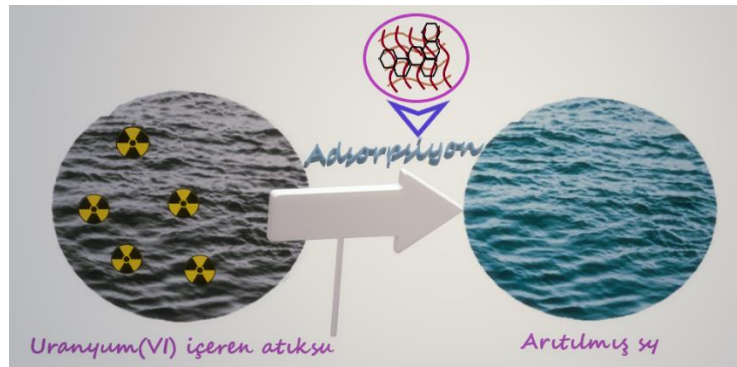
Q_e , birim adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg g^{-1}); C_e , adsorpsiyon sonrası çözeltideki adsorbat konsantrasyonunu (mg L^{-1}); K_F , ve n adsorban ve adsorbat için sıcaklığa bağlı sabitleri belirtir. ' $1/n$ ' yüzeyin heterojenlik faktörüdür ve 0-1 aralığında değer almaktadır. Sıfıra yakın $1/n$ değeri yüzeyin heterojen olduğunu ifade etmektedir.

Freundlich izoterm denkleminin lineerleştirilmiş formu Eşitlik 10'daki gibidir:

$$\log Q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \log C_e \quad (10)$$

Uranyum adsorpsiyonunda kullanılan hidrojel adsorbanlar

Hidrojel sorbanlar, sulu çözeltide şişer ve iyi su geçirgenliği ve biyoyumluluğu ile çevresel değişiklikleri algılayarak yanıt verebilirler (Alvarez-Lorenzo & Concheiro, 2002). Hidrojeller, ağır metal iyonları için güçlü kompleks oluşturma yeteneğine sahip hidroksil, amino, karboksil ve amid grupları gibi çok sayıda fonksiyonel grup içerebilmektedir (Kumar vd., 2009). Üç boyutlu ağ yapısı, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için de faydalı olmasının yanı sıra, uranyum içeren atık suların arıtılması için de pratik bir adsorban olarak rol oynamaktadır (X. Wang, Li, vd., 2017; Wei vd., 2018).



Şekil 4. Sulardan uranyum gideriminde hidrojel biyokompozitlerin kullanımı

Aljinat matrisli adsorbanlar

Aljinatın ağır metal iyonları üzerindeki adsorpsiyon mekanizması birçok araştırmacı tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Gao vd., 2019; Gao, Liu, vd., 2020; Jiao vd., 2016; Shao vd., 2018). Fonksiyonel gruplar ve metal iyonları arasındaki etkileşimlere dayanarak, adsorpsiyon mekanizması pH değerlerindeki ve çözelti bileşenlerindeki değişiklikler adsorpsiyon mekanizmasını önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Birçok araştırmacı ayrıca sodyum aljinat bazlı adsorbanların metal iyonlarını düşük değerlik seviyelerine veya metalik formlara indirgeyebileceğini öne sürmüştür (Gao, Guo, vd., 2020).

Kalsiyum klorür, polimer üzerindeki sodyum iyonları ile iyon değişimi yoluyla sodyum aljinat bazlı adsorbanları katılaştırmak için en yaygın olarak kullanılan çapraz bağlayıcıdır ve bu da elde edilen aljinat hidrojele önemli bir yapısal güç sağlamaktadır (Bertagnolli vd., 2014; Ghimire vd., 2007; Paudyal vd., 2013). Kalsiyum çapraz bağlı aljinat, iki değerlikli iyonlara karşı iyi bir seçiciliğe sahiptir; bununla birlikte, tek değerli iyonlar üzerindeki adsorpsiyon performansı nispeten zayıftır (Paudyal vd., 2013).

Gok ve Aytas tarafından sentezlenen kalsiyum aljinat mikrokürelerinin maksimum uranyum sorpsiyon kapasitesi, pH:4,0'te 400 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşen, endotermik olarak belirlenmiş ve tek tabakalı Langmuir izoterm modelinin uyumluluk gösterdiği ifade edilmiştir (Gok & Aytas, 2009). Yu ve diğ., adsorban olarak 2,8-3,0 mm çapında kalsiyum aljinat kürelerini kullandıkları uranyum giderimi çalışmasında 2 dakikada dengeye ulaşıldığını, uranyum adsorpsiyonunun pH'a bağımlı olup pH:3,0-7,0 arasında artış, pH:7,0-9,0

arasında düşüş gösterdiğini, yine bu pH aralığında gerçekleştirilen denge denemeleri sonucu adsorpsiyon kapasitesinin $237,15 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunduğunu raporlamışlardır (Yu vd., 2017). Basu ve diğ., sol-jel metoduyla sentezledikleri grafen oksit katkılı kalsiyum aljinat hibrit malzemesini (Ca-Alg-GO) uranyum giderimi için adsorban olarak kullanmışlardır. Aljinatın uranyum giderimi için yaygın kullanımındaki potansiyeli arttırmak adına yapıya eklenmiş olan grafen oksidin adsorpsiyon kapasitesini birkaç kat arttırdığı ifade edilmiştir. pH:4,0-5,0 aralığında küreciklerin uranyum adsorpsiyon kapasitesi $29,4 \text{ mg g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun dengeye gelme süresinin 300 dk (5 sa) olarak optimize ettiklerini ifade ederken göreceli olarak yavaş kinetiğin nedenini uranyumun aljinat matrisinde sorpsiyondan sorumlu grafen okside yavaş gerçekleşen difüzyon hızına bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Basu vd., 2018). Saha ve diğ. adsorban olarak nanohidroksiapatit kaplı aktif karbon katkılanan aljinat kullandıkları çalışmalarında, maksimum sorpsiyonun pH:5,0-7,0 arasında, 7 saatlik bir denge süresi sonunda deneysel olarak $10,44 \text{ mg g}^{-1}$, Langmuir izotermine göre $18,66 \text{ mg g}^{-1}$ olarak gerçekleştiğini ifade etmişlerdir (Saha vd., 2020). Düşük konsantrasyonlarda uranyum(VI) içeren büyük miktarlarda radyoaktif atıksulardan uranyum giderimi de çevresel sürdürülebilirlik konularında oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu bağlamda Jiang ve diğ., sodyum aljinat matrisine uranyumun affinitesinin olduğu fonksiyonel gruplardan biri olan amino immobilize edilmiş mezopor silika (aMSP/SA) katkılı olarak adsorpsiyon çalışmalarında kullanmışlardır. Düşük konsantrasyonlardaki uranyum çözeltilerinden giderim denemelerinde 313 K sıcaklıkta, pH:4,0'da, 4 saat sonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 210 mg g^{-1} elde edilmiştir (Jiang vd., 2020). Kalsiyum aljinat taneciklerinin (CaAlg), karboksil grupları içerdiklerinden dolayı radyonüklidlerin uzaklaştırılması için önem taşıdığını ifade eden Bai ve diğ., çalışmalarında uranyum giderimi için sentezledikleri CaAlg kürelerini kullanmışlardır. pH:3,0'te 70 dk'lık bir denge süresinde gerçekleştirilen izoterm denemeleri sonucu $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $23,4 \text{ mg g}^{-1}$ uranyum adsorplanmışken, bu değer sıcaklık $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarıldığı durumda $31,4 \text{ mg g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir (J. Bai vd., 2013). Khajavi ve diğ., -SH grubu ile modifiye edilen SiO_2 nanopartiküllerinin katkılı olduğu kalsiyum aljinat kürelerini uranyum(VI) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Kütlece %5 SiO_2 ve %30 3-mercaptopropiltrimetoksisisilan (TMPTMS) katkılanan adsorbanın (aljinat/ SiO_2 /TMPTMS/PAO) uranyum sorpsiyon kapasitesinin, referans sorban olarak değerlendirdikleri aljinat/PAO'dan 3,6 kat daha fazla olduğunu sunmuşlardır. Aljinat/ SiO_2 /TMPTMS/PAO'nun uranyum adsorpsiyonu Langmuir modele uygunluk gösterirken, 25, 35 ve $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde pH:4,2'de 7 saat 150 rpm çalkalama ile gerçekleştirilen denge çalışmaları sonucunda adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 199, 385 ve 378 mg g^{-1} olarak elde edilmiştir (Khajavi vd., 2021). Talebi ve diğ., elektro lif çekme (electrospinning) yöntemi ile sentezledikleri polivinil alkol/sodyum aljinat/poli(etilen oksit)/HZSM5 (PVA/SA/PEO/HZSM5) sorbanını toryum(IV) ve uranyum(VI) gideriminde kullanmışlardır. Her iki radyoaktif kirletici içinde dengeye gelme süresinin 240 dk olduğunu, pH:5,5'te artan sıcaklıkla birlikte adsorplanma oranlarında da artış gözlemlendiğini (bu oran uranyum(VI) için 23, 35, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda sırasıyla 137,4, 141,0 ve $144,7 \text{ mg g}^{-1}$ olarak raporlanmıştır.) sunmuşlardır (Talebi vd., 2017). Aynı çalışma grubu, bir başka çalışmalarında, döküm yöntemi(casting) ile sentezlenen sodyum aljinat (SA)/polivinil alkol (PVA)/polietilen oksit (PEO)/ZSM-5 zeolit (SA/PVA/PEO/ZSM-5) nanohibrit sorban ile uranyum adsorpsiyonunu incelemiş, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, 240 dk temas süresinde ve pH:5,0'te maksimum adsorpsiyon kapasitesini $92,76 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulmuşlardır (Zahakifar vd., 2021). Akhtar ve diğ., poliakrilamid, agar, agaroz ve kalsiyum aljinat gibi farklı hidrojel matrislerinin Trichoderma harzianuma immobilizasyonu ile çeşitli sorbanlar sentezleyerek sulu çözeltilerden uranyum giderimini ve geri kazanımını kesikli ve sürekli adsorpsiyon prosesinde çalışmışlardır. Kalsiyum aljinat

immobilizasyonunun, biyosorbentin stabilitesinin yanı sıra uranyum biyosorpsiyon kapasitesini geliştirdiğini; bu sebeple sorpsiyon-desorpsiyon döngüsel çalışmalarında uranyum giderimi ve geri kazanımı için sürekli dolgulu yatak kolonlarında kullanılabilir bir sorbent olduğunu sunmuşlardır. Döngü denemelerinin ilkinde %98,7 geri kazanım elde edilirken, üçüncü döngü denemesinde sorplanan uranyumun %99,3'ü geri kazanıldığı raporlanmıştır (Akhtar vd., 2009). Sodyum aljinat ile kaplanan Li ve diğ., *Bacillus megaterium*un adsorban olarak kullanıldığı uranyum gideriminde, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH:5,0'te, 30°C sıcaklıkta ve t=5 saat için 74,61 mg g⁻¹ elde edildiğini belirtmiştir. Adsorpsiyon işleminin psedo birinci dereceden kinetik ve Langmuir izotermiyle uyum gösterdiğini ve adsorpsiyon kapasitesinin beş döngü desorpsiyon ve yeniden kullanım deneylerinden sonra %80'den yüksek elde edildiğini sunmuşlardır (D. Li, Yang, vd., 2021). Yine *Bacillus subtilis* katkılanmış bir diğer aljinat matrisini de Tong 2017 yılında yaptığı çalışmada uranyum gideriminde kullanmıştır. Tong, *Bacillus subtilis* aljinat–kitosan mikrokapsüllerine ekim yöntemi ile katkılanmıştır. pH:6,0'da, T:20 °C sıcaklıkta, 3 saatlik kesikli adsorpsiyon işlemi ile 376,64 mg g⁻¹ adsorpsiyon kapasitesi elde ettiğini bildirmiştir (Tong, 2017). Han ve diğ., poliamidoksim (PAO)/aljinat çözeltisinin dondurularak kurutulmasıyla in situ ve kovalent çapraz bağlanma yoluyla sentezlenen hibrit süngerin iyi bir adsorpsiyon kapasitesi göstermesinin yanında, akan deniz suyunda haftalarca mükemmel kimyasal ve mekanik stabilite sergilediğini rapor etmişlerdir. pH:4,0'den pH:7,0'ye kademeli olarak arttırıldığında sorplanan uranyum miktarı da 257,32 mg g⁻¹'dan 510,81 mg g⁻¹'a yükseldiği gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun 24 saat sonunda dengeye geldiğini ve 617,88 mg g⁻¹ kapasiteye ulaştığını; bunun yanında psedo ikinci dereceden kinetik modelle uyum gösterdiğini belirtmişlerdir. Denge denemeleri sonucunda tek katmanlı sorpsiyon modeli olan Langmuir modele uyum gösterdiğini ve maksimum sorpsiyon kapasitesinin 725,24 mg g⁻¹ elde edildiğini belirtmişlerdir (Han vd., 2020). Yi ve diğ., Cu(II) ve U(VI)'nın sulu çözeltilerden giderilmesinde kalsiyum aljinat kaplı kitosan hidroklorür hidrojel taneciklerine Fe₃O₄'ün enkapsüllemesiyle elde ettikleri adsorbanı kullanmışlardır. Kitosan veya aljinatın mekanik özelliğini, termal mukavemetini ve adsorpsiyon etkinliğini arttırmak için Fe₃O₄ nanopartikül katkılanarak organik-inorganik kompozit hidrojel kullanmayı önermişlerdir. Sentezledikleri kompozit hidrojin uranyum(VI) adsorpsiyon kapasitesinin 240 dk çalkalama süresinde, pH:4,0-4,5 aralığında gerçekleştirilen denge denemeleri sonucu 392, 692 mg g⁻¹ elde edildiğini sunmuşlardır (Yi vd., 2018). Basu ve diğ. tarafından, TiO₂ mikrokürelerinin katkılanıldığı kalsiyum aljinat (Cal-Alg-TiO₂ MS) hibrit sorbent ile yeraltı sularından uranyum uzaklaştırılmasında adsorpsiyon kapasitesi pH:4,0-6,0 aralığında, 24 saatlik denge süresinde 31,4 mg g⁻¹ olarak elde edilmiştir (Basu vd., 2020). Bentonit porlu yapısından dolayı büyük yüzey alanına sahip olmasının yanında, katyonik değişimlere yatkın olmasıyla metal adsorpsiyonunda oldukça yaygın olarak yer bulmuştur (De Pablo vd., 2011; H. Şenol & Açikel, 2018; Tohdee vd., 2018). Fakat agregasyon sorunu sebebiyle kolon uygulamalarında tercih edilmemektedir. Abou-Lilah ve diğ., bu sorunun önüne geçmek için aljinatla kapsüllenen sorbentlerle sezyum, stronsiyum, kobalt ve uranyum iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi üzerine çalışmışlardır. Uranyum adsorpsiyon kapasitelerini ham bentonit ile kesikli adsorpsiyon çalıştırdıklarında pH:5,5'te 33,3 mg g⁻¹, aljinatla kapsüllenen bentonit ile gerçekleştirdikleri kolon denemelerinde ise 11,1 mg g⁻¹ olarak hesaplamışlardır (Abou-Lilah vd., 2020). Bir başka kil ve aljinat sinerjisinin tercih edildiği çalışmada, kalsiyum aljinat/atapulgit kili çekirdek/kabuk partikülleri elektro-koekstrüzyon yoluyla sentezlenerek kullanıldıkları uranyum adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH:3,0'te ve 328.15 K'de 199,345 mg g⁻¹ olarak elde edildiği bildirilmiştir (Hu vd., 2017). Uranyum adsorpsiyonunda kullanılmak üzere grafen oksit sodyum aljinata kapsüllemiştir. Tekrar kullanılabilirliğinin 5 döngü sonunda %85 üzerinde olduğu

belirtilen kompozit kapsüller için pH:5,0'te, T:30°C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon kapasitesi 149,76 mg g⁻¹ değerinde sunulmuştur (D. Li, Zhang, vd., 2021) . Basu ve diğ. tarafından, kalsiyum aljinat-kitosan (Cal-Alg-Chi) küreleri kullanılarak, içme suyundaki yüksek uranyum konsantrasyonlarını etkin bir şekilde kabul edilebilir seviyeye (<15 ng mL⁻¹) indirdiği belirtilmiştir. Malzemenin uranyum adsorpsiyon kapasitesi 25°C'de 36,04 mg g⁻¹'dir. Uranyum konsantrasyonundaki azalmanın, içme suyunun kalitesinden ödün vermeden gerçekleştirildiği ve kitosandaki uranil iyonlarının karbonil ve hidroksil grupları ile etkileşim gösterdiğini raporlamışlardır (Basu vd., 2017).

Kitosan matrisli adsorbanlar

Kitosan, bir polisakkarit olan kitinin deasetilasyonu ile elde edilen iyi bilinen yarı doğal bir biyopolimerdir ve tekstil, kozmetik, biyomedikal ekipman, tarım alanları ve çevre uygulamaları gibi farklı sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Monier & Abdel-Latif, 2017; Park vd., 2013). Kitosan, doğaya ve canlıya yönelik bir toksisite içermeyen, biyoaktif, biyouyumlu, antibakteriyel ve antifungal etkilere sahiptir ve yapısında bol miktarda -NH₂ ve -OH grupları bulunmaktadır. -NH₂ grupları, katyonik metal iyonları ile şelasyon mekanizması ve anyonik metal iyonları ile elektrostatik çekim veya iyon değiştirme mekanizması yoluyla reaksiyona girebilir (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Ayrıca, -NH₂ ve -OH gruplarının varlığı, verimliliği artırmak için kimyasal modifikasyon için önemli bir fırsat verir (Marrakchi vd., 2016; Monier vd., 2018; Ngah & Fatinathan, 2008).

Wang ve diğ., çapraz bağlayıcı olarak epiklorohidrin kullandıkları kitosan tanecikleri sentezleyerek sulu çözeltilerden uranyum adsorpsiyonu çalışmışlardır. Langmuir izoterminde pH:3,0'de adsorpsiyon kapasitesi 72,46 mg g⁻¹ ve denge süresinin 120 dk elde edildiği kinetik sonuçlardan psedo 2. derece kinetik modele uyumlu olduğu belirlenmiştir (G. Wang vd., 2009). Christou ve diğ., sulardan uranyum(VI) adsorpsiyonunda polivinilprolidon/kitosan katkılanmış nanofiber kullanmışlardır. Nanofiber kompozitler adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında FT-IR ve SEM analizleri ile incelendikten sonra, uranilin yüzeye tutunduğunu belirtmişlerdir. Adsorbanın nanofiber yapıları üzerinde karbonil grupları gibi polar yapıların olmasından dolayı uranyum(VI)'a affinite gösterdiğini ve nispeten yüksek maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (Q_{max} =167±25 g kg⁻¹, pH:6,0) bu yapılarla bağlı artış gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Tekrar kullanılabilirlik için gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerinde %10'dan az bir verim kaybı ile adsorpsiyon deneylerinde dört döngüyle kullanıldığı ifade edilmiştir (Christou vd., 2019). Sureshkumar ve diğ., tripolifosfat katkılanan kitosan taneciklerinin kullanıldığı uranyum giderimi çalışmalarında pH:5,0'te, 3 gün süre ile maksimum adsorpsiyon kapasitesini 236,9 mg g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. Nötr ile alkali pH aralığında, uranyum, anyonik hidroksil-karbonat kompleksleri olarak (UO₂CO₃OH⁻, (UO₂)₂(CO₃)(OH)₃⁻, (UO₂)₁₁(CO₃)₆(OH)₁₂²⁻ gibi) bulunmaktadır. Daha yüksek pH için adsorpsiyondaki azalmanın, CTPP taneciklerinin nötr/negatif yüklü fonksiyonel grupları üzerine adsorpsiyon için uygun olmamasıyla açıklanabileceğini ifade etmişlerdir. Yüksek oranda çapraz bağlı CTPP tanecikleri için pH:5,0'te gözlemlenen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, uranil iyonunun pH'a bağlı türleşmesinin ve uranyum adsorpsiyonundan sorumlu CTPP fonksiyonel gruplarının pH'a bağlı ayrışma davranışının sonucu ile gerçekleştiğini bildirmişlerdir (Sureshkumar vd., 2010). Lu ve diğ., amidoksim poliakrilonitril, kitosan ve grafen oksit (PCG) karışımı olan yeni bir hidrojel kompozit sentezlemişlerdir. Uranyum gideriminde kullanılan kompozitin pH:6,0'da, 2 saatlik denge süresi ile maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 247,12 mg g⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Ayrıca AsO₃⁻, Cr³⁺, Zn²⁺, ve Co²⁺ varlığındaki yarışmalı adsorpsiyonunda uranil katyonlarının çok daha yüksek seçicilikle giderildiği; bunun sebebinin PCG'deki amidoksimin uranyum için diğer katyon metallere daha çok daha güçlü affiniteye sahip olmasıyla açıklanmıştır (Lu vd., 2020). Huang ve diğ. U(VI) iyonlarının sulu çözeltiden

adsorpsiyonunda manyetik kitosan/grafen oksit kompozitlerinin (MCGO) performansını araştırmışlardır. Optimum adsorpsiyon koşullarını pH:5,0 t=100 dk, T=313 K'de $Q_{max}=204,1 \text{ mg g}^{-1}$ olarak, kinetik, izoterm ve termodinamik sonuçlarını ise sırasıyla pseudo ikinci dereceden kinetik model, Langmuir model ve endotermik proses ile tanımlamışlardır (Guolin Huang vd., 2018). Dai ve diğ. tarafından makro gözenekli iyon baskılı kitosan köpükleri (ICF'ler), dondurarak kurutma ve iyon baskılama tekniklerinin kombinasyonu ile sentezlenmiştir. Baskısız kitosan köpüğü ile karşılaştırıldığında, ICF'ler, U(VI) baskılama sırasında oluşan boşluklarla hedef iyonları akıllıca tanımları sayesinde çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ($Q_{max}=248,9-253,6 \text{ mg g}^{-1}$) ve U(VI) için daha iyi adsorpsiyon seçiciliği gösterdiğini bildirmişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin pseudo ikinci dereceden model ile, izotermelerinin kimyasal adsorpsiyon veya kompleksleşme mekanizmasını gösteren Langmuir modeli ile ve termodinamik parametrelerin endotermik ve kendiliğinden olduğunu tanımlamışlardır (Dai vd., 2020). İnan ve diğ. poli(etilen glikol) bis(metilimidazolyum) di[bis(triflorometilsülfonil)imid] iyonik sıvısını (IL) sentezleyerek kitosan üzerine emprenye ettikleri malzemeyi uranyum(VI) iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Poli(etilen glikol) bazlı dikatyonik IL emprenye edilmiş kitosan için pH:4,0 ve 70 dk denge süresinde maksimum adsorpsiyon kapasitesini $251,52 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunduğunu, sorpsiyon karakterinin pseudo ikinci derece kinetik ve Freundlich modele uyum gösterdiğini belirlemişlerdir. Kitosan ve IL arasında elektrostatik ve hidrofobik etkileşimler ve hidrojen bağı olduğunu ve sorbentin adsorpsiyondan önce alkali bir karaktere sahip olduğunu, asidik uranyum(VI) çözeltisi ile elektrostatik etkileşimlerle sorpsiyonun gerçekleştiğini ifade etmişlerdir (İnan vd., 2020). Bir başka çalışmada epiklorohidrin ile çapraz bağlanmış manyetik kitosan partiküllerine trietilentetramin aşılansız sulu çözeltilerden uranyum(VI) gideriminde kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH:4,0'te, t=60 dk'da ve 300 mg L^{-1} uranyum konsantrasyonunda $158,43 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Tolba, 2020). Kitosan ve sepiolit (Ch-Sep) kompoziti, iki ayrı çapraz bağlama maddesi, tripolifosfat (TPP) ve epiklorohidrin (ECH), kullanılarak boncuk formunda hazırlanmış UO_2^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Ch-Sep için uyumlu olduğu Langmuir izoterm modelinden maksimum uranil adsorpsiyon kapasitesi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, pH:4,5'de $0,22 \text{ mol kg}^{-1}$; ayrıca kinetik yaklaşımlardan pseudo ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri belirlenmiştir (Z. M. Şenol, 2021). Kaynar ve diğ. mikrodalga destekli yöntemle nano-ZnO sentezleyerek kitosana katkılamışlar (nano-ZnO/CTS) ve bu malzemeyi uranil adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Teorik olarak Langmuir için maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH:5,5'te 1 saatlik çalkama süresinde 6734 g kg^{-1} bulunduğunu; fakat yüzey cevap yöntemi (RSM) ile optimize edilmiş deneysel adsorpsiyon kapasitesini $148,7 \text{ mg g}^{-1}$ olduğunu bildirmişlerdir (Kaynar vd., 2018). Kitosan(CS)-heksaklorosiklotrifosfazen(HP) kompoziti, çapraz bağlama maddesi olarak polifosforik asit kullanılarak sentezlenmiştir. 50 dakika içinde, pH:6,0'da adsorpsiyon dengesine ($Q_{max}=398,8 \text{ mg g}^{-1}$) ulaşıldığını, adsorpsiyon işleminin pseudo ikinci derece kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğunu sunmuşlardır (Zhihui Wang vd., 2021). In-situ sentezlenen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanopartikülleri kitosan matrisine immobilize edilerek (Cs-Ni), U(VI) adsorpsiyonu için kullanılmış; iç küre kompleksleşmeleri üzerinden 298 K pH:4,5 t=120 dk'da maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi $164,2 \text{ mg g}^{-1}$ 'a ulaşılmıştır (Zhou vd., 2017). Wang ve diğ. tarafından hidrotermal karbonizasyon ile tannik asit-kitosan hidrotermal karbonu (TCHC) hazırlanmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH:5,5, T = $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ve t=350 dk'da $96,99 \text{ mg g}^{-1}$ elde edilmiştir. Adsorpsiyon verilerinin, Langmuir modeli ve pseudo ikinci derece kinetik modeli ile uyum gösterdiğini; malzemenin yüzeyinde tek tabakalı uranyum(VI) adsorpsiyonunun olduğunu ve işleminin esas olarak kemisorpsiyon olduğunu ifade etmişlerdir (Zili Wang vd., 2020). Uranyum(VI)

adsorpsiyonunda kullanılmak üzere sentezlenen manyetik amidoksim ile fonksiyonelleştirilmiş kitosan taneciklerinin adsorpsiyon kapasitesi, amidoksim gruplarının koordinasyonları üzerinden, pH:6,0'da 3 saatlik bir denge süresinde $117,65 \text{ mg g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir (Zhuang vd., 2018). Deniz suyunda yaklaşık 4,5 milyar ton uranyum(VI) bulunmaktadır; bu miktar sürekli bir nükleer enerji kaynağı sağlamak için yeterlidir. Deniz suyundaki uranyum(VI)'u toplamak, aynı zamanda, su çevresindeki radyoaktif bu kirleticiyi gidermek için Ahmad ve diğ. tarafından kitosan (Cs) ile fonksiyonelleştirilmiş boru şekilli karbon nanokompozit (CsFTnCM) biyosorbent sentezlenmiştir. 1:1 oranında Cs:FTn katkıladıkları kompozitini CsFTnCM2 olarak isimlendirmişler ve deniz suyu örneklerinde on gün sonunda adsorpsiyon kapasitesini $0,660 \text{ mg g}^{-1}$ elde etmişlerdir. Kinetiğin adsorbanın fiziksel yapısının yanı sıra Cs matrisindeki FTn oranına da bağlı olduğunu ve Na_2CO_3 ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarında uranyum(VI) yüklü CsFTnCM2'den 5. döngüde %90 üzerinde geri kazanım gerçekleştirildiğini ifade etmişlerdir (Ahmad vd., 2022). Anirudhan ve diğ. de çalışmalarında deniz suyundan uranyum(VI) gideriminde kullanılmak üzere poli(amidoksim) aşılansız kitosan/bentonit kompoziti [P(AO)-g-CTS/BT] sentezlemişlerdir. [P(AO)-g-CTS/BT] çapraz bağlama maddesi olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve serbest radikal başlatıcı olarak potasyum peroksi disülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) kullanılarak kitosan/bentonit kompozit üzerine akrilonitril (AN) ve 3-hekzenedinitrilin (3-HDN) in-situ interkalatif polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. 60 dk'da dengeye gelen sistem için 298 K pH:8,0'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi $49,9 \text{ mg U g}^{-1}$ olarak bulunmuş; adsorpsiyonun pseudo ikinci derece kinetiğe ve Langmuir modele uyum gösterdiği ifade edilmiştir. Kullanılmış adsorbanların 0,1 N HCl kullanılarak altı döngü adsorpsiyon-desorpsiyon deneyi sonucunda adsorpsiyonun %95'ten %90'a, desorpsiyonun %93'ten %89'a düştüğünü ve deniz suyundan kesikli denemelerle yapılan giderim çalışmalarında ise, 10 mg.L^{-1} konsantrasyonda uranyum(VI) içeren numunelerden tamamen giderimin sağlanması için $0,4 \text{ g L}^{-1}$ P(AO)-g-CTS/BT yeterli olduğunu rapor etmişlerdir (Anirudhan vd., 2019).

Diğer hidrojel adsorbanlar

Farklı hidrojel polimerler, yüksek sorpsiyon kapasiteleri, kimyasal kararlılıkları, geniş yüzey alanları, hızlı sorpsiyon oranları, geniş pH aralığı ve rejenerasyon kolaylığı nedeniyle su numunelerinden uranil iyonlarının uzaklaştırılması veya ayrılması için çokça kullanılmıştır (Moghaddam vd., 2019). Karadağ ve Kundakcı, uranil iyonlarının çeşitli hidrojel sistemlerine (akrilamid (AAM), sodyum akrilat (SA), jelatin (GEL) ve poli(etilen glikol) (PEG)) sorpsiyon özelliklerini belirlemek için $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirdikleri sorpsiyon denemelerinde AAM/SA, AAM/GEL/SA, AAM/PEG/SA ve AAM/GEL/PEG/SA jellerinin sorpsiyon kapasitelerini sırasıyla $3,99 \times 10^4 \text{ mol g}^{-1}$, $4,87 \times 10^4 \text{ mol g}^{-1}$, $4,99 \times 10^4 \text{ mol g}^{-1}$ ve $5,35 \times 10^4 \text{ mol g}^{-1}$ olarak bulmuşlardır (Karadağ & Kundakcı, 2015). Oksijen ve nitrojen gibi donör atomları sayesinde metal iyonlarıyla güçlü kompleksler oluşturabilmesinden dolayı biyoaktif bileşiklerin ve çeşitli metal iyonların tayini için şelatlama ajanı olarak Gallosiyanın (GC) kullanılabilir (Douglas vd., 1984). Uranil iyonu şekli ve koordinasyon geometrisi sayesinde oksijen veren ligandlarla güçlü bir şekilde etkileşime girebilir (Baybas & Ulusoy, 2011). Ulusoy ve Şimşek çalışmalarında Poliakrilik asit yapısına GC bağlanmış ve uranyum gideriminde adsorban özelliklerini incelemişlerdir. Langmuir sorpsiyon kapasitesi $0,03 \text{ mol kg}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki sorpsiyon hız sabiti $29,87 \text{ mol}^{-1} \text{ kg dk}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. UO_2^{2+} adsorpsiyonunun artan pH ile arttığını ve pH 5,0-6,0 aralığında bir plato değerine ulaştığını öte yandan artan iyonik kuvvetin adsorpsiyonu etkilemediğini bildirmişlerdir (Ulusoy & Şimşek, 2013). Liu ve araştırma grubu uranil gideriminde ilk olarak 2013 yılında poliakrilik asidi (PAA), daha sonra 2015 yılında hidroksiapatit ile kompozit (PAA-HAP) oluşturarak sentezledikleri kopolimeri kullanmışlardır. PAA

için sorpsiyonun 15 dk'da dengeye ulaştığı, prosesin Freundlich modeline uyumluluk gösterdiği ve 25°C'de pH:5,0'te hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi 1,179 mg g⁻¹ olarak elde edildiği rapor edilmiştir (Tonghuan vd., 2013). PAA-HAP için denge süresi 10 dk olduğunu, Langmuir modele uyduğunu ve sorpsiyon kapasitesinin pH:3,5'ta 1,19x10⁻² mol g⁻¹ olduğunu sunmuşlardır (Tonghuan vd., 2016). Öte yandan uranyum adsorpsiyonunda yine PAA kullanan Yi ve diğ. radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak amonyum persülfat ve koagülant olarak sodyum hidrojen sülfid kullanmışlardır. Kinetik parametreler sonucunda, psedo ikinci derece ve partikül içi difüzyon modeline; izoterm sonuçlarından ise Langmuir modeline uyum sağlayan bir adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. PAA'nın adsorpsiyon kapasitesi pH:4,0'te 445,11 mg g⁻¹ ve dengeye gelme süresi 120 dk bulunmuştur (Yi vd., 2017). Moghaddam ve diğ., glutamik asidin (GA) kitre zankı (GT) ile kimyasal konjugasyonunu gerçekleştirdikten sonra anyonik poliakrilamidle (PAAm) karıştırılıp elektron ışınması altında biyo-uyumlu bir hidrojel sorbent sentezlediklerini ve uranyum(VI) gideriminde kullandıklarını bildirmişlerdir. GA-GT/PAAm için sorpsiyonun denge süresi 150 dk, kinetik model uyumluluğu psedo ikinci derece, Langmuir modele uyan izoterm denemeleri sonucunda pH:5,0'te elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 384,6 mg g⁻¹ olarak ifade edilmiştir. Saf iyonik PAAm hidrojelinin adsorpsiyon kapasitesinin 208 mg g⁻¹, GT-PAAm'nin 288 mg g⁻¹ olduğunu bulmuşlardır (Moghaddam vd., 2019). Wang ve diğ. tarafından 3D kendinden montajlı (self-assembly) polietilenimin ile modifiye edilmiş grafen oksit (GO) hidrojel (PEI-GH), basit-tek adımlı yöntemle sentezlenmiş; çapraz bağlama maddesi olan polietilenimin (PEI) kullanılarak GO tabakalarının kendi kendine montajı kolaylaştırılmış büyük yüzey alanına sahip PEI-GH'lerin üç boyutlu (3D) gözenekli ağı elde edildiği bildirilmiştir. Adsorpsiyon süreci, psedo ikinci derece kinetik ve Langmuir modeli ile tanımlanmıştır ve uranyum(VI) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi t=20dk'da, pH:6,0'da 898 mg g⁻¹ olarak elde edilmiştir. PEI-GH'ler, yüksek konsantrasyona sahip uranyum(VI) çözeltisinde ve simüle deniz suyunda yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediği ifade edilmiştir (X. Wang, Liu, vd., 2017).

SONUÇ

Bu derleme, biyolojik ve kimyasal toksisitesi ve uzun yarılanma ömrü nedeniyle tehlikeli radyonüklid kirleticiler arasında olan uranyumun sulu ortamlardan giderimi için çeşitli modifikasyonlarla sentezlenen biyokompozit hidrojel malzemelerin adsorpsiyon kapasitelerindeki son ilerlemesini özetlemiştir. Polimerik özellikte hidrojel yapılarındaki farklı fonksiyonel türlerin adsorpsiyon performansları üzerinde farklı etkileri olmuştur. Mükemmel adsorpsiyon kapasitesine ve seçiciliğe sahip çok sayıda yeni hidrojel biyokompozit adsorban fiziksel ve kimyasal özellikleri iyileştirilerek literatüre sunulmuştur; ancak hala bazı eksiklikler bulunmaktadır. Uranyum adsorpsiyonu konusundaki araştırmaların hızlı bir şekilde gelişmesiyle, daha verimli, yeşil, güvenli, toksik olmayan ve ekonomik olarak modifiye edilmiş yeni nesil hidrojel bazlı biyokompozit adsorbanların daha da fazla sayıda literatüre sunulması mümkündür. Hem akademik hem de endüstriyel araştırmacıların büyük çabalarıyla, atık sudaki ve deniz suyundaki uranyumun adsorpsiyonu ve nükleer enerjiye yakıt olarak kazandırılması için umut verici bir perspektifin yakın gelecekte gerçekleştirilebileceği tahmin edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abou-Lilah RA, Rizk HE, Elshorbagy MA, Gamal AM, Ali AM, Badawy NA, 2020. Efficiency of bentonite in removing cesium, strontium, cobalt and uranium ions from aqueous solution: encapsulation with alginate for column application. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 00(00), 1-24. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1761348>

- Ahmad M, Ren J, Zhang Y, Kou H, Naik M, Zhang Q, Zhang B, 2022. Simple and facile preparation of tunable chitosan tubular nanocomposite microspheres for fast uranium(VI) removal from seawater. *Chemical Engineering Journal*, 427, 130934. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130934>
- Akhtar K, Khalid AM, Akhtar MW, Ghauri MA, 2009. Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by Ca-alginate immobilized *Trichoderma harzianum*. *Bioresource Technology*, 100(20), 4551–4558. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.073>
- Akter M, Bhattacharjee M, Dhar AK, Rahman FBA, Haque S, Ur Rashid TU, Kabir SMF, 2021. Cellulose-based hydrogels for wastewater treatment: A concise review. *Gels*, 7(1), 1–28. <https://doi.org/10.3390/gels7010030>
- Aljeboree AM, Alshirifi AN, Alkaim AF, 2017. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3381–S3393. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>
- Alvarez-Lorenzo C, Concheiro A, 2002. Reversible adsorption by a pH- and temperature-sensitive acrylic hydrogel. *Journal of Controlled Release*, 80(1–3), 247–257. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(02\)00032-9](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(02)00032-9)
- Angela B, 2019. EPA 's flawed IRIS program is far from gold standard.
- Anirudhan TS, Lekshmi GS, Shainy F, 2019. Synthesis and characterization of amidoxime modified chitosan/bentonite composite for the adsorptive removal and recovery of uranium from seawater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 534, 248–261. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.009>
- Bai C, Zhang M, Li B, Tian Y, Zhang S, Zhao X, Li S, 2015. Three novel triazine-based materials with different O/S/N set of donor atoms: One-step preparation and comparison of their capability in selective separation of uranium. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 368–377. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.020>
- Bai J, Fan F, Wu X, Tian W, Zhao L, Yin X, Guo J, 2011. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of uranium biosorption by calcium alginate beads. *Journal of Environmental Radioactivity*, 126, 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.08.010>
- Baron RI, Culica ME, Biliuta G, Bercea M, Gherman S, Zavastin D, Coseri S, 2019. Physical hydrogels of oxidized polysaccharides and poly(vinyl alcohol) for wound dressing applications. *Materials*, 12(9). <https://doi.org/10.3390/ma12091569>
- Basu H Pimple MV, Saha S, Patel A, Dansena C, Singhal RK, 2020. TiO₂ microsphere impregnated alginate: a novel hybrid sorbent for uranium removal from aquatic bodies. *New Journal of Chemistry*, 44(10), 3950–3960. <https://doi.org/10.1039/c9nj06006e>
- Basu H, Singhal RK, Pimple MV, Saha S, 2018. Graphene oxide encapsulated in alginate beads for enhanced sorption of uranium from different aquatic environments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1625–1633. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.065>
- Basu H, Singhal RK, Saha S, Pimple MV, 2017. Chitosan impregnated Ca-alginate: a new hybrid material for removal of uranium from potable water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314(3), 1905–1914. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5514-5>
- Baybas D, Ulusoy U, 2011. Polyacrylamide – clinoptilolite / Y-zeolite composites : Characterization and adsorptive features for terbium. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.014>
- Bertagnolli C, Uhart A, Dupin JC, da Silva MGC, Guibal, E., Desbrieres J, 2014. Biosorption of chromium by alginate extraction products from *Sargassum filipendula*: Investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. *Bioresource Technology*, 164, 264–269. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.103>
- Birinci E, Gülfen M, Aydin AO, 2009. Separation and recovery of palladium(II) from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin. *Hydrometallurgy*, 95(1–2), 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.002>
- Brugge D, De Lemos JL, Oldmixon B, 2005. Exposure pathways and health effects associated with chemical and radiological toxicity of natural uranium: A review. *Reviews on Environmental Health*, 20(3), 177–193. <https://doi.org/10.1515/REVEH.2005.20.3.177>
- Burkart W, Danesi PR, Hendry JH, 2005. Properties, use and health effects of depleted uranium. *International Congress Series*, 1276, 133–136. <https://doi.org/10.1016/j.ics.2004.09.047>
- Chen Q, Zhu L, Zhao C, Zheng J, 2012. Hydrogels for removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 02(07). <https://doi.org/10.4172/2161-0525.s2-001>
- Cheng Y, He P, Dong F, Nie X, Ding C, Wang S, Zhou S, 2019. Polyamine and amidoxime groups modified bifunctional polyacrylonitrile-based ion exchange fibers for highly efficient extraction of U(VI) from real uranium mine water. *Chemical Engineering Journal*, 367(January), 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.149>

- Christou C, Philippou K, Krasia-Christoforou T, Pashalidis I, 2019. Uranium adsorption by polyvinylpyrrolidone/chitosan blended nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, 219(February), 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.041>
- Dai Y, Zhou L, Tang X, Xi J, Ouyang J, Liu Z, Adesina AA, 2020. Macroporous ion-imprinted chitosan foams for the selective biosorption of U (VI) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 4155–4164. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.238>
- De Pablo L, Chávez ML, Abatal M, 2011. Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1276–1286. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.055>
- Ding LP, Bhatia SK, Liu F, 2002. Kinetics of adsorption on activated carbon: Application of heterogeneous vacancy solution theory. *Chemical Engineering Science*, 57(18), 3909–3928. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00306-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00306-8)
- Dittmar M, 2012. Nuclear energy: Status and future limitations. *Energy*, 37(1), 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.05.040>
- Douglas KT, Howlin B, Silver J, 1984. Solution Chemistry and Massbauer Study of Iron(II) and Iron(III) Complexes from Galloycyanine. *Inorganica Chimica Acta*, 92, 135–140.
- Eren E, 2009. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.011>
- Favre-Réguillon A, Lebuzzit G, Murat D, Foos J, Mansour C, Draye M, 2008. Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration. *Water Research*, 42(4–5), 1160–1166. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.034>
- Gao X, Guo C, Hao J, Zhao Z, Long H, Li M, 2020. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 4423–4434. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046>
- Gao X, Li M, Zhao Y, Zhang Y, 2019. Mechanistic study of selective adsorption of Hg²⁺ ion by porous alginate beads. *Chemical Engineering Journal*, 378(April), 122096. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122096>
- Gao X, Liu J, Li M, Guo C, Long H, Zhang Y, Xin L, 2020. Mechanistic study of selective adsorption and reduction of Au (III) to gold nanoparticles by ion-imprinted porous alginate microspheres. *Chemical Engineering Journal*, 385(October 2019), 123897. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123897>
- Ghimire KN, Inoue K, Ohto K, Hayashida T, 2007. Adsorptive separation of metallic pollutants onto waste seaweeds, *Porphyra yezoensis* and *Ulva japonica*. *Separation Science and Technology*, 42(9), 2003–2018. <https://doi.org/10.1080/15363830701313461>
- Gok C, Aytas S, 2009. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 369–375. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.063>
- Gu B, Wu WM, Ginder-Vogel MA, Yan H, Fields MW, Zhou J, Jardine PM, 2005. Bioreduction of uranium in a contaminated soil column. *Environmental Science and Technology*, 39(13), 4841–4847. <https://doi.org/10.1021/es050011y>
- Han C, Yue Y, Xu X, Cai D, Liu Z, Chen S, Wang D, 2020. Dual crosslinked polyamidoxime/alginate sponge for robust and efficient uranium adsorption from aqueous solution. *New Journal of Chemistry*, 44(45), 19445–19449. <https://doi.org/10.1039/d0nj04209a>
- Ho YS, McKay G, 1999a. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00090>
- Ho YS, McKay G, 1999b. The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Research*, 33(2), 578–584. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00207-3)
- Hore-Lacy I, 2016. Uranium for nuclear power: An introduction. In *Uranium for Nuclear Power: Resources, Mining and Transformation to Fuel*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100307-7.00001-6>
- Hu S, Lin X, Zhang Y, Huang R, Qu Y, Luo X, Zhou J, 2017. Preparation and application of alginate-Ca/attapulgitic clay core/shell particle for the removal of uranium from aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314(1), 307–319. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5427-3>
- Huang G, Peng W, Yang S, 2018. Synthesis of magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites and its application for U(VI) adsorption from aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 317(1), 337–344. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5850-0>
- Huang G, Li W, Liu Q, Liu J, Zhang H, Li R, Wang J, 2018. Efficient removal of uranium(VI) from simulated seawater with hyperbranched polyethylenimine (HPEI)-functionalized polyacrylonitrile fibers. *New Journal of Chemistry*, 42(1), 168–176. <https://doi.org/10.1039/c7nj03243a>

- İnan S, Mumcu T, Bozkurt SS, 2020. Box – Behnken design for removal of uranium(VI) from aqueous solution using poly(ethylene glycol) based dicationic ionic liquid impregnated chitosan. *Turkish Journal of Chemistry*, 44, 756–774. <https://doi.org/10.3906/kim-1911-73>
- Inglezakis VJ, Balsamo M, Montagnaro F, 2020. Liquid-solid mass transfer in adsorption systems-An overlooked resistance? *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 22007–22016. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05032>
- Jeon C, 2017. Adsorption of silver ions from industrial wastewater using waste coffee grounds. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(2), 384–391. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0253-9>
- Jiang X, Wang H, Wang Q, Hu E, Duan Y, 2020. Immobilizing amino-functionalized mesoporous silica into sodium alginate for efficiently removing low concentrations of uranium. *Journal of Cleaner Production*, 247(xxxx), 119162. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119162>
- Jiao C, Xiong J, Tao J, Xu S, Zhang D, Lin H, Chen Y, 2016. Sodium alginate/graphene oxide aerogel with enhanced strength-toughness and its heavy metal adsorption study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 83, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.061>
- Kanmaz N, Saloglu D, Hizal J, 2019. Humic acid embedded chitosan/poly (vinyl alcohol) pH-sensitive hydrogel: Synthesis, characterization, swelling kinetic and diffusion coefficient. *Chemical Engineering Communications*, 206(9), 1168–1180. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1550396>
- Karadağ E, Kundakcı S, 2015. Application of highly swollen novel biosorbent hydrogels in uptake of uranyl ions from aqueous solutions. *Fibers and Polymers*, 16(10), 2165–2176. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-5522-4>
- Kaynar ÜH, Çınar S, Kaynar SÇ, Ayvacıklı M, Aydemir T, 2018. Modelling and optimization of uranium(VI) ions adsorption onto nano-ZnO/chitosan bio-composite beads with responsesurface methodology (RSM). *Journal of Polymers and the Environment*, 26(6), 2300–2310. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1125-z>
- Khajavi P, Keshtkar AR, Moosavian MA, 2021. The optimization of U(VI) removal by a novel amidoximated modified calcium alginate gel bead with entrapped functionalized SiO₂ nanoparticles. *Progress in Nuclear Energy*, 140(August), 103887. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2021.103887>
- Krestou A, Xenidis A, Pnias D, 2003. Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff. *Minerals Engineering*, 16(12), 1363–1370. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.08.012>
- Kumar M, Tripathi BP, Shahi VK, 2009. Crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blend beads for removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 1041–1048. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.108>
- Kurecic M, Sfiligoj M, 2012. Polymer nanocomposite hydrogels for water purification. *Nanocomposites - New Trends and Developments*. <https://doi.org/10.5772/51055>
- Li D, Yang Y, Zhang P, Liu J, Li T, Yang J, 2021. U(VI) adsorption in water by sodium alginate modified *Bacillus megaterium*. *Royal Society Open Science*, 8(2). <https://doi.org/10.1098/rsos.202098>
- Li D, Zhang P, Yang Y, Huang Y, Li T, Yang J, 2021. U(VI) adsorption by sodium alginate/graphene oxide composite beads in water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 327(3), 1131–1141. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07598-y>
- Li P, Zhun B, Wang X, Liao P, Wang G, Wang L, Zhang W, 2017. Highly efficient interception and precipitation of uranium(VI) from aqueous solution by iron-electrocoagulation combined with cooperative chelation by organic ligands. *Environmental Science and Technology*, 51(24), 14368–14378. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05288>
- Li ZJ, Huang ZW, Guo WL, Wang L, Zheng LR, Chai ZF, Shi WQ, 2017. Enhanced photocatalytic removal of uranium(VI) from aqueous solution by magnetic TiO₂/Fe₃O₄ and its graphene composite. *Environmental Science and Technology*, 51(10), 5666–5674. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05313>
- Lu W, Dai Z, Li L, Liu J, Wang S, Yang H, Zhang P, 2020. Preparation of composite hydrogel (PCG) and its adsorption performance for uranium(VI). *Journal of Molecular Liquids*, 303. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112604>
- Ma F, Gui Y, Liu P, Xue Y, Song W, 2020. Functional fibrous materials-based adsorbents for uranium adsorption and environmental remediation. *Chemical Engineering Journal*, 390(February), 124597. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124597>
- Marrakchi F, Khanday WA, Asif M, Hameed BH, 2016. Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 1231–1239. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.069>

- Meinrath A, Schneider P, Meinrath G, 2003. Uranium ores and depleted uranium in the environment, with a reference to uranium in the biosphere from the Erzgebirge/Sachsen, Germany. *Journal of Environmental Radioactivity*, 64(2–3), 175–193. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(02\)00048-6](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(02)00048-6)
- Mitsakou C, Eleftheriadis K, Housiadas C, Lazaridis M, 2003. Modeling of the dispersion of depleted uranium aerosol. *Health Physics*, 84(4), 538–544. <https://doi.org/10.1097/00004032-200304000-00014>
- Moghaddam RH, Dadfarnia S, Shabani HMA, Tavakol M, 2019. Synthesis of composite hydrogel of glutamic acid , gum tragacanth , and anionic polyacrylamide by electron beam irradiation for uranium (VI) removal from aqueous samples : Equilibrium , kinetics , and thermodynamic studies. *Carbohydrate Polymers*, 206, 352–361. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.030>
- Monier M, Abdel-Latif DA, 2017. Fabrication of Au(III) ion-imprinted polymer based on thiol-modified chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 105, 777–787. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.098>
- Monier M, Abdel-Latif DA, Youssef I, 2018. Preparation of ruthenium (III) ion-imprinted beads based on 2-pyridylthiourea modified chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 266–278. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.004>
- Ngah WSW, Fatinathan S, 2008. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. *Chemical Engineering Journal*, 143(1–3), 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.006>
- Park SI, Kwak IS, Won SW, Yun YS, 2013. Glutaraldehyde-crosslinked chitosan beads for sorptive separation of Au(III) and Pd(II): Opening a way to design reduction-coupled selectivity-tunable sorbents for separation of precious metals. *Journal of Hazardous Materials*, 248–249(1), 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.013>
- Paudyal H, Pangen B, Inoue K, Kawakita H, Ohto K, Ghimire, KN, Alam S, 2013. Preparation of novel alginate based anion exchanger from *Ulva japonica* and its application for the removal of trace concentrations of fluoride from water. *Bioresource Technology*, 148, 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.116>
- Saha S, Basu H, Rout S, Pimple MV, Singhal RK, 2020. Nano-hydroxyapatite coated activated carbon impregnated alginate: A new hybrid sorbent for uranium removal from potable water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103999. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103999>
- Şenol H, Açikel Ü, 2018. Investigation of adsorption of Cu (II) heavy metal with bentonite. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 231–242. <https://doi.org/10.17798/bitlisfen.420210>
- Şenol ZM, 2021. A chitosan-based composite for adsorption of uranyl ions ; mechanism , isotherms , kinetics and thermodynamics. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 1640–1648. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.130>
- Shalla AH, Yaseen Z, Bhat MA, Rangreez TA, Maswal M, 2019. Recent review for removal of metal ions by hydrogels. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 54(1), 89–100. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1503307>
- Shao Z, Huang X, Yang F, Zhao WF, Zhou X, Zhao C, 2018. Engineering sodium alginate-based cross-linked beads with high removal ability of toxic metal ions and cationic dyes. *Carbohydrate Polymers*, 187(November 2017), 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.092>
- Singh VK, Tiwari PN, (1997). Removal and recovery of chromium (VI) from industrial waste water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69(3), 376–382. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199707\)69:3<376::AID-JCTB714>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199707)69:3<376::AID-JCTB714>3.0.CO;2-F)
- Sivakami MS, Gomathi T, Venkatesan J, Jeong HS, Kim SK, Sudha PN, 2013. Preparation and characterization of nano chitosan for treatment wastewaters. *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.03.005>
- Sureshkumar MK, Das D, Mallia MB, Gupta PC, 2010. Adsorption of uranium from aqueous solution using chitosan-tripolyphosphate (CTPP) beads. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.119>
- Talebi M, Abbaszadeh S, Keshtkar AR, 2017. Evaluation of single and simultaneous thorium and uranium sorption from water systems by an electrospun PVA/SA/PEO/HZSM5 nanofiber. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 340–356. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.013>
- Tohdee K, Kaewsichan L, Asadullah K, 2018. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2821–2828. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.030>
- Tolba AA, 2020. Evaluation of uranium adsorption using magnetic-polyamine chitosan from sulfate leach liquor of selsa ore material, South Eastern Desert, Egypt. *Egyptian Journal of Chemistry*, 63(12), 5219–5238. <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2020.27972.2586>

- Tong K, 2017. Preparation and biosorption evaluation of bacillus subtilis/alginate-chitosan microcapsule. *Nanotechnology, Science and Applications*, 10, 35–43. <https://doi.org/10.2147/NSA.S104808>
- Tonghuan L, Guojian D, Xiaojiang D, Wangsuo W, Ying Y, 2013. Adsorptive features of polyacrylic acid hydrogel for UO₂ 2+. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 297, 119–125. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-2316-7>
- Tonghuan L, Zhen X, Guojian D, Yinping T, Qiangqiang Z, Wangsuo W, 2016. Adsorptive features of poly (acrylic acid-co-hydroxyapatite) composite for UO₂ 2+. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307(2), 1221–1230. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4288-x>
- Tran HN, You SJ, Hosseini-Bandegharai A, Chao HP, 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Ullah F, Othman MBH, Javed F, Ahmad Z, Akil HM, 2015. Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering C*, 57, 414–433. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>
- Ulusoy Hİ, Şimşek S, 2013. Removal of uranyl ions in aquatic mediums by using a new material : Gallocyanine grafted hydrogel. *Journal of Hazardous Materials*, 255, 397–405. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.004>
- Varaprasad K, Raghavendra GM, Jayaramudu T, Yallapu MM, Sadiku R, 2017. A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. *Materials Science and Engineering C*, 79, 958–971. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.096>
- Vijayaraghavan K, Yun YS, 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26(3), 266–291. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.02.002>
- Wang B, Sun YC, Sun RC, 2019. Fractional and structural characterization of lignin and its modification as biosorbents for efficient removal of chromium from wastewater: a review. *Journal of Leather Science and Engineering*, 1(1), 1–25. <https://doi.org/10.1186/s42825-019-0003-y>
- Wang G, Liu J, Wang X, Xie Z, Deng N, 2009. Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution onto cross-linked chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 1053–1058. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.157>
- Wang Q, Mynar JL, Yoshida M, Lee E, Lee M, Okuro K, Aida T, 2010. High-water-content mouldable hydrogels by mixing clay and a dendritic molecular binder. *Nature*, 463(7279), 339–343. <https://doi.org/10.1038/nature08693>
- Wang X, Li R, Liu J, Chen R, Zhang H, Liu Q, Wang J, 2017. Melamine modified graphene hydrogels for the removal of uranium(VI) from aqueous solution. *New Journal of Chemistry*, 41(19), 10899–10907. <https://doi.org/10.1039/c7nj01927k>
- Wang X, Liu Q, Liu J, Chen R, Zhang H, Li R, Wang J, 2017. 3D self-assembly polyethyleneimine modified graphene oxide hydrogel for the extraction of uranium from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 426, 1063–1074. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.203>
- Wang Y, Ma X, Li Y, Li X, Yang L, Ji L, He Y, 2012. Preparation of a novel chelating resin containing amidoxime-guanidine group and its recovery properties for silver ions in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 209, 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.143>
- Wang Z, Wang Y, Yao C, 2021. Highly efficient removal of uranium(VI) from aqueous solution using the Chitosan - Hexachlorocyclotriphosphazene composite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 330(1), 113–125. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07944-0>
- Wang Z, Liu Z, Ye T, Wang Y, Zhou L, 2020. Removal of uranyl ions from aqueous media by tannic acid - chitosan hydrothermal carbon : equilibria , kinetics and thermodynamics. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 326(3), 1843–1852. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07452-7>
- Wei C, Yang M, Guo Y, Xu W, Gu J, Ou M, Xu X, 2018. Highly efficient removal of uranium(VI) from aqueous solutions by poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogels. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 315(2), 211–221. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5653-8>
- Worch E, 2012. Adsorption kinetics. In *Adsorption Technology in Water Treatment* (pp. 123–168). De Gruyter.
- Wu L, Lin X, Zhou X, Luo X, 2016. Removal of uranium and fluorine from wastewater by double-functional microsphere adsorbent of SA/CMC loaded with calcium and aluminum. *Applied Surface Science*, 384, 466–479. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.056>
- Xie S, Yang J, Chen C, Zhang X, Wang Q, Zhang C, 2008. Study on biosorption kinetics and thermodynamics of uranium by *Citrobacter freudii*. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(1), 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.07.003>

- Yi X, He J, Guo Y, Han Z, Yang M, Jin J, Xu X, 2018. Encapsulating Fe₃O₄ into calcium alginate coated chitosan hydrochloride hydrogel beads for removal of Cu (II) and U (VI) from aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147(September 2017), 699–707. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.036>
- Yi X, Xu Z, Liu Y, Guo X, Ou M, Xu X, 2017. Highly efficient removal of uranium(VI) from wastewater by polyacrylic acid hydrogels. *RSC Advances*, 7(11), 6278–6287. <https://doi.org/10.1039/c6ra26846c>
- Yu J, Wang J, Jiang Y, 2017. Removal of Uranium from Aqueous Solution by Alginate Beads. *Nuclear Engineering and Technology*, 49(3), 534–540. <https://doi.org/10.1016/j.net.2016.09.004>
- Zahakifar F, Keshtkar AR, Talebi M, 2021. Synthesis of sodium alginate (SA)/ polyvinyl alcohol (PVA)/ polyethylene oxide (PEO)/ ZSM-5 zeolite hybrid nanostructure adsorbent by casting method for uranium (VI) adsorption from aqueous solutions. *Progress in Nuclear Energy*, 134(January), 103642. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2021.103642>
- Zarrougui R, Mdimagh R, Raouafi N, 2018. Highly efficient extraction and selective separation of uranium (VI) from transition metals using new class of undiluted ionic liquids based on H-phosphonate anions. *Journal of Hazardous Materials*, 342(Vi), 464–476. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.057>
- Zeldovich YB, 2015. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Selected Works of Yakov Borisovich Zeldovich*, Volume I, 216, 364–403. <https://doi.org/10.1515/9781400862979.364>
- Zhou L, Li Z, Zeng K, Chen Q, Wang Y, Liu Z, Adesina AA, 2017. Immobilization of in-situ formed Ni(OH)₂ nanoparticles in chitosan beads for efficient removal of U(VI) from aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314(1), 467–476. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5407-7>
- Zhuang S, Cheng R, Kang M, Wang J, 2018. Kinetic and equilibrium of U(VI) adsorption onto magnetic amidoxime-functionalized chitosan beads. *Journal of Cleaner Production*, 188, 655–661. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.047>

Atf İçin: Kürker F, 2022. Lineer Olmayan Yüklerin Sebep Olduğu Harmoniklerin ve Fazlar Arası Güç Dengesizliğinin Nötr Akımına Etkisi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1456 - 1467.

To Cite: Kürker F, 2022. The Effect of Harmonics Caused by Non-Linear Loads and Power Imbalance Between Phases on Neutral Current. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1456 - 1467.

Lineer Olmayan Yüklerin Sebep Olduğu Harmoniklerin ve Fazlar Arası Güç Dengesizliğinin Nötr Akımına Etkisi

Faruk KÜRKER^{1*}

ÖZET: Farklı yük çeşitlerine sahip cihazların çalışması, yüksek akım ve gerilim harmonikleri, faz ve güç dengesizliği gibi bozulmaların meydana gelmesiyle ilgilidir. Daha yüksek harmonikler ile güç ve faz dengesizliği nedeniyle elektrik ekipmanları doğru çalışmayabilir. Nötr akım, harmonik ile güç ve faz dengesizliği sonuçlarındandır. Üç fazlı sistemlerde yüklerin neden olduğu dengesizlik sorunundan veya kablo bağlantısında yapılan yanlışlıklardan kaynaklı olarak nötr iletkeninde akım akışı olabilir. Lineer olmayan yükler şebekeye veya kaynağa harmonik akımlar enjekte eder. Şebekede üçlü harmonikler mevcut olduğunda, yük mükemmel bir şekilde dengelenmiş olsa bile nötr akım sıfır değildir. Bu da nötr iletkeninin aşırı yüklenmesine bağlı olarak ısınması nedeniyle yangın riskini artırabilir. Bu çalışmada üç farklı tesiste beş ölçüm, üç fazda (Faz A, Faz B ve Faz C) yapılarak güç parametreleri ölçülmüştür. Yük dengesizliği ile üçlü harmonik değerlerinin nötr akımına etkisi karşılaştırılmıştır. Birinci ve ikinci ölçümdeki güç dengesizliği standart hata değeri birbirine yakın olmasına karşın üçlü harmonik değerler arasında yaklaşık %30'luk değişkenlik var iken nötr akımda oluşan fark 13.27 A olmuştur. Çalışmadaki test edilen sistem için triplen harmoniklerin, dengesiz yüklenmeye göre nötr iletkeninde oluşan akım üzerinde daha fazla etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Güç dengesizliği, lineer olmayan yükler, harmonik bozulma, güç kalitesi, nötr akım

The Effect of Harmonics Caused by Non-Linear Loads and Power Imbalance Between Phases on Neutral Current

ABSTRACT: The operation of devices with different load types is related to the occurrence of distortions such as high current and voltage harmonics, phase and power imbalance. Electrical equipment may not operate correctly due to higher harmonics and power and phase imbalance. Neutral current is the result of harmonics and power and phase imbalance. In three-phase systems, current may flow in the neutral conductor due to the imbalance problem caused by the loads or the wrong wiring. Non-linear loads inject harmonic currents into the grid or source. When triple harmonics are present in the network, the neutral current is not zero even if the load is perfectly balanced. This can increase the risk of fire due to overheating of the neutral conductor due to overload. In this study, power parameters were measured by performing five measurements in three phases (Phase A, Phase B and Phase C) in three different facilities. The effects of load unbalance and triple harmonic values on neutral current are compared. Although the power imbalance standard error value in the first and second measurement was close to each other, there was approximately 30% variation between the triple harmonic values, while the difference in neutral current was 13.27 A. For the test system in the current study, it was concluded that triplen harmonics have more effect on the current in the neutral conductor than unbalanced loading.

Keywords: Power unbalance, non-linear loads, harmonic distortion, power quality, neutral current

¹ Faruk KÜRKER ([Orcid ID: 0000-0003-1544-9743](https://orcid.org/0000-0003-1544-9743)), Adıyaman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Adıyaman, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Faruk KÜRKER, e-mail: fkurker@adiyaman.edu.tr

GİRİŞ

Geniş güç aralığına ve farklı yük çeşitlerine sahip cihazlar nedeniyle yüksek akım ve gerilim harmonikleri, faz ve güç dengesizliği gibi bozulmalar meydana gelebilmektedir. Daha yüksek harmonikler ile güç ve faz dengesizliği nedeniyle elektrik ekipmanları doğru çalışmayabilir. (Belitskiy ve ark., 2018). Üç fazlı dört telli dağıtım sistemlerinde, doğrusal ve doğrusal olmayan tek fazlı yüklerin ve dengesiz yük dağılımı nedeniyle nötr akımın varlığı oldukça yaygındır. Bununla birlikte, yüksek bir nötr akım, nötr iletkeni ve dağıtım transformatörünü aşırı yükleyebilir ve bu da elektrik güvenliği sorunlarına ve hatta yangına neden olabilir (Rafi ve ark., 2019; Patel ve Hmurcik, 2016; Sreenivasarao ve ark., 2012). Nötr akım, harmonik ile güç ve faz dengesizliği sonuçlarındandır (Mahale ve Shaik, 2016). Üçün katları olan (yani 3, 9, 15, 21 vb.) ve tek fazlı yükler tarafından üretilen yüksek harmonikler, üç fazlı dört telli sistemlerde belirli bir etkiye sahiptir. Dengeli (simetrik) üç fazlı bir sistemde, her üç fazdaki harmonik (sinüs benzeri) akımlar 120° birbirine kaydırılır, yani nötr teldeki akımların toplamı sıfırdır. Aynı şey için üçün katları olanlar hariç ($n = 3(2k + 1)$, burada $k = 0, 1, 2, \dots$) tüm harmonikler için de geçerlidir. Üç fazlı sistemlerde, bunlar 360° kaydırılır ve sıfır dizi oluşturmak için fazda çakışır. Tek harmonikler nötr telde birleşir. Bunlar, faz akımlarının gerçek değerinde daha büyük bir kısmı temsil ettiğinden, nötr teldeki toplam akım, faz akımlarını aşabilir. Nötr telde üçün katları olan daha yüksek harmoniklerin varlığının, nötr tel akımının faz akımlarını aşmasına neden olabileceği ve böylece üç fazlı dört telli nötr tellerin kesitinin artırılması sonucuna varılmaktadır. (Belitckiy ve Voytyuk, 2017)

Üç fazlı da dengeli olarak yüklenmiş şebekelerde üç ve üçün katı harmoniklerde yoksa nötr iletkeninden herhangi bir akım geçişi olmaz (Grady, 2012). Ancak yük dengeli olsa bile şebekede üç ve üçüncü harmoniğin katları mevcutsa ya da tam tersi durumda nötr iletkeninde akım gözlemlenir. Güç hattında üçlü harmoniklerin varlığı şebeke performansını etkilemenin yanı sıra, güç kayıplarına, iletişim hattında parazite, nötr iletkeninin aşırı ısınmasına ve iletkeninde ciddi hasara neden olabilir (Gül ve Bayrak, 1999; Hofmann ve ark., 2012). Dolayısıyla nötr iletkeninde meydana gelen arıza, sistemdeki triplen (3., 9., 15., 21., 27., ...) harmoniklerin akmasının bir sonucudur (Abu Bakar, 2008; Jadeja ve ark., 2018). Aslında daha yüksek frekansları ve daha düşük akım seviyeleri sebebiyle, 9., 15., 21., 27. ve daha yüksek triplen (üçlü) harmoniklerin, nötr akımına etkisi 3. harmoniğin etkisine nazaran daha azdır (Arthur ve Shanahan, 1996). Üç fazlı elektronik yükler, üçlü harmonikleri oluşturmaz, tek fazlı yükler ise üçlü harmonik kaynağıdır fakat yüksek seviyeli diğer harmoniklerin önemli mertebelerini oluştururlar.

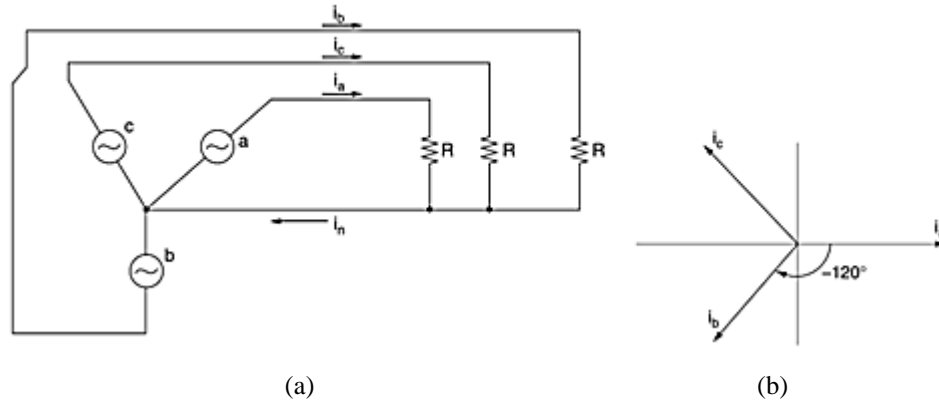
Üç fazlı güç sistemlerinde nötr akımı genellikle fazlardaki güç dengesizliği ve triplen harmoniklerden kaynaklanmaktadır. Dey ve Chakraborty (2013), hem doğrusal olmayan hem de güç kalitesine duyarlı belirli tipik yüklerin neden olduğu nötr gerilim ve nötr akım dalga biçimindeki harmonik bozulmanın seviyesini ve türünü belirlemeye yönelik bir çalışma yapmıştır. Elektrik makinaları laboratuvarında yapmış oldukları ölçüm ile yüksek harmonik distorsiyon nedeniyle nötr gerilim ve akımın önemli miktarda harmoniklere sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda, beslemedeki ve yükteki dengesizliklerin nötr iletken akımını büyük ölçüde etkilediğini tespit etmişlerdir. Yong ve Yu (2014), nötr akımı sadece bilinen üç fazlı akımlarla tahmin etmek için bir yöntem sunmuşlar ve her bir sistem parametresinin nötr akım üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Jadeja ve ark. (2018), yıldız-üçgen transformatör ve tek fazlı yarım köprü evirici tabanlı şönt aktif güç filtresi yardımıyla nötr akım harmoniklerinin ortadan kaldırılması için çalışma yapmışlardır. Önerdikleri aktif güç filtresi, nötr akımda bulunan harmonikleri ortadan kaldırmanın yanı sıra besleme şebekesinden gelen üçüncü harmoniklerin azaltılmasına yardımcı olmuştur. Arvindan ve Praveenkumar (2013), üç fazlı şebeke ve diyot köprü doğrultucuları arasında bir delta yönlü transformatör kullanarak hat ve nötr akımlardaki üçlü

harmoniklerin ortadan kaldırılması ve üçlü olmayan harmoniklerin azaltılması yoluyla bozulmanın azaltılması ile ilgili çalışma yapmış olup, MATLAB simülasyonlarına dayalı veri ve sonuçlarla da kanıtlamışlardır. Eduful ve Atanga (2016), yüksek nötr akımların içeriğini analiz etmiş ve harmoniklerin dağıtım transformatörleri üzerindeki ana etkilerini araştırmıştır. Triplen harmoniklerin çoğunlukla dağıtım transformatörlerindeki yüksek nötr akımlarından sorumlu olduğunu ve nötr iletkenindeki RMS akımının %70'inden fazlasının triplen harmoniklerden kaynaklandığını gözlemlemişlerdir.

Yüksek harmonik içerikli alternatif akımın doğal özellikleri ve elektronik güç kaynaklarının, elektronik balastların, UPS sistemlerinin, ayarlanabilir hız sürücülerinden kaynaklanan aşırı yüklenmiş nötr tel için araştırmacılar tarafından zikzak transformatörler, aktif filtreler, L-C ayarlı filtreler yada nötr tel kesitinin artırılması gibi farklı çözümler sunulmaktadır (Karthi et al., 2017). Bu çalışmada üç farklı tesiste beş ölçüm, üç fazda (Faz A, Faz B ve Faz C) yapılarak güç parametreleri ölçülmüştür. Ölçülen parametrelerden güç ve toplam harmonik bozulma değerleri (özellikle üç ve üçün katı olan harmonik değerleri) göz önünde bulundurularak nötr akımına etkisi incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı, lineer olmayan yüklerin neden olduğu triplen harmoniklerin ve dengesiz yüklerin nötr akımına olan etkisini karşılaştırmaktır.

MATERYAL ve METOT

Dengeli lineer yüklerle sahip üç fazlı sistemlerde nötr akım sıfırdır. Şekil 1'de gösterilen, doğrusal dirençli yüklerle sahip dengeli bir üç fazlı sistemdir.



Şekil 1. Dengeli üç fazlı bir sistem. (a) Dengeli dirençli yükleri gösteren bir devre (b) Nötr akımların fazör diyagramı (Kusko and Thompson, 2007)

Şekil 1'deki dengeli üç fazlı bir sistemde faz akımları eşitlik 1, eşitlik 2 ve eşitlik 3'teki gibi hesaplanır.

$$i_a = \left(\frac{V}{R}\right) \sin(\omega t) \quad (1)$$

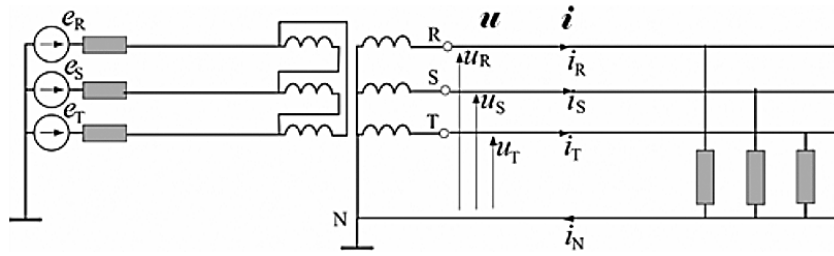
$$i_b = \left(\frac{V}{R}\right) \sin(\omega t - 120^\circ) \quad (2)$$

$$i_c = \left(\frac{V}{R}\right) \sin(\omega t - 240^\circ) \quad (3)$$

Yukarıdaki eşitliklerde i_a , i_b ve i_c faz akımlarını yansıtmaktadır. Ayrıca V gerilim büyüklük değerini ifade etmektedir. Nötr akım (i_n), üç fazlı akımların vektöriyel toplamıdır ve eşitlik 4'teki şekliyle hesaplanır.

$$i_n = i_a + i_b + i_c \quad (4)$$

Genel olarak şebekedeki yükler, Şekil 2'de gösterildiği gibi, topraklanmış bir nötr iletkenli Δ/Y üç fazlı bir transformatörden sağlanan tek fazlı yüklerdir. Bir miktar dengesizlik, bu tür yüklerin ortak bir özelliğidir. Bu dengesizlik özellikle dağıtım şebekelerinde görülebilir.



Şekil 2. Nötr ile üç fazlı hattın beslenen sabit tek fazlı yükler (Czarnecki and Haley, 2015)

Dengesiz güce sahip güç denklemi 2000 ve 2010 yılında IEEE Standard 1459 tarafından tanımlanmıştır. Güç dengesizliği (S_U), eşitlik 5’deki temel dengesiz güç kullanılarak değerlendirilebilir.

$$S_U = \sqrt{S_e^2 - (S^+)^2} \quad (5)$$

Sistem dengesizliğinden kaynaklanan görünür güç (S) miktarını hesaplar. Gerilim dengesizliği ile karıştırılmamalıdır. Hem yük dengesizliğini hem de gerilim asimetrisini yansıtır. S^+ pozitif dizi görünür güçtür (VA) ve eşitlik 6 ve eşitlik 7’deki gibi tanımlanır.

$$S^+ = 3V^+I^+ \quad (6)$$

$$(S^+)^2 = (P^+)^2 + (Q^+)^2 \quad (7)$$

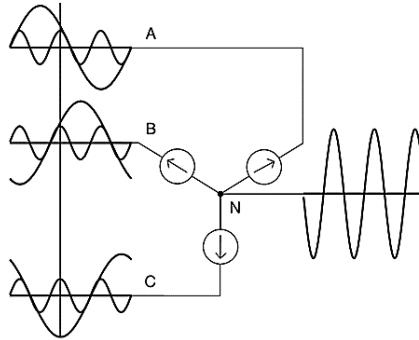
V^+ pozitif dizi gerilim, I^+ pozitif dizi akım, P^+ pozitif dizi aktif güç (W) ve Q^+ pozitif dizi reaktif güç (VAR) değeridir. S_e ise efektif görünür güçtür ve eşitlik 8’deki gibi tanımlanır.

$$S_e^2 = S_{e1}^2 + S_{eN}^2 \quad (8)$$

S_{e1} temel etkin (rms) görünen güçtür ve eşitlik 9’da görülmektedir. S_{eN} ise temel olmayan etkin görünen güç değeridir.

$$S_{e1} = 3V_{e1}I_{e1} \quad (9)$$

Eşitlik 9’da, V_{e1} temel etkin gerilim ve I_{e1} ise temel etkin (rms) akım değeridir. Şekil 3’de dengelenmiş tek fazlı yüklere sahip sistem için, temel ve üçüncü harmonik bileşenlerin mevcut durumu görülmektedir.



Şekil 3. Tek fazlı doğrusal olmayan yüklere hizmet eden devrelerde yüksek nötr akımlar (Dugan ve ark., 2004)

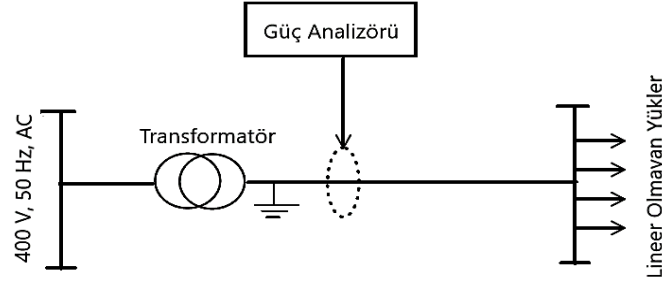
Toplam Harmonik Bozulma (THD), gerilim ve akım dalga biçimlerinin kaç tane harmonik bileşen içerdiğini ve oluşan dalga biçimi bozulmasının boyutunu gösterir. THD, harmonik bileşenlerin ortalama karekökünün (RMS) temel bileşenin rms değerine bölünmesiyle bulunur ve genellikle yüzde olarak ifade edilir. THD, sırasıyla eşitlik 10 ve eşitlik 11’deki gibi akım ve gerilim için hesaplanır (Arrillaga ve Watson, 2003)

$$THD_I = \frac{\sqrt{\sum_{n=2}^N I_n^2}}{I_1} = \frac{\sqrt{I_2^2 + I_3^2 + I_4^2 + \dots + I_n^2}}{I_1} \quad (10)$$

$$THD_V = \frac{\sqrt{\sum_{n=2}^N V_n^2}}{V_1} = \frac{\sqrt{V_2^2 + V_3^2 + V_4^2 + \dots + V_n^2}}{V_1} \quad (11)$$

Eşitlik 10 ve eşitlik 11’de THD_I ve THD_V , akım ve gerilimin toplam harmonik bozulmasını, I_n ve V_n devreye uygulanan akım ve gerilimin n’inci mertebedeki harmoniğinin etkin değerini ve I_1 ile V_1 ise devreye uygulanan akım ve gerilimin temel frekanstaki etkin değerini ifade etmektedir.

Üç farklı tesiste güç analizörü (Amprobe Energy Test) ile beş ölçüm yapılmıştır. Güç analizörü ile fazlar arası gerilim, rms (Kök Ortalama Kare- Root Mean Square) gerilimi (U_{rms}), rms akımı (I_{rms}), görünür güç (S), akım toplam harmonik bozulma yüzdesi (% THD_I) ve nötr akım değerleri ölçülmüştür. Ayrıca tesislerdeki gerilim ve akım grafiğinin yanı sıra akımın harmonik spektrumu verilmiştir. Tesislerde yapılan ölçümlerin tek hat şeması Şekil 4’de görülmektedir.



Şekil 4. Tesislerde yapılan ölçümlerin tek hat şeması

Tesislerde her ölçüm için fazlardaki güç ve triplen harmoniklerin, nötr iletkeninde oluşan akıma etkisi değerlendirilmiştir. Fazlardaki güç dengesizlikleri standart sapma ve standart hata değerleri hesaplanarak güç dengesizliği karşılaştırılmıştır. Ölçüm 1 değerleri klimaların bulunduğu birinci tesisten, ölçüm 2 değerleri mısır entegre tesisinden ve ölçüm 3, ölçüm 4 ve ölçüm 5 ise üçüncü tesisten (çelik ve alüminyum, ısıl işleme tabi tutulmaktadır) elde edilen değerlerdir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tesislerden elde edilen bulgular, her bir ölçüm için Şekil 5-7, (a)’da tüm fazların değerleri, (b)’de gerilimin sinüs dalga şekli, (c)’de akımın sinüs dalga şekli, (d)’de faz A için akım harmonik spektrumu, (e)’de faz B için akım harmonik spektrumu ve (f)’de ise faz C için akım harmonik spektrumu görülmektedir.

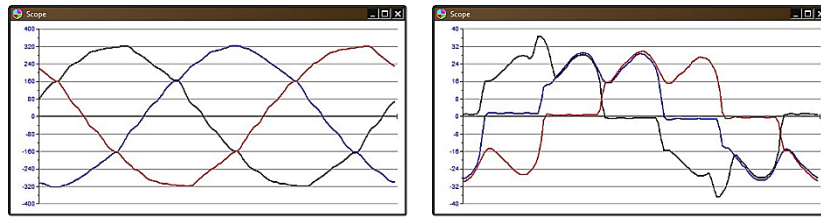
Birinci tesiste (klimaların bulunduğu tesis) elde edilen bulgular değerlendirildiğinde (ölçüm 1) Şekil 5’de de görüldüğü üzere birinci ölçümde faz A’da güç değeri 4594 VA, faz B’de 4189 VA ve faz C’de ise 4128 VA’dır. Üç fazdaki güç değerlerinden de anlaşıldığı gibi fazlarda yüklerden kaynaklı dengesizlik mevcuttur. Triplen harmoniklere bakıldığında ise faz A’da akımın 3. harmonik mertebesi %11, 9. harmonik mertebesi %8, 15. harmonik mertebesi %4 ve faz C’de 3. harmonik mertebesi %4 olarak ölçülmüştür. Yük dengesizliği ve triplen harmoniklerin etkisinden kaynaklı olarak ölçülen nötr akımını 38.73 A’dır.

Lineer Olmayan Yüklerin Sebep Olduğu Harmoniklerin ve Fazlar Arası Güç Dengesizliğinin Nötr Akımına Etkisi

1st phase		2nd phase		3rd phase	
Ursm	Ul_12	Ursm	Ul_23	Ursm	Ul_13
224.220	387.024	222.776	386.408	223.205	387.281
thd(U)	S(KVA)	thd(U)	S(KVA)	thd(U)	S(KVA)
0	4.594	2.172	4.189	0	4.128
Irsm	P(KW)	Irsm	P(KW)	Irsm	P(KW)
20.488	4.372	18.802	2.238	18.496	-1.717
thd(I)	Q(KVAR) i	thd(I)	Q(KVAR) c	thd(I)	Q(KVAR) l
29.614	1.411	34.542	-3.541	34.328	-3.754
Pf i	dPf	Pf c	dPf	Pf i	dPf
0.952	0.997	0.534	0.562	0.416	0.445

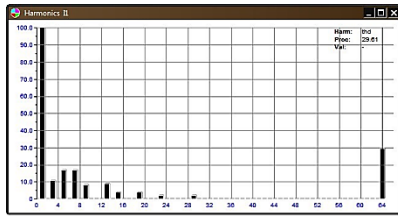
Total info				
Stot(kW)	Qtot(kVAR)	Ptot(kW)	Pfot c	I null
7.65	-5.88	4.89	0.64	38.73

(a)

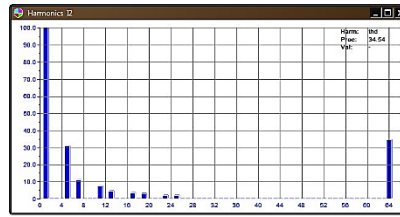


(b)

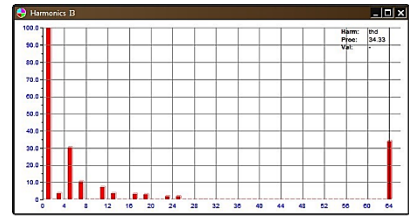
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 5. Birinci tesiste yapılan ölçüm a) Tüm fazların değerleri b) Gerilim c) Akım sinüs dalga şekli d) Faz A e) Faz B ve f) Faz C akım harmonik spektrumu

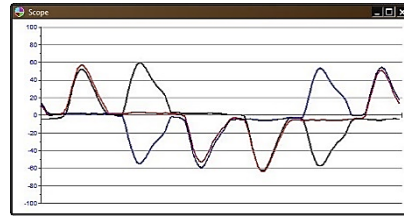
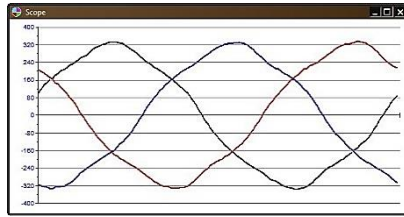
İkinci tesiste (mısır entegre tesisi) elde edilen bulgular değerlendirildiğinde (ölçüm 2) Şekil 6'da görüldüğü üzere faz A'da güç değeri 6212 VA, faz B'de 5778 VA ve faz C'de ise 5775 VA'dır. Triplen harmoniklere bakıldığında ise faz A'da akımın 3. harmonik mertebesi %3, 9. harmonik mertebesi %8, 15. harmonik mertebesi %2 ve 21. harmonik mertebesi ise %1'dir. Faz B'de akımın 3. harmonik mertebesi %6, 9. harmonik mertebesi %5, 15. harmonik mertebesi ise %1'dir. Faz C'de ise akımın 3. harmonik mertebesi %5 ve 9. harmonik mertebesi %4'dür. Yük dengesizliği ve triplen harmoniklerin etkisinden kaynaklı olarak ölçülen nötr akımı 52 A'dır.

Lineer Olmayan Yüklerin Sebep Olduğu Harmoniklerin ve Fazlar Arası Güç Dengesizliğinin Nötr Akımına Etkisi

1st phase		2nd phase		3rd phase	
Ursm	Ul_12	Ursm	Ul_23	Ursm	Ul_13
225.171	388.712	223.448	387.631	224.493	389.430
Ihd(U)	S(kVA)	Ihd(U)	S(kVA)	Ihd(U)	S(kVA)
4.848	6.212	5.222	5.778	4.806	5.775
Irsn	P(kW)	Irsn	P(kW)	Irsn	P(kW)
27.587	4.612	25.859	-2.373	25.726	1.451
Ihd(I)	Q(kVAR) i	Ihd(I)	Q(kVAR) c	Ihd(I)	Q(kVAR) i
81.264	4.161	81.094	5.268	86.716	5.590
PF i	dPF	PF c	dPF	PF i	dPF
0.743	0.990	0.411	0.554	0.251	0.342

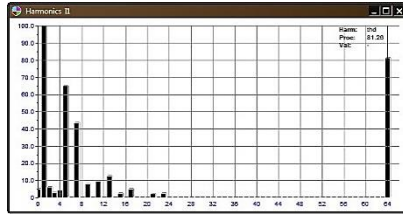
Total info				
Stat(kW)	Qtot(kVAR)	Ptot(kW)	Pftot i	I null
15.47	15.02	3.69	0.24	52.00

(a)

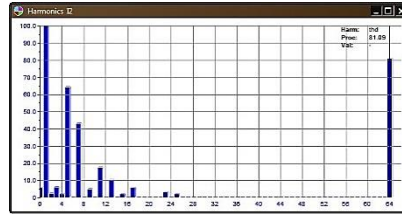


(b)

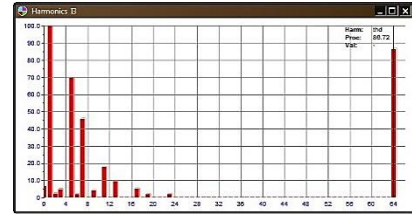
(c)



(d)



(e)



(f)

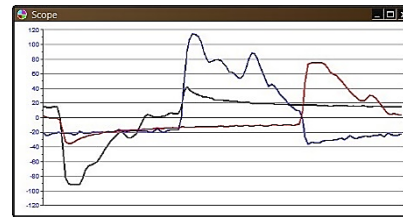
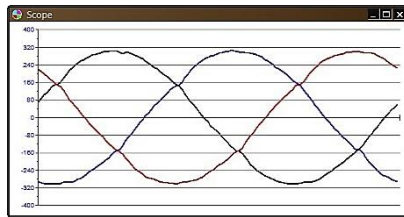
Şekil 6. İkinci tesiste yapılan ölçüm a) Tüm fazların değerleri b) Gerilim c) Akım sinüs dalga şekli d) Faz A e) Faz B ve f) Faz C akım harmonik spektrumu

Üçüncü tesiste (çelik ve alüminyumun ısıl işleme tabi tutulduğu tesis) elde edilen bulgular değerlendirildiğinde (ölçüm 5) Şekil 7'de görüldüğü üzere faz A'da güç değeri 6758 VA, faz B'de 9449 VA ve faz C'de ise 5910 VA'dır. Triplen harmoniklere bakıldığında ise faz A'da akımın 3. harmonik mertebesi %34, 9. harmonik mertebesi %6, 15. harmonik mertebesi %1 ve 21. harmonik mertebesi ise %2'dir. Faz B'de akımın 3. harmonik mertebesi %13, 9. harmonik mertebesi %4, 15. ve 21. harmonik mertebesi ise %1'dir. Faz C'de ise akımın 3. harmonik mertebesi %28, 9. harmonik mertebesi %3, 15. harmonik mertebesi ise %1 ve 21. harmonik mertebesi ise %2'dir. Yük dengesizliği ve triplen harmoniklerin etkisinden kaynaklı olarak ölçülen nötr akımı 69.11 A'dır.

Lineer Olmayan Yüklerin Sebep Olduğu Harmoniklerin ve Fazlar Arası Güç Dengesizliğinin Nötr Akımına Etkisi

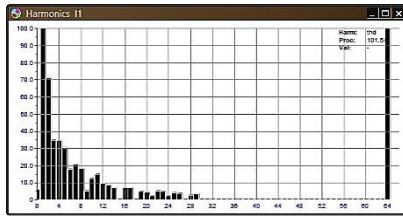
1st phase		2nd phase		3rd phase	
Ursm	UI_12	Ursm	UI_23	Ursm	UI_13
213.615	372.471	214.883	370.872	212.737	367.275
Ihd(U)	S(kVA)	Ihd(U)	S(kVA)	Ihd(U)	S(kVA)
0	6.758	0	9.449	0	5.910
I_rsm	P(kW)	I_rsm	P(kW)	I_rsm	P(kW)
31.635	-4.127	43.971	7.177	27.781	3.789
Ihd(I)	Q(kVAR) c	Ihd(I)	Q(kVAR) c	Ihd(I)	Q(kVAR) c
101.539	5.351	77.083	-6.145	93.221	-4.536
PF c	dPF	PF c	dPF	PF c	dPF
0.611	0.874	0.760	0.970	0.641	0.880
Total info					
Stot(kW)	Qtot(kVAR)	Ptot(kW)	Pttot c	I null	
8.67	-5.33	6.84	0.79	69.11	

(a)

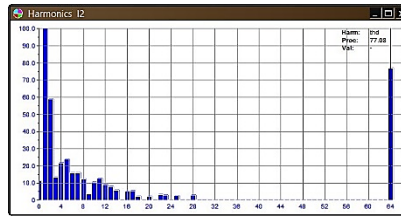


(b)

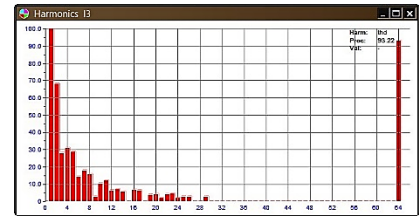
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 7. Üçüncü tesiste yapılan ölçüm a) Tüm fazların değerleri b) Gerilim c) Akım sinüs dalga şekli d) Faz A e) Faz B ve f) Faz C akım harmonik spektrumu

Çizelge 1’de üç faz için birinci ve ikinci, Çizelge 2’de ise üç faz için üçüncü-dördüncü ve beşinci ölçüm güç parametre değerleri görülmektedir. Çizelge 1’de ilk üç ölçüm değerlendirildiğinde faz A, faz B ve faz C’de dengesiz yüklerin yanı sıra triplen harmoniklerin değerlerine bağlı olarak nötr akımı birinci ölçümde 38.73 A ve ikinci ölçümde 52 A’dır. Çizelge 2’de ise üç ölçüm sonucu değerlendirildiğinde her fazda dengesiz yüklerin yanı sıra triplen harmoniklerin değerlerine bağlı olarak nötr akımı üçüncü ölçümde 68.55 A, dördüncü ölçümde 68.87 A ve beşinci ölçümde 69.11 A’dır.

Çizelge 1. Üç faz için birinci ve ikinci ölçüm güç parametre değerleri

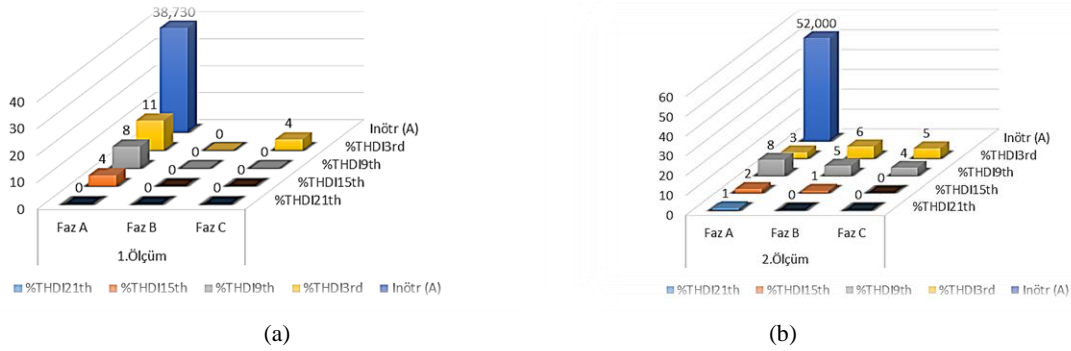
	1.Ölçüm			2.Ölçüm		
	Faz A	Faz B	Faz C	Faz A	Faz B	Faz C
%Ih ^{3rd}	11	0	4	3	6	5
%Ih ^{9th}	8	0	0	8	5	4
%Ih ^{15th}	4	0	0	2	1	0
%Ih ^{21th}	0	0	0	1	0	0
P (W)	4 372	2 238	1 717	4 612	2 373	1 451
Q (VAr)	1 411	3 541	3 754	4 161	5 268	5 590
S (VA)	4 594	4 189	4 128	6 212	5 778	5 775
I _{rms} (A)	20.488	18.802	18.496	27.587	25.859	25.726
U _{rms} (V)	224.220	222.776	223.205	225.171	224.448	224.493
%THD _I	29.614	34.542	34.328	81.264	81.094	86.716
I _{nötr} (A)		38.73			52	

Lineer Olmayan Yüklerin Sebep Olduğu Harmoniklerin ve Fazlar Arası Güç Dengesizliğinin Nötr Akımına Etkisi

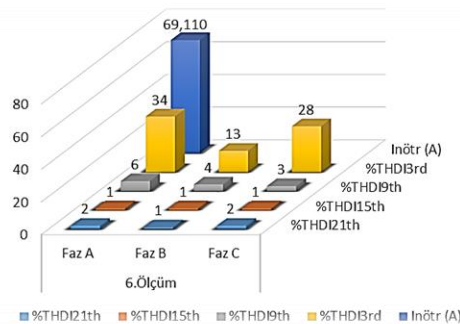
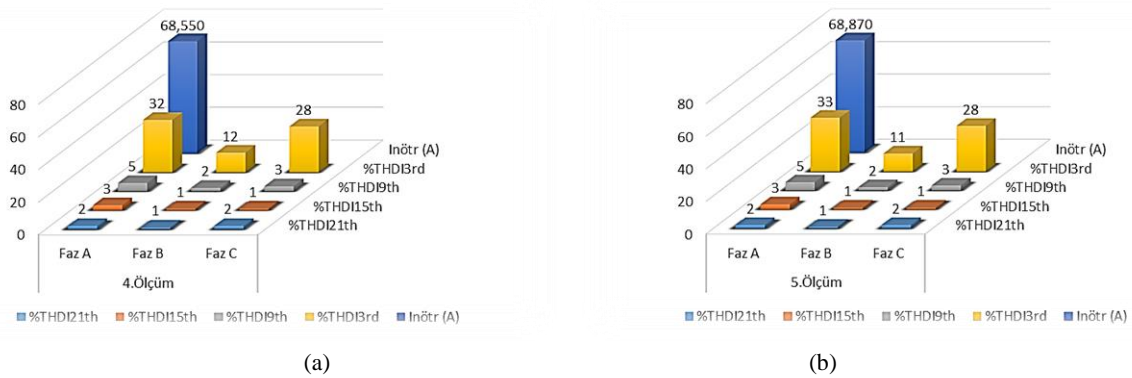
Çizelge 2. Üç faz için üçüncü-dördüncü ve beşinci ölçüm güç parametre değerleri

	3.Ölçüm			4.Ölçüm			5.Ölçüm		
	Faz A	Faz B	Faz C	Faz A	Faz B	Faz C	Faz A	Faz B	Faz C
%Ih ^{3rd}	32	12	28	33	11	28	34	13	28
%Ih ^{9th}	5	2	3	5	2	3	6	4	3
%Ih ^{15th}	3	1	1	3	1	1	1	1	1
%Ih ^{21th}	2	1	2	2	1	2	2	1	2
P (W)	4 212	7 105	3 822	4 199	7 182	3 823	4 127	7 177	3 789
Q (VAr)	5 296	5 902	4 562	5 346	5 996	4 571	5 351	6 145	4 536
S (VA)	6 767	9 236	5 952	6 798	9 356	5 959	6 758	9 449	5 910
I _{rms} (A)	31.613	42.846	27.924	31.753	43.436	27.916	31.635	43.971	27.781
U _{rms} (V)	214.062	215.572	213.150	214.084	215.407	213.463	213.615	214.883	212.737
%THD ₁	98.834	78.438	93.963	100.179	76.333	93.364	101.539	77.083	93.221
I _{nötr} (A)		68.55			68.87			69.11	

Triplen harmonik ve fazlardaki güç dengesizliği değerlendirildiğinde en düşük 1. ölçümde en yüksek ise 6. ölçümde görülmektedir. Şekil 8 ve Şekil 9'da ölçüm sonuçlarına göre üç fazda %THD_{I3rd}, %THD_{I9th}, %THD_{I15th}, %THD_{I21th} triplen harmonik mertebelerine bağlı olarak nötr akımda meydana gelen değişim görülmektedir.

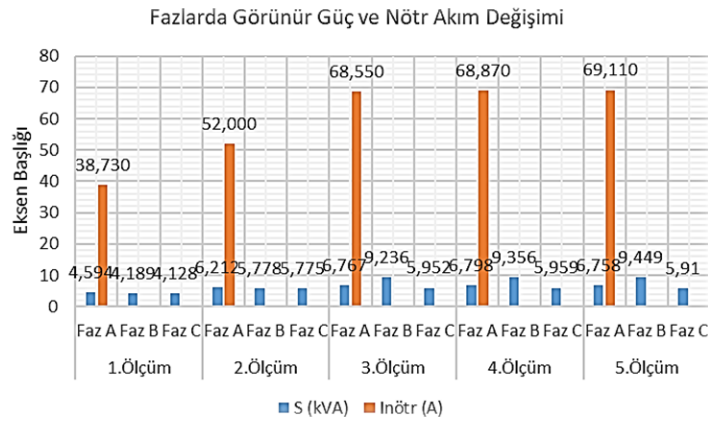


Şekil 8. (a) Birinci ve (b) ikinci ölçüm sonuçlarına göre üç fazda %THD_{I3rd}, %THD_{I9th}, %THD_{I15th}, %THD_{I21th} mertebelerine bağlı olarak nötr akımında meydana gelen değişim



Şekil 9. (a) Üçüncü, (b) dördüncü ve (c) beşinci ölçüm sonuçlarına göre üç fazda %THD_{I3rd}, %THD_{I9th}, %THD_{I15th}, %THD_{I21th} mertebelerine bağlı olarak nötr akımında meydana gelen değişim

Çizelge 1, çizelge 2 ve çizelge 3'ten de görüldüğü üzere ölçüm 3 ve ölçüm 4'deki triplen harmonik değerleri birbirine yakın olmasına rağmen, güç dengesizliği standart hata değeri 987.28 iken ölçüm 4'de 1021.62 ve standart hata arasındaki fark %3.47'dir. Nötr akım değerleri ise sırasıyla 68.855 A ve 68.87 A ölçülmüş ve nötr akım arasındaki fark yaklaşık 0.02 A'dir. Ölçüm 1 ve ölçüm 2'deki güç dengesizliği standart hata değerleri birbirine yakın olmasına rağmen, triplen harmonik değerleri arasındaki fark yaklaşık %30'dur. Nötr akım değerleri ise sırasıyla 37.73 A ve 52 A ölçülmüş ve nötr akım arasındaki fark 13.27 A'dir. Ayrıca ölçüm 1 ve ölçüm 5'in nötr akım değerleri sırasıyla 38.73 A ve 69.11 A ölçülmüş ve nötr akım arasındaki fark ise 30.38 A'dir. Bu farkın yüksek çıkmasındaki neden triplen harmonikler ve dengesiz yüklerin birlikte nötr iletkenine olan etkisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 10. Tüm ölçümlerin üç faz için dengesiz yüke bağlı olarak nötr akım değişimi

Çizelge 3. Tüm ölçüm için fazlarda görünür güç değerleri ve standart sapma-standart hata değerlerine göre nötr akım değerleri

	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	4.Ölçüm	5.Ölçüm
S (Faz A)	4 594	6 212	6 767	6 798	6 758
S (Faz B)	4 189	5 778	9 236	9 356	9 449
S (Faz C)	4 128	5 775	5 952	5 959	5 910
Inötr (A)	38.730	52.000	68.855	68.870	69.110
STD SAPMA	253.28	251.44	1710.01	1769.51	1847.75
STD HATA	146.23	145.17	987.28	1021.62	1066.80

Ölçümlerden de anlaşıldığı üzere lineer olmayan yüklerin şebekede kullanımlarının artması üçüncü harmoniğin ve katlarının bu yükler tarafından üretilmesine, fazların dengesiz yüklenmesinin de bir sonucu olarak nötr iletken üzerinden akan akımın faz iletkeni üzerindeki akan akımdan daha fazla değerde olduğu görülmektedir.

SONUÇ

Tesislerde yapılan ölçümler sonucunda, fazlardaki güç dengesizliği ve triplen harmonikler nedeniyle nötr iletkeninde önemli ölçüde akımın aktığı tespit edilmiştir. Nötr akım nedeniyle nötr iletkeninin aşırı yüklenmesi sadece ekipman arızasına neden olmakla kalmaz, aynı zamanda boşa harcanan enerji nedeniyle elektrik faturalarını da arttırır. Gerekli önlemler alınmazsa, bu tür sorunlar yakın gelecekte daha da artacaktır. Bunun nedeni, teknolojinin gelişmesine bağlı olarak lineer olmayan yüklerin kullanımının özellikle sürekli artmasıdır. Bu makalenin amacı, endüstri tesislerindeki lineer olmayan yüklerden kaynaklı triplen harmonikler ve fazlardaki dengesiz yükler nedeniyle nötr iletkeni üzerinde oluşan akımın etki miktarını karşılaştırmaktır. Makalede elde edilen sonuç, nötr iletkeninde meydana gelen akımların büyük ölçüde hangi durumdan kaynaklandığı ve ne derece etkilendiği hakkında bilgi vermektedir. Triplen harmonik değerleri yaklaşık olarak aynı olan ölçümde dengesiz yüklenmedeki standart hata farkı %3.47 iken nötr akımında yaklaşık 0.02 A'lık bir fark oluşmuştur.

Dengesiz yüklenmedeki standart hata değerleri aynı olan ölçümdeki triplen harmonik farkı yaklaşık olarak %30 iken nötr akımda oluşan fark 13.27 A'dır. Çalışmada, nötr akım üzerinde triplen harmoniklerin, dengesiz yüklenmeye oranla daha fazla etkisi olduğu sonucu elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Katkılarından dolayı Arş. Gör. Dr. Mehmet BÜYÜK'e teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR

- Abu Bakar M. I., 2008. Assessments for the impact of harmonic current distortion of non linear load in power system harmonics, 2008 IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition: Latin America, pp. 1-6.
- Arrillaga J. and Watson N. R., 2003. Power system harmonics., 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, England.
- Arthur R. and Shanahan R. A., 1996. Neutral Currents in Three Phase Wye Systems. Power Systems Engineering Data. Square D Company Oshkosh, Wisconsin, U.S.A.
- Arvinda A. N. and Praveenkumar P., 2013. Simulation based investigation of harmonics in line and neutral currents of 3-phase utility feeding 2-pulse rectifiers, IET Chennai Fourth International Conference on Sustainable Energy and Intelligent Systems (SEISCON 2013), pp. 144-151.
- Belitskiy A. A. and Voytyuk I. N., 2017. The question of compensation overload neutral wire current in low voltage electrical networks, 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), 2017, pp. 779-783.
- Belitskiy A. A., Rastvorova I. I. and Denisova O. V., 2018. Nonlinear and unbalanced load as a basic factor of a neutral conductor current, 2018 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), pp. 570-571.
- Czarnecki L. S. and Haley P. M., 2015. Unbalanced power in four-wire systems and its reactive compensation. IEEE Trans. Power Del., vol. 30, no. 1, pp. 53-63.
- Dey N. and Chakraborty A. K., 2013. Neutral Current and Neutral Voltage in Three Phase Four Wire Distribution System of a Technical Institution. International Journal of Computer Applications 72(3):1-7.
- Dugan R. C., McGranaghan M. F., Santoso S. and Beaty H. W., 2004. Electrical Power Systems Quality. Copyright McGraw-Hill, pp. 179-181.
- Eduful, G., & Atanga, K. J., 2016. Analysis of High Neutral Currents and Harmonic Impacts on Losses and Capacities of Distribution Transformers.
- Grady M., 2012. Understanding Power System Harmonics, Electronics and Electrical Engineering. University of Texas, Austin, Texas, U.S.A.
- Gul O. and Bayrak M., 1999. Power quality and neutral current problems from unbalanced and non-linear loads in three-phase power systems. 15th International Conference & Exhibition on Electricity Distribution, 1-4 June, Nice, France.
- Hofmann W, Schlabbach J. and Just W., 2012. Reactive Power Compensation A Practical Guide. A John Wiley & Sons, pp. 77, Hawthorne, CA, U.S.A.
- IEEE Trial Use Standard for the Measurement of Electric Power Quantities Under Sinusoidal, Nonsinusoidal, Balanced and Unbalanced Conditions, IEEE Standard 1459-2000.
- IEEE Standard Definitions for the Measurement of Electric Power Quantities Under Sinusoidal, Nonsinusoidal, Balanced and Unbalanced Conditions, IEEE Standard 1459-2010.

- Jadeja R., Faldu A., Trivedi T., Chauhan S. and Patel V., 2018. Compensation of Harmonics in Neutral Current Using Active Power Filter for Three Phase Four Wire System. *Gazi University Journal of Science*, 31(3): 846-861.
- Karthi K., Radhakrishnan R., Baskaran J. M. and Titus L. S., 2017. Role of ZigZag transformer on neutral current reduction in three phase four wire power distribution system. 2017 International Conference on Intelligent Computing, Instrumentation and Control Technologies (ICICICT), 2017, pp. 138-141.
- Kusko A. and Thompson M. T., 2007. *Power Quality in Electrical Systems*. 1st edition, New-York, McGraw Hill.
- Mahela O. P. and Shaik A. G., 2016. Topological aspects of power quality improvement techniques: A comprehensive overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 2016, pp. 1129–1142.
- Patel S. and Hmurcik L., 2016. Preventable ground wire accidents and fires. 2016 IEEE 16th International Conference on Environment and Electrical Engineering (EEEIC), pp. 1-4.
- Rafi F. H. Md., Hossain M. J., Town G. and Lu J., 2019. Smart Voltage-Source Inverters With a Novel Approach to Enhance Neutral-Current Compensation, in *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 66, no. 5, pp. 3518-3529, May 2019.
- Sreenivasarao D., Agarwal P. and Das B., 2012. Neutral current compensation in three-phase, four-wire systems: A review. *Electric Power Systems Research*, vol. 86, pp. 170–180.
- Uçar M ve Özdemir E, 2005. İdeal olmayan şebeke gerilimi ve dengesiz yük şartlarında 3-fazlı 4-telli paralel aktif güç filtresi denetimi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 20, No 3, 347-356.
- Yong J. and Yu K., 2014. Neutral current estimation for multi-grounded concentric neutral cable system, 2014 16th International Conference on Harmonics and Quality of Power (ICHQP), pp. 636-639.

Atf İçin: Katipoğlu D, 2022. Kesir Dereceli PI Denetleyici ve Dinamik Talep Cevabı İçeren Zaman Gecikmeli Bir Bölge Yüklü Frekans Kontrol Sistemlerinin Kararlılık Bölgelerinin Belirlenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1468 - 1476.

To Cite: Katipoğlu D, 2022. Stability Region of a Time-Delayed Single-Area Load Frequency Control System with Demand Response and Fractional-Order PI Controller. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1468 - 1476.

Kesir Dereceli PI Denetleyici ve Dinamik Talep Cevabı İçeren Zaman Gecikmeli Bir Bölge Yüklü Frekans Kontrol Sistemlerinin Kararlılık Bölgelerinin Belirlenmesi

Deniz KATIPOĞLU^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, dinamik talep cevabı (DTC) içeren zaman gecikmeli bir bölge yüklü frekans kontrol (YFK) sisteminde kesir dereceli oransal - integral (FOPI) denetleyicinin sistemin kararlılığını garantiye alan parametre değerleri hesaplanmıştır. Tüm FOPI kontrolör kazançlarını hesaplamak için etkili ve basit bir grafiksel yöntem uygulanmıştır. Belirli bir zaman gecikmesi için yöntem, FOPI denetleyicinin parametre uzayında bir kararlılık bölgesi oluşturan tüm dengeleyici orantılı-integral (PI) denetleyici kazançlarını (K_P, K_I) düzleminde hesaplamaktadır. Bu işlem, sistemin karakteristik denkleminin reel ve sanal kısımları sıfıra eşitlenerek gerçekleştirilmiştir. Son olarak, Matlab/Simulink ortamında yapılan benzetim çalışmaları yardımıyla FOPI denetleyici içeren bir bölge YFK-DTC sistemi için elde edilen sonuçlar doğrulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Haberleşme gecikmesi, yük frekans kontrol sistemleri, dinamik talep cevabı, kesir dereceli PI denetleyici, kararlılık bölgesi

Stability Region of a Time-Delayed Single-Area Load Frequency Control System with Demand Response and Fractional-Order PI Controller

ABSTRACT: In this research, the parameter values of the fractional order proportional-integral (FOPI) controller, which ensure the stability of the system, were calculated in a time-delay single area load frequency control (LFC) system with dynamic demand response (DDR). An efficient and simple graphical method had been applied to calculate all FOPI controller gains. For a given time delay, the method calculated all the compensating proportional-integral (PI) controller gains in the (K_P, K_I) plane, which creates a stability region in the parameter space of the FOPI controller. This was done by equating the real and imaginary parts of the characteristic equation of the system to zero. Finally, for time-delayed single area LFC-DDR system with FOPI controller, results obtained were verified by using the time-domain simulation studies in Matlab/Simulink.

Keywords: Communication delay, load frequency control systems, dynamic demand response, fractional order PI control, stability region

¹ Deniz KATIPOĞLU ([Orcid ID: 0000-0003-3082-3879](https://orcid.org/0000-0003-3082-3879)), Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Deniz KATIPOĞLU, e-mail: denizkatipoglu@aksaray.edu.tr

GİRİŞ

Yük frekans kontrol sistemi (YFK) frekansı düzenlemeyi ve çok bölgeci birbirine bağıli sistemlerde programlı güç alışverişini sürdürmektedir. Artan çevresel kaygılar, fosil kaynakların kademeli olarak tükenmesi sistemin dinamik davranışını ve çalışma performansını olumsuz olarak etkileyebilmekte, frekans kontrolünde zorluk ortaya çıkarmaktadır (Panwar ve ark., 2011; Chien ve ark., 2021). Bu olumsuzluklardan dolayı şebekelerdeki rüzgar ve güneş kaynakları gibi yenilenebilir enerji (RE) kaynaklarının oranı hızla artmaktadır. Dinamik talep cevabı (DTC), yeni nesil enerji sistemleri için, güç üretim belirsizliği ve yük talebi dalgalanmalarıyla başa çıkarak RE kaynaklarının olumsuz etkilerini azaltabilen ve sistem frekansını düzenleyebilen önemli bir araçtır (Wang ve ark., 2015; Beil ve ark., 2016). Bu özelliklerinden dolayı YFK sistemlerinin dinamik performansını ve güç sisteminin çalışmasının güvenliğini arttırmaktadır. DTC kontrolüne katılan ısıtma (heating) soğutma (cooling), havalandırma (ventilating) ve iklimlendirme (air conditioning) olan sistemler (HVAC), elektrikli su ısıtıcıları gibi termostatik kontrol edilebilen yükler (Chen ve ark., 2018; Gasca ve ark., 2022) ve güç sistemlerinin karşılıklı olarak haberleşmesi sırasında zaman gecikmeleri yaşanmaktadır (Singh ve ark., 2017; Hosseini ve ark., 2019). İletişim gecikmelerinin varlığında YFK-DTC sistemlerinin dinamik frekans yanıtını iyileştirmek ve frekans yanıtlarındaki kararlı durum hatalarını ortadan kaldırmak veya azaltmak için genellikle geleneksel orantılı-integral (PI) veya orantılı-integral-türev (PID) kontrolörleri benimsenmektedir (Sönmez ve Ayasun, 2016). Son zamanlarda, YFK sistemlerinde daha iyi performans özelliklerine sahip olduğu için kesir dereceli PI ve PID kontrolörleri önerilmiştir (Sondhi ve Hote, 2014; Çelik ve ark., 2017; Çelik ve ark., 2019). Kesirli dereceli kontrolörler, geleneksel tamsayı dereceli kontrolörlere göre daha az yükselme süresi, aşma ve yerleşme süresi ile sonuçlanmaktadır (Alomoush, 2010). Sönmez ve Ayasun, (2019); kesir dereceli PI (FOPI) denetleyici içeren zaman gecikmeli bir bölgeci yük frekans kontrol sisteminin kararlılık analizi üzerine çalışmışlar yapmışlar ve FOPI denetleyici kullanılması durumunda sistemin kararlılığının arttığını göstermişlerdir. Ayrıca, gecikmeli yakıt hücreli mikro şebeke sistemi daha esnek bir kontrol yapısına sahip olduklarından kesir dereceli bir PI kontrolör tarafından kontrol edilmiştir (Özdemir, 2020). Sanal ataletli mikro şebekelerde, YFK değerlendirmesinin mevcut dinamik analizi, sanal atalet kontrolü nedeniyle şebeke kararlılığını karşılamak için yeterli değildir ve kesir dereceli bir orantısız-integral kontrolör tasarımı geliştirilmiştir (Yıldırım ve ark., 2021). Yıldırım ve ark., (2021); modern denizcilik elektrik şebekelerinde ikincil yük frekans kontrolü (YFK) için tek bir giriş aralığı tip-2 bulanık kesirli sıralı PI (SIT2-FFOPI) denetleyicisi kullanmışlardır. Zaman gecikmeli YFK-DTC sistemlerinin kararlılık analizindeki mevcut çalışmalar, temel olarak geleneksel denetleyici tasarımına ve belirli bir dizi denetleyici parametresi için kararlılık zaman gecikmesi hesaplamasına odaklanmaktadır. Shayeghi ve ark., (2021); talep cevabı programı ile fuzzy kaskad denetleyici kullanarak tamamen yenilenebilir birbirine bağıli mikro şebekenin frekans kontrolünü gerçekleştirmişlerdir. Latif ve ark., (2018); parçacık sürü optimizasyonu ve ateş böceği algoritması tabanlı kontrolör kullanan bir mikro şebekenin frekans kontrolü için entegre talep cevabı yönetimi ve üretim kontrolünü çalışmışlardır. Mishra ve ark., (2020); lineer olmayan ara bağılantılı iki bölgeci yeniden ısıtılmayan bir termik santralin kesir dereceli fuzzy FOPID tabanlı talep cevabı kontrolü yoluyla yük frekans kontrolünü gerçekleştirmişlerdir. Zhu ve ark., (2017); düzensiz çok bölgeci bir güç sisteminde dinamik talep cevabı içeren yük frekans kontrol sistemi için sağlam bir PID tipi kontrolörü araştırmışlardır. Yük bozulmalarına, parametre belirsizliklerine, yük frekans kontrol döngüsü ve dinamik talep cevabı döngüsündeki çoklu gecikmelere sağlamlık sağlayan bir PID yük frekans kontrolörü tasarlamak için H_{∞} performans analizi ve parçacık sürü optimizasyonu arama algoritması aracılığıyla gürbüz bir PID kontrolör tasarım yöntemini önermişlerdir.

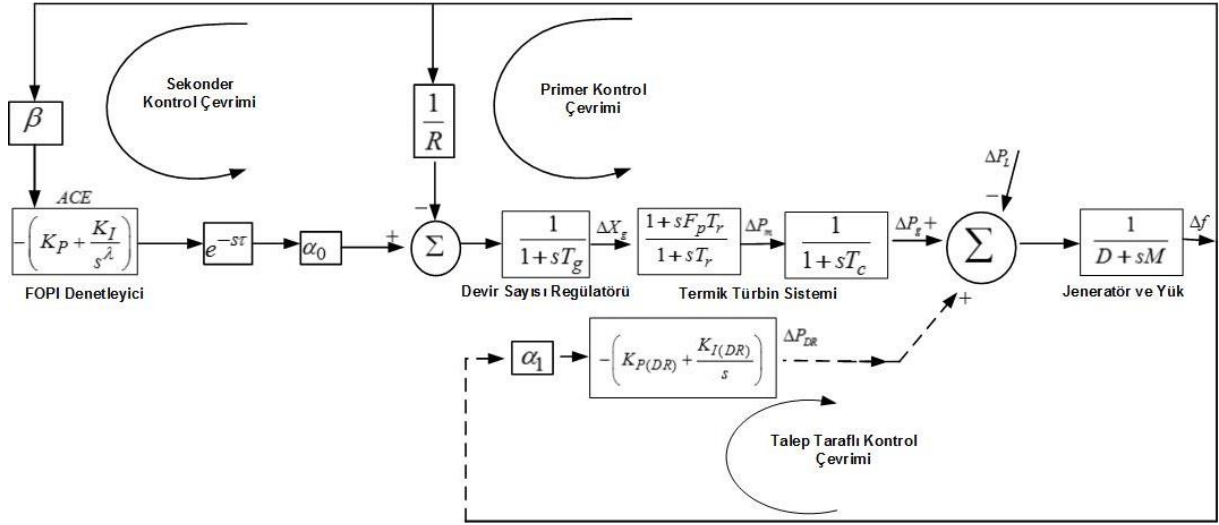
YFK-DTC sisteminin kararlılığı için, belirli bir zaman gecikmesi değerinde kararlı bir çalışma sağlayan geleneksel PI ve/veya FOPI kontrol parametrelerinin tüm olası değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. FOPI denetleyici içeren YFK-DTC sisteminin kararlılık bölgelerine odaklanan bu çalışmanın önemli katkıları şu şekilde sıralanabilir:

- FOPI denetleyici içeren YFK-DTC sisteminin kararlılık bölgeleri karakteristik denkleminin sanal ve reel kısımlarını sıfıra eşitlemesiyle elde edilebilen kararlılık sınır eğrisine dayalı yöntem ile hesaplanmıştır.
- İntegral denetleyicinin kesir derecesinin kararlılık bölgeleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. İntegral denetleyicinin kesir derecesi birden küçük olduğunda FOPI denetleyicisinin geleneksel PI denetleyicisine göre daha büyük bir kararlılık bölgesi verdiği gözlemlenmiştir.
- DTC katılımının YFK sistemine katılımının kararlılık bölgeleri üzerine etkisi incelenmiştir ve DTC katılımı arttıkça kararlılık bölgelerinin genişlediği gösterilmiştir.
- Zaman gecikmesi değerinin kararlılık bölgesi üzerindeki etkileri analiz edilmiştir. Zaman gecikmesi arttıkça kararlılık bölgesinin küçüldüğü görülmüştür.
- Zaman düzlemi benzetim çalışmaları yardımıyla önerilen yöntemin doğruluğu gösterilmiştir.

MATERYAL ve METOT

FOPI Denetleyici İçeren Zaman Gecikmeli Bir Bölgeci YFK-DTC Sistemi

Bir bölgeci YFK-DTC sisteminin modeli Şekil 1'de gösterilmiştir. Sürekli çizgilerle gösterilen klasik bir bölgeci YFK sistemine zaman gecikmesi ve kesikli çizgilerle gösterilen DTC eklenerek değiştirilmiştir. DTC tarafında oransal- integral tip denetleyici (PI) kullanılmaktadır (Katipoğlu ve ark., 2021). Frekans düzenleme servisine hem DTC kontrol çevrimi hem de klasik üretim biriminin katkısını belirli bir katılım oranı ile dikkate almak gereklidir. Dolayısıyla, Şekil 1'de, klasik üretim birimi α_0 ve DTC kontrol çevrimi α_1 ile temsil edilen katılım faktörleri kullanılmıştır. Şekil 1'de, Δf , ΔP_m , ΔP_g , ΔP_{DR} , ΔP_L ve ΔX_g sırası ile sistemin frekansında, jeneratör mekanik giriş gücünde, jeneratör çıkış gücü, talep taraflı yönetim gücü, şebeke yükü ve valf konumundaki değişimleri göstermektedir. Sistem parametreleri β , M , T_g , T_r , F_p , D , T_c ve R için ise sırası ile frekans yönelim faktörü, jeneratör eylemsizlik momenti, devir sayısı regülatörü zaman sabiti, ara ısıtılmalı türbin zaman katsayısı, jeneratör sönüm katsayısı, ara ısıtılmalı türbin zaman sabitleri, hız regülasyon katsayısını göstermektedir. FOPI denetleyicinin kazanç değeri K_p , integral değeri K_I ve kesir değeri λ ile gösterilmiştir ve değeri $0 < \lambda < 2$ arasındadır (Zheng ve ark., 2015). Kesir değeri $\lambda > 1$ ve $\lambda < 1$ olması durumunda kesir dereceli PI denetleyici elde edilmektedir. $\lambda = 1$ olması durumunda ise klasik tam sayı dereceli PI denetleyici elde edilmektedir. Ayrıca, sistemdeki kontrol işlevlerinin yerine getirilmesi için merkezi denetleyici ve klasik üretim birimi arasındaki haberleşme zaman gecikmelerinin bilinmesi gereklidir. Merkezi denetleyici birimi ve klasik üretim birimi tarafında gözlemlenen zaman gecikmesi Şekil 1'de e^{-st} üstel terimi ile verilmiştir.



Şekil 1. FOPI denetleyici ve DTC içeren zaman gecikmeli bir bölge YFK sistemi blok diyagramı.

Zaman gecikmeli bir bölge YFK-DTC sisteminin FOPI denetleyici kullanılarak elde edilen karakteristik denklemi, Eşitlik 1.'de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \Delta(s, \lambda, \tau) &= P(s) + Q(s)e^{-s\tau} = 0 \\ &= p_5s^{5+\lambda} + p_4s^{4+\lambda} + p_3s^{3+\lambda} + p_2s^{2+\lambda} + p_1s^{1+\lambda} + p_0s^\lambda \\ &+ (q_3s^{2+\lambda} + q_2s^{1+\lambda} + q_1s^2 + q_0s)e^{-s\tau} = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Burada

$$\begin{aligned} p_5 &= MRT_gT_cT_r, p_4 = MRT_r(T_g+T_c) + MRT_gT_c + DRT_gT_rT_c + \alpha_1RK_{P(DR)}T_gT_rT_c, \\ p_3 &= MR(T_g+T_c) + MRT_r + DRT_r(T_g+T_c) + DRT_gT_c + \alpha_1RK_{P(DR)}T_r(T_g+T_c) \\ &+ \alpha_1RK_{P(DR)}T_gT_c + \alpha_1RK_{I(DR)}T_gT_rT_c, \\ p_2 &= MR + DRT_r + DR(T_g+T_c) + \alpha_1RK_{P(DR)}(T_g+T_c) + \alpha_1RK_{I(DR)}T_gT_c \\ &+ \alpha_1RK_{I(DR)}T_r(T_g+T_c) + F_pT_r + \alpha_1RK_{P(DR)}T_r, \\ p_1 &= 1 + DR + \alpha_1RK_{P(DR)} + \alpha_1RK_{I(DR)}T_r + \alpha_1RK_{I(DR)}(T_g+T_c), p_0 = \alpha_1RK_{I(DR)} \\ q_3 &= \alpha_0\beta F_pT_rK_p, q_2 = \alpha_0\beta K_p, q_1 = \alpha_0\beta F_pT_rK_I, q_0 = \alpha_0\beta RK_I \end{aligned} \quad (2)$$

FOPI Denetleyici Parametre Uzayında Kararlılık Bölgelerinin Belirlenmesi

Sistemin karakteristik denkleminde sınırda kararlı olacağı FOPI denetleyicinin K_p ve K_I değerlerini hesaplayabilmek için ilk olarak belirli bir τ zaman gecikmesi için Eşitlik 1.'de verilen $\Delta(s, \lambda, \tau)$ karakteristik denkleminde $s = j\omega_c$, $e^{-j\omega_c\tau} = \cos(\omega_c\tau) - j\sin(\omega_c\tau)$ ve $j^\lambda = \cos\left(\frac{\lambda\pi}{2}\right) + j\sin\left(\frac{\lambda\pi}{2}\right)$ yerine yazılmıştır ve karakteristik denklem reel ve sanal bileşenlerine ayrılarak K_p ve K_I parametreleri türünden Eşitlik 3.'de ifade edilmiştir (Tan ve ark., 2006; Sönmez ve Ayasun, 2016; Sönmez ve Ayasun, 2018).

$$\begin{aligned} \Delta(j\omega_c, \lambda, \tau) &= \sum_{i=0}^5 p_i(a_i + jb_i) + (\cos(\omega_c\tau_{GPM}) - j\sin(\omega_c\tau_{GPM})) \\ &\quad \left(K_p(q'_3(c_2 + jd_2) + q'_2(e_1 + jf_1)) + K_I(-q''_1(\omega_c)^2 + jq''_0(\omega_c)) \right) \\ &= R\{\Delta(j\omega_c, \lambda, \tau)\} + jIm\{\Delta(j\omega_c, \lambda, \tau)\} = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} a_i &= R\{(j\omega_c)^{i+\lambda}\}, b_i = Im\{(j\omega_c)^{i+\lambda}\} \\ c_2 &= R\{(j\omega_c)^{2+\lambda}\}, d_2 = Im\{(j\omega_c)^{2+\lambda}\} \end{aligned}$$

$$e_1 = R\{(j\omega_c)^{1+\lambda}\}, f_1 = Im\{(j\omega_c)^{1+\lambda}\}$$

Eşitlik 4.'nün sanal eksen üzerinde $s = \pm j\omega_c$ kökü olabilmesi için Eşitlik 3.'nün reel ve sanal kısımları sıfıra eşit olmalıdır.

$$\begin{aligned} K_P A(\omega_c) + K_I B(\omega_c) + C(\omega_c) &= 0 \\ K_P D(\omega_c) + K_I E(\omega_c) + F(\omega_c) &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Burada,

$$A(\omega_c) = \cos(\omega_c \tau)(q_3'' c_2 + q_2'' e_1) + \sin(\omega_c \tau)(q_3'' d_2 + q_2'' f_1)$$

$$B(\omega_c) = -\cos(\omega_c \tau)(q_1'''(\omega_c^2)) + \sin(\omega_c \tau)(q_0'''(\omega_c))$$

$$C(\omega_c) = \sum_{i=0}^5 p_i a_i$$

$$D(\omega_c) = -\sin(\omega_c \tau)(q_3'' c_2 + q_2'' e_1) + \cos(\omega_c \tau)(q_3'' d_2 + q_2'' f_1)$$

$$E(\omega_c) = \sin(\omega_c \tau)(q_1'''(\omega_c^2)) + \cos(\omega_c \tau)(q_0'''(\omega_c))$$

$$F(\omega_c) = \sum_{i=0}^5 p_i b_i$$

Seçilen herhangi bir $\omega_c \neq 0$ için Eşitlik 3.'nün sanal ekse üzerinde köklerinin olacağı K_P ve K_I kazanç değerleri Eşitlik 4. çözümlenerek, Eşitlik 5.'de elde edilmiştir.

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{B(\omega_c)F(\omega_c) - E(\omega_c)C(\omega_c)}{A(\omega_c)E(\omega_c) - B(\omega_c)D(\omega_c)} \\ K_I &= \frac{D(\omega_c)C(\omega_c) - A(\omega_c)F(\omega_c)}{A(\omega_c)E(\omega_c) - B(\omega_c)D(\omega_c)} \end{aligned} \quad (5)$$

Hesaplanan K_P ve K_I parametre seti kullanılarak (K_P, K_I) düzleminde $\ell(K_P, K_I, \omega_c)$ kararlılık sınır eğrisi elde edilir. Eşitlik 5. kullanılarak hesaplanan $\ell(K_P, K_I, \omega_c)$ kararlılık sınır eğrisi, kararlılık bölgesindeki kompleks kök sınırını (Complex Root Boundary, CRB) göstermektedir. Ayrıca, K_P ve K_I arasındaki ilişki Eşitlik 4.'de $\omega_c = 0$ değeri yerine yazılarak aşağıda verilen biçimde elde edilir.

$$K_I = - \left[\frac{K_P A(\omega_c) + C(\omega_c)}{B(\omega_c)} \right]_{\omega_c=0} \quad (6)$$

Eşitlik 6. ise kararlılık bölgesindeki reel kök sınırını (Real Root Boundary, RRB) göstermektedir. Böylece, CRB ve RRB sınırları kullanılarak kararlılık bölgeleri elde edilir. Hesaplanan bölgelerden (K_P, K_I) değerleri seçilerek sistemi kararlı yapan K_P ve K_I parametrelerinden oluşan kararlılık bölgesi belirlenir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bir bölge YFK-DTC sisteminde (K_P, K_I) düzleminde kararlılık bölgelerinin belirlenmesi için önerilen yöntemin benzetim çalışmaları sonuçları bu bölümde verilmiştir. Sisteme ait parametreler aşağıdaki gibidir (Ko ve Sung, 2017):

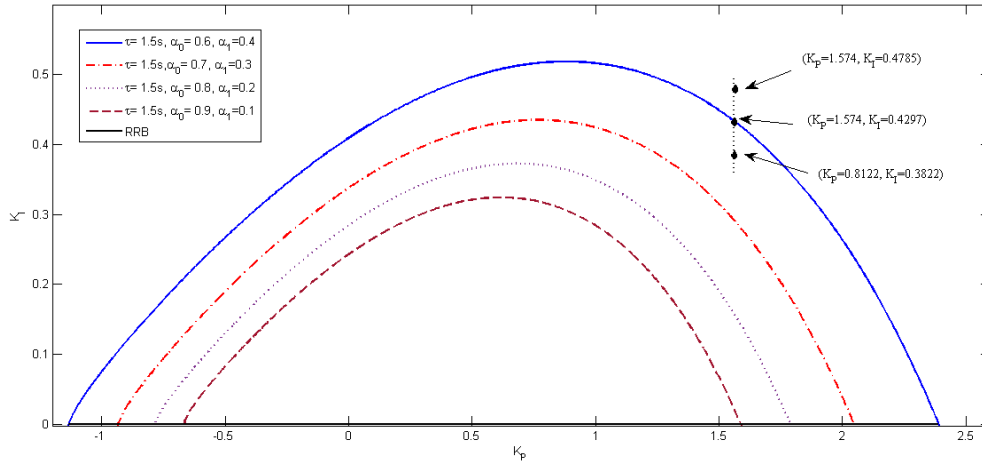
$$M = 8.8, D = 1, F_P = 1/6, R = 1/11, \beta = 21, T_g = 0.2,$$

$$T_c = 0.3, T_r = 12, K_{P(DR)} = 0.4, K_{I(DR)} = 0.6.$$

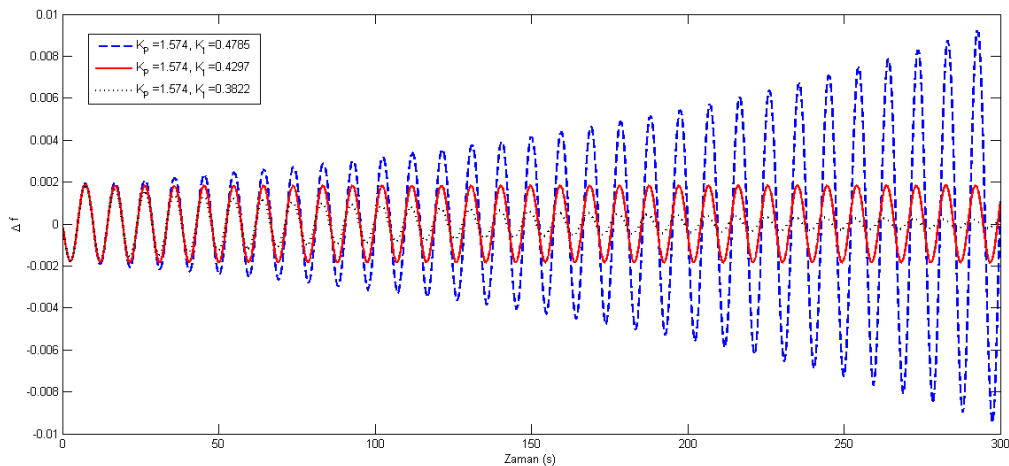
Kararlılık bölgelerinin hesaplanması için sistemdeki zaman gecikmesi değeri $\tau = 1.5$ s ve $\lambda = 0.9$ olarak seçilmiş ve DTC katılımının kararlılık bölgeleri üzerine etkisi incelenmiş ve Şekil 2'de gösterilmiştir. DTC katılımı azaldıkça kararlılık bölgelerinin küçüldüğü görülmüştür. Sabit K_P değeri için

sistemin kararlı bölge içerisinde, sınırda ve dışında PI denetleyici kazanç değerlerinin frekans tepkisi Şekil 3’de gösterilmiştir. Kararlılık bölgesi içerisindeki PI denetleyici kazanç değeri için sistemin kararlı, kararlılık bölgesi sınır eğrisi üzerinden seçilen değer için sistemin sınırda kararlı ve kararlılık bölgesi dışındaki değer için kararsız olduğu görülmüştür.

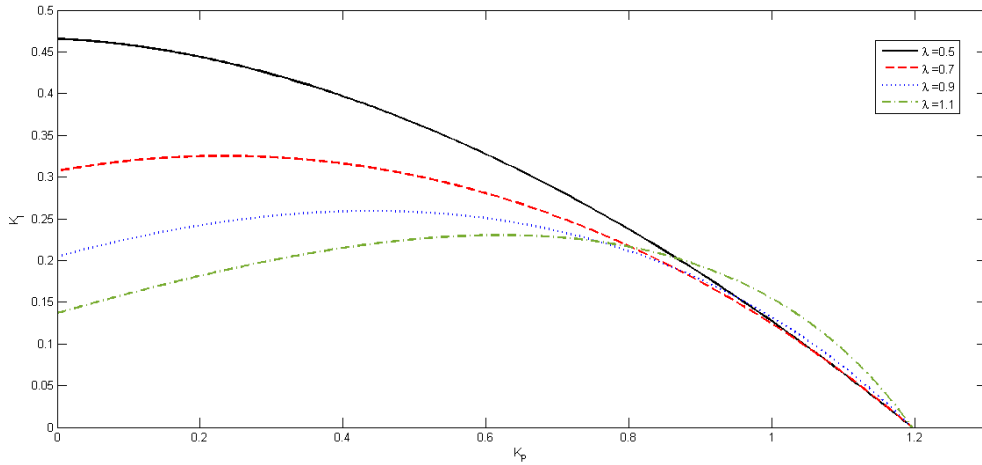
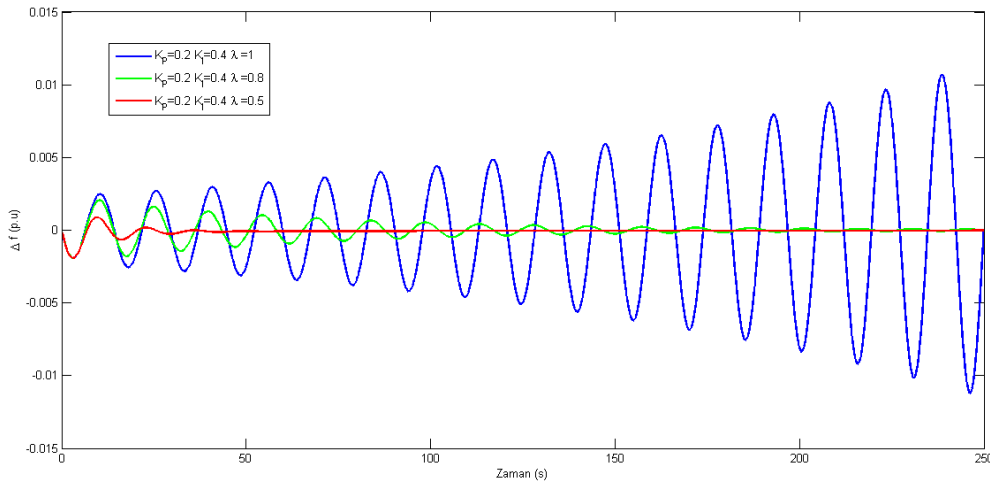
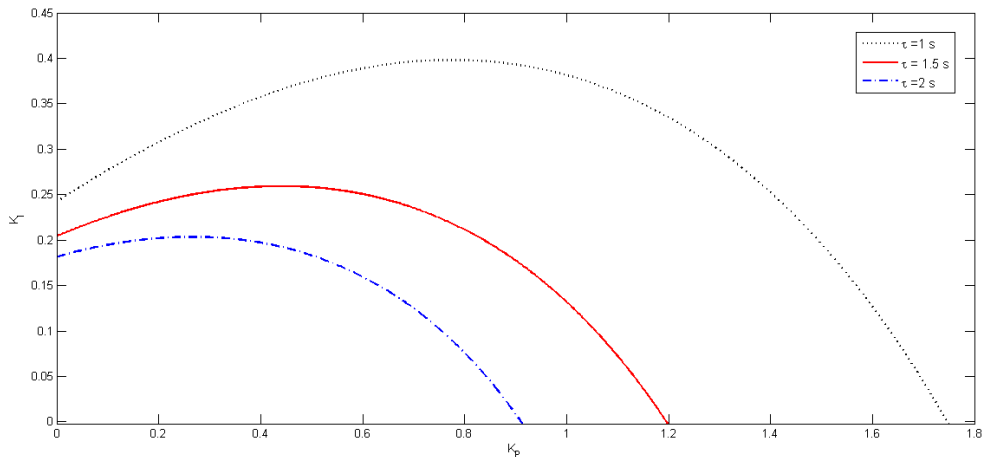
Kesir derecesinin kararlılık bölgeleri üzerindeki etkisini incelemek için $\tau = 1.5 s$ ve $\lambda = 0.5, \lambda = 0.7, \lambda = 0.9, \lambda = 1.1$ olduğu durumlarda kararlılık bölgeleri Şekil 4’de gösterilmiştir. λ değeri arttığında sistemdeki kararlılık bölgesinin daraldığı görülmektedir. Ayrıca kesir derecesinin $\lambda = 1, \lambda = 0.8, \lambda = 0.5$ değerleri için $\tau = 1.5 s$ ve $K_p = 0.2, K_I = 0.4$ kullanılarak elde edilen frekans tepkileri Şekil 5’de gösterilmiştir. Şekil 5’de, geleneksel PI denetleyici kullanıldığında frekans sapmasındaki artan salınımlar nedeniyle YFK sisteminin kararsız hale geldiği açıkça görülmektedir. Denetleyici kesirli dereceli PI olarak seçildiğinde sistem kararlıdır. Zaman gecikmesinin kararlılık bölgesi üzerindeki etkisini incelemek içinde $\tau = 1 s, \tau = 1.5 s, \tau = 2 s$ gecikme değerlerindeki sistemin kararlılık bölgeleri Şekil 6’da elde edilmiştir. Sistemin zaman gecikmesi değeri arttıkça sistemdeki kararlılık bölgesinin daraldığı görülmektedir.



Şekil 2. $\tau = 1.5 s$ ve $\lambda = 0.9$ için kararlılık bölgesi.



Şekil 3. PI denetleyicinin farklı kazanç değerlerindeki frekans tepkisi.

Şekil 4. $\tau = 1.5$ s ve λ' nın farklı değerleri için kararlılık bölgeleri.Şekil 5. $\tau = 1.5$ s için λ' nın farklı değerlerinin zamana göre frekans tepkisi.

Şekil 6. Zaman gecikmesinin sistemin kararlılık bölgesi üzerindeki etkisi.

SONUÇ

Bu çalışmada, DTC içeren zaman gecikmeli YFK sisteminde FOPI denetleyici kullanılması sonucunda PI denetleyici parametre alanındaki kararlılık bölgelerini belirlemek için grafiksel bir yaklaşım kullanılmıştır. Yöntem, karakteristik denklemin reel ve sanal kısımlarının sıfıra eşitlenmesiyle elde edilen kararlılık sınır bölgesini temel almaktadır. Sistemdeki tüm parametreler sabit değerde tutulup, belirlenmiş bir zaman gecikmesi kullanılarak sistemi sınırdaki kararlı sağlayacak PI denetleyiciler

hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, Matlab/Simulink programı kullanılarak yapılan benzetim çalışmaları ile doğrulanmaktadır. Teorik ve benzetim çalışmaları sonuçlarının genel olarak uyumlu olduğu görülmüştür. Sonuçlardan aşağıdaki gözlemler ve yorumlar yapılabilir:

- DTC katılımının sistemin kararlılığına etkisi gösterilmiş ve katılım arttıkça bölgelerin genişlediği görülmüştür.
- Zaman gecikmesi değerinin kararlılık bölgeleri üzerine etkisi incelenmiş ve zaman gecikmesi değeri arttıkça kararlılık bölgelerinin daraldığı gösterilmiştir.
- Kesir dereceli PI denetleyici, sistemin daha esnek bir kontrolünü sağlamaktadır.
- FOPI denetleyici kullanmanın geleneksel PI denetleyicilere göre daha iyi bir kararlılık performansı sağladığı görülmektedir.

Sonuç olarak, elde edilen sonuçlara göre gecikmeli YFK-DTC sistemlerini kararlılık bölgesinde tutmayı veya gecikmeli YFK-DTC sistemlerini kararlı hale getirmeyi sağlayan kesirli dereceden bir PI denetleyici tasarlamak için kararlılık sınır eğrisi yöntemi etkili bir araç olarak kullanılmaktadır. Daha sonra yapılacak çalışmada parametrik belirsizliklerin olduğu durumlarda gürbüz PI tasarımı Kharitonov Teoremi kullanılarak gerçekleştirilecektir.

KAYNAKLAR

- Alomoush MI, 2010. Load frequency control and automatic generation control using fractional-order controllers. *Electrical Engineering*, 91: 357- 368.
- Beil I, Hiskens I, Backhaus S, 2016. Frequency regulation from commercial building HVAC demand response. *Proceedings of the IEEE*, 104(4): 745-757.
- Chen X, Wang J, Xie J, Xu S, Yu K, Gan L, 2018. Demand response potential evaluation for residential air conditioning loads. *IET Generation, Transmission and Distribution*, 12(19): 4260-4268.
- Chien F, Kamran HW, Albashar G, Iqbal W, 2021. Dynamic planning, conversion, and management strategy of different renewable energy sources: a sustainable solution for severe energy crises in emerging economies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(11): 7745-7758.
- Çelik V, Özdemir MT, Bayrak G, 2017. The effects on stability region of the fractional-order PI controller for one-area time-delayed load–frequency control systems. *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, 39(10): 1509-1521.
- Çelik V, Özdemir MT, Lee KY, 2019. Effects of fractional-order PI controller on delay margin in single-area delayed load frequency control systems. *Journal of Modern Power Systems and Clean Energy*, 7(2): 380-389.
- Gasca MV, Ibáñez F, Pozo D, 2022. Flexibility quantification of thermostatically controlled loads for demand response applications. *Electric Power Systems Research*, 202: 107592.
- Hosseini SA, Toulabi M, Dobakhshari AS, Ashouri-Zadeh A, Ranjbar AM, 2019. Delay compensation of demand response and adaptive disturbance rejection applied to power system frequency control. *IEEE Transactions on Power Systems*, 35(3): 2037-2046.
- Katipoğlu D, Sönmez Ş, Ayasun S, Naveed A, 2021. The effect of demand response control on stability delay margins of load frequency control systems with communication time-delays. *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences*, 29(3): 1383-1400.
- Ko KS, Sung DK, 2017. The effect of EV aggregators with time-varying delays on the stability of a load frequency control system. *IEEE Transactions on Power Systems*, 33(1): 669-680.

- Latif A, Das DC, Ranjan S, Hussain I, 2018. Integrated demand side management and generation control for frequency control of a microgrid using PSO and FA based controller. *International Journal of Renewable Energy Research*, 8(1): 188-199.
- Mishra AK, Mishra P, Mathur HD, 2020. Load frequency control of a nonlinear power system via demand response control strategy based fractional order fuzzy controller. *National Power Systems Conference*: 1-6.
- Özdemir MT, 2020. The effects of the FOPI controller and time delay on stability region of the fuel cell microgrid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60): 35064-35072.
- Panwar NL, Kaushik SC, Kothari S, 2011. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(3): 1513-1524.
- Shayeghi H, Rahnema A, Alhelou HH, 2021. Frequency control of fully-renewable interconnected microgrid using fuzzy cascade controller with demand response program considering. *Energy Reports*, 7: 6077-6094.
- Singh VP, Samuel P, Kishor N, 2017. Impact of demand response for frequency regulation in two-area thermal power system. *International Transactions on Electrical Energy Systems*, 27(2): 2246.
- Sondhi S, Hote YV, 2014. Fractional-order PID controller for load frequency control. *Energy Conversion and Management*, 85: 343-353.
- Sönmez Ş, Ayasun S, 2016. Stability region in the parameter space of PI controller for a single-area load frequency control system with time delay. *IEEE Transactions on Power Systems* 31(1): 829–830.
- Sönmez Ş, Ayasun S, 2018. Computation of PI controllers ensuring desired gain and phase margins for two-area load frequency control system with communication time delays. *Electric Power Components and Systems*, 46(8): 938-947.
- Sönmez Ş, Ayasun S, 2019. Gain and phase margin based stability analysis of time delayed single area load frequency control system with fractional order PI controller. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34(2): 945-959.
- Tan N, Kaya I, Yeroglu C, Atherton DP, 2006. Computation of stabilizing PI and PID controllers using the stability boundary locus. *Energy Conversion and Management*, 47: 3045-3058.
- Wang Q, Zhang C, Ding Y, Xydis G, Wang J, Qstergaard J, 2015. Review of real-time electricity markets for integrating distributed energy resources and demand response. *Applied Energy*, 138: 695-706.
- Yildirim B, Gheisarnejad M, Khooban MH, 2021. A new parameter tuning technique for noninteger controllers in low-inertia modern power grids. *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Industrial Electronics*, 3(2): 279-288.
- Yildirim B, Gheisarnejad M, Khooban MH, 2021. A robust non-integer controller design for load frequency control in modern marine power grids. *IEEE Transactions on Emerging Topics in Computational Intelligence*.
- Zheng S, Tang X, Song B, 2015. Graphical tuning method for non-linear fractional-order PID-type controllers free of analytical model. *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, 38(12): 1442-1459.
- Zhu Q, Jiang L, Yao W, Zhang CK, Luo C, 2017. Robust load frequency control with dynamic demand response for deregulated power systems considering communication delays. *Electric Power Components and Systems*, 45(1): 75-87.

To Cite: Özçiflikçi O.E., Koç M., 2022. Investigations of hysteresis based direct torque controlled and field oriented controlled IPM drives for electric vehicle applications. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1477 - 1488.

Investigations of hysteresis based direct torque controlled and field oriented controlled IPM drives for electric vehicle applications

Osman Emre ÖZÇİFLİKÇİ^{1*}, Mikail KOÇ¹

ABSTRACT: Direct Torque Control (DTC) techniques are widely used in the control of AC machines as an opponent of space vector pulse width modulation (SVPWM) based field-oriented control (FOC). In the literature, hysteresis-based DTC (HB-DTC) is a vast majority of DTC techniques as the technique do not require a position resolver or an encoder. In this study, HB-DTC and FOC techniques are compared in detail by paying particular attention to current distortions, torque ripple and computational burden. In both techniques, the results have been obtained by simulating a 4.1 kW interior mounted permanent magnet synchronous (IPM) motor which has been designed and manufactured for research and development for electric vehicle traction applications. The results validate that although the HB-DTC drives, have pros such as having less computational burden on the processor and eliminating the need for a position sensor, they have relatively much current distortions and torque ripple and hence the results are much deteriorated. Since the modern processors can easily deal with higher computational burden and field-oriented control is feasible in real time, it has been validated by extensive simulations that FOC based IPM drives are superior to their HB-DTC counterparts.

Keywords: FOC, HB-DTC, current distortion, computational burden

¹ Osman Emre ÖZÇİFLİKÇİ ([Orcid ID: 0000-0001-8770-020X](https://orcid.org/0000-0001-8770-020X)), Mikail KOÇ ([Orcid ID: 0000-0003-1465-1878](https://orcid.org/0000-0003-1465-1878)), Kırşehir Ahi Evran University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Electrical and Electronics Engineering, Kırşehir, Türkiye

*Corresponding Author: Osman Emre ÖZÇİFLİKÇİ, e-mail: osman.ozciflikci@ahievran.edu.tr

INTRODUCTION

The excessive use of fossil fuels causes acid rain, global warming, and an increase in the emission of greenhouse gases (Urazel and Keskin, 2020). The transportation sector is one of the dominant sectors in which fossil fuels are widely used (Pongthanaisawan and Sorapipatana, 2013; Can Güven, E. and Gedik, K. 2019; Umar et al., 2021). By reducing the use of fossil fuels in transportation, the increasing acceleration of environmental pollution can be alleviated. Hence, the use of electric vehicles has been increasing and continues to increase in recent years as they reduce fuel consumption and carbon dioxide emissions (Alyakhni et al., 2021).

Permanent magnet synchronous motors (PMSM) are widely used in industrial applications and electric vehicles due to their superior features such as high power density, high efficiency, high torque density and so on (Ge et al., 2020; Zhang et al. 2021). Interior mounted permanent magnet synchronous motors (IPMs) are a type of PMSMs and they are frequently used in areas such as electric vehicle traction applications (Kim and Seok, 2013) requiring high torque density (Özçiflikçi et al., 2021).

IPMs are generally controlled by two different vector control techniques, namely field oriented control (FOC) and direct torque control (DTC). Although both strategies are in a closed loop manner, the dq- axis current errors are driven to zero with the help of controllers such as PI, in the FOC technique (Zhang et al., 2021). On the other hand, the controlled state variables are the torque and flux in DTC technique where the inverter gates are triggered based on comparisons between observed and command values of the torque and stator flux magnitude values (Li et al., 2021).

The FOC strategy relies on measured phase currents for feedback control and the phase current limits can directly be posed as they are the controlled state variables. Besides, the strategy has started to be implemented for IPM drives several years earlier than the DTC strategy. Thus, the FOC based IPM drives are quite common in the literature. The studies in (Candelo-Zuluaga et al., 2021; Q. Wang et al., 2021) can be given as examples to recent FOC based drives where the parameter variations due to internal and external reasons are handled to improve drive system.

In the meantime, DTC technique is also broadly used in IPM drives as an alternative control strategy and can be divided into two groups as hysteresis-based DTC (HB-DTC) (Shao et al., 2021; Nasr et al., 2022) and pulse width modulation (PWM)-based DTC techniques (X. Wang et al., 2019).. While the HB-DTC technique performs the torque control of the motor using hysteresis comparators and a switching table, the PWM based DTC technique is based on the principle of operating the drive system with a modulation strategy. In early years of DTC drives, the strategy has been implemented with hysteresis bands where the switches are triggered abruptly between two states. Later, PWM based DTC drives have been developed achieving reduced torque ripple (X. Wang et al., 2017). Although less current distortions and smoother output torque can be achieved with PWM based DTC drives, the superior features of HB-DTC drives such as less burden on the processor, eliminating the need for a position sensor, less component in practical system, and simpler implementation due to less complexity of the HB-DTC strategy render them quite common even in recent studies (Mohan et al., 2016; Hakami and Lee, 2020; Xu, Odavic et al., 2021; Ben Mahdhi et al., 2022).

Matrix converter fed drives using multidimensional switching table for common mode voltage minimization has been proposed for HB-DTC drives in (Deng and Li, 2021). (Lin et al., 2020) improves the flux observer structure for HB-DTC drives. A new torque regulator structure is proposed in (X. Wang et al., 2020) to improve the control performance of HB-DTC drives. Transient and steady-state performance of HB-DTC drives have been improved by achieving fast torque response and reduced current distortion in (Bıçak and Gelen, 2021) using seven-level torque hysteresis comparator in a 5-

phase IPM drive. In short, the HB-DTC drives (bang-bang control) are extensively employed in recent IPM drives.

All in all, modern IPM drives can be categorized under FOC, HB-DTC and PWM-DTC each having pros and cons. Hence, the comparisons between the modern control strategies will be inspiring for future trends of IPM drives. The study in (M. Wang et al., 2021) compares different implementation strategies of HB-DTC drives and validates that the control performance can be improved by eliminating the hysteresis bands. Similarly, the proposed HB-DTC drive with 4-dimensional switching table in (Xia et al., 2016) is compared with the standard HB-DTC drive where the deteriorated current and torque waveforms are validated. (X. Wang et al., 2019) compares HB-DTC and PWM-DTC drives in great detail and proposes a hybrid control model. The comparative study between FOC and PWM-DTC has been reported in (Wu et al., 2018).

In this study, the two common control strategies for IPM drives, HB-DTC and the FOC technique are compared in detail by paying particular attention to current distortions, torque ripples and computational burden on microprocessor.

MATERIALS AND METHODS

Mathematical Modelling of IPM Machines

As seen from Figure 1, the electrical expressions in the ABC frame are transformed into $\alpha\beta$ frame with Clarke matrix and then transformed into the d- and q- axes by using Park matrix. (1-3) is obtained when the motor model in ABC frame is transformed into dq-frame based on peak convention (Alışkan and Ünsal, 2018; Koc et al., 2021).

$$V_d = R_s I_d + L_d \frac{dI_d}{dt} - \omega_e L_q I_q \quad (1)$$

$$V_q = R_s I_q + L_q \frac{dI_q}{dt} + \omega_e L_d I_d + \omega_e \psi_m \quad (2)$$

$$T_e = \frac{3p}{2} (I_q \psi_m + (L_d - L_q) I_d I_q) \quad (3)$$

V_d and V_q are voltages, I_d and I_q are currents of the direct and quadrature axes, respectively, ω_e is the electrical speed in rad/s, p is the pole-pair number, L_d and L_q are the inductance values of the direct and quadrature axes, ψ_m is the permanent magnet flux linkage and R_s is the stator resistance.

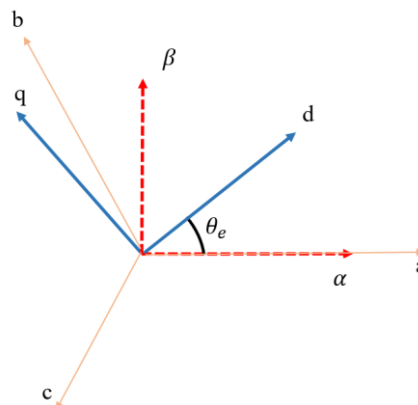


Figure 1. Coordinate Transformations

Implementation of Drive System Simulations

Implementation strategy of the hysteresis based direct torque control and the field oriented controlled IPM drives will be discussed in this section.

HB-DTC Technique

In the HB-DTC technique, the reference torque and flux values are compared with the observed flux and torque. According to the resulting error value, hysteresis bands send a signal to the switching block for switching. According to the look-up table values given in Table 1, gate signals are transmitted to the inverter circuit. The block diagram of the HB-DTC technique is as given in Figure 2.

Table 1. Look-up Table

$d\psi_s$	dT_e	Sector 1	Sector 2	Sector 3	Sector 4	Sector 5	Sector 6
0	1	V3	V4	V5	V6	V1	V2
	0	V0	V7	V0	V7	V0	V7
	-1	V5	V6	V1	V2	V3	V4
1	1	V2	V3	V4	V5	V6	V1
	0	V7	V0	V7	V0	V7	V0
	-1	V6	V1	V2	V3	V4	V5

In the flux and torque observer block, estimation is made according to the voltage and current values received from the inverter output. In (4-8), the equations used to observe flux and torque values are given (Koc et al., 2016). The reason for using $\alpha\beta$ -frame for torque and flux observer is that the use of encoder is eliminated. As can be seen from Figure 3, if it is desired to design a torque and flux observer in the dq-frame, rotor position information is required, hence the use of an encoder or resolver becomes essential.

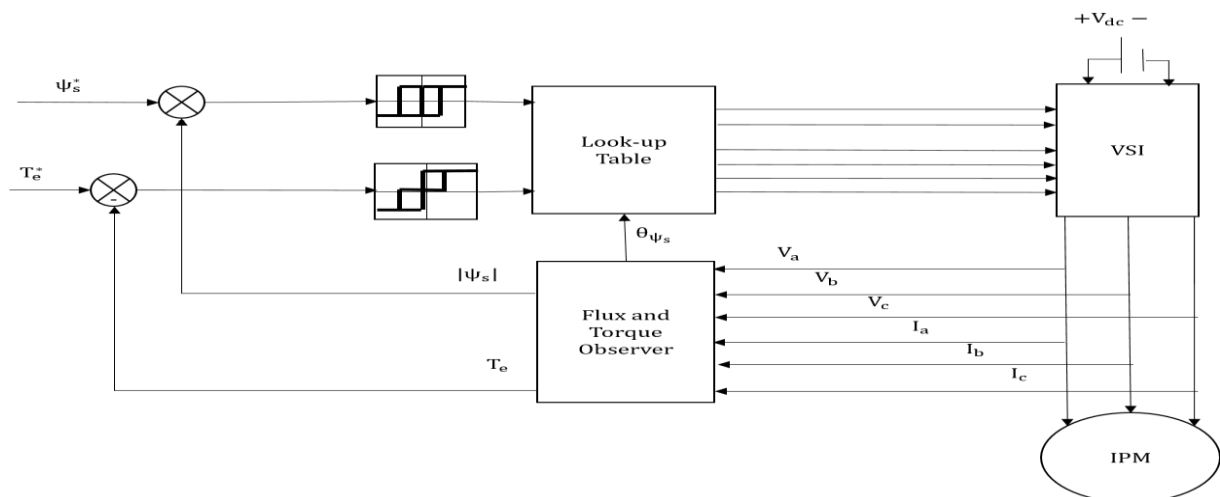


Figure 2. Schematic of HB-DTC Technique

$$\psi_\alpha = \int (V_\alpha - R_s * I_\alpha) dt \quad (4)$$

$$\psi_\beta = \int (V_\beta - R_s * I_\beta) dt \quad (5)$$

$$|\psi_s| = \sqrt{\psi_\alpha^2 + \psi_\beta^2} \quad (6)$$

$$\theta_{\psi_s} = \tan^{-1} \frac{\psi_\beta}{\psi_\alpha} \quad (7)$$

$$T_e^* = \frac{3 * p}{2} * (\psi_\alpha * I_\beta - \psi_\beta * I_\alpha) \quad (8)$$

The three-phase components obtained from the inverter output are defined on the $\alpha\beta$ -frame by means of coordinate transformations. As can be seen from Figure 3, torque and flux values in x and y axes can be easily controlled by using a voltage-based observer. The amplitude of the flux vector is obtained from equation (3) and compared with the command flux value and the flux error is obtained.

The sector information in the look-up table is obtained in terms of the flux vector. The torque value to be compared with the command torque is calculated with (8).

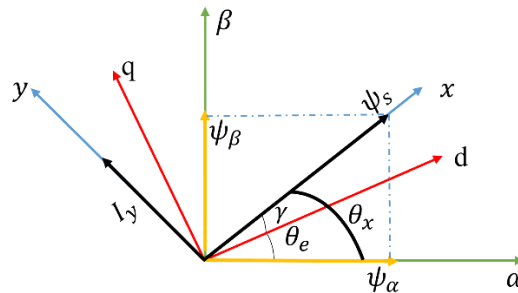


Figure 3. Coordinate Transformations for HB-DTC

FOC Technique

In the FOC technique, a current-based closed-loop control system is created to ensure that the command values are tracked by the driver. According to the schematic given in Figure 4, the three-phase current components measured from the inverter output are defined on the dq-axes with the help of coordinate transformations. Error values are generated for the dq-axes by comparing them with the command dq-axes currents. The resulting error value is driven to zero by PI regulators and voltage commands are generated. In order to drive three-phase motors by FOC technique, a pulse width modulation (PWM) switching strategy is used.

Table 2. Machine Parameters

Motor Type	IPMSM	
Phase Number/ Pole Number	3/8	
Nominal Speed	2500 rpm	@120 V DC
Continuous Torque	15.7 N.m	@51.6 A rms
Continuous Power	4.1 kW	@120 V DC
Input Voltage Range	12V-600V	
Nominal d Axes Inductance	0.282 mH	
Nominal q Axes Inductance	0.828 mH	
Nominal PM Flux Linkage	0.182 Wb	
Nominal Phase Resistance	0.0463 ohm	
Inertia	0.0072 kg.m ²	

Space vector pulse width modulation (SVPWM) is the most commonly used strategy in the literature for reasons such as higher DC bus voltage utilization, having less switching loss, and less harmonics (Bingöl and Elmas, 2017; Chokkalingham et al., 2018; Kesler, 2018). As can be seen from Figure 4, it is aimed to model a drive system controlled by PI regulators and using the SVPWM strategy.

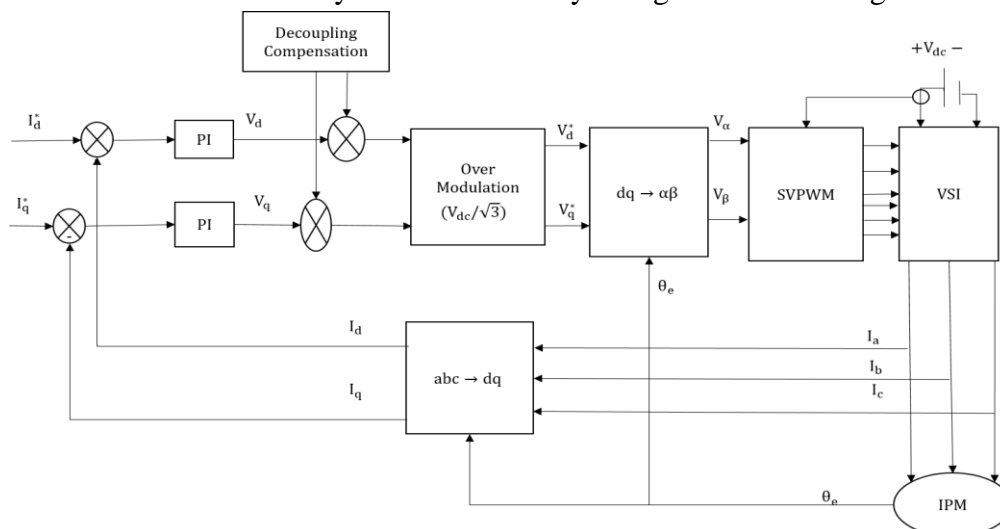


Figure 4. Schematic of FOC Technique

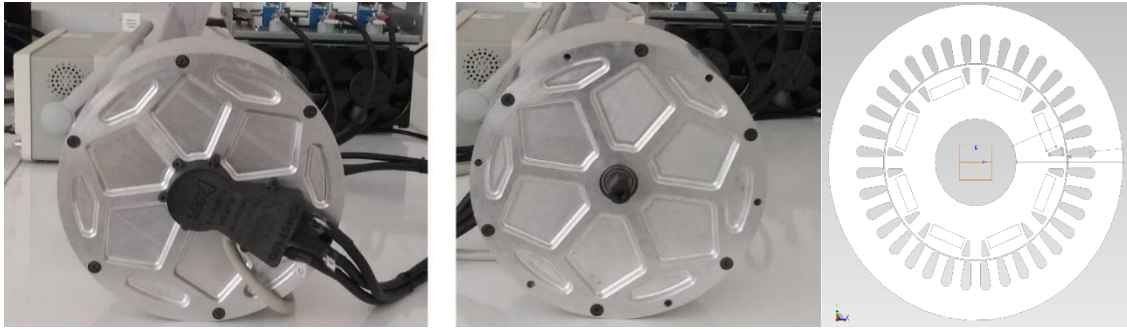


Figure 5. 36-slot 8-pole IPM Machine

RESULTS AND DISCUSSION

Validation of Drive Systems

The HB-DTC technique has been employed on the prototype IPM motor in the simulation environment and the results have been discussed. Machine specifications are listed in Table 2. The view of the prototype machine used in the simulation is illustrated in Figure 5. 36 slot 8-pole machine has been employed. The results have been obtained by keeping the hysteresis band gaps at 5% of the continuous torque value for the torque comparator and 5% of the magnet flux linkage value for the flux comparator.

As can be seen from Figure 6, the speed has been increased from 0 rpm to 2000 rpm in order to test the drive system at different operating points. The stability of the drive system is achieved in the transient state by step changing the command torque. In addition, in the case where the mechanical speed is constant, the electromagnetic torque value is changed with the step function, and its stability in the steady state is also achieved. As a result, it has been validated that the drive system tracks the command values at different operating points. However, when the electromagnetic torque command is 5 Nm at low speeds (0-250 rpm), as can be seen from Figure 6, performance of the control system degrades. This is as expected as the flux observer performance utilizing (4) and (5) degrades at low frequencies.

Figure 7 compares the ripples at the output torque when the hysteresis band gaps are 5%, 10% and 20% of the continuous torque and nominal magnetic flux linkage value when the mechanical speed is 1000 rpm. Three drive systems have been operated with different hysteresis bandwidths. As can be deduced, the torque ripple can be further reduced by reducing the hysteresis bandwidth.

The command values applied to the machine with the HB-DTC technique has been applied to the machine with FOC technique and the results are illustrated in Figure 8. It is evident from Figure 8 that stable control has also been achieved with FOC strategy as well. The switching frequency is set to 5 kHz. It is evident from Figures 6 and 8 that while the drive performance degrades at low speeds, the FOC based drive achieves better performance.

Comparison of THD Ratios and Current Distortions

In this section, THD analyzes in wide frequency range are compared for both control strategies. The drive systems should be run at the similar switching frequencies for a fair comparison. Since the switching frequency of the HB-DTC technique is variable, while the mechanical speed value is 1000 rpm and the electromagnetic torque value is 10 Nm, the average switching frequencies are determined by changing the bandwidth from 1% to 30%. As given in Figure 9, average switching frequency values for varying bandwidths has been obtained for the HB-DTC technique.

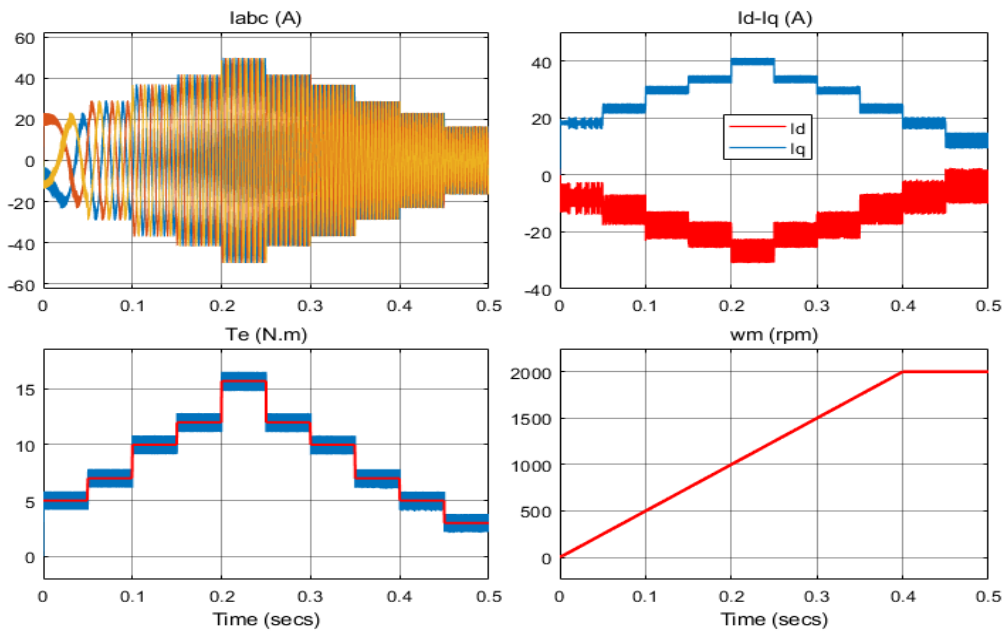


Figure 6. Validation of HB-DTC

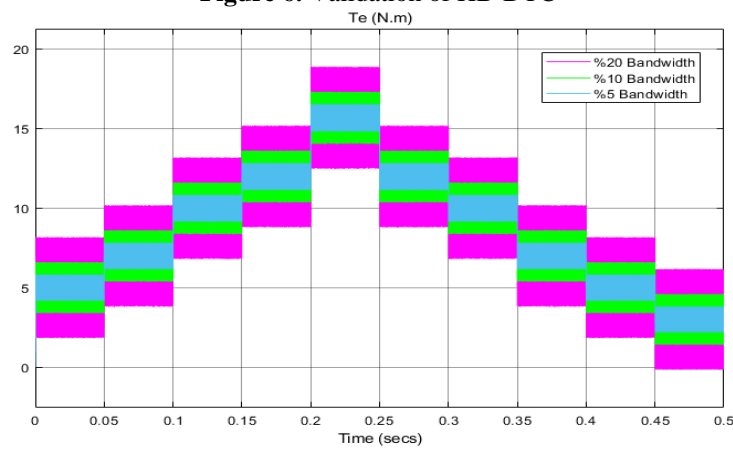


Figure 7. Torque Outputs with Different Bandwidths (Torque: $15.7 \cdot \text{Bandwidth} - \text{Flux} : 0.0182 \cdot \text{Bandwidth}$)

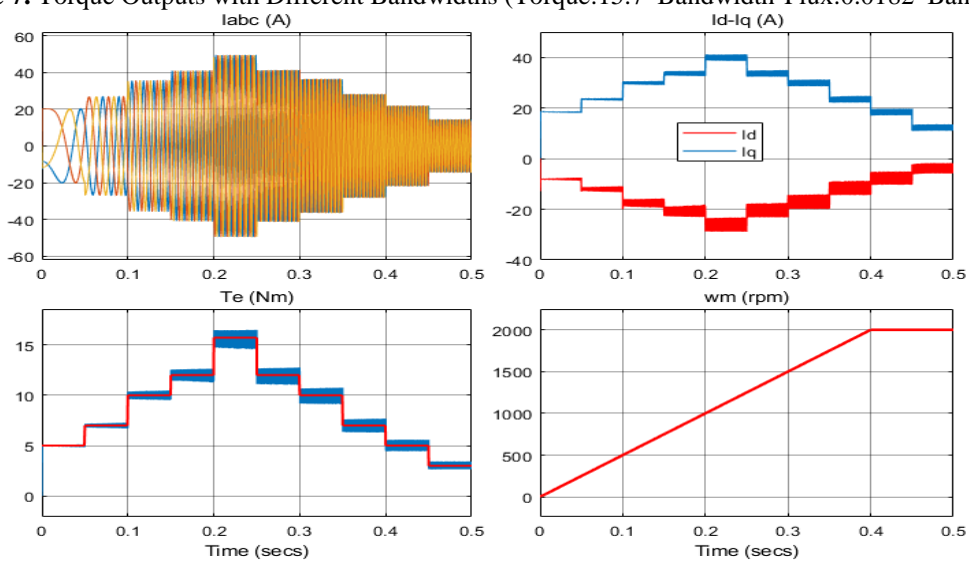


Figure 8. Validation of FOC Technique

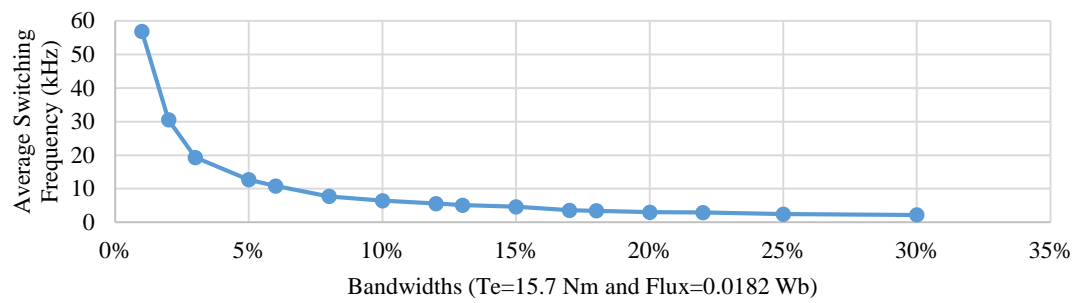
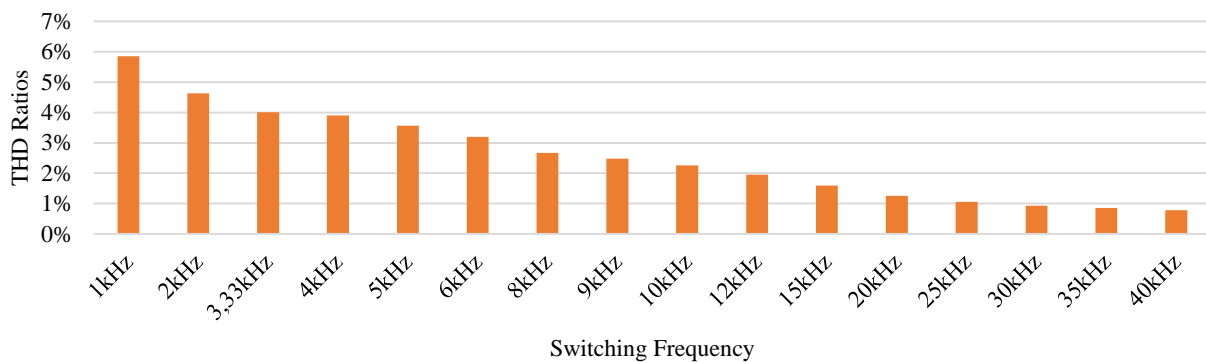
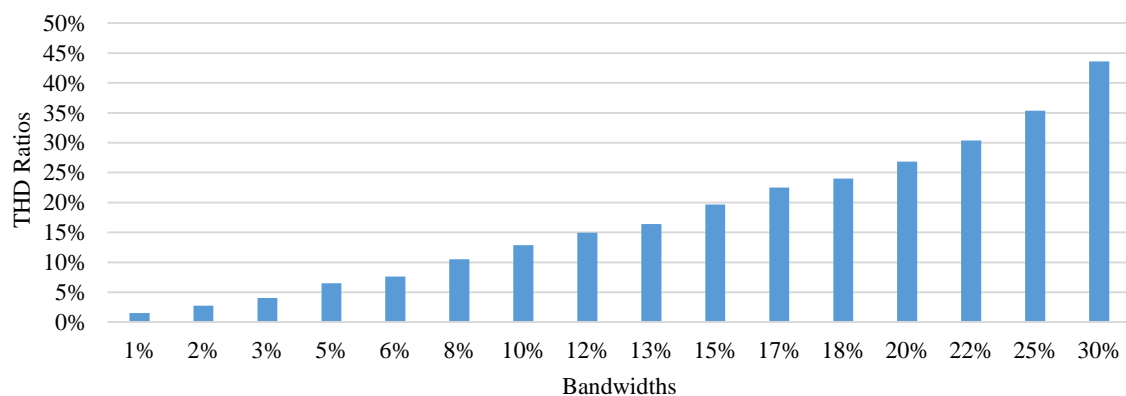


Figure 9. Average Switching Frequency of HB-DTC Technique

Figure 10(a) gives the THD ratios that occur when the motor with FOC drive is controlled with different switching frequencies. SVPWM switching strategy has superior features such as low switching losses and low harmonic distortions, and hence it is the most commonly used modulation strategy. Thus, it has been adopted in this study. In addition, in the HB-DTC technique, THD ratios have been obtained when the motor is operated at 10 Nm load and 1000 rpm mechanical speed. The results with FOC strategy has been obtained at a wide switching frequency range between 1 kHz and 40 kHz. As a result, even at the lowest switching frequency of 1 kHz, the THD ratio on the current is 5.85%. Also, the THD ratio is 2.26% at 10 kHz switching frequency.



(a)



(b)

Figure 10. (a) THD Ratios of FOC Drive (b) THD Ratios of HB-DTC Drive

In Figure 10(b), THD results are obtained by varying bandwidths of the hysteresis comparators in the HB-DTC technique. In order to operate at the same switching frequency with the FOC technique, a comparison can be made with the transition between the bandwidth in Figure 9 and the average switching frequency. First, Figure 10(b) has been obtained to see the effects of bandwidths on the current THD.

According to Figure 10(b), the current THD ratio in the HB-DTC drive with 1% and 30% bandwidth hysteresis comparators is between 1.55% and 43.61%, respectively. The fact that the hysteresis band is at the level of 6% corresponds to a THD ratio of 7.64% on the current. Accordingly, for the 10 kHz frequency value, there is a THD ratio of 2.26% in the FOC technique, while this rate is 7.64% in HB-DTC. THD comparisons of FOC and HB-DTC techniques at different switching frequencies are given in Table 3.

Table 3. Comparisons of THD Ratios Between FOC and HB-DTC Techniques

Average Switching Frequency	FOC	HB-DTC
2 kHz	4.63%	43.61%
3.3 kHz	4.01%	24.03%
5 kHz	3.57%	16.43%
10 kHz	2.26%	7.64%
12 kHz	1.95%	6.52%
20 kHz	1.25%	4.06%
30 kHz	0.93%	2.75%

According to Table 3, it has been validated that the system with FOC controlled drive is quite superior to the HB-DTC technique in terms of THD. The THD ratio when the HB-DTC technique operates at a switching frequency of 30 kHz is close to the THD ratio when the FOC technique operates at around 10 kHz.

In Figure 11, while the bandwidth of the HB-DTC technique is 13%, that is, with an average switching frequency of 5 kHz, the FOC technique is operated at the same switching frequency and the ripple on the output torque is illustrated. While comparing both techniques, the mechanical speed and the electromagnetic torque commands are the same which are 1000 rpm and 15.7 Nm, respectively. As it is evident in Figure 11 that the torque ripple ratio when FOC technique is adopted is 4.38%, while it is 11.75% when HB-DTC is adopted. In addition, when the same torque-speed profile is applied, the waveforms of the output phase currents of both techniques are depicted in Figure 11. As can be seen, the difference between torque ripple and current distortions is reasonably higher with HB-DTC drive as can also be deduced from THD comparisons.

As a result of THD ratios, torque ripples and current distortions, the FOC technique is quite superior to HB-DTC technique. As for the computational burden on the processors, Figure 12 compares the two drives. In order for a fair comparison, all irrelevant or less relevant elements have been removed from the simulations unless the elements are mandatory. Drives have been operated on a computer with i5 CPU and 2.9 GHz processor for simulation of 10 seconds in real time. The drives are operated at the continuous torque at 1000 rpm speed. As can be seen from Figure 12, the computational burden on the processor is lower when the HB-DTC technique is adopted. While HB-DTC technique achieves to complete the simulation in 349 sec, FOC technique operates on the same profile and completes it in 428 sec.

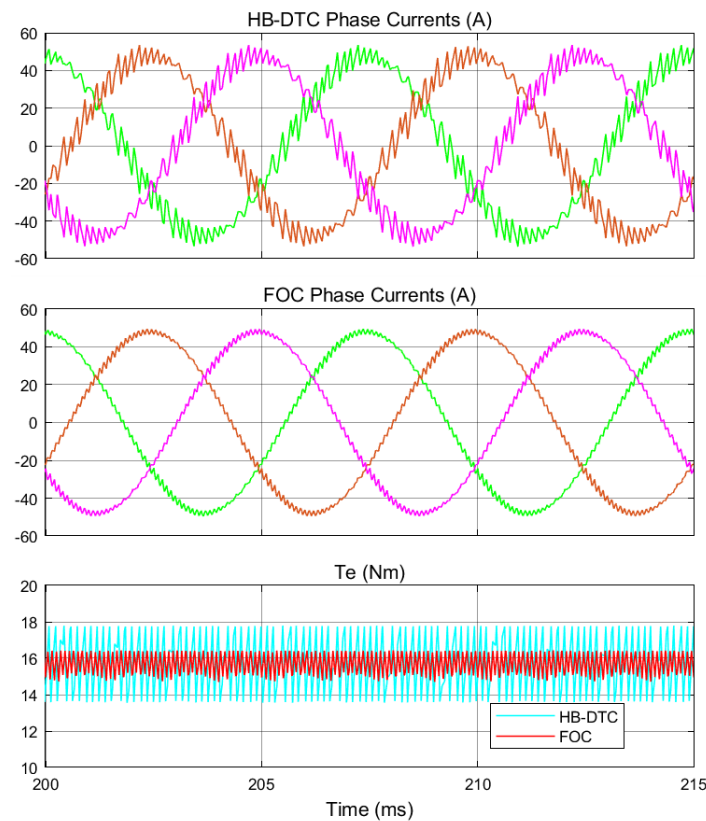


Figure 11. Comparison of Torque Ripple

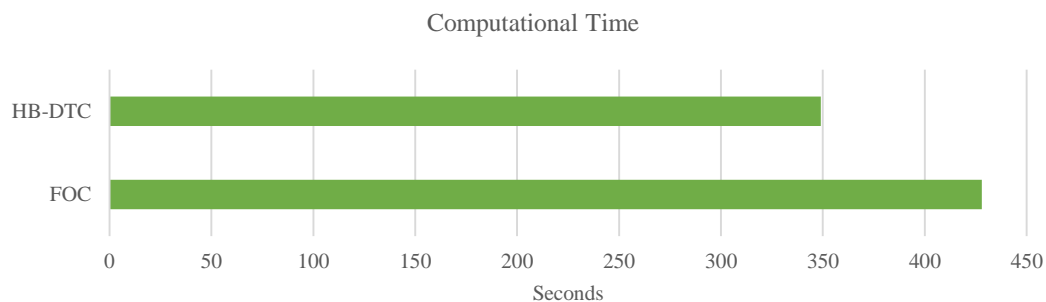


Figure 12. Comparison of Computational Burden

CONCLUSION

In this study, the HB-DTC and the FOC techniques, which are extensively used in modern drives, have been comprehensively compared in particular attention to output current distortions, THD ratios, torque ripples and computational burden. The average switching frequency value of the HB-DTC technique is altered by changing the bandwidth of the torque and flux hysteresis comparators. In order to achieve fair comparisons, the average switching frequency of the HB-DTC drives have been obtained and irrelevant elements have been removed from the simulated drives. The simulation results validate the overwhelming superiority of the FOC based drives in terms of current distortions, THD ratios and torque ripples. However, the results also validate that the burden on the processor is less when HB-DTC drive is employed. Considering all, the HB-DTC drives are superior considering the burden on the processor and they have less component as there is no position sensor but the current waveforms are much distorted and hence increased torque ripples.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study has been supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) through the Scientific and Technological Research Projects Funding Program (1001) with a project numbered as 118E858.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Alışkan İ, Ünsal S, 2018. Speed control of permanent magnet synchronous motor by using fuzzy logic controllers having different inference methods. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 24(2), 185-191.
- Alyakhni A, Boulon L, Vinassa J. M, Briat O, 2021. A Comprehensive Review on Energy Management Strategies for Electric Vehicles Considering Degradation Using Aging Models. *IEEE Access*, 9, 143922-143940.
- Ben Mahdhi H, Ben Azza H, Jemli M, 2022. Inverter open-circuit fault diagnosis method in PMSG based wind energy conversion system. *Electrical Engineering*, 104(3), 1317-1330.
- Bıçak A, Gelen A, 2021. Sensorless direct torque control based on seven-level torque hysteresis controller for five-phase IPMSM using a sliding-mode observer. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 24(5), 1134-1143.
- Bingöl O, Elmas C, 2017. Virtual lab: Space vector PWM for two-and three-level inverters. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 23, 95-102.
- Can Güven E, Gedik K, 2019. Ömrünü Tamamlamış Elektrikli Araç Bataryalarının Çevresel Yönetimi . *Journal of the Institute of Science and Technology* , 9 (2) , 726-737 .
- Candelo-Zuluaga C, Riba J. R, Garcia A, 2021. PMSM Parameter Estimation for Sensorless FOC Based on Differential Power Factor. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 70, 1-12.
- Chokkalingham, B, Padmanaban, S, Blaabjerg F, 2018. Investigation and Comparative Analysis of Advanced PWM Techniques for Three-Phase Three-Level NPC-MLI Drives. *Electric Power Components and Systems*, 46(3), 258-269.
- Deng W, Li S, 2021. Direct Torque Control of Matrix Converter-Fed PMSM Drives Using Multidimensional Switching Table for Common-Mode Voltage Minimization. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 36(1), 683-690.
- Ge Y, Yang L, Ma X, 2020. Adaptive sliding mode control based on a combined state/disturbance observer for the disturbance rejection control of PMSM. *Electrical Engineering*, 102(4), 1863-1879.
- Hakami S, Lee K.-B, 2020. Four-Level Hysteresis-Based DTC for Torque Capability Improvement of IPMSM Fed by Three-Level NPC Inverter. *Electronics*, 9, 1558.
- Kesler S, 2018. Performance Analysis of Different PWM Techniques on V/f-based Speed Control with Boost Voltage Application for Induction Motors. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 24, 797-808.
- Kim S, Seok J, 2013. Maximum Voltage Utilization of IPMSMs Using Modulating Voltage Scalability for Automotive Applications. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 28(12), 5639-5646.
- Koc M, Sun T, Wang J, 2016. Performance improvement of direct torque controlled interior mounted permanent magnet drives by employing a linear combination of current and voltage based flux observers. *IET Power Electronics*, 9(10), 2052-2059.
- Koc M, Emiroglu S, Tamyürek B, 2021. Analysis and simulation of efficiency optimized IPM drives in constant torque region with reduced computational burden. *Turk J Elec Eng & Comp Sci*, 29, 1643 – 1658.

- Li H, Wang Z, Xu Z, Wang X, Hu Y, 2021. Feedback Linearization Based Direct Torque Control for IPMSMs. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 36(3), 3135-3148.
- Lin X, Huang W, Jiang W, Zhao Y, Zhu S, 2020. A Stator Flux Observer With Phase Self-Tuning for Direct Torque Control of Permanent Magnet Synchronous Motor. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 35(6), 6140-6152.
- Mohan D, Zhang X, Foo G. H. B, 2016. Three-Level Inverter-Fed Direct Torque Control of IPMSM With Torque and Capacitor Voltage Ripple Reduction. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 31(4), 1559-1569.
- Nasr A, Gu C, Wang X, Buticchi G, Bozhko S, Gerada C, 2022. Torque-Performance Improvement for Direct Torque-Controlled PMSM Drives Based on Duty-Ratio Regulation. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 37(1), 749-760.
- Özçiflikçi OE, K. M, Bahçeci S, 2021. Maximum Torque per Ampere Strategy in IPM Drives for Electric Vehicles. *El-Cezeri*, 8(3), 1405-1415.
- Pongthanaisawan J, Sorapipatana C, 2013. Greenhouse gas emissions from Thailand's transport sector: Trends and mitigation options. *Applied Energy*, 101, 288-298.
- Shao B, Zhu Z. Q, Feng J, Guo S, Li Y, Liao W, 2021. Compensation of Selective Current Harmonics for Switching-Table-Based Direct Torque Control of Dual Three-Phase PMSM Drives. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 57(3), 2505-2515.
- Umar M, Ji X, Kirikkaleli D, Alola A. A, 2021. The imperativeness of environmental quality in the United States transportation sector amidst biomass-fossil energy consumption and growth. *Journal of Cleaner Production*, 285, 124863.
- Urazel and Keskin, 2020, Electric Drive Vehicle Model and Simulation with MATLAB. *Journal of the Institute of Science and Technology*. 10(4): 2461-2473.
- Wang M, Sun D, Zheng Z, Nian H, 2021. A Novel Lookup Table Based Direct Torque Control for OW-PMSM Drives. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 68(10), 10316-10320.
- Wang Q, Wang G, Zhao N, Zhang G, Cui Q, Xu D, 2021. An Impedance Model-Based Multiparameter Identification Method of PMSM for Both Offline and Online Conditions. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 36(1), 727-738.
- Wang X, Wang Z, Cheng M, Hu Y, 2017. Remedial Strategies of T-NPC Three-Level Asymmetric Six-Phase PMSM Drives Based on SVM-DTC. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 64(9), 6841-6853.
- Wang X, Wang Z, Xu Z, 2019. A Hybrid Direct Torque Control Scheme for Dual Three-Phase PMSM Drives With Improved Operation Performance. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 34(2), 1622-1634.
- Wang X, Wang Z, Xu Z, Cheng M, Hu Y, 2020. Optimization of Torque Tracking Performance for Direct-Torque-Controlled PMSM Drives With Composite Torque Regulator. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 67(12), 10095-10108.
- Wu B, Xu D, Ji J, Zhao W, Jiang Q, 2018. Field-oriented control and direct torque control for a five-phase fault-tolerant flux-switching permanent-magnet motor. *Chinese Journal of Electrical Engineering*, 4(4), 48-56.
- Xia C, Wang S, Wang Z, Shi T, 2016. Direct Torque Control for VSI-PMSMs Using Four-Dimensional Switching-Table. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 31(8), 5774-5785.
- Xu J, Odavic M, Zhu Z. Q, Wu Z. Y, Freire N, 2021. Switching-Table-Based Direct Torque Control of Dual Three-Phase PMSMs With Closed-Loop Current Harmonics Compensation. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 36(9), 10645-10659.
- Zhang Y, Jin J, Huang L, 2021. Model-Free Predictive Current Control of PMSM Drives Based on Extended State Observer Using Ultralocal Model. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 68(2), 993-1003.
- hang Y, Yin Z, Bai C, Wang G, Liu J, 2021. A Rotor Position and Speed Estimation Method Using an Improved Linear Extended State Observer for IPMSM Sensorless Drives. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 36(12), 14062-14073.

Atf İçin: Gungör E, Kara Subaşat H, 2022. {[HNC₅H₄B(OH)(OCH₃)-4]₂PdCl₂} Yeni Bileşiğin Sentezi, Kristal Yapısı ve Hidrojen Bağ Özellikleri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1489 - 1495.

To Cite: Gungor E, Kara Subasat H, 2022. Synthesis, Crystal Structure and Hydrogen Bond Properties of {[HNC₅H₄B(OH)(OCH₃)-4]₂PdCl₂} New Compound. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1489 - 1495.

{[HNC₅H₄B(OH)(OCH₃)-4]₂PdCl₂} Yeni Bileşiğin Sentezi, Kristal Yapısı ve Hidrojen Bağ Özellikleri

Elif GÜNGÖR^{1*}, Hülya KARA SUBAŞAT²

ÖZET: Bu çalışmada, yeni bileşik {[HNC₅H₄B(OH)(OCH₃)-4]₂PdCl₂} sentezlendi ve kristal yapısı belirlendi. Bileşik, monoklinik kristal sisteminde P2₁/n uzay grubunda a=3.8749 (8) Å, b=10.177 (2) Å, c=20.403 (4) Å, α=γ=90°, β=91.78° ve Z=2 birim hücre parametrelerinde kristallendi. Bileşikteki Pd iyonu inversiyon merkezinde ve dörtlü bir koordinasyona sahiptir. N–Pd–N* ve Cl–Pd–Cl* açıları 180° olduğu için, Pd iyonu kare düzlem geometriye sahiptir. Bileşikteki C–H···O, C–H···Cl ve π···π etkileşimleri, bc düzleminde ve a eksenini boyunca 3 boyutlu bir yapı oluşturmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Tek kristal yapı, Pd bileşiği, hidrojen bağ etkileşimleri

Synthesis, Crystal Structure and Hydrogen Bond Properties of {[HNC₅H₄B(OH)(OCH₃)-4]₂PdCl₂} New Compound

ABSTRACT: In this study, the new compound {[HNC₅H₄B(OH)(OCH₃)-4]₂PdCl₂} was synthesized and its crystal structure was determined. Compound crystallized in the space group P2₁/n in the monoclinic crystal system at a=3.8749 (8) Å, b=10.177 (2) Å, c=20.403 (4) Å, α=γ=90°, β=91.78° and Z=2 units cell parameters The Pd ion in the compound is at the inversion center and has a quaternary coordination. Because the N–Pd–N* and Cl–Pd–Cl* angles are 180°, the Pd ion has a square plane geometry. The C–H···O, C–H···Cl and π···π interactions in the compound form a 3-dimensional structure in the bc plane and along a axis.

Keywords: Single crystal structure, Pd compound, hydrogen bond interactions

¹ Elif GÜNGÖR ([Orcid ID: 0000-0002-7158-9604](https://orcid.org/0000-0002-7158-9604)), Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Balıkesir, Türkiye

² Hülya KARA SUBAŞAT ([Orcid ID: 0000-0002-2032-8930](https://orcid.org/0000-0002-2032-8930)), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Bölümü, Muğla, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Elif GÜNGÖR, e-mail: egungor@balikesir.edu.tr

GİRİŞ

Boronik asit türevleri ve metal tuzlarının reaksiyonuyla farklı kristal yapıya sahip bileşikler elde edilmektedir. Bu bileşikler moleküler kimya (Fujita ve ark., 2008; James, 2016; Erkaslan ve ark., 2018), eczacılık ve tıp (Yang ve ark., 2003; Hall, 2011; Marinaro ve ark., 2012; Li ve ark., 2019; Zhu ve ark., 2020; Riha ve ark., 2022), biyoloji (Cai ve ark., 2002; Brooks ve Sumerlin, 2016; Tsuchido ve ark., 2019; Muz ve ark., 2022), tarım (Torborg ve Beller, 2009; Brdar-Jokanović, 2020, Sen ve ark., 2022), seramik ve metal yüzeyler (Campos-Gaxiola ve ark., 2017; Hernández ve ark., 2020; Acıkbas ve Calıs Acıkbas, 2022), imalat endüstrisinde çevre dostu madeni yağ üretimi (Damera ve Pasam, 2008; Nobrega ve ark., 2022), cilt tedavisi (Wang ve ark., 2020) ve sıvı kristal endüstrisi (Kim ve Kim, 2018; Zhu ve ark., 2022) gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Çeşitli tarım ilaçlarında, evde ve bahçede istenmeyen hamam böceği, sinekleri ve böcekleri öldürmek veya uzaklaştırmak için ilaçların yapısında bulunmaktadır (Habes ve ark., 2006; Kadam ve ark., 2015; Sierras ve ark., 2018; Cui ve ark., 2022). Antiviral ve antiseptik özelliğe sahip olan bileşikler göz ve kulak enfeksiyonları ve akıntılarında damla olarak, ağız gargarası, kesik, yara ve yanıklarda merhem, cilt losyonu ve krem olarak kullanılmaktadır (Karakuş ve ark., 2003; Obuobi ve ark., 2018; Çetiner ve ark., 2020; Wang ve ark., 2020). Seramik sanayisinde seramik yüzeylerini kaplama malzemelerinin akışkanlıklarını arttırmada, yoğunluklarını ve doygunlaştırma ısılarını düşürmede kullanılmaktadır (Hernández ve ark., 2022).

Aromatik N-oksitler ve türevleri, metal içeren bileşik oluşturabilen önemli köprüleme ligandlarıdır (Aakeröy ve Salmon, 2005; Hall, 2011; Hezil, 2016). Bu nedenle pridin ligandları ile elde edilen ML₂X₂ tipi bileşiklerin kristal yapı özellikleri literatürde incelenmiştir (Yahsi ve ark., 2015; Gungor, 2017). Burada M, bir metal (Mn, Cd, Pd, Cu) L, pridin ligand ve X, Cl veya Br gibi bir halojendir. Bu bileşikler $\pi \cdots \pi$ ve moleküller arası etkileşimler nedeniyle istiflenerek katıhal yapılarında polimerik bir dizilim göstermiştir.

Kristal mühendisliğinde ve malzeme biliminde amaca uygun yeni fonksiyonel malzemeleri geliştirmek için $\pi \cdots \pi$ ve moleküller arası hidrojen bağ etkileşimleri araç olarak kullanılmaktadır. Bu alanlardaki araştırmacılar için $\pi \cdots \pi$ ve moleküller arası hidrojen bağ etkileşimlerin doğasını anlamak, teknolojik uygulamalar için yeni malzemeleri tasarlamak ve sistemik olarak kontrol etmek önemlidir. Bu nedenle, kristal mühendisliği ve malzeme biliminin umut verici yapı taşlarından biri olan ve gelişen teknoloji ile birlikte uygulama alanları artan boronik asit ve türevlerini içeren yeni metal bileşiklerinin sentezi, kristal yapısının aydınlatılması ve hidrojen bağ etkileşimlerini incelemeyi hedefledik.

Bu çalışmada, metal komplekslerinin kristal yapısının önemi dikkate alınarak kristal mühendisliği alanında alternatif olabilecek polimerik bir yapıya sahip olan yeni {[HNC₅H₄B(OH)(OCH₃)-4]₂PdCl₂} bileşiğin yapısal karakterizasyonu rapor edildi.

MATERYAL ve METOT

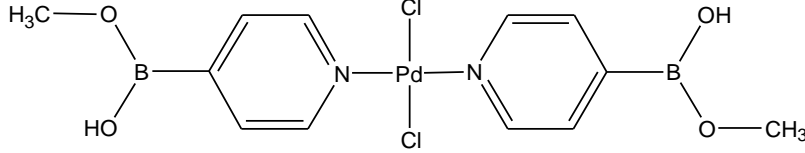
Kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak alındı. LECO-CHNS-932 marka cihazı ile C, H ve N element analizi gerçekleştirildi. Bruker Apex II X-Işınları Tek Kristal Difraktometre cihazı ile tek kristal X-ışınımı şiddet verileri elde edildi. Şiddet verilerine absorpsiyon, lorentz ve polarizasyon düzeltmeleri SAINT (Bruker-AXS, 2008) programında yapıldı. Bileşiğin yapısı OLEX2 programında (Dolomanov ve ark., 2009) ve SHELXTL (Sheldrick, 2008) üzerinde küçük kareler yöntemi kullanıldı. Hidrojen bağ etkileşimleri MERCURY (Macrae ve ark., 2006) programı ile oluşturuldu.

{[HNC₅H₄B(OH)(OCH₃)-4]₂PdCl₂} Bileşiğin Sentezi

4-Pridin boronik asit (61.4 mg, 0.5 mmol) ve K₂PdCl₂ (80 mg, 0.25 mmol) 10 ml %37 seyreltik HCl'de ayrı ayrı çözüldü ve birleştirildi. Birleştirilen çözelti kaynama noktası sıcaklığında (~110°C)

tutularak 30 dakika karıştırıldı ve bekleme bırakıldı. Çözücü buharlaştıktan birkaç hafta sonra oluşan kristaller süzülerek toplandı. Bileşiğin molekül yapısı Şekil 1'de görülmektedir.

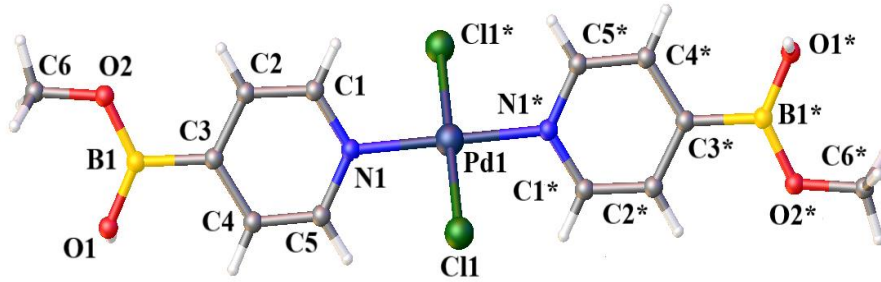
C₁₂H₁₆B₂Cl₂N₂O₄Pd, verim % 80. Teorik element analizi (%): C 31.94; H 3.57; N 6.21. Deneysel Element Analizi (%): C 30.850; H 2.910; N 6.502.



Şekil 1. Bileşiğin şematik gösterimi

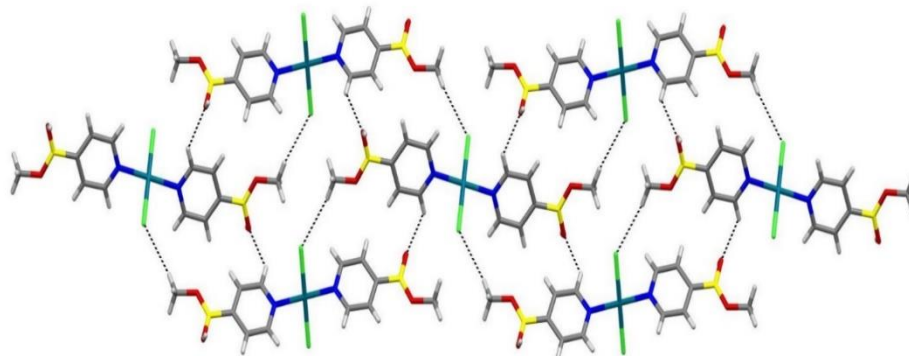
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bileşik, monoklinik kristal sisteminde P2₁/n uzay grubuna sahiptir. Bileşiğin asimetric biriminde {[HNC₅H₄B(OH)(OCH₃)-4]₂PdCl₂} molekülünün yarısı bulunmaktadır. Bileşikteki Pd^{II} atomu kristalografik inversiyon merkezinde yer alır ve dörtlü bir koordinasyona sahiptir. Bileşikteki iki piridin halkası eş düzlemseldir ve N1–Pd1–N1* ve Cl1–Pd1–Cl1* açıları, [* = -x, -y+2, -z] 180°'dir. Bu nedenle Pd^{II} iyonu kare düzlem geometriye sahiptir. Pd-N ve Pd-Cl bağ uzunlukları sırasıyla 2.307(4) Å ve 2.022(12) Å'dur. Bileşikte B atomunun koordinasyon açılarının toplamı 369.8(14) ° ve B–O bağ uzunluğu ortalama 1.35(2) Å'dur. Bileşiğin bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde rapor edilen benzer yapıların özellikleri ile uyum içindedir (Yahsi ve ark., 2015; Gungor, 2017).

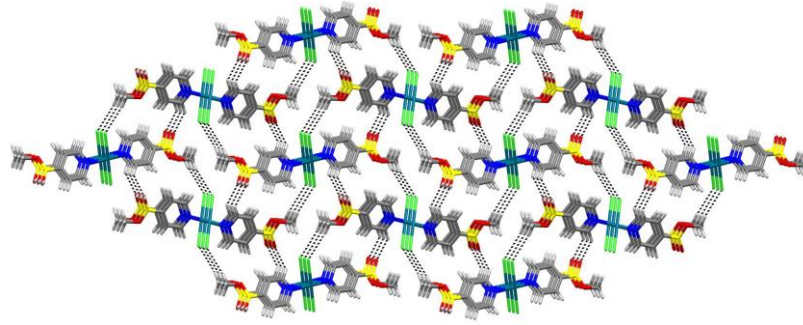


Şekil 2. Bileşiğin molekül yapısı

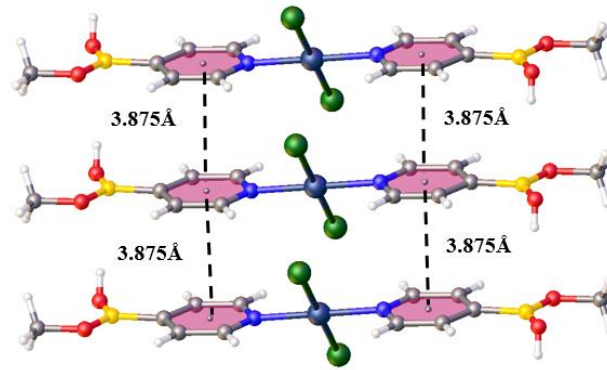
Bileşikte moleküller arası C–H...O ve C–H...Cl bağ etkileşimleri bulunmaktadır (Şekil 3, Çizelge 3). Bu bağlar Şekil 3'te olduğu gibi bir boyutta polimerik zincir bir yapı oluşturmaktadır. C6–H6B...Cl4 etkileşiminde H...Cl mesafesi 2.83 Å'dur. H...Cl mesafesi bu iki atomun van der Waals yarıçaplarının toplamından daha kısadır (H...Cl için 2.95 Å) (Kinzhlov ve ark., 2017). Bir boyutta hidrojen bağlı zincir yapıdaki moleküller C–H...O ve C–H...Cl etkileşimleri ile paketlenir ve üç boyutta bir yapı oluşturmaktadır (Şekil 4). Hidrojen bağlı bu yapı, bc-düzleminde yer alır ve a-ekseni boyunca istiflenir. Ayrıca, a eksenini boyunca istiflenen yapı π...π etkileşimleriyle daha da kararlı hale gelir. İstiflenen piridin zincirleri arasındaki mesafe 3.875 Å'dur (Şekil 5).



Şekil 3. C–H...O ve C–H...Cl etkileşimleri ile oluşan bir boyutlu zincir yapı



Şekil 4. Bileşiğin üç boyutlu yapısı.

Şekil 5. $\pi \cdots \pi$ etkileşmesi

Çizelge 1. Bileşiğin kristalografik verileri

CCDC No	2152970
Molekül formülü	C ₁₂ H ₁₆ B ₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd
Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	451.19
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /n
Birim Hücre Parametreleri	a=3.8749 (8) Å $\alpha=90^\circ$ b=10.177 (2) Å $\beta=91.78^\circ$ (3) c=20.403 (4) Å $\gamma=90^\circ$
V (Å ³)	804.2 (3)
Z	2
T (K)	100
h indeks	-5 ≤ h ≤ 5, -13 ≤ k ≤ 13, -26 ≤ l ≤ 26
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.863
μ (mm ⁻¹)	1.504
Toplanan Yansımalar	8555
Bağımsız Yansımalar	1820 [$R_{\text{int}}=0.054$]
Gözlenen Yansıma Sayısı	1714
S	1.22

Çizelge 2. Seçilen geometrik parametreler (Å, °)

Bağ uzunluğu		Bağ açıları	
Pd1–Cl1	2.307(4)	Cl1*–Pd1–Cl1	180
Pd1–N1	2.022(12)	N1–Pd1–N1*	180
B1–O2	1.36(2)	N1–Pd1–Cl4*	90.3(4)
B1–O1	1.34(2)	N1*–Pd1–Cl4*	89.7(4)
		N1–Pd1–Cl4	89.7(4)
		N1*–Pd1–Cl4	90.3(4)
		O1–B1–O2	126.7(14)
		C4–C3–B1	121.8(14)
		C2–C3–B1	121.1(14)

(*) -x, -y+2, -z

Çizelge 3. Hidrojen bağları (Å, °)

D–H...A*	D–H	H...A	D...A	D–H...A	Simetri
C2–H2...O2	0.95	2.55	2.889	101	
C6–H6B...Cl4	0.98	2.83	3.717	151	1/2-x, 1/2+y, 1/2-z

SONUÇ

{[HNC₅H₄B(OH)(OCH₃)-4]₂PdCl₂} bileşiği sentezlendi ve kristal yapısı tek kristal X-ışını kırınımı difraktometresi ile karakterize edildi. Bileşikteki dört koordinasyonlu Pd iyonu kare düzlem geometriye sahiptir. C–H···O ve C–H···Cl moleküller arası etkileşimler polimerik zincir bir ağ oluşturur. Bu ağ, *bc* düzleminde ve *a* ekseninde boyunca $\pi \cdots \pi$ etkileşimleriyle istiflenerek 3 boyutlu kararlı bir yapı oluşturdu.

TEŞEKKÜR

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Aakeröy CB, Desper J and Levin B, 2005. Crystal Engineering Gone Awry and The Emergence of The Boronic Acid–Carboxylate Synthons. *CrystEngComm*, 7:102–107.
- Acıkbas G, Calıs Acıkbas N, 2022. The Effect of Sintering Regime on Superhydrophobicity of Silicon Nitride Modified Ceramic Surfaces. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 734–744.
- Brdar-Jokanović M, 2020. Boron Toxicity and Deficiency in Agricultural Plants. *International Journal of Molecular Science*, 21(4):1424.
- Brooks WLA and Sumerlin BS, 2016. Synthesis and Applications of Boronic Acid-Containing Polymers: From Materials to Medicine. *Chemical Reviews*, 116:1375–1397.
- Cai D, Larsen, RD and Reider PJ, 2002. Effective Lithiation of 3-Bromopyridine: Synthesis of 3-Pyridine Boronic Acid and Variously 3-Substituted Pyridines. *Tetrahedron Letters*, 43:4285–4287.
- Campos-Gaxiola JJ, García-Grajeda BA, Hernández-Ahuactzi IF, Guerrero-Álvarez JA, Höpfl H and Cruz-Enríquez A, 2017. Supramolecular Networks in Molecular Complexes of Pyridine Boronic Acids and Polycarboxylic Acids: Synthesis, Structural Characterization and Fluorescence Properties. *CrystEngComm*, 19:3760–3775.
- Çetiner H, Şenol FF, Düzer S, 2020. Klinik Araştırma Akut Diffüz Eksternal Otit Tedavisinde Borik Asidin ve Deksametazon- Siprofloksasin Kombinasyonunun İyileşmeye ve Mikrobiyal Flora Üzerine Etkisi. *Fırat Tıp Dergisi*, 25:219–223.
- Cui X, Wang Y, Yan Y, Meng Z, Lu R, Gao H, Pan C, Wei X, Zhou W, 2022. Phenylboronic Acid-Functionalized Cross-Linked Chitosanmagnetic Adsorbents for The Magnetic Solid-Phaseextraction of Benzoylurea Pesticides. *Journal of Separation Science* 45:908–918.
- Damera NR and Pasam VK, 2008. Performance Profiling of Boric acid as Lubricant in Machining. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 3:239-244.
- Dolomanov OV, Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard, JAK and Puschmann H, 2009. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *Journal of Applied Crystallography*, 42:339–341.
- Erkarslan U, Dönmez A, Kara Subaşat H, Aygün M, Çoban MB, 2018. Synthesis, Structure and Photoluminescence Performance of a New Er³-Cluster-Based 2D Coordination Polymer. *Journal of Cluster Science*, 29: 1177-1183.
- Fujita N, Shinkai S and James TD, 2008. Boronic Acids in Molecular Self-Assembly. *Chemistry An Asian Journal*, 3:1076–1091.

- Gungor E, 2017. 3-D Polymeric Structure Formed by Hydrogen Bonds of Copper (II) Complex. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 642:21–28.
- Habes D, Morakchi S, Aribi N, Farine JP and Soltani N, 2006. Boric Acid Toxicity to The German Cockroach, *Blattella Germanica*: Alterations in Midgut Structure, And Acetylcholinesterase and Glutathione S-Transferase Activity. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 84:17–24.
- Hall DG, 2011. In *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials* Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Hernández MF, López PV, Conconi MS and Rendtorff NM, 2022. Effect of Boron Sources in The Thermal Behavior of A Clay-Based Ceramics. *Open Ceramics*, 100227.
- Hernández MF, Violini MA, Serra MF, Conconi MS, Suarez G and Rendtorff NM, 2020. Boric Acid (H₃BO₃) as Flux Agent of Clay-Based Ceramics, B₂O₃ Effect in Clay Thermal Behavior and Resultant Ceramics Properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139:1717–1729.
- Hezil H, 2016. Preparation, Structural and Thermal Studies of Boroxine Adducts Having Aryl Boronic Acids and Pyrazoles. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 10:42–55.
- James TD, 2016. Self and Directed Assembly: People and Molecules. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 12:391–405.
- Kadam RN, Shendge RS and Pande VV, 2015. A Review of Nanotechnology with an Emphasis on Nanoplex. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 51:255–263.
- Karakuş MF, Arda HN, İkinciogullari A, Gedikli Y, Coşkun S, Balaban N and Akdogan O, 2003. Asteatosis ve Kaşıntılı Hastalarda Dış Kulak Yolu Mikrobiyolojisi. *Kulak Burun Bogaz İhtisas Dergisi*, 11:33–38.
- Kim K and Kim K, 2018. Valuable Recycling of Waste Glass Generated from The Liquid Crystal Display Panel Industry. *Journal of Cleaner Production* 174:191–198.
- Kinzhlov MA, Novikov AS, Chernyshev AN and Suslonov VV, 2017. Intermolecular Hydrogen Bonding H···Cl⁻ in The Solid Palladium(II)-Diaminocarbene Complexes. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 232:299–305.
- Li B, Li T, Aliyu MA, Li ZH, Tang W, 2019. Enantioselective Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of α -Bromo Carboxamides and Aryl Boronic Acids. *Angewandte Chemie*, 201905174.
- Macrae CF, Edgington PR, McCabe P, Pidcock E, Shields GP, Taylor R, Towler M and van de Streek J, 2006. Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39:453–457.
- Marinara WA, Schieber LJ, Munson EJ, Day VW and Stella VJ, 2012. Properties of A Model Aryl Boronic Acid and Its Boroxine. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101:3190–3198.
- Muz B, Azab AK, Confalonieri L, Grosso ED, Fallarini S, Imperio D, Panza L, 2022. Synthesis, Equilibrium, and Biological Study of a C-7 Glucose Boronic Acid Derivative as a Potential Candidate for Boron Neutron Capture Therapy. *Bioorganic Medicinal Chemistry*, 59:116659.
- Rihan M, Nalla LV, Dharavath A, Patel S, Shard A, Khairnar A, 2022. Boronic Acid Derivative Activates Pyruvate Kinase M2 Indispensable for Redox Metabolism in Oral Cancer Cells. *Bioorganic Medicinal Chemistry Letter*, 59:128539.
- Nobrega G, Rodrigues de Souza R, Gonçalves IM, Moita AS, Ribeiro JE, Lima RA, 2022. Recent Developments on the Thermal Properties, Stability and Applications of Nanofluids in Machining, Solar Energy and Biomedicine. *Applied Sciences*, 12:1115-1133.

- Obuobi S, Voo ZX, Low MW, Czarny B, Selvarajan V, Ibrahim NL, Yang YY and Ee PLR, 2018. Phenylboronic Acid Functionalized Polycarbonate Hydrogels for Controlled Release of Polymyxin B in Pseudomonas Aeruginosa Infected Burn Wounds. *Advanced Healthcare Materials*, 7:1701388.
- Sen S, Mondal N, Ghosh W and Chakraborty R, 2022. Inducible Boron Resistance Via Active Efflux in Lysinibacillus And Enterococcus Isolates From Boron-Contaminated Agricultural Soil. *BioMetals*, 35:215–228.
- Sheldrick GM, 2015. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 71:3–8.
- Sheldrick GM, SADABS V2008/1, University of Göttingen, Germany.
- Sierras A, Wada-Katsumata A and Schal C, 2018. Effectiveness of Boric Acid by Ingestion, But Not by Contact, Against the Common Bed Bug (Hemiptera: Cimicidae). *Journal of Economic Entomology*, 111:2772–2781.
- SAINT V7.60A, Bruker-AXS, 2008. Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Torborg C and Beller M, 2009. Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 351:3027–3043.
- Tsuchido Y, Horiuchi R, Hashimoto T, Ishihara K, Kanzawa N and Hayashita T, 2019. Rapid and Selective Discrimination of Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria by Boronic Acid-Modified Poly(amidoamine) Dendrimer. *Analytical Chemistry*, 91:3929–3935.
- Wang P, Pei D, Wang Z, Li M, Ma X, You J and Li C, 2020. Biocompatible and Self-Healing Ionic Gel Skin as Shape-Adaptable and Skin-Adhering Sensor of Human Motions. *Chemical Engineering Journal*, 398: 125540.
- Yahsi Y, Gungor E and Kara H, 2015. Chlorometallate-Pyridinium Boronic Acid Salts for Crystal Engineering: Synthesis of 1D, 2D and 3D Hydrogen Bond Networks. *Crystal Growth and Design*, 15: 2652–2660.
- Yang W, Gao X and Wang B, 2003. Boronic Acid Compounds as Potential Pharmaceutical Agents. *Medicinal Research Reviews*, 23:346–368.
- Zhu Q, Saeed M, Song R, Sun T, Jiang C, Yu H, 2020. Dynamic Covalent Chemistry-Regulated Stimuli-Activatable Drug Delivery Systems for Improved Cancer Therapy. *Chinese Chemical Letter*, 31:1051–1059.
- Zhu Y, Zeng S, Li B, McEllin AJ, Liao J, Fang Z, Xiao C, Bruce DW, Zhu W, Wang Y, 2022. Liquid-Crystalline Thermally Activated Delayed Fluorescence: Design, Synthesis, and Application in Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes. *Applied Materials Interfaces*, 14:15437–15447.

Atf İçin: Erol A, 2022. XA yapıdaki Ti_2RuSn ters-Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1496 - 1505.

To Cite: Erol A, 2022. Theoretical investigation of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of Ti_2RuSn reverse-Heusler alloy in XA structure. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1496 - 1505.

XA yapıdaki Ti_2RuSn ters-Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi

Erol ALBAYRAK ^{1*}

ÖZET: Ters-Heusler (XA) yapıdaki üçlü Ti_2RuSn alaşımının bazı yapısal özellikleri, manyetikliği, elektronik yapısı ve ayrıca elastisitesi DFT olarak bilinen yoğunluk fonksiyonel teorisi içerisinde yer alan genelleştirilmiş grandyent kabulleri kullanılarak incelenmiştir. Hesaplanan optimize edilmiş örgü sabitinin, toplam manyetik momentin ve elektronik bant yapısının literatürde yer alan mevcut verilerle uyumlu olduğu görüldü. Spin polarize bant hesaplamasından, Ti_2RuSn alaşımı spin-aşağı yöneliminde 0.405 eV'luk bir yasak enerji aralığına sahipken, spin-yukarı yöneliminde metalik özellik göstermekte olduğu ve bundan dolayı yarı metalik ferromanyetik bir doğaya sahip olduğu tahmin edildi. İkinci dereceden elastik sabitlerinin sonuçlarının, bu alaşım için Born mekanik kararlılık kriterlerini karşıladığı ve mekanik olarak kararlı olduğu anlaşıldı. Ayrıca, Pugh kriterlerine göre B/G oranı 3.23 olan bu alaşımın 1.75 sınırından büyük olması nedeniyle sünek bir doğaya sahip olduğu ve anizotropi faktörü (A) 2.88 olması nedeniyle anizotropik davranış gösterdiği tespit edildi. İncelenen bu alaşımın spin elektronu uygulamaları için umut verici bir aday olduğu söylenebilir

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyonel teori, elastik özellikler, ters-Heusler, yarı metalik malzemeler.

Theoretical investigation of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of Ti_2RuSn reverse-Heusler alloy in XA structure

ABSTRACT: Structural, magnetic, electronic and elastic properties of the ternary Ti_2RuSn alloy in reverse-Heusler (XA) structure were investigated using density functional theory and generalized grandyent approach. It was seen that the calculated optimized lattice constant, total magnetic moment and electronic band structure were compatible with the available data in the literature. From the spin polarized band calculation, it was predicted that the Ti_2RuSn alloy has a band gap of 0.405 eV in the spin-down orientation, while it shows metallic properties in the spin-up orientation and therefore has a semi-metallic ferromagnetic nature. The results of the second order elastic constants were found to meet the Born mechanical stability criteria for this alloy and to be mechanically stable. In addition, it was determined that this alloy, which has a B/G ratio of 3.23 according to Pugh criteria, has a ductile nature due to its greater than 1.75 limit and exhibits anisotropic behavior due to its anisotropy factor (A) of 2.88. It can be said that the investigated alloy is a promising candidate for spin electronics applications.

Keywords: Density functional theory, elastic properties, inverse-Heusler, semi-metallic materials.

¹ Erol ALBAYRAK ([Orcid ID: 0000-0001-9161-9068](https://orcid.org/0000-0001-9161-9068)) Kırıkkale Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kırıkkale, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Erol ALBAYRAK, e-mail: erol_albayrak@hotmail.com

GİRİŞ

Yüksek sıcaklıklardaki kararlı davranışları, hafif olmaları, mukavemetlerinin yüksek olması, alaşımlarının ve bileşiklerinin uzay araçları ve otomotiv endüstrisinde çok kullanılıyor olması gibi nedenler sayesinde titanyumlu (Ti) bileşiklerin ya da alaşımların fiziksel ve kimyasal özellikleri oldukça önem arz etmektedir (Urtekin, 2015). Bununla birlikte Hartley 1991’de yaptığı çalışmada platin grubu metallerin iyi birer reaktif element olduklarını ortaya koymuştur. Bu metallerden olan rutenyum (Ru) ise çok iyi bir katalitik aktiviteye sahip olması, yüksek korozyon direnci gibi özellikleri nedeniyle endüstride titanyum (Ti) ve kalay (Sn) ile birlikte anot materyalleri için TiRuSnO₂ şeklinde kullanılırlar (Panizza ve ark., 2013).

Ru-Ti sistemi, Gao ve ark. (2009), Jahnatek ve ark. (2011) gibi bilim insanlarınca detaylı bir biçimde çalışılıp ortaya önemli sonuçlar koymuşlardır. Jahnatek 2011’de ve Jain 2014’te yaptığı çalışmalarla B2 durumundaki RuTi sistemlerinin elektronik, elastik ve yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Yine bir RuTi çalışması Örnek (2017) tarafından yapılarak B2 fazındaki RuTi sisteminin yapısal, elastiki, titreşim ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) kullanarak incelemiştir. RuTi bazlı çalışmaların tamamı Ti₂RuSn alaşımının doğasını anlamakta TiRu açısından bilgi verdikleri için önem arz etmektedirler. Ayrıca, Örnek ve ark. (2021) (Ti_{1-x}V_x)₂FeGa alaşımının yapısal, manyetik, elektronik ve titreşim özelliklerini incelemişlerdir ve çeşitli katkılama oranlarına göre sonuçları elde etmişlerdir.

Bazı malzemeler bir spin yöneliminde metalik özellik gösterirken diğer spin yöneliminde yarı iletken özellik gösterirler. Bu tür malzemeler Yarı Metalik (YM) malzemeler olarak adlandırılırlar (Taşkın ve ark., 2017).

YM ferromanyetik malzemelerin yüksek spin polarizasyon kapasitesine sahip oldukları düşünülür ve bu malzemeler sanayide manyetik sensörler, veri depo aparatı ve kalıcı mıknatıslar gibi bazı cihazlarda kullanılmaktadırlar (Taşkın ve ark., 2017).

YM malzemeler bir spin yöneliminde metalik özellik gösterirken diğer spin yöneliminde yarı iletken özellik gösterirler. Taşkın ve ark. 2017 de yaptıkları çalışmada Ti₂RuSn alaşımının bazı kararlı durumlarını ve elastik sabitlerini incelemiş ve bu malzeme için en kararlı durumun XA yüzey merkezli kübik (FCC) kristal yapıda olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, bu alaşımın elektronik yapı ve manyetik özelliklerini inceleyerek yarı metalik özelliklerini ortaya koymuşlardır.

Tüm bu bilgiler ışığında literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunan Ti₂RuSn alaşımının fiziksel özellikleri yeterince tanımlanamamıştır. Bundan dolayı bu alaşımın taban durum özelliklerini tam olarak belirlemek için yoğunluk fonksiyonel teorisi içerisinde yer alan genelleştirilmiş grandyent yaklaşımı kullanılması amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda bu çalışmada; Ters-Heusler (XA) yapıdaki üçlü Ti₂RuSn alaşımının yapısal, manyetik, elektronik bant ve elastik özellikleri incelenmiştir.

MATERYAL ve METOT

Çok elektronlu bir atomik sistem ele alındığında elektronların bulunma ihtimallerine göre bir fonksiyon türetilmek istendiğinde öncelikle Hamilton ifadesi yoğunluk fonksiyonu teorisine göre (DFT) temel durumun dejenere olmadığı durumlar için eşitlik 1 de verildiği gibi yazılabilir.

$$H = T + V \quad (1)$$

Bu ifadedeki kinetik enerji eşitlik 2’de, potansiyel enerji de eşitlik 3 te verilmiştir.

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \varphi^* (r) \int \nabla \varphi (r) dr \quad (2)$$

$$V = \int \vartheta(r) \varphi^*(r) \varphi(r) dr \quad (3)$$

Hohenberg ve Kohn yaptıkları çalışmalarda çok elektronlu yapıların taban durum enerjilerinin elektronların yoğunluklarına bağlı olduklarını eşitlik 4 te ki gibi göstermişlerdir (Hohenberg ve ark., 1964 ; Kohn ve ark., 1965).

$$E_{\theta} [n] = \int v(r) n(r) d(r) + F[n(r)] \quad (4)$$

Bu çalışmada yapılan hesaplamalar da çoklu elektron yapısına sahip moleküler yapıdaki malzemeler için önemli sonuçlar veren DFT yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Denge durumundaki minimum enerjisi, yapısal ve diğer özellikleri hesaplamak için DFT yaklaşımını dikkate alan Quantum-ESPRESSO paket programı kullanılmıştır (Giannozzi ve ark., 2009).

Minimum enerji durumunu tespit etmek için gerekli olan taban durum elektronik yük yoğunluğu ifadesi Kohn ve Sham'ın 1965 yılında yaptığı çalışmada;

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (5)$$

olarak belirtilmiştir (Kohn ve ark.,1965).

Elektronları bir biriyle etkileşmeyen moleküler yapılar için karşılıklı Değiş-tokuş etkileşimlerinin katkısı bilinemez, bu yüzden de değiş- tokuş korelasyon potansiyeli için bazı yaklaşımları göz önünde bulundurmak gerekir. değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin tespiti için ilk sistemi homojen bir gaz ortamı olarak kabul eden yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılmıştır (Giannozzi ve ark., 1991). Homojen olmayan sistemler için LDA yaklaşımına elektronik yük yoğunluğunun gradyenti eklenerek daha başarılı sonuçların alınması amaçlanmıştır. Bu şekilde LDA yaklaşımına elektronik yük yoğunluğunun gradyenti eklenerek genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı ortaya çıkmış olup Perdew-Burke-Ernzeshof, genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (PBE-GGY) da genelleştirilmiş bir gradyent yaklaşımıdır (Perdew ve ark., 1996). Bu çalışmada da daha başarılı sonuçlar için PBE-GGY yaklaşımı kullanılmıştır.

Çok elektronlu bir moleküler sistemde enerji hesaplamaları için elektronlardan gelen katkılar için de çeşitli yaklaşımlar yapmak gerekmektedir. Buna göre 1'den fazla elektronu olan bir atomun schrödinger denklemi eşitlik 6 da ki gibi yazılabilir.

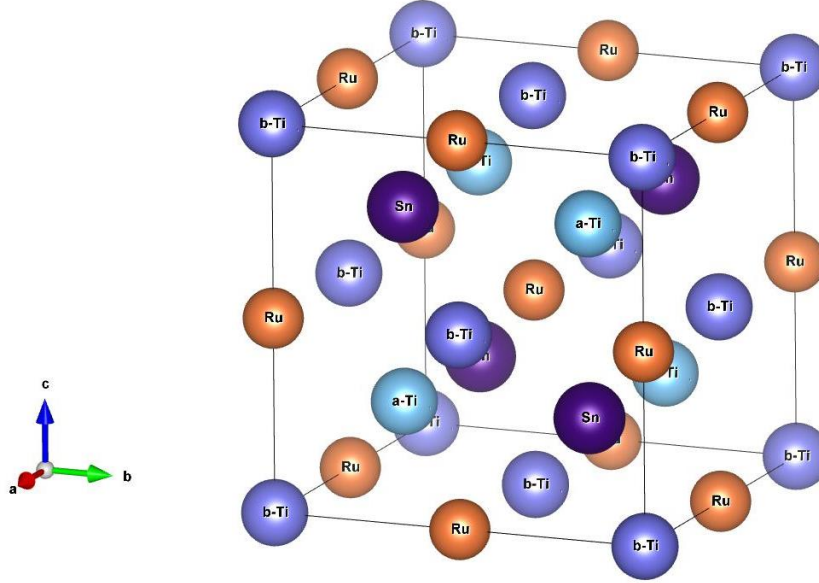
$$H\varphi = \varepsilon\varphi \quad (6)$$

Burada H, ε operatörler olup φ ise dalga fonksiyonudur. Genel olarak bu dalga fonksiyonu atomun kor elektronları yani çekirdeğe yakın ve dolu orbitallerdeki elektronlarla değerlik elektronlarından katkılarının toplamı şeklinde ifade edilebilir. Bununla birlikte schrödinger denkleminde kor ve değerlik elektronlarının etkileşimleri de yapay potansiyel olarak eklenmelidir. Gerçek bir potansiyele göre daha kısa sürede yakınsayan yani sıfır değerine ulaşan potansiyellerden biri de pseudopotansiyeller olarak adlandırılırlar (Srivastava G.P., 1990).

Bu yüzden de Ti, Ru ve Sn atomlarına ait bu çalışmada pseudopotansiyeller Rappe grubdan alınmıştır (Garrity, 2014). Kullanılan elektronik dalga fonksiyonlarının açılımı için kesme enerjisi 40 Ry ve elektronik yük yoğunluğu için kinetik enerji 400 Ry olarak alınarak kesme sınırına kadar incelendi. Brillouin-bölgesi tamamlamaları $8 \times 8 \times 8$ k-noktaları örgü değerleri kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirildi. Fermi yüzeyine kadar yapılan incelemede tamamlamaların gerçekleştirilmesi için smearing tekniği kullanılıp smearing parametresi 0.02 Ry alınarak gerçekleştirildi (Methfessel, Paxton, 1989). Alaşımın elastik özellikleri ve termodinamik özellikleri thermo_pw programı ile incelendi (Corso, 2016). Elastik sabitleri, alaşıma stress uygulanarak bozulmamış ve bozulmuş kristal yapı arasındaki enerji farkından elde edilmektedir. Termodinamik özellikler ise Debye modeli esas alınarak yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

XA kristal simetrisinde bulunan Ters-Heusler yapısının ilkel birim hücresi 4 atom içermektedir. Ti_2RuSn alaşımı F-43m uzay grubu olarak adlandırılan atomik dizilime ve XA kristal simetrisine sahiptir. Bu alaşımın yapısı iç içe geçmiş 4 FCC hücre içerdiğinden aynı zamanda Ters-Heusler yapıya sahip bir alaşım olarak da incelenebilmektedir. Bu çalışmada, Ti_2RuSn Ters-Heusler alaşımındaki atomların koordinatları xyz koordinat sistemine göre; a-Ti (3/4, 3/4, 3/4), b-Ti (0, 0, 0), Sn (1/4, 1/4, 1/4) ve Ru (1/2, 1/2, 1/2) olacak şekilde kristal yapı oluşturuldu (Bkz. Şekil 1).



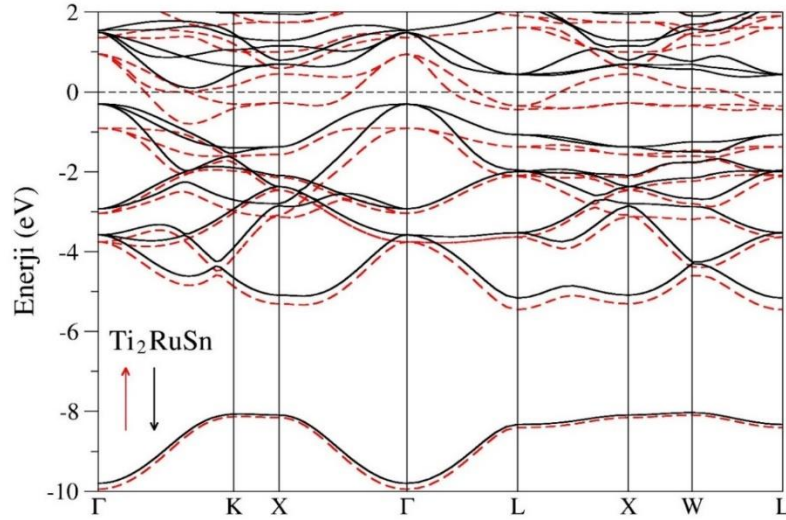
Şekil 1. XA kristal simetrisinde bulunan Ti_2RuSn Ters-Heusler alaşımının kristal yapısı

Oluşturulan kristal yapının toplam enerjisini minimum olduğu denge durumu örgü sabiti değeri $a_0 = 6.435 \text{ \AA}$ olarak belirlendi (Taşkın ve ark. 2017). FLAPW metot ile yaptıkları çalışmada Ti_2RuSn alaşımının örgü sabitini 6.44 \AA olarak hesapladı. Bu çalışmada elde edilen örgü sabiti değeri Taşkın ve ark. (2017) tarafından elde edilen değerinden %0.08'lik bir farkla elde edilerek oldukça uyumlu olarak bulundu.

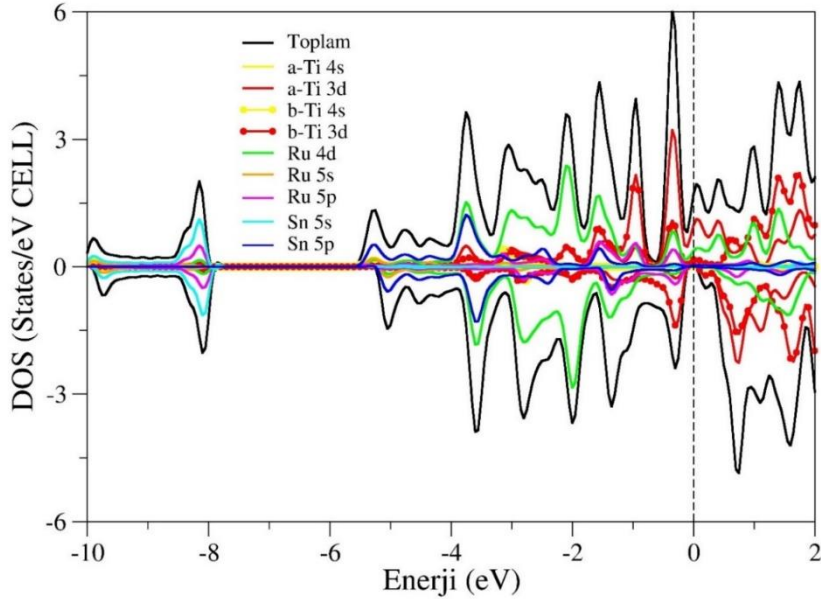
XA kristal simetrisinde bulunan F-43m uzay grubundaki Ti_2RuSn Ters-Heusler alaşımının spin polarizasyonu hesaba katılarak spin yönelimlerine göre elektronik özellikleri hesaplandı. Ti_2RuSn Ters-Heusler alaşımının Şekil 2'deki yüksek simetri yönelimlerine göre elde edilen elektronik bant eğrilerine bakılarak spin yukarı ve spin aşağı değerleri incelendiğinde malzemenin spin yukarı yöneliminde valans ve iletkenlik bantlarının iç içe geçtiği görülmektedir. Ayrıca spin yukarı yönelimde Fermi enerji seviyesi civarında herhangi bir yasaklanmış enerji aralığı bulunmadığından malzemenin metalik karakterde olduğu anlaşılmaktadır. Spin aşağı yöneliminde ise Fermi enerji seviyesi yakınlarında dolaylı geçişe sahip bir yasaklı enerji aralığı olduğu Şekil 2'den anlaşılmaktadır. Bu yasaklı enerji aralığı 0.405 eV olarak hesaplanmıştır. Bu yüzden spin aşağı yöneliminde yarıiletken karakterde olduğu da söylenebilir. Dolayısıyla spin yukarı yönelimi iletken iken spin aşağı yönelimi yarıiletken karakterde olan Ti_2RuSn Ters-Heusler alaşımının yarı metalik (YM) karakterde olduğu söylenebilir.

Elektronik yapının daha iyi anlaşılması amacı ile Ti_2RuSn Ters-Heusler alaşımı için kısmi durum yoğunluğu ve toplam durumların yoğunluğu eğrileri elde edildi. Şekil 3'de verilen durum yoğunluğu eğrileri incelendiğinde Fermi enerji düzeyi yakınlarında spin yukarı yöneliminde iletkenliğe en fazla katkı sırasıyla a-Ti atomunun 3d orbitali (a-Ti 3d) ve Ru atomunun 4d orbitalinden (Ru 4d) sağlanmaktadır.

Fermi enerji seviyesinin aşağısındaki 0 ile -1 eV aralığındaki kısımda ise a-Ti 3d orbitalindeki elektronlarının katkısı daha baskınken -1 ile -3 eV aralığında ise Ru 4d orbital elektronlarının katkısı daha baskın halde keskin tepeler oluşturur. -3 ile -4 eV aralığındaki keskin tepelerde ise Ru 4d orbitalindeki elektronlar ile Sn 5p orbitalindeki elektronların hibritleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 2. Ti_2RuSn Ters-Heusler yapısına sahip alaşımının yüksek simetri yönleri doğrultusunda ki elektronik bant eğrileri



Şekil 3. Ti_2RuSn Ters-Heusler alaşımının spin yönelimlerine bakılarak hazırlanan kısmi durum yoğunluğu ve toplam durum yoğunluğu eğrileri

Spin yönelimlerine bakılarak incelenen elektronik özellikler kapsamında elektronik bant eğrileri ve durum yoğunlukları hesaplanan Ti_2RuSn Ters Heusler alaşımının spin yönelimlerinin simetrik olmadığı görülmektedir (Bkz. Şekil 2; Şekil 3). Spin yönelimlerinin simetrik olmaması bu alaşımın bir manyetik momente sahip olduğu anlamına gelmektedir. Spin aşağı ve spin yukarı durumlarının farkından bu alaşımın toplam manyetik moment $2\mu_B$ olarak elde edildi. Ayrıca, Slater Pauling ilkesine göre ise Ti_2RuSn Ters-Heusler alaşımı için toplam manyetik moment $M_T = Z_T - 18$ formülü göz önüne alınarak $2\mu_B$ olarak hesaplanmıştır (Galanakis I ve ark. 2006; Wei X.P. ve ark. 2012). Elektronik özelliklerden ve Slater Pauling ilkesinden elde edilen sonuçların birbirleriyle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

Bir malzemenin sertliği, mekanik kararlılığı gibi özellikleri o malzemenin esnekliğine bağlıdır. Esneklik ise malzeme üzerine uygulanan zorlamaya karşı uyguladığı tepkinin bir ölçüsü olan elastik sabitleriyle ilgilidir. Kübik bir kristalin mekanik kararlılığını incelerken elastik sabitlerinin Born kararlılık kriterlerini sağlaması gerektiğini unutmamak gerekir. Kübik yapılar için Born kararlılık kriterleri;

$$C_{44} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (7)$$

olarak belirtilmiştir (Born M., Huang K., 1954; Arıkan N. ve ark., 2014). Burada C_{11} , C_{12} ve C_{44} malzemeye ait elastik sabitleridir. Bu kriterler kübik kristal yapının elastik sabitleri için geçmişte oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Ti₂RuSn ters Heusler elastik özellikleri ise birbirinden bağımsız olan C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri ile tam olarak anlaşılabilir. Çizelge 1’de Ti₂RuSn alaışımı için hesaplanan elastik sabitlerinin değerleri verilmiştir. Ti₂RuSn ters Heusler alaışımının hesaplanan elastik sabitleri Eş. 1’de verilen Born kararlılık kriterlerini karşıladığından F-43m uzay grubunda bulunan bu alaışımın mekanik olarak kararlı olduğu söylenebilir.

Çizelge 1. Ti₂RuSn ters Heusler alaışımının elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44} ; GPa)

Malzeme	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Ti ₂ RuSn	215.52	157.52	83.62

Ayrıca Çizelge 2’de Ti₂RuSn ters Heusler alaışımı için hesaplanan elastik sabitlerinden alaşıma ait; Young modülü, Bulk modülü, Kayma modülü, poisson oranı, B/G ve anizotropi faktörü gibi nicelikler Voight-Reuss yaklaşımına göre hesaplanarak verilmiştir. Ayrıca bu yaklaşıma göre Bulk Modülü B , Kayma modülü G , Young modülü E , poisson oranı σ ve Anizotropi faktörü A aşağıda verilen eşitliklere göre hesaplanmıştır (Al S. ve ark.,2018).

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (8)$$

$$G = \frac{5(C_{11} - 2C_{12}) \cdot C_{44}}{3(C_{11} - 2C_{12}) + C_{44}} \quad (9)$$

$$E = \frac{9 \cdot B \cdot G}{3B + G} \quad (10)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (11)$$

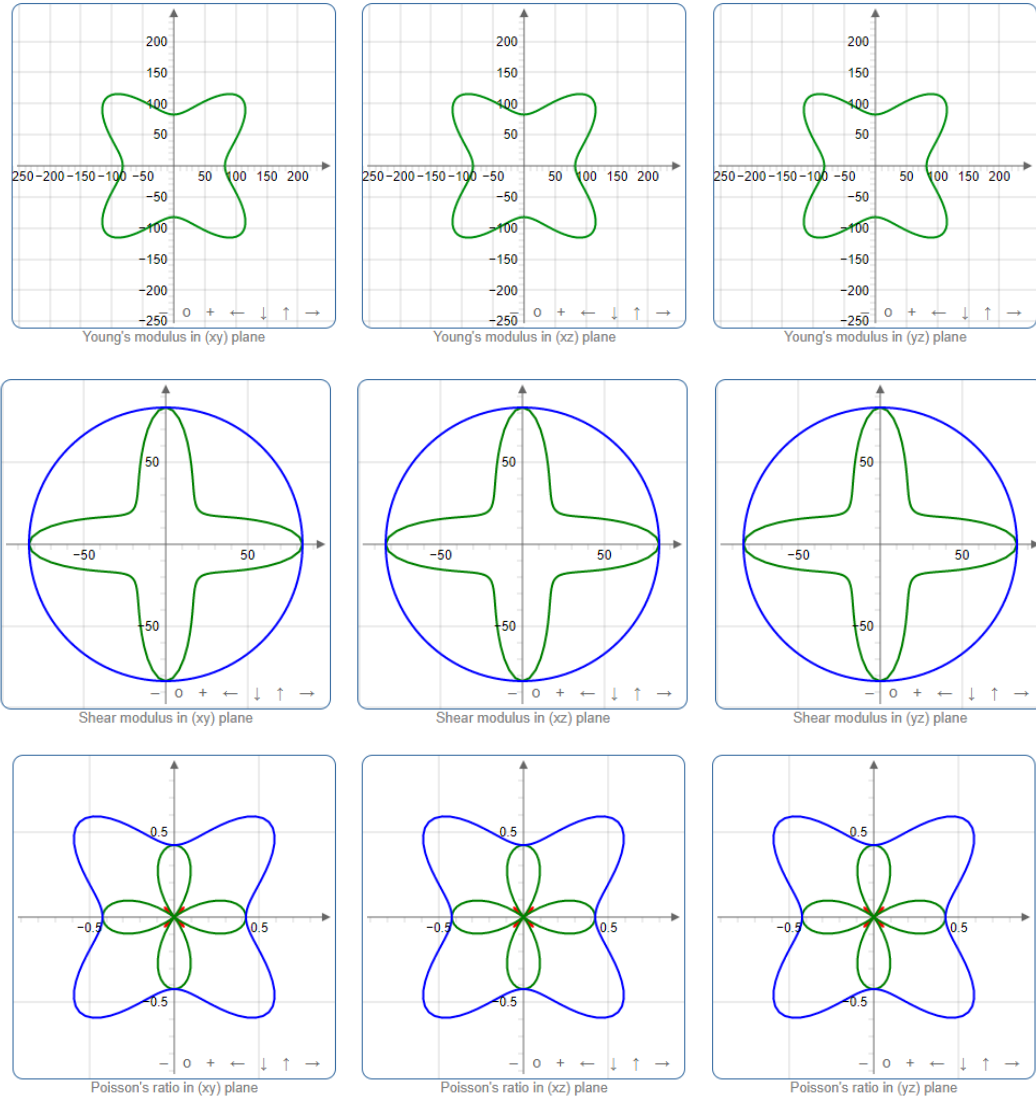
$$A = \frac{2 \cdot C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (12)$$

Çizelge 2. Ti₂RuSn ters Heusler alaışımının Bulk Modülü (B ; GPa), Kayma modülü (G ; GPa), Young modülü (E ; GPa), B/G oranı, poisson oranı (σ) ve Anizotropi faktörü

Malzeme	B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	E_V	E_R	E	B/G	σ	A
Ti ₂ RuSn	176.85	176.85	176.85	61.8	47.69	5473	165.99	131.27	148.63	3.23	0.36	2.88

Elde edilen bu değerler incelendiğinde, Ti₂RuSn ters Heusler alaışımının Bulk modülü değeri tahmin edildiği üzere C_{11} ve C_{12} sabitleri arasındaki bir değerde hesaplandı. Buna ek olarak, bu alaışımın Bulk modülü ve Young modülü değerlerinden az sıkışabilir olduğu anlaşılmaktadır. Ancak makaslama kuvvetler arası sıkışabilirliğin bir ölçüsü olan Kayma modülü değerinden ise bu alaışımın karşılıklı köşelerden sıkışabilirliğinin biraz daha yüksek olduğu söylenebilir. Pugh’un kriterine göre B/G oranı göz önüne alındığında 1.75 sınırından büyük değerler için malzemelerin sünek bir doğaya, 1.75 sınırından küçük değerler için ise kırılğan bir doğaya sahip olduğu söylenir (Pugh 1954). Bu alaışımının B/G oranı 3.23 olarak elde edildi ve 1.75 sınırından büyük bir değerdedir. Bundan dolayı, Ti₂RuSn ters Heusler alaışımının sünek bir doğaya sahip olduğu söylenebilir. Yine poisson oranından bu alaışımın

sünek bir doğaya sahip olduğu sonucu çıkmaktadır. Ayrıca, poisson oranı atomik bağlanmalar ile ilgili bilgiler içermektedir. Bu değer kovalent karakterdeki malzemeler için 0.1 civarındayken iyonik karakterli malzemeler ele alındığında ise 0.25 civarında hesaplanılmıştır. (Bannikov ve ark., 2007; Örnek ve ark., 2017). Bu alaşım için elde edilen poisson oranı (0.36) 0.25 değerine yakın olduğundan Ti_2RuSn ters Heusler alaşımında iyonik karakterin baskın olduğu anlaşılmaktadır. Cauchy basıncı olarak adlandırılan $C_{11} - C_{12}$ değerinin pozitif olması bu alaşımın atomları arasındaki bağlanmalarda iyonik karakterin baskın olduğunu doğrulamaktadır.

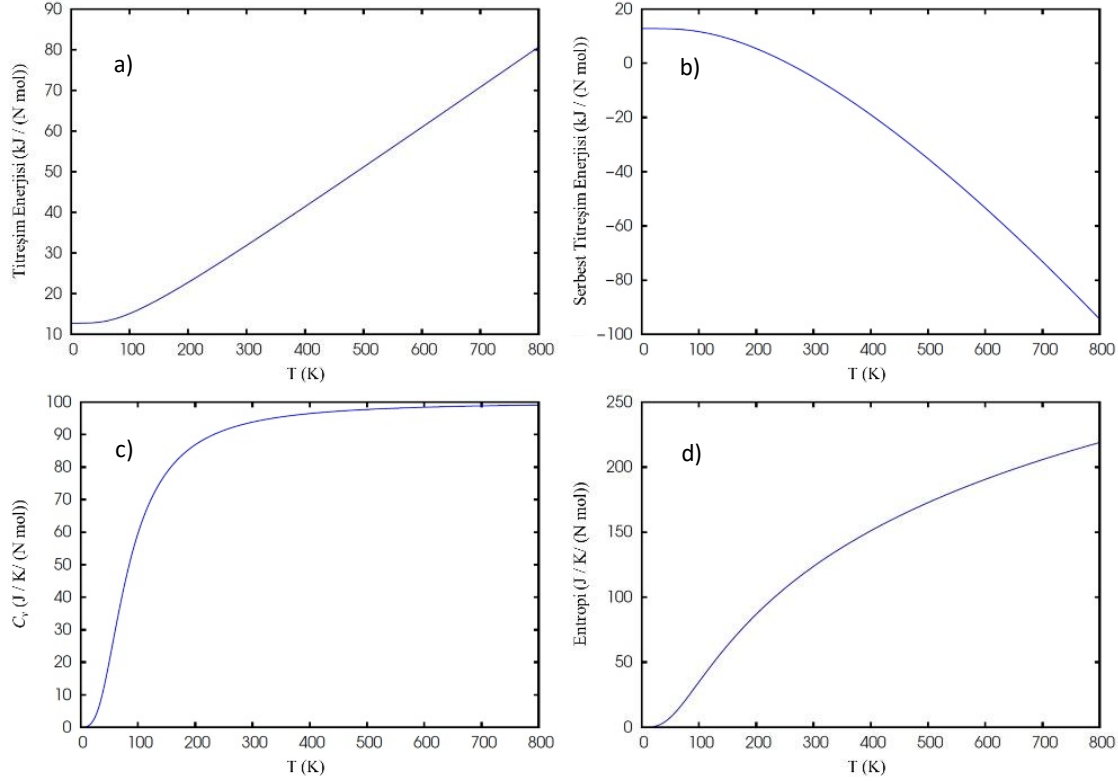


Şekil 4. Ti_2RuSn alaşımının sırasıyla Young modülü, Kayma modülü ve son olarak poisson oranının iki boyutlu yönlere göre çizilmiş hali

Malzemelerin elastik anizotropi derecesini tahmin etmek için kullanılmakta olan anizotropi faktörü bu alaşım için 2.88 olarak elde edildi. Tamamen izotropik olan malzemeler için anizotropi faktörünün değeri 1'dir. Buna göre Ti_2RuSn alaşımının elastik anizotropik olduğu anlaşılmaktadır. Bu alaşımın anizotropik olması nedeniyle, yön bağımlılığına göre değişimi Young modülünün, Kayma modülü ve Poisson oranı iki boyutlu olarak bu alaşım için hesaplandı. Bu parametrelerin maksimum ve minimum değerleri Çizelge 3'te verildi. Hesaplamaları gerçekleştirmek için ELATE kodu (Gaillac, 2016) benimsendi.

XA yapıdaki Ti_2RuSn ters-Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi**Çizelge 3.** Ti_2RuSn ters Heusler alaşımının Young modülü (E ; GPa), Kayma modülü (G ; GPa) ve poisson oranı (σ) maksimum ve minimum değerleri

E		G		σ	
E_{min}	E_{max}	G_{min}	G_{max}	σ_{min}	σ_{max}
82,49	216,71	29,00	83,62	-0,08	0,79

**Şekil 5.** Ti_2RuSn ters Heusler alaşımı için; a) Titreşim enerjisini, b) Serbest titreşim enerjisinin, c) Isı sığasının ve d) Entropinin sıcaklığa bağlı değişimleri

Debye modeli esas alınarak Ti_2RuSn ters Heusler alaşımına ait elde edilmiş olan termodinamik özellikler Şekil 5'te görülmektedir. Bu alaşıma ait termodinamik özellikler incelendiğinde beklenildiği üzere titreşim enerjisinin sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir (Bkz. Şekil 5-a). Enerjinin korunumu gereği Ti_2RuSn ters Heusler alaşımını oluşturan atomlar arasındaki titreşim enerjisi artarken serbest titreşim enerjisi ise azaldığı Şekil 5-b'de açıkça görülmektedir. Şekil 5-c'de görüldüğü üzere ısı sığasının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde birim hücrede 4 atom bulunduran bu alaşımının ısı sığası yüksek sıcaklıklara gidildikçe Dulong-Petit limiti (Petit 1819) olarak bilinen 3NR değerine doğru gittiği anlaşılmaktadır. Ayrıca düşük sıcaklık değerlerinde ısı sığası hızla artarken yüksek sıcaklık değerlerine doğru artış hızı azalmakta ve giderek düzleşmektedir. Bütün dalga boylarının uyarıldığı sıcaklık olarak bilinen ve ısı sığasının düzleşmeye başladığı noktadaki sıcaklığı olan Debye sıcaklığı bu alaşım için 304,805 K olarak hesaplanmıştır. Son olarak, düzensizliğin bir derecesi olan entropinin sıcaklığa bağlı değişimi ele alınacak olursa bu alaşım için sıcaklık arttıkça entropinin yani düzensizliğin arttığı Şekil 5-d'de görülmektedir.

SONUÇ

Ti_2RuSn alaşımının yapısal, elastik, elektronik ve termodinamik özellikleri, DFT yaklaşımı göz önüne alınarak incelenmiştir. İncelenen alaşımın elastik ve termodinamik özelliklerine yapılan literatür taraması sırasında rastlanmamış ve ilk kez bu çalışma ile rapor edilmiştir. Hesaplanan örgü sabiti (6.44 Å) %0,08 lik bir farkla, toplam manyetik momentini ($2\mu_B$) ve elektronik bantları teorik veriyle oldukça

iyi bir uyum içindedir. Elektronik özellikleri hesaplanan bu alaşımın spin-aşağı yöneliminde 0.405 eV'luk bir yasaklı enerji bölgesine sahip olan yarı metalik bir manyetik olduğu bulunmuştur. Elastik sabitleri için hesaplanılan $C_{11} = 215.52$, $C_{12} = 157.52$ ve $C_{44} = 83.62$ değerleri göz önünde tutulduğunda bu alaşımın F-43m uzay grubundaki XA yapısında mekanik olarak kararlı olduğu rapor edildi. Ayrıca, bu alaşımın B/G oranının 3.23 olarak hesaplanmış olması yüzünden sünek bir doğaya sahip olduğu ve iyonik karakterli olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, Ti_2RuSn alaşımının anizotropi sabitinin 2.88 olarak hesaplanması bu malzemenin elastik anizotropik olduğunu gösterir.. Young modülü, Kayma modülü ve poisson oranının yön bağımlılığı dikkate alınarak sırasıyla $E = 148.63$, $G = 5473$, $\sigma = 0.36$ olarak hesaplandı ve sonuçları rapor edildi. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar uygulama ve bilimsel bakış açısından oldukça ilginçtir ve sonuçların bu alanda gelecekteki çalışmalar için referans veriler sağlayabileceğini umuyorum. Ayrıca bu çalışmada incelenen Ti_2RuSn alaşımını spin elektroniği uygulamaları için umut vaadeden bir adaydır.

KAYNAKLAR

- Urtekin L., 2015. Experimental investigation of process parameters for WEDM of Ti-6Al-4V/TiN composites. *Science and Engineering of Composite Materials*, 22 (6), 685-692.
- Hartlet F.R., 1991. *Chemistry of the Platinum Group Metals. Recent Developments 1st Edition - August 30.*
- Panizza M., Martinez-Huitle C.A., 2013. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – Comparison between Ti–Ru–Sn ternary oxide, PbO_2 and boron-doped diamond anode. *Chemosphere Volume 90, Issue 4, Pages 1455-1460*
- Gao Y., Guo C., Li C., Cui S., Du Z., 2009. Thermodynamic modeling of the Ru–Ti system, *Journal of Alloys and Compounds* 479, 148-151.
- Jahnatek M., Levy O., Hart G.L.W., Nelson L.J., Chepulskaa R.V., Xue J., Curtarolo S., 2011. Ordered phases in ruthenium binary alloys from high-throughput first-principles calculations, *Physical Review B*, 84, 214110-214118.
- Jain E., Pagare G., Chouhan S.S., Sanyal S.P., 2014. Electronic structure, phase stability and elastic properties of ruthenium based four intermetallic compounds: Ab-initio study, volume 54.
- Örnek O., 2017. B2 fazda intermetalik RuTi alaşımının elektronik, elastik ve fonon özelliklerinin incelenmesi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi* cilt:8, sayı:4, 845-851
- Örnek O., İyigör A., Meriç A.S., *et al.* 2021. First-Principle Investigations of $(Ti_{1-x}V_x)_2FeGa$ Alloys. A Study on Structural, Magnetic, Electronic, and Elastic Properties. *Russ. J. Phys. Chem.* 95, 2592–2599
- Taşkın F., Atiş M., Canko O., Kervan S., Kervan N., 2017. Half-metallicity in the inverse Heusler Ti_2RuSn alloy: A first-principles prediction, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 426, 473–478
- Hohenberg P., Kohn W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, 136 (3B), pp. B864-B871
- Kohn W., Sham L.J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, 140 (4A), pp. A1133-A1138
- Giannozzi P. et al., 2009. Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 (39), p. 395502
- Giannozzi P., De Gironcoli S., Pavone P., Baroni S., 1991. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B* 43 7231, 1991.

- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18), pp. 3865-3868
- Srivastava G.P., 1990. The physics of phonons. Adam Hilger: Bristol,
- Garrity K.F., *et al.* 2014. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations, *Comput. Mater. Sci.*, 81, pp. 446-452
- Methfessel M., Paxton A., 1989, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B*, 40 (6), p. 3616
- Corso A.D., 2016. Elastic constants of beryllium: a first-principles investigation, *J. Phys: Condens. Matter* 28, 075401
- Wei X.P., Deng J.B., Mao G.Y., Chu S.B., Hu X.R., 2012. Half-metallic properties for the Ti_2YZ ($Y = Fe, Co, Ni, Z = Al, Ga, In$) Heusler alloys: A first-principles study, *Intermetallics* Volume 29, Pages 86-91
- Born M., Huang K., 1954. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford.
- Arikan N., İyigör A., Candan A., Uğur Ş., Charifi Z., Baaziz H., Uğur G., 2014. Electronic and phonon properties of the full-Heusler alloys X_2YAl ($X = Co, Fe$ and $Y = Cr, Sc$): a density functional theory study *J. Mater. Sci.* 49 4180–90
- Al S., Arikan N., Demir S. and İyigör A., 2018. "LatticeDynamic Properties of Rh_2XAl ($X= Fe$ and Y) Alloys", *Physica B: Condensed Matter*, 531, pp. 16-20,
- Pugh S.F., 1954. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45:367, 823-843, DOI: 10.1080/14786440808520496
- Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L., 2007. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite $TaThN_3$. *Physica status solidi (RRL)* – Rapid Res. Lett., 1 (3), pp. 89-91
- Örnek O, İyigör A, Arikan N., 2017. L12 yapıdaki Co_3Al ve Co_3Ta alaşımlarının mekanik ve dinamik özellikleri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32 (2), DOI: 10.17341/gazimmfd.322160
- Gaillac R., Pullumbi P., Coudert FX., 2016. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *J. Phys.:Condens. Matter* 28, 275201, <http://progs.coudert.name/elate>.
- Petit PLDAT, 1819. Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur, *Annales de Chimie et de Physique* 10395–413.

Atf İçin: Ünal F, Aktaş S, 2022. Işığa Duyarlı n-tipi Katkılı Metal oksit/p-tipi Si Heteroekleminin Elektriksel Karakterizasyonu. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1506 - 1517.

To Cite: Ünal F, Aktaş S, 2022. Electrical Characterization of n-type doped metal oxide/p-type Si Photosensitive Heterojunction . Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1506 - 1517.

Işığa Duyarlı n-tipi Katkılı Metal oksit/p-tipi Si Heteroekleminin Elektriksel Karakterizasyonu

Fatih ÜNAL^{1*}, Sıtkı AKTAŞ²

ÖZET: n-tipi %1.5 Ge katkılı WO_x tabakası Al/p-tipi Si üzerine Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemi kullanılarak büyütülmüştür ve Al/Si/WO_x(%1.5Ge) p-n eklemi elde edilmiştir. İnce film tabakasının yüzey özellikleri SEM ile incelenmiş ve tabakanın genel olarak pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca tabakayı oluşturan elementlerin dağılımı Enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi (EDX) ile incelenmiş %96.4 W, %1.5 Ge ve %2.2 O oranlarında homojen bir şekilde dağılım gösterdikleri görülmüştür. Üretilen heteroeklemin elektriksel özelliklerinin incelenmesi için aktif tabaka yüzeyine yine FBB yöntemiyle Ag doğrultucu kontaktları alınmıştır. Sonuç itibarıyla Al/Si/WO_x(%1.5Ge)/Ag p-n ekleminin ±4V potansiyel aralığında, karanlık ve farklı ışık şiddetlerinde I-V ölçümleri yapılmış, seri direnç, diyot idealite faktörü, engel yüksekliği, ters doyma akımı gibi diyot parametreleri farklı yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Seri direnç değerlerinin 70-10Ω arasında, diyot idealite faktörünün 14.1 ile 3.9 arasında, engel yüksekliğinin 0.54-0.15eV ve ters doyma akımının 1.34x10⁻⁴A-1.1x10⁻³A arasında değerler aldığı görülmüştür. Işık şiddetinin artmasıyla ürettiğimiz diyotun seri direnci azalmış diyot ideale yaklaşmıştır. Ayrıca ters doyma akımının ışık şiddetiyle on kat artması ürettiğimiz heteroeklemin tipik fotodiyot davranışı sergilediğinin göstergesidir.

Anahtar Kelimeler: Fotodiyot, metal oksit yarıiletken, I-V, heteroeklem, p-n eklemi

Electrical Characterization of n-type doped metal oxide/p-type Si Photosensitive Heterojunction

ABSTRACT: The n-type 1.5% Ge doped WO_x thin film was deposited on Al/p-type Si wafer using the Physical Vapour Deposition (PVD) technique and Al/Si/WO_x(%1.5Ge) p-n junction was fabricated. The surface properties of the thin film layer were examined by scanning electron microscopy (SEM) and it was generally observed that the layer had a smooth structure with various size particles grown on surface. In addition, the elemental composition of the thin film was examined by Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and it was observed that all detected elements showed a homogeneous distribution at the rates of 96.4% W, 1.5% Ge and 2.2% O. In order to examine the electrical properties of the fabricated heterojunction, Ag rectifier contacts were grown on the active layer surface by the PVD method. As a result, I-V measurements of Al/p-Si/WO_x(1.5%Ge)/Ag heterojunction was performed under dark and various light intensities in the potential range of ±4V. Thus, diode parameters such as series resistance, diode ideality factor, barrier height and reverse saturation current were determined by using different methods. It is observed that the series resistance is between 70-10Ω, the diode ideality factor is between 14.1 and 3.9, the barrier height is between 0.54-0.15eV and the reverse saturation current is between 1.34x10⁻⁴ A-1.1x10⁻³ A. The series resistance of the fabricated diode decreased with the increase of the light intensity, and the diode approached the ideal. In addition, the ten times increase in reverse saturation current with light intensity indicates that the fabricated heterojunction exhibits typical photodiode behaviour.

Keywords: Photodiode, metal oxide semiconductor, I-V, heterojunction, p-n junction

¹ Fatih ÜNAL ([Orcid ID: 0000-0002-6155-7051](https://orcid.org/0000-0002-6155-7051)), Giresun Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (GRÜMLAB), Giresun, Türkiye

² Sıtkı AKTAŞ ([Orcid ID: 0000-0002-9143-6752](https://orcid.org/0000-0002-9143-6752)), Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fatih ÜNAL, e-mail: fatih.unal@giresun.edu.tr

GİRİŞ

Metal oksitler yarıiletken teknolojisinde yeni nesil devre elemanları geliştirme çalışmalarında büyük ilgi görmektedirler (Karabat ve Arsel, 2015; Al-Hazmi ve Yakuphanoglu, 2018; Pradepp ve ark., 2018; Chakhalian ve ark., 2020). Bunların arasında tungsten oksit, optoelektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan n-tipi metal oksit yarı iletkenlerinden biridir (Hai ve ark., 2019). Tungsten oksit ve türevleri kontrol edilebilen geniş bir yasak enerji bant aralığına (2.5 – 3.7 eV) sahiptir ve bu özelliğinden dolayı optoelektronik çalışmalarda yoğun ilgi görmektedir (Kulkarni ve ark., 2015; Cong ve ark., 2016; Hai ve ark., 2019). Üretim koşullarına bağlı olarak tungsten oksit yapısal ve kusursal çeşitliliğinden dolayı fotodedektörler, elektrokromik cihazlar ve fotovoltaiik piller gibi alanlarda yaygın uygulamaları vardır. Metal oksit yapıların optik ve elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi için bazı metallerle katkılama yapılabilir (Kalanur ve Seo, 2019; Kurt ve ark., 2021; Aslan ve ark., 2022). Germanyum (Ge) düşük yasak enerji bant aralığına (0.67 eV), çok yüksek absorpsiyon katsayısına ve kırılma indeksine sahip optoelektronik uygulamalarda çokça tercih edilen doğal bir yarıiletken bir malzemedir (Philipp ve Taft, 1959; Cavalcoli ve ark., 2015). Bunun yanında, birçok metal oksitin elektriksel ve optik özelliklerinin iyileştirilmesinde germanyum katkılama örnekleri literatürde mevcuttur (Lee ve ark., 2015; Lu ve ark., 2016; Krammer ve akr., 2017; Krammer ve ark., 2017; Ji ve ark., 2019).

Tungsten oksit ince filmlerinin yapısal çeşitliliğini sağlayan en önemli faktörlerden biride kullanılan üretim yöntemidir. Genel olarak kullanılan ince film büyütme yöntemleri epitaksiyel büyütme (Li ve ark., 2006), elektrokimyasal biriktirme (Yavuz ve ark., 2019; Firat, 2019), modifiye edilmiş kimyasal banyo yöntemi (Ünal ve ark., 2021), hidrotermal (Kalanur ve Seo, 2019), spin kaplama (Smirnov ve ark., 2010; Serkan ve ark., 2021), termal buharlaştırma (Lee ve ark., 2015; Zurnacı ve ark., 2021) ve magnetron püskürtme (Jazmati ve Abdallah, 2018; Makino ve Shimizu, 2018; Aslan ve ark., 2022) gibi sıralanabilir. Bunların içerisinde magnetron püskürtme yöntemi birlikte biriktirmeye olanak sağlayarak birden fazla malzemenin alttaş üzerine aynı anda büyütmeye olanak sağlar (Kurt ve ark., 2021). Ayrıca, büyütülen ince film yüzeyinin pürüzsüz olması, kaplama kalınlığının kontrol edilebilmesi ve vakum altında gerçekleştiği için daha temiz kaplama yapılabilmesi bu yöntemin avantajlarından.

Dolayısıyla bu çalışmada Ge katkılanmış WO_x ince film tabakası birlikte biriktirme tekniği kullanılarak Al/p-tipi Si üzerine magnetron püskürtme tekniği ile büyütülmüştür. Daha sonra elde edilen Al/p-tipi Si/WO_x(%1.5Ge) heteroekleminin yüzey morfolojisi ve elementel dağılımı tespit edilmiştir. Üretilen heteroeklemin elektriksel özelliklerinin incelenebilmesi için aktif tabaka yüzeyine magnetron püskürtme yöntemi ile Ag doğrultucu kontakları alınmıştır. Sonuç itibarıyla Al/p-Si/WO_x(%1.5Ge)/Ag p-n ekleminin ±4V potansiyel aralığında, karanlık ve farklı ışık şiddetlerinde elektriksel karakterizasyonu yapılmış, seri direnç, diyot idealite faktörü, engel yüksekliği, ters doyma akımı gibi diyot parametreleri farklı yöntemler kullanarak incelenmiştir.

MATERYAL ve METOT

Fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemleri arasında önemli bir yere sahip olan manyetik püskürtme yöntemi kullanılarak Ge ve W Al/p-tipi Si alt tabaka üzerinde Nanovak manyetik sıçratma sistemi (Model: NVTs-400) ile aynı anda biriktirilmiştir. Manyetik püskürtme metodu vakum altında gerçekleştiği için temiz ve düzenli bir ince film biriktirmeye olanak sağlamaktadır. Si alt tabaka kaplamanın yapılacağı sisteme yerleştirilmeden önce sırasıyla aseton, metanol ve saf su ile ultrasonik banyoda temizlenmiş ve nitrojen gazı ile kurutularak temizlik işlemi tamamlanmıştır. Daha sonra alt tabaka sisteme yerleştirilmiş ve sistem basıncı ~1x10⁻⁶ mbar seviyelerine düşene kadar beklenmiştir. Nanovak manyetik püskürtme sistemi iki adet RF ve bir adet DC sıçratma başlığına sahip olduğu için birden fazla malzemenin aynı anda biriktirilmesine olanak sağlamaktadır. %99.99 saflığa ve 2 inç çapa

sahip W ve Ge hedefler kullanılarak Ge atomları W içerisine katkılanmıştır. Katkılanma oranı kristal kalınlık monitörü kullanılarak her iki hedefin biriktirme oranları hedeflere uygulanan güç ve sisteme enjekte edilen argon gazı miktarı ile ayarlanmıştır. Sisteme 5 mTorr Ar gazı enjekte edilerek W ve Ge hedef malzemeleri sırasıyla DC (350V, 320 mA) ve RF (20W) güç kaynaklarına bağlanarak 1.9 \AA s^{-1} ve 0.3 \AA s^{-1} biriktirme oranlarıyla Al/p-tipi Si alt taban yüzeyine biriktirilmişlerdir. Bu esnada sistemin basıncı 2.84×10^{-3} Torr seviyesine kadar yükselmiştir. Son olarak, gerekli maskeleme işlemleri yapılarak yaklaşık olarak 1 mm çapında 150 nm kalınlığında doğrultucu Ag kontaklar 1.8 \AA s^{-1} biriktirme oranıyla RF (45 W) güç kaynağı kullanılarak atılmıştır. Sonuç olarak Al/Si/WO_x(1.9%Ge)/Ag heteroeklemi üretilmiştir.

Üretilen heteroeklemin yüzey morfolojisi ve elementel analizi taramalı elektron mikroskopu (SEM) (Hitachi SU 1510) ve SEM'e bağlı Enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi (SEM-EDX) kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin kesit alanından alınan SEM görüntüleriyle kaplama kalınlığı ve ayrıca EDX sonuçlarında biriktirilen malzemelerin moleküler ağırlık oranları belirlenerek katkılama oranı belirlenmiştir.

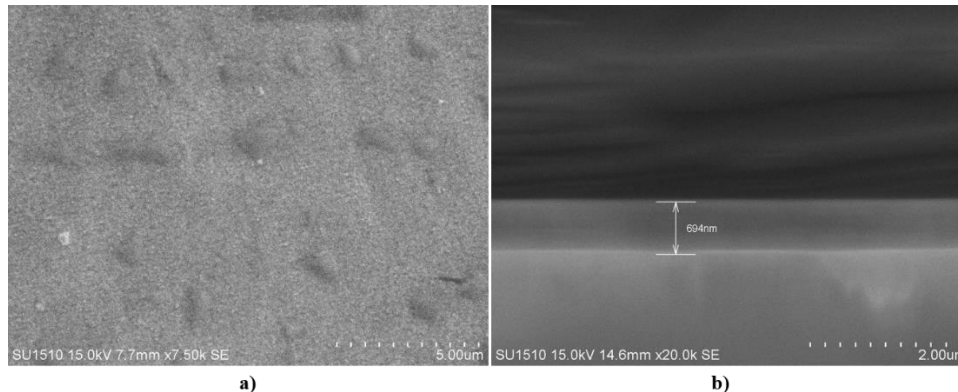
Üretilen heteroeklemin elektriksel karakterizasyonu Solar Simulator LSS 900 Characterisation System kullanılarak karanlık ve 20, 40, 60, 80, 100 mW.cm⁻² ışık şiddetleri altında yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

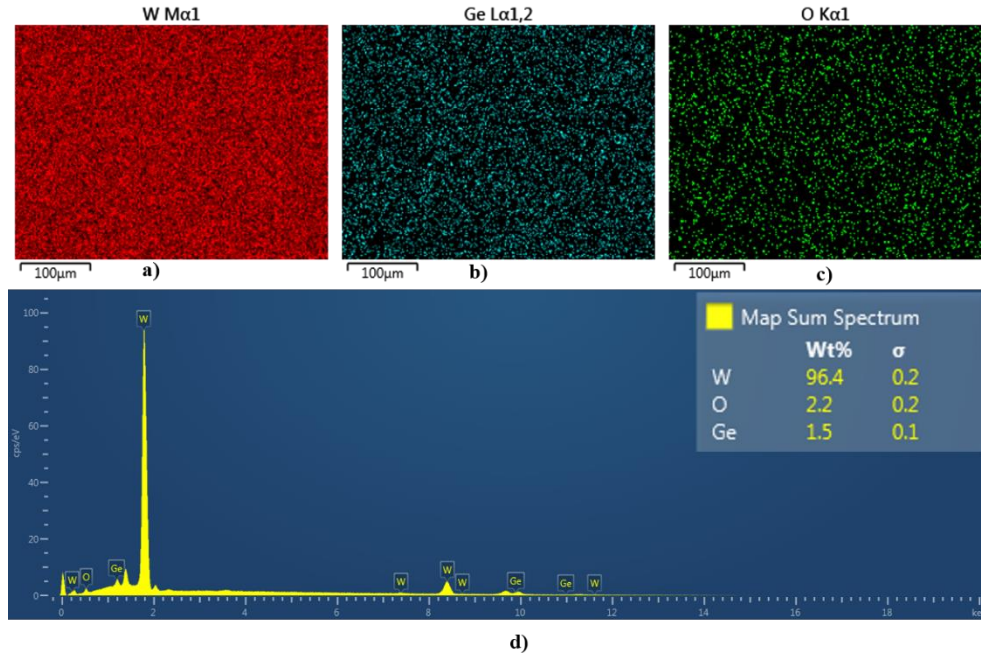
Yüzey Morfolojisi ve Elementel Analiz

Fiziksel buhar yöntemi ile Al/p-tipi Si üzerine büyütülen Ge katkılanmış WO_x ince filminin yüzeyden ve kesit alanından alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 1a ve 1b'de verilmiştir. Filmin yüzeyinde yoğun olmamakla birlikte farklı boyutlarda parçacıklar olduğu görülmektedir. Yüzeyin genelinde filmin homojen olarak büyüdüğü, yüzeyde çatlaklara ve gözeneklere rastlanmadığı belirlenmiştir. Bunun yanında, Al/p-tipi Si üzerine büyütülen ince film kalınlığı şekil 1b'de gösterilen kesit alan görüntüsünden 694 nm olarak ölçülmüştür.

İnce film kaplamasının kimyasal bileşimlerine dair analizi SEM-EDX kullanılarak yapılmıştır. Şekil 2d'de görüldüğü gibi, kaplamanın W, Ge ve O elementlerinden oluştuğu açıkça görülmektedir. Ayrıca, şekil 2a, 2b ve 2c de sunulan görüntülerde açıkça görülmektedir ki, W, Ge ve O kaplama içerisinde homojen bir şekilde dağılmışlardır. Bunun yanında, şekil 2d içinde verildiği üzere, W, Ge ve O'nun EDX spektrumu ile belirlenen ağırlıkça elementel oranları %96.4, %1.5 ve %2.2 dir. Bu sonuçlardan yola çıkarak %1.5 oranında Ge'un W içerisine aynı anda biriktirme yöntemi kullanılarak ince filmin büyütüldüğü sonucuna varılabilir. Ayrıca, EDX-spektrumunda belirlenen oksijen, malzemenin kaplama işlemi bittikten sonra doğal olarak oksitlenmesinin sonucudur. Sonuç olarak Al/Si/WO_x(1.5%Ge)/Ag tabakalarına sahip bir heteroeklem elde edilmiştir.



Şekil 1. a) Ge katkılanmış WO_x yüzeyinin 7500 büyütmede alınmış SEM görüntüsü b) Üretilen heteroeklemin kesit alanından alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 2. a) W, b) Ge ve c) O'nin kaplamadaki dağılımlarının SEM-EDX görüntüleri. d) İnce film kaplamanın EDX spektrumu.

Elektriksel Analiz

Metal-yarıiletken (MS), metal-oksit-yarıiletken (MOS), metal-polimer-yarıiletken (MPS), metal-yalıtkan-yarıiletkenler (MIS), p-n eklemleri gibi heteroeklemlerin elektriksel karakterizasyonu oldukça önemlidir. Elektriksel karakterizasyon farklı sıcaklık, ortam, frekans aralıklarında belirlendiği gibi farklı ışık şiddetleri altında da yapılmaktadır. Farklı ışık şiddeti altında yapılan elektriksel karakterizasyonlar optoelektronik alanlarda kullanılan cihazlar için ayrıca önemli bir yere sahiptir.

Seri direnç (R_s), diyot idealite faktörü (n), engel yüksekliği (Φ_b), ters doyma akımı (I_0) gibi bazı elektriksel parametreler farklı metotlar kullanılarak belirlenebilir. Bu metotlardan bazıları, geleneksel metot, Cheung&Cheung metodudur.

Geleneksel metotta akım gerilim arasındaki ilişki termoiyonik emisyon teorisine göre belirlenir ve denklem 1 (Al-Ta'ii ve ark., 2016; Aldemir ve ark., 2017) 'de bu denklem verilmiştir.

$$I = AA*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{q(V-IR_s)}{kT}\right) - 1\right] \quad (1)$$

Burada A aktif diyot alanı, A^* Richardson sabiti (p-tipi Si için teorik Richardson sabiti $32 \text{ A cm}^{-1} \text{ K}^2$), q elektronun yükü, Φ_b engel yüksekliği, k Boltzman sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık, V uygulanan potansiyel, R_s seri dirençtir. $V-IR_s \gg 3kT$ olduğunda eşitlik 1

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (2)$$

Halini alır ve

$$I_0 = AA*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (3)$$

Eşitlik ikinin her iki tarafının logaritması alınıp V ye göre türevi alınırsa

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln(I))} \quad (4)$$

$\ln(I)$ 'nın V 'ye karşı çizilen grafiğinin lineer bölgesinin eğimi diğer sabitlerle birlikte hesaplanırsa n idealite faktörü bulunmuş olur. $\ln(I)$ 'nın V 'ye karşı çizilen grafiğinin lineer bölgesinin $\ln(I)$ 'yı kestiği nokta bize ters doyma akımı I_0 'ı verir. Ayrıca denklem 3'te sabitler ve bulunan değerler yerine konulursa engel yüksekliği Φ_b bulunmuş olur.

Cheung&Cheung metodunda ise Cheung&Cheung fonksiyonları (Cheung ve Cheung, 1986) kullanılarak diyot idealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnç değerleri belirlenir. Eşitlik 5-6-7 de Cheung&Cheung fonksiyonları verilmiştir.

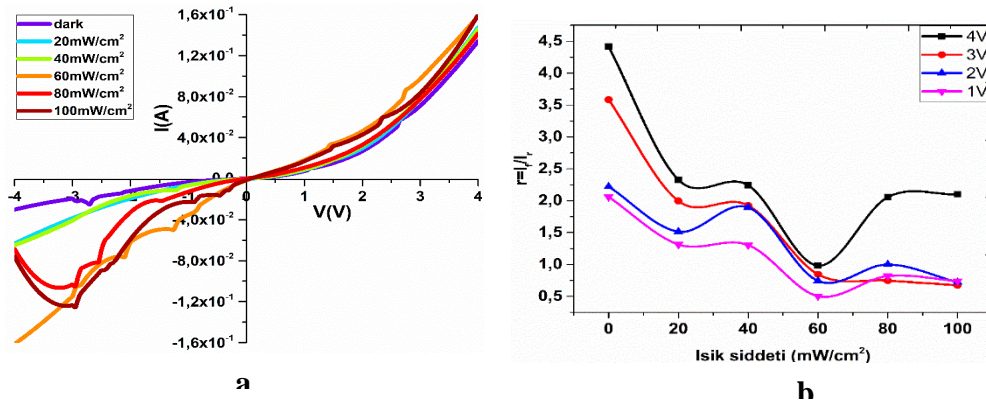
$$\frac{dV}{d\ln(I)} = IR_s + \frac{nkT}{q} \quad (5)$$

$$H(I) = V - \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right) \quad (6)$$

$$H(I) = IR_s + n\phi_b \quad (7)$$

Yukardaki eşitliklerde I-V grafiğinin düşük ve orta voltaj bölgesindeki değerler kullanılarak $\frac{dV}{d\ln(I)}$ ve $H(I)$ 'nin I'ya karşı grafiği çizilir. $\frac{dV}{d\ln(I)}$ 'nin I'ya karşı çizilen grafiğinin eğimi R_s değerini, eğrinin y eksenini kestiği değerden de diğer sabitler kullanılarak n idealite faktörü hesaplanır. $H(I)$ 'nin I'ya karşı çizilen grafiğinde eğrinin y eksenini kestiği noktadan n değeri kullanılarak ϕ_b belirlenir. Bu eğrinin eğimi ise R_s değerini verir. Ayrıca $R_j = \partial V/\partial I$ nın V ye karşı çizilen grafiğinden eklemlerin R_s seri direnç belirlenebilir (Rajagopal Reddy ve ark., 2021; Ünal, 2021).

Şekil 3a'da Al/Si/WO_x(1.5%Ge)/Ag p-n ekleminin I-V grafiği verilmiş ve heteroeklemin doğrultucu karakteristik gösterdiği ve farklı ışık şiddetleri altında elektriksel iletkenliğinin hem düz hem de ters besleme altında arttığı görülmektedir.

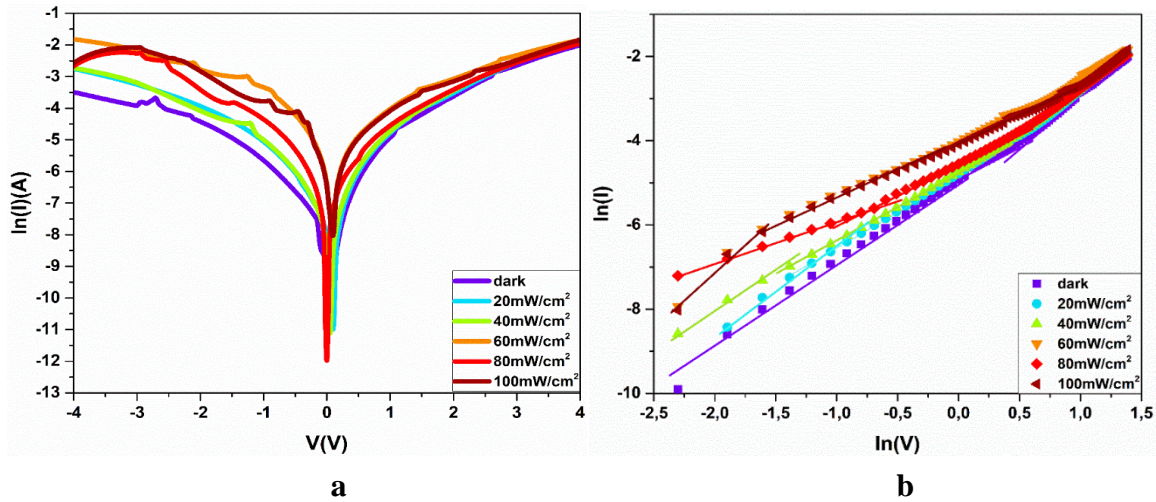


Şekil 3. Al/Si/WO_x(%1.5Ge)/Ag p-n ekleminin farklı ışık şiddetleri altında a) I-V b) farklı voltaj değerlerinde doğrultma oranının değişimi.

Şekil 3b'de Al/Si/WO_x(1.5%Ge)/Ag p-n ekleminin doğrultma oranı verilmiştir. Doğrultma oranı r doğrultucu kontaklar için önemli bir parametredir ve $r=I_f/I_r$ ile belirlenir (Reus ve ark., 2012). Burada I_f düz (forward) besleme altındaki akım, I_r ise ters (reverse) beslemedeki akımdır. Hem karanlık hem de farklı ışık şiddetleri altında düşük voltaj bölgesinden yüksek voltaj bölgesine doğru gidildikçe r oranının arttığı görülmektedir. Karanlık ortamda ve 1V potansiyel altında r oranı yaklaşık 2 iken, 4V potansiyel altında yaklaşık 4.5 olduğu görülmektedir. Artan voltajla beraber I_f akımının I_r 'ye oranla daha fazla yükselmesi r oranının artmasına sebep olmuştur.

Şekil 4a'da ters ve düz besleme altında bir asimetrinin olduğu görülmektedir. Düz beslemede, karanlık ve farklı ışık şiddetleri altında lineer bölgenin yaklaşık 0.05V ile 0.35V potansiyelleri arasında olduğu ve 0.35V tan daha yüksek potansiyellere doğru gidildikçe seri dirençlerin etkisinin ortaya çıktığı görülmektedir. Ters beslemede ışık şiddetinin artmasıyla akımın arttığı daha bariz bir şekilde görülmektedir. Bu durum tipik foto diyot davranışıdır (Inamdard ve ark., 2014). Işık altında tabakalar arasında oluşan fakirleşmiş bölgede yeni elektron-boşluk çiftleri meydana gelir. Dış elektrik alan kuvveti altında tabakalarda bir gerilim oluşur ve bu gerilim tanecik sınırlarında bir iç elektrik alan kuvvetinin oluşmasını sağlar. Oluşan iç kuvvet elektronları ve holleri birbirinden ayırır. Ayrılan bu yük taşıyıcıları akıma katkıda bulunarak artmasını sağlar (Rhoderick, 1982). Ayrıca ters besleme altında doymamışlık

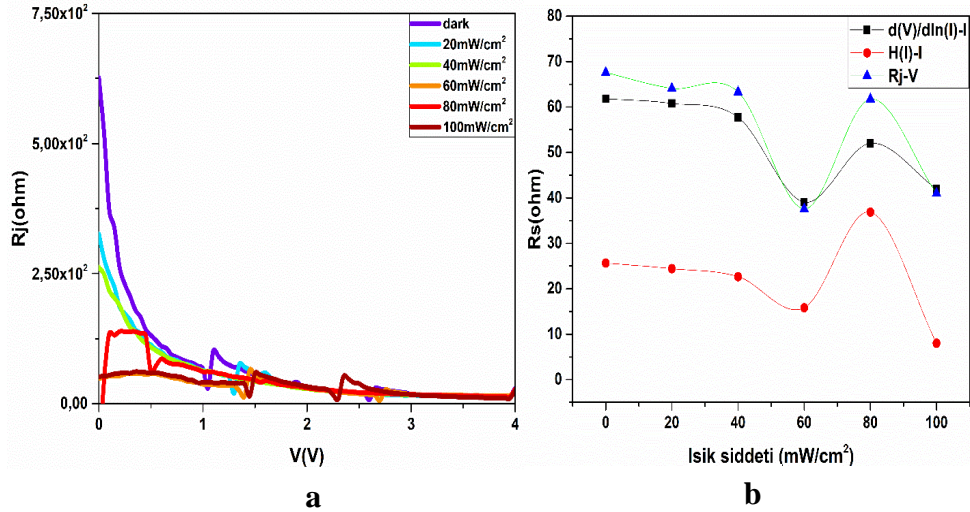
durumu görülmektedir. Bunun sebebi doğrultucu kontak ile WO_x (%1.5%Ge) tabakası arasındaki arayüz durumları ve engel yüksekliğinin görüntü yük kuvvetlerini azaltmasıdır (Kampen ve ark., 2002; Çetinkaya ve ark., 2013; Rajagopal Reddy ve ark., 2021).



Şekil 4. Al/Si/ WO_x (%1.5Ge)/Ag p-n ekleminin a) yarı logaritmik I-V grafiği ve b) duble logaritmik I-V grafiği

Metal-yarıiletken (MS), metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS), metal-organik-yarıiletken (MOS), p-n eklemi vb. yapıların akım iletim mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için duble logaritmik I-V grafiği çizilmektedir. Şekil 4b'de Al/Si/ WO_x (1.5%Ge)/Ag p-n ekleminin karanlık ve farklı ışık şiddetleri altında duble logaritmik I-V grafiği verilmiştir. Şekil 4b'de eğimleri ve yerleri birbirinden farklı olan $\ln(I)$ ve $\ln(V)$ dalarının var olduğu görülmektedir. Karanlık ortamdan ışıklı ortama doğru akımın arttığı ve her bir grubun kendi içerisinde iki farklı bölgeye sahip olduğu görülmektedir. Buradaki akım değerleri $I \approx V^m$ bağıntısıyla potansiyele bağlıdır (Rajagopla Reddy ve ark., 2021). Burada m eğrilerin eğimini göstermektedir (Gündüz ve ark., 2012; Altındal ve ark., 2019). Düşük voltaj bölgesindeki akım iletim mekanizması ohmik davranış ile açıklanırken (Berglund, 1966; Wagle ve Shirodkar, 2000; Altındal ve ark., 2019) orta ve yüksek voltaj bölgesinde TCLC ile açıklanır (Ocak ve ark., 2009).

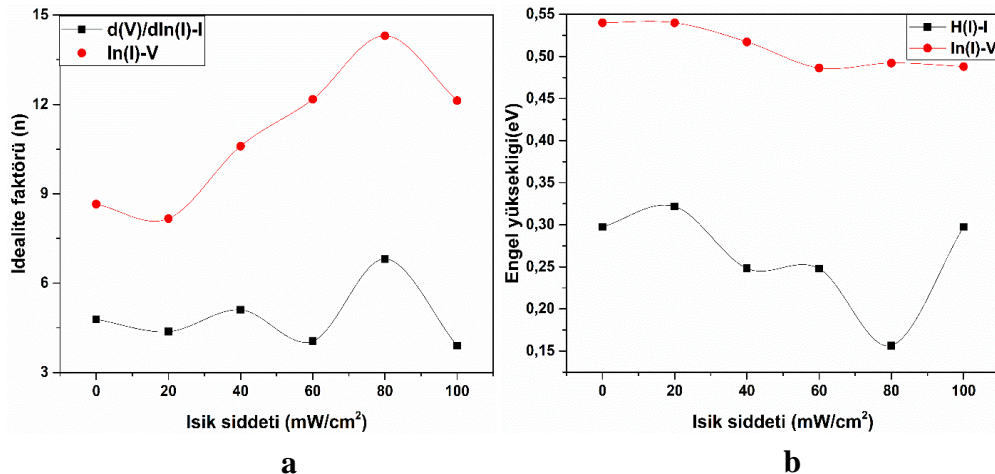
Seri direnç yarıiletken devre elemanları için önemli bir parametredir ve cihaz performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Al/Si/ WO_x (1.5%Ge)/Ag p-n ekleminde seri dirençler WO_x (%1.5Ge) tabakası ile Ag kontak arasında, Si ile WO_x (%1.5Ge) tabakaları arasında ve Si ile Al arasındaki etkileşimlerle ortaya çıkar. Şekil 5a'da Al/Si/ WO_x (1.5%Ge)/Ag p-n ekleminin farklı ışık şiddeti altında eklem direnci R_j 'nin V'ye karşı çizilen grafiği verilmiştir. Hem ışık şiddetinin hem de voltaj değerinin artmasıyla R_j değerinin azaldığı ve yüksek voltaj bölgesinde neredeyse lineer bir hal aldığı görülmektedir. Düz besleme altındaki lineer R_j değeri bize seri direnç R_s değerini verir (Lapa ve ark., 2020). R_j -V grafiğinden belirlenen R_s değerleri karanlık ortamda 67Ω ve 100 mW cm^{-2} ışık şiddeti altında 40Ω olarak belirlenmiştir. Ayrıca $d(V)/d(\ln(I))$ -I, $H(I)$ -I ve $\ln(I)$ -V grafiklerinden belirlenen R_s değerlerinin ışık şiddetine bağlı değişim grafiği şekil 5b'de verilmiştir. Her üç yöntemle hesaplanan R_s değerleri ışık şiddetinin değişmesiyle benzer davranışlar sergilemiş ve ışık şiddetinin artmasıyla azalmıştır. Bu azalışın sebebi foto iletkenliğin artmasıdır (Çetinkaya ve ark., 2013).



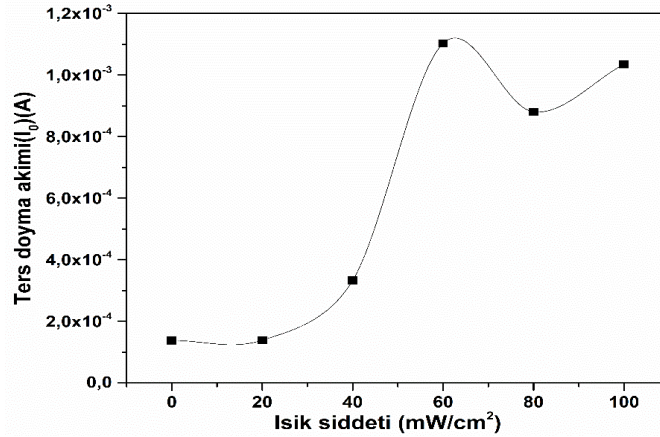
Şekil 5. Al/Si/WO_x(% 1.5Ge)/Ag p-n ekleminin a) R_j-V grafiği ve b) farklı metotlarla hesaplanan R_s değerinin ışık şiddetine bağlı değişimi

Şekil 6'da Al/Si/WO_x(1.5%Ge)/Ag p-n ekleminin n ve Φ_b değerlerinin ışık şiddetine bağlı değişim grafikleri verilmiştir. Şekil 6a'da $d(V)/d(\ln(I))-I$ grafiğinden belirlenen n değerleri 6.80 ile 3.90 arasında değerler almışken $\ln(I)-V$ grafiğinden belirlenen n değerleri 14.13 ile 8.16 arasında değerler almıştır. Şekil 6b'de $H(I)-I$ grafiğinden hesaplanan Φ_b değerleri 0.29 ile 0.15 eV arasında değerler almışken $\ln(I)-V$ grafiğinden hesaplanan Φ_b değerleri 0.54 ile 0.48 eV arasında değerler almıştır. Bu farklılıkların genel sebebi geleneksel metotta düşük voltaj bölgesindeki veriler alınarak hesaplamalar yapılırken Cheung&Cheung metodunda düşük ve orta voltaj bölgesindeki veriler alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 6'da n ve Φ_b değerleri genel itibariyle ışık şiddetinin değişimine karşı benzer davranış sergilemişlerdir. Her iki metotla hesaplanan n değerleri ışık şiddetinin artmasıyla artmıştır. Bu durum ışık altında moleküler yapıların tekrar düzenleniyor olmasından kaynaklanır. Ayrıca n değerlerinin ideal diyot durumundan oldukça uzaktır. Bunun sebebi istenmeyen oksit tabakalarının oluşumu, seri dirençlerin etkisi ve kirlilik durumlarıdır (Frag, 2009; Rajagopal Reddy ve ark., 2021). Ayrıca tabakalardaki düzensiz yük dağılımında n değerlerinin yüksek olmasına sebep olur (Tung, 1992).

Şekil 7'de Al/Si/WO_x(1.5%Ge)/Ag p-n ekleminin ters doyma akımının ışık şiddetine bağlı değişim grafiği verilmiştir. Işık şiddetinin artmasıyla I_0 değeri genel itibariyle yükselmiş ve en yüksek değeri 60 mW cm⁻² ışık şiddetinde görmüştür. Karanlık ortamda I_0 değeri 1.34×10^{-4} A iken 60 mW cm⁻² de bu değer 1.1×10^{-3} A'ye kadar yükselmiştir. Ters doyma akımı yaklaşık olarak on kat artış göstermiştir.

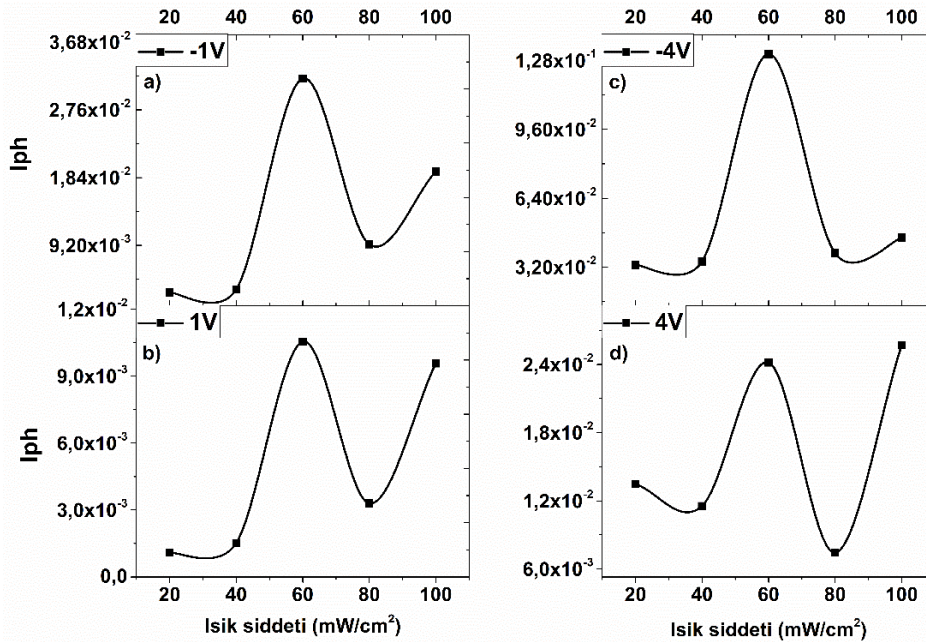


Şekil 6. Al/Si/WO_x(1.5%Ge)/Ag p-n ekleminin farklı metotlarla hesaplanan a) n ve b) Φ_b değerlerinin ışık şiddetine bağlı değişimi



Şekil 7. Al/Si/WO_x(1.5%Ge)/Ag p-n ekleminin ters doyma akımı I_0 'ın ışık şiddetine bağlı değişimi

Şekil 8'de Al/Si/WO_x(1.5%Ge)/Ag p-n ekleminin a) -1V, b) 1V, c) -4V ve d) 4V potansiyel değerlerinde foto akımın (I_{ph}) ışık şiddetine bağlı değişim grafiği verilmiştir. Hem düşük voltaj bölgelerinde hem de yüksek voltaj bölgelerinde ters besleme altında I_{ph} değerlerinin düz besleme altındaki I_{ph} değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum ürettiğimiz p-n ekleminin foto diyot karakteristiği gösterdiğinin belirtisidir. Neredeyse tüm voltaj değerlerinde maksimum I_{ph} değerleri 60 mW cm⁻² ışık şiddeti altında görülmüştür. 60 mW cm⁻² ışık şiddeti altında en düşük R_s değerleri bu bölgede I_0 ve I_{ph} değerlerinin yüksek çıkmasına sebep olmuştur. Ayrıca 60 mW cm⁻² ışık şiddeti altında p-n eklemi fotonlarla üretilen elektron sayısı bakımından doyma noktasına ulaşmıştır.



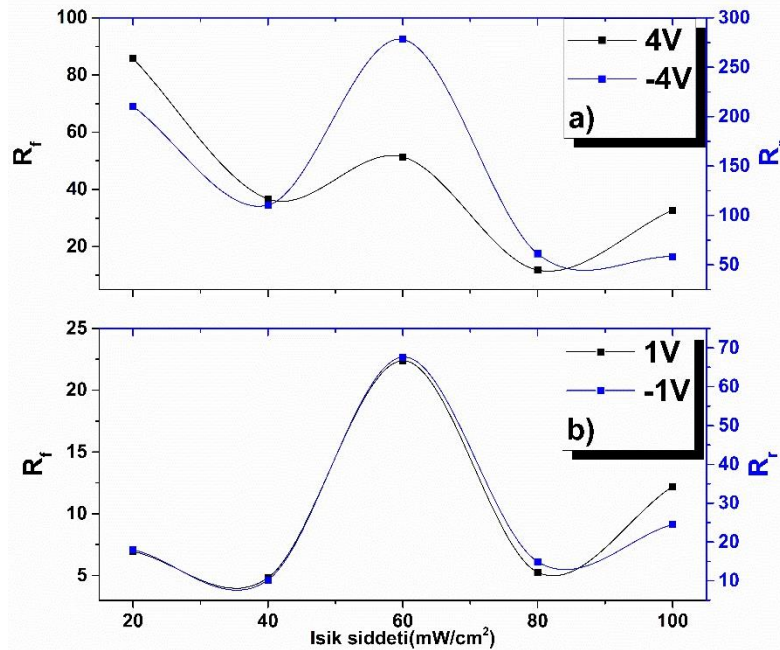
Şekil 8. Al/Si/WO_x(1.5%Ge)/Ag p-n ekleminin foto akımının (I_{ph}) ışık şiddetine bağlı değişimi

Şekil 9'da Al/Si/WO_x(1.5%Ge)/Ag p-n ekleminin a) ±1V ve b) ±4V potansiyel değerlerinde ışık duyarlılığının (R) ışık şiddetine bağlı değişim grafiği verilmiştir. Diyotların foto duyarlılık değeri R

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{inc} \cdot A} \quad (8)$$

ile hesaplanır (Gündüz ve ark., 2013). Burada I_{ph} foto akım, P_{inc} gelen ışığın şiddeti ve A kontak alanıdır (Patel ve ark., 2019). Şekil 9'da sol taraftaki y-ekseni düz besleme (forward bias) altındaki duyarlılığı gösterirken sağ taraftaki y-ekseni ters besleme (reverse bias) altındaki duyarlılığı göstermektedir. Yine aynı grafikte siyah noktalar düz besleme altındaki duyarlılık değerleri iken mavi noktalar ters beslemede ki duyarlılık değerleridir.

Şekil 9'da tüm voltaj değerlerinde R_f değerlerinin R_r değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ters besleme altında I_{ph} değerlerinin düz besleme altındaki I_{ph} değerlerinden yüksek olmasıdır. Ayrıca uygulama potansiyelinin artmasıyla R değerlerin de arttığı görülmüştür. Yüksek voltaj bölgesinde heteroeklemlerin ışığa duyarlılığı artmıştır. 1V potansiyelde R_f değerleri $5-25 A W^{-1}$ arasında değerler almışken -1V potansiyelde R_r değerleri $10-70 A W^{-1}$ arasında değerler almıştır. 4V potansiyelde R_f değerleri $20-100 A W^{-1}$ arasında değerler almışken -1V potansiyelde R_r değerleri $50-300 A W^{-1}$ arasında değerler almıştır. 4V potansiyel değeri hariç en yüksek R değerleri $60 mW cm^{-2}$ ışık şiddeti altında görülmüştür.



Şekil 9. Al/Si/WO_x(1.5%Ge)/Ag p-n ekleminin ışığa duyarlılığının (R) ışık şiddetine bağlı değişimi

SONUÇ

Alt tarafından Al ohmik kontak alınmış p-tipi Si üzerine %1.5 oranında Ge katkılanmış WO_x tabakası FBB yöntemiyle başarılı bir şekilde büyütülmüştür. Aktif tabakanın yüzey analizi SEM ile yapılmış ve düşük oranda parçacıklar içeren genel olarak pürüzsüz bir forma sahip olduğu görülmüştür. Tabakayı oluşturan elementlerin dağılım oranı EDX ile belirlenmiş ve film tabakası içerisinde bu elementlerin homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Karanlık ve farklı ışık şiddeti altında p-n ekleminin elektriksel karakterizasyonu ters ve düz beslemede incelenmiştir. p-n ekleminin doğrultucu karakteristik gösterdiği, ışık altında foto iletkenliğinin genel itibari ile arttığı görülmüştür. Ayrıca ürettiğimiz heteroeklemin karanlık ve farklı ışık şiddetleri altında diyot parametreleri belirlenmiş ve ışık şiddetinin artmasıyla seri direnç, engel yüksekliği değerlerinin azaldığı, diyot idealite faktörü ve ters doyma akımının arttığı gözlemlenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları arasında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Al-Hazmi FE, Yakuphanoglu F, 2018. Photoconducting and photovoltaic properties of ZnO: TiO₂ composite/p-silicon heterojunction photodiode. Silicon, 10(3):781-787.

- Al-Ta'ii HMJ, Periasamy V, Amin YM, 2016. Electronic Characterization of Au/DNA/ITO Metal-Semiconductor-Metal Diode and Its Application as a Radiation Sensor. PLOS ONE, 11(1):e0145423.
- Aldemir DA, Kökce A, Özdemir AF, 2017. Schottky diyot parametrelerini belirlemede kullanılan metotların geniş bir sıcaklık aralığı için kıyaslanması. SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1-1.
- Altındal Ş, Sevgili Ö, Azizian-Kalandaragh Y, 2019. A comparison of electrical parameters of Au/n-Si and Au/(CoSO₄-PVP)/n-Si structures (SBDs) to determine the effect of (CoSO₄-PVP) organic interlayer at room temperature. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30(10):9273-9280.
- Aslan N, Kurt MŞ, Koç MM, 2022. Morpho-structural and optoelectronic properties of diamond like carbon-germanium (DLC-Ge) composite thin films produced by magnetron sputtering. Optical Materials, 126: 112229.
- Berglund CN 1966. Surface states at steam-grown silicon-silicon dioxide interfaces. IEEE Transactions on Electron Devices, 13:701-705.
- Cavalcoli D, Impellizzeri G, Romano L, Miritello M, Grimaldi MG, Fraboni B, 2015. Optical properties of nanoporous germanium thin films. ACS applied materials & interfaces, 7(31):16992-16998.
- Çetinkaya HG, Tecimer H, Uslu H, Altındal Ş, 2013. Photovoltaic characteristics of Au/PVA (Bi-doped)/n-Si Schottky barrier diodes (SBDs) at various temperatures. Current Applied Physics, 13(6):1150-1156.
- Chakhalia J, Liu X, Fiete GA, 2020. Strongly correlated and topological states in [111] grown transition metal oxide thin films and heterostructures. Applied Materials, 8(5):050904.
- Cheung SK, Cheung NW, 1986. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. Applied Physics Letters, 49(2):85-87.
- Cong S, Geng F, Zhao Z, 2016. Tungsten oxide materials for optoelectronic applications. Advanced Materials, 28(47):10518-10528.
- Farag A, 2009. Structure and transport mechanisms of Si/porous Si n-p junctions prepared by liquid phase epitaxy. Applied Surface Science, 255(6):3493-3498.
- Firat YE, 2020. Elektrodepozisyon Yöntemiyle Bakır Katkılı Tungsten Oksit (Cu: WO₃) İnce Filmlerinin Üretilmesi Ve Karakterizasyonu. Journal of the Institute of Science and Technology, 10(1): 234-241.
- Gündüz B, Turan N, Kaya E, Çolak N, 2013. The photo-electrical properties of the p-Si/Fe(II)-polymeric complex/Au diode. Synthetic Metals, 184:73-82.
- Gunduz B, Yahia IS, Yakuphanoglu F, 2012. Electrical and photoconductivity properties of p-Si/P3HT/Al and p-Si/P3HT:MEH-PPV/Al organic devices: Comparison study. Microelectronic Engineering, 98:41-57.
- Hai Z, Wei Z, Xue C, Xu H, Verpoort F, 2019. Nanostructured tungsten oxide thin film devices: From optoelectronics and ionics to iontronics. Journal of Materials Chemistry C, 7(42):12968-12990.
- Inamdar SI, Ganbavle VV, Rajpure KY, 2014. ZnO based visible-blind UV photodetector by spray pyrolysis. Superlattices and Microstructures, 76:253-263.
- Jazmati AK, Abdallah B, 2018. Optical and structural study of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering at different thicknesses: a comparison with single crystal. Materials Research, 21(3): e20170821.
- Ji H, Zeng W, Li Y, 2019. Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review. Nanoscale, 11(47):22664-22684.

- Kalanur SS, Seo H, 2019. Aligned nanotriangles of tantalum doped tungsten oxide for improved photoelectrochemical water splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, 785:1097-1105.
- Kampen TU, Park S, Zahn DRT, 2002. Barrier height engineering of Ag/GaAs(100) Schottky contacts by a thin organic interlayer. *Applied Surface Science*, 190(1):461-466.
- Karabat MF, Arsel İ, 2015. Al/CuO/p-Si/Al Diyot Yapısının Elektriksel Özellikleri. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 5(1):40-53.
- Krammer A, Magrez A, Vitale WA, Mocny P, Jeanneret P, Guibert E, Whitlow HJ, Ionescu AM, Schüller A, 2017. Elevated transition temperature in Ge doped VO₂ thin films. *Journal of Applied Physics*, 122(4):045304.
- Kulkarni S, Mane A, Navale S, Kulkarni P, Mulik R, Patil V, 2015. Synthesis, structural, compositional, morphological and optoelectronic properties of tungsten oxide thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(2):1087-1096.
- Kurt MŞ, Arslan ME, Yazici A, Mudu İ, Arslan E, 2021. Tribological, biocompatibility, and antibiofilm properties of tungsten–germanium coating using magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 32(1):1-12.
- Lapa HE, Kökce A, Aldemir DA, Özdemir AF, Altındal Ş, 2020. Effect of illumination on electrical parameters of Au/(P3DMTFT)/n-GaAs Schottky barrier diodes. *Indian Journal of Physics*, 94(12):1901-1908.
- Lee SM, Park SJ, Lee KH, Park JS, Park S, Yi Y, Kang SJ, 2015. Enhanced photocurrent of Ge-doped InGaO thin film transistors with quantum dots. *Applied Physics Letters*, 106(3):031112.
- Lee YS, Gershon T, Gunawan O, Todorov TK, Gokmen T, Virgus Y, Guha S, 2015. Cu₂ZnSnSe₄ thin-film solar cells by thermal co-evaporation with 11.6% efficiency and improved minority carrier diffusion length. *Advanced Energy Materials*, 5(7):1401372.
- Li G, Kim TW, Inoue S, Okamoto K, Fujioka H, 2006. Epitaxial growth of single-crystalline AlN films on tungsten substrates. *Applied Physics Letters*, 89(24): 241905.
- Lu HH, Xu JP, Liu L, 2016. Using Ge-doped La-Oxynitride as interfacial passivation layer for GaAs metal-oxide-semiconductor capacitors. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 16(4):617-621.
- Makino H, Shimizu H, 2018. Influence of crystallographic polarity on the opto-electrical properties of polycrystalline ZnO thin films deposited by magnetron sputtering. *Applied surface science*, 439:839-844.
- Ocak YS, Kulakci M, Kılıçoğlu T, Turan R, Akkılıç K, 2009. Current–voltage and capacitance–voltage characteristics of a Sn/Methylene Blue/p-Si Schottky diode. *Synthetic Metals*, 159(15-16):1603-1607.
- Patel A, Pataniya P, Solanki GK, Sumesh CK, Patel KD, Pathak VM, 2019. Fabrication, photoresponse and temperature dependence of n-VO₂/n-MoSe₂ heterojunction diode. *Superlattices and Microstructures*, 130:160-167.
- Philipp H, Taft E, 1959. Optical constants of germanium in the region 1 to 10 eV. *Physical Review*, 113(4):1002.
- Pradeep I, Kumar ER, Suriyanarayanan N, Srinivas C, Mehar M, 2018. Effects of doping concentration on structural, morphological, optical and electrical properties of tungsten doped V₂O₅ nanorods. *Ceramics International*, 44(6):7098-7109.
- Rajagopal Reddy V, Prasad C, Janardhanam V, Choi CJ, 2021. Electrical and carrier transport properties of Ti/ α -amylase/p-InP MPS junction with a α -amylase polymer interlayer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32:1-14.

- Reus WF, Thuo MM, Shapiro ND, Nijhuis CA, Whitesides GM, 2012. The SAM, Not the Electrodes, Dominates Charge Transport in Metal-Monolayer//Ga₂O₃/Gallium–Indium Eutectic Junctions. *ACS Nano*, 6(6):4806-4822.
- Rhoderick EH, 1982. Metal-semiconductor contacts. *IEE Proceedings I-Solid-State and Electron Devices*, 129(1):1.
- Serkan U, Coşkun B, İlhan M, Koc MM, 2021. Optoelectronic Properties of ZnO: TiO₂ Nanocomposite Thin Films. *Journal Of Materials and Electronic Devices*, 5(1):21-27.
- Smirnov M, Baban C, Rusu G, 2010. Structural and optical characteristics of spin-coated ZnO thin films. *Applied surface science*, 256(8):2405-2408.
- Tung R, 1992. Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory. *Physical Review B*, 45(23):13509.
- Ünal F, 2021. Investigation Of Some Optical and Electrical Properties of InSe Thin Film, a Window Layer for Photovoltaic Cell Growth on Glass/GaSe Substrate by M-CBD Method. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 11(1):297-306.
- Ünal F, Demir S, Mammadov H, 2021. Structural, surface morphological, optical and electrical properties of In_xSe_y thin films, an absorber layer for photovoltaic cells fabricated by M-CBD method using different variables. *Turkish Journal of Chemistry*, 45(6):1761-1773.
- Wagle S, Shirodkar V, 2000. Space-charge-limited conduction in thin film Al/Sb₂Pb₁Se₇/Al devices. *Brazilian Journal of physics*, 30(2):380-385.
- Yavuz A, Ozdemir N, Erdogan PY, Zengin H, Zengin G, Bedir M, 2019. Nickel-based materials electrodeposited from a deep eutectic solvent on steel for energy storage devices. *Applied Physics A*, 125(8):1-10.
- Zurnacı M, Ünal F, Demir S, Gür M, Şener N, Şener İ, 2021. Synthesis of a new 1,3,4- thiadiazole-substituted phenanthroimidazole derivative, its growth on glass/ITO as a thin film and analysis of some surface and optoelectronic properties. *New Journal of Chemistry*, 45(48):22678-22690.

Dynamic Investigations of Rare Gas-NO⁺ Interactions

Fatih ÖZKALAYCI^{1*}

ABSTRACT: In this work, integral cross sections and rate constants of ground states of the Rg-NO⁺ (X1Σ⁺) system were calculated from quantum mechanical approach. The Rg separately defines the three inert gaseous of He, Ne and Ar elements. Equilibrium geometry values of the Rg-NO⁺ (X1Σ⁺) complexes were calculated employing the CCSD(T)-F12 method with cc-pVTZ-F12 basis set augmented with mid-bond functions. After using analytical forms of the potentials, vibrational frequencies and dissociation energies were calculated. The dissociation energy values of 196.6, 364.4 and 1045.0 cm⁻¹ were found for He-NO⁺, Ne-NO⁺ and Ar-NO⁺ systems, respectively. Zero-point energy (ZPE) values of the systems were found to be 1240.4, 1251.6 and 1284.9 cm⁻¹ for He-NO⁺, Ne-NO⁺ and Ar-NO⁺ systems, respectively. Differential cross sections and rate constants were found in a broad range of energy and temperature for He, Ne and Ar rare gaseous. The rank order of the magnitudes of the rotational transition rate coefficients was compared and it was found that they can differ slightly for a few temperatures. Integral cross sections and collision rate constants were compared to those of experimental and theoretical studies in literature and they were found to be well agreed.

Keywords: *Ab initio* calculations, diatomic interactions, integral cross sections, rate constants

^{1*} Fatih ÖZKALAYCI ([Orcid ID: 0000-0001-5711-1068](https://orcid.org/0000-0001-5711-1068)), Karadeniz Technical University, Central Research Laboratory Application and Research Center Trabzon, Türkiye

*Corresponding Author: Fatih ÖZKALAYCI, e-mail: fatihozkalayci@ktu.edu.tr

This study was produced from Fatih Özkalaycı's PhD thesis.

The article was presented as an oral presentation at the "4th International Conference on Engineering and Natural Science" held in Kyiv/Ukraine on 02-06 May 2018.

INTRODUCTION

Rg-NO⁺ systems were studied in this work in order to understand interaction mechanisms of the He, Ne and Ar with NO⁺. Understanding of particle interactions with molecules is crucial for both interstellar medium (ISM) and Earth's atmosphere from the point of astrophysics. Formation of weakly bound molecular complexes is undoubtedly an important phenomenon playing a crucial role for atmospheric reactions, astrophysics and biochemistry. Due to being one of the most stable diatomic ions and most abundant species in the upper atmosphere (Albritton et al., 1979), NO⁺ has key importance for astrophysical aspect. The possible existence of NO⁺ and most probable mechanisms of formation of NO⁺ in the interstellar medium were first discussed in 1970's (Herbst and Klemperer, 1973; Pickles and Williams, 1977; Singh and Maciel, 1980) and the NO⁺ was discovered by Cernicharo et al. in 2014 (Cernicharo *et al.*, 2014). This first detection of NO⁺ in the cold dense core of Barnard 1-b was an important step in understanding the interstellar chemistry of molecules containing N and O atoms. Due to these interests of NO⁺ cation, NO⁺ has been widely studied. Both theoretical and experimental studies studied equilibrium geometries, vibrational frequencies and ionization energies of mostly Ar-NO⁺ (Takahashi, 1992; Fourré and Raoult, 1995; Wright, 1996; Bush *et al.*, 1997; Halvick *et al.*, 2011) but Rg-NO⁺ (Lee et al., 1998; Lee et al., 2000; Soldan et al., 2002; Adler et al., 2007; Knizia et al., 2009) complexes.

On theoretical side, Soldan et al. (Soldan et al., 2002) and Robbe et al. (Robbe et al., 1993) studied He-NO⁺ complex Wright and coworkers (Wright et al., 1994; Bush *et al.*, 1997; Lee et al., 1998) studied Ar-NO⁺ using different *ab initio* methods. Robbe et al. (Robbe et al., 1993) determined bent structure for NO⁺ cation. Fourre and Raoult (Fourré and Raoult, 1995) studied vibrational structure of Ar-NO⁺ complex. Halvick et al. (Halvick *et al.*, 2011) constructed a new potential energy surface for Ar-NO⁺ complex with CCSD(T)-F12 method. Interactions between rare gaseous including Kr and Xe and NO⁺ were studied by Lee et al. employing different *ab initio* methods from 2nd order Moller-Plesset to coupled cluster approaches. Sato et al. (Sato et al., 1984) and Takahashi (Takahashi, 1992) experimentally studied Ar-NO⁺ cation.

In this study, Rg-NO⁺ system studied for He, Ne and Ar gaseous using correlated coupled cluster method including single, double and non-iterative triple excitations (CCSD(T)-F12) (Adler et al., 2007; Knizia et al., 2009) with correlation-consistent, triple-zeta (cc-pVTZ-F12) basis sets augmented with additional mid-bond functions. Harmonic and anharmonic vibrational frequencies of the complexes were calculated. Integral cross sections and rate constants were calculated and they were compared with the literature. This paper is organized as follows: a discussion on the methods is presented in Section 2. Results are discussed in Section 3. Rate coefficients and cross sections are given in Section 4 and conclusions are presented in Section 5.

MATERIALS AND METHODS

Jacobi coordinate system, which is shown in Figure 1, was used in this work. Origin of the coordinate system is the center of mass of the NO⁺ molecule, and R defines the distance between Rg atom and centre of mass of NO⁺ molecule. θ shows the angle between the directions of NO⁺ molecule and origin-Rg molecule, and angle starts to rise from N side of the molecule. Equilibrium distance of NO⁺ was kept fixed at 2.0125 a_0 during the calculations while experimental equilibrium distance of NO⁺ molecule was found as 2.0124 a_0 (Irikura, 2007) which agrees perfectly with our result of 2.0125 a_0 . All the calculations are done under conditions of that the diatomic NO⁺ molecule were kept rigid at its equilibrium value of 2.0125 a_0 . MOLSCAT (MOLEcular SCATtering), which is a time-independent quantum method based on Fortran programming code, was used for dynamic properties of the systems.

Like all time-independent programs, Molscat gives better results on getting quantum mechanical data especially for low collision energies. Molscat code for quantum mechanical solution of the nonreactive molecular scattering problem was developed to obtain collision rates for molecules in the interstellar gas which are needed to understand microwave and infrared astronomical observations (Hutson and Green, 2012).

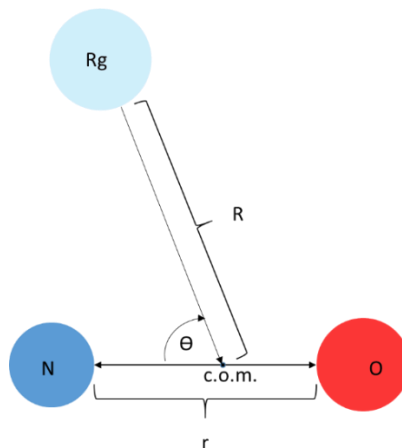


Figure 1. Jacobi coordinate of the Rg-NO⁺ complex system

$1\Sigma^+$ describes the ground state electronic levels of the NO⁺ cation. Basis set was augmented with a set of bond functions at mid-distance between the Rg and the NO⁺ center of mass in order to improve dispersion component of the interaction. Explicitly correlated coupled-cluster methods that include single, double, and non-iterative triple excitations (CCSD(T)-F12) (Adler et al., 2007; Knizia et al., 2009) and cc-pVTZ-F12 basis set were used in calculations. MOLPRO *ab initio* program (Werner et al., 2012) was used to analyse the interaction mechanisms.

Preliminary, equilibrium geometries of the Rg-NO⁺ complexes are optimized. All internuclear distances were optimized. Harmonic and anharmonic vibrational frequencies of the complexes were calculated for stretching and intermolecular bending of the complex and NO⁺ intramolecular stretch. Geometric parameters are listed in Table 1. Calculations of the interaction energies were carried then out for 47 intermolecular distances from 3.5 to 100 a_0 , while the angular grid for the θ variable consisted of 19 values for every 10° from 0 to 180° for every 10° angle. Electronic structure calculations results are done for a discrete set of the total 6384 points in Jacobi (R, θ) coordinate system. In all the calculations, the internuclear NO⁺ distance was frozen at the equilibrium distance (2.0125 a_0). The basis set superposition errors (BSSE) in all geometries were corrected by the standard counterpoise correction scheme of Boys and Bernardi (Boys and Bernardi, 1970) to determine the interaction potential defined as:

$$E_I(R, \theta) = E_{Rg-NO^+}(R, \theta) - E_{NO^+}(R, \theta) - E_{Rg}(R, \theta) \quad (1)$$

Integral Cross Sections

Total cross sections of the systems were obtained with the Molscat program by using the obtained scattering matrix. Since the Rg-NO⁺ interaction did not result in a reaction, only the inelastic behavior of the target molecule was investigated due to the vibrational and rotational levels of the target molecule was excited depending on the collision energy. The integral cross section $\sigma_j(E_k)$, which is a function of the collision energy for the initial rotational state j of the molecule, is given by the sum over all values of the total angular momentum quantum number of the reaction probabilities. Inelastic integral cross sections from initial rotational state j to final state j' of product molecule is given as (Arthurs and Dalgarno, 1960):

$$\sigma_{j \rightarrow j'}(E_k) = \frac{\pi}{(2j+1)k_j^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sum_{l=|J-j|}^{|J+j|} \sum_{l'=|J-j'|}^{|J+j'|} \left| \delta_{jj'} \delta_{ll'} - S_{j'l';jl}^J(E) \right|^2 \quad (2)$$

where J , l and E are total angular momentum quantum number, orbital angular momentum quantum number and the total energy, respectively. Energy is given as follows:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k_j^2}{2\mu} = E - \varepsilon_j \quad (3)$$

where ε_j and μ are energy of initial rotational energy state of j and reduced mass, respectively.

Rate Constants

State-to-state rate constants for this reaction have been calculated from quantum calculations.

Thermal rate constant for an interaction of $X + YZ \rightarrow XY + Z$ is given as follow (Hirst, 1985):

$$-\frac{d[n_X]}{dt} = -\frac{d[n_{YZ}]}{dt} = k(T)[n_X][n_{YZ}] \quad (4)$$

If the quantum mechanical states are considered in a reaction like $X + YZ(v, j) \rightarrow XY(v', j') + Z$, rate constant can be written as:

$$-\frac{d[n_X]}{dt} = -\frac{d[n_{YZ}(v, j)]}{dt} = \sum_{v', j'} k_{vj, v' j'}(T)[n_X][n_{YZ}(v, j)] = k_{vj}(T)[n_X][n_{YZ}(v, j)] \quad (5)$$

where $k_{vj}(T)$ is the reaction rate constant for the v and j quantum states.

The thermal rate constant is obtained by integrating the total cross sections over all energies (or velocity vectors) according to the Maxwell-Boltzman distribution and it is given:

$$k(T) = \int E \sigma(E) f(E, T) dE \quad (6)$$

where $f(E, T)$ is Maxwell-Boltzmann distribution function. By taking the Boltzmann thermal average of the cross sections from the rotational excitation cross section $\sigma_{j \rightarrow j'}(E_k)$, the rotational excitation rate constant at temperature T is given as follows:

$$k_{j \rightarrow j'}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^{\infty} \sigma_{j \rightarrow j'}(E_k) \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) E_k dE_k \quad (7)$$

where k_B and E_k are Boltzmann constant and collision energy, respectively (Denis-Alpizar and Stoecklin, 2015).

RESULTS AND DISCUSSION

He-NO⁺ complex was studied by Soldan et al. (Soldan et al., 2002) and Robbe et al. (Robbe et al., 1993). Ar-NO⁺ was studied by Wright and coworkers (Wright et al., 1994; Wright, 1996; Bush *et al.*, 1997) by using different *ab initio* methods. Robbe et al. (Robbe et al., 1993) determined bent structure for NO⁺ cation. Vibrational structure of Ar-NO⁺ complex was carried out by Fourre and Raoult (Fourré and Raoult, 1995). Halvick et al. (Halvick *et al.*, 2011) constructed a new potential energy surface for Ar-NO⁺ complex. Interactions between rare gaseous including Kr and Xe and NO⁺ were studied by Lee et al. (Lee et al., 1998) employing different *ab initio* methods from 2nd order Moller-Plesset to coupled cluster approaches. Also, Sato et al. (Sato et al., 1984) and Takahashi (Takahashi, 1992) experimentally studied Ar-NO⁺ cation.

Electronic structure calculations results are done for a discrete set of the total 6,384 points in Jacobi (R, θ) coordinate system sketched in Figure 1. Furthermore, molecular geometry parameters and some frequency values were given in Table 1. Equilibrium bond distance values of NO⁺ are found 2.013 a_0 for He-NO⁺ and Ne-NO⁺ complexes and 2.014 a_0 for Ar-NO⁺ complex. Equilibrium bond distances of He-NO⁺, Ne-NO⁺ and Ar-NO⁺ are found to be 5.25, 5.37 and 5.87 a_0 , respectively. Stoecklin et al. (Stoecklin and Voronin, 2011) found the well depth and interaction angle of the He-NO⁺ complex as 195.4 cm⁻¹ and 80.4°, respectively. Halvick et al. (Halvick *et al.*, 2011) found the equilibrium geometry

values of the Ar-NO⁺ system as $r=re=2.01 a_0$, $R=5.86 a_0$, and $\theta= 66.8^\circ$ from the three-dimensional potential energy surface, which are close to those found by Wright et al. (Wright et al., 1994). The ground state dissociation energy, equilibrium distances of r_e , R and angle of θ for the Ar-NO⁺ system was found as 951.0 cm^{-1} , $2.14 a_0$, $5.87 a_0$ and 66.7° in this study, respectively. Equilibrium bond distance values of Rg-NO⁺ and NO⁺ are well agreed with those in literature (Wright, 1996; Lee et al., 1998; Soldan et al., 2002; Orek *et al.*, 2016). Frequencies of bending (ω_1), stretching (ω_2) ve intermolecular stretching for NO⁺ (ω_3) are found as 107.8 , 81.5 and 119.1 cm^{-1} for He-NO⁺, Ne-NO⁺ and Ar-NO⁺ complexes, respectively. These values agree well with those of 107 , 82 and 111 cm^{-1} found by Lee et al. (Lee et al., 1998) for He, Ne and Ar containing complex systems, respectively. Dissociation energies and zero-point energies of the complexes were also shown in Table 2. The dissociation energy values of 196.6 , 364.4 and 1045.0 cm^{-1} were found for He-NO⁺, Ne-NO⁺ and Ar-NO⁺ systems, respectively. Zero-point energy (ZPE) values of the systems were found to be 1240.4 , 1251.6 and 1284.9 cm^{-1} for He-NO⁺, Ne-NO⁺ and Ar- NO⁺ systems, respectively. Dissociation energy and zero-point energy values are agreed with the literature (Takahashi, 1992; Si-sheng *et al.*, 2007; Halvick *et al.*, 2011).

Table 1. Equilibrium parameters of Rg-NO⁺ complexes. Bending (ω_1), stretching (ω_2) ve intermolecular stretching for NO⁺ (ω_3) frequencies

Sistem	Referans	$r_e(\text{NO}^+)(\text{Å})$	$R_e(\text{Å})$	$\Theta(^\circ)$	$\omega_1(\text{eV})$	$\omega_2(\text{eV})$	$\omega_3(\text{eV})$
He-NO ⁺	This work	1.065	2.777	79.71	0.005	0.013	0.294
	(Orek et al., 2016)	1.065	2.793	80.2	0.005	0.014	0.294
	(Soldan et al., 2002)	1.063	2.788	79.3	-	-	-
	(Lee et al., 1998)	1.063	2.788	84.3	0.004	0.013	0.300
Ne-NO ⁺	This work	1.065	2.841	76.78	0.006	0.010	0.294
	(Orek et al., 2016)	1.065	2.793	80.02	0.006	0.010	0.030
	(Lee et al., 1998)	1.082	2.793	91.3	0.005	0.010	0.267
	(Lee et al., 1998)	1.063	2.809	90.8	-	-	-
Ar-NO ⁺	This work	1.065	3.105	66.74	0.011	0.015	0.293
	(Orek et al., 2016)	1.066	3.068	70	0.011	0.015	0.293
	(Lee et al., 1998), (Wright, 1996)	1.065	2.989	75.9	0.010	0.014	0.298
	(Halvick et al., 2011)	1.065	3.100	66.2	0.011	0.015	0.293
	(Takahashi, 1992)	-	-	-	0.010	0.012	-

Table 2. Zero-point energy and dissociation energy values of complexes

Sistem	ZPE (eV)	De (eV)	D0 (BOUND) (eV)
He-NO ⁺	0.1538	0.0244	0.0163
Ne-NO ⁺	0.1552	0.0452	0.0377
Ar-NO ⁺	0.1593	0.1296	0.1179
NO ⁺	0.1472		

For the calculation of dynamic quantities such as collision cross sections and rate constants, the potential energy surfaces obtained by *ab initio* methods were used in the time-independent Schrödinger equation, and collision cross sections and rate constants for Rg-NO⁺ systems were calculated by solving the time-independent Schrödinger equation and using Equation 2 and Equation 7, respectively. The close coupling inelastic cross sections of the complex systems were computed for collisional energy varying from 10^{-5} to 1000 cm^{-1} . Integral cross sections as a function of collision energy graphs were given in Figures 2, 3 and 4 for He- NO⁺, Ne- NO⁺ and Ar- NO⁺, respectively.

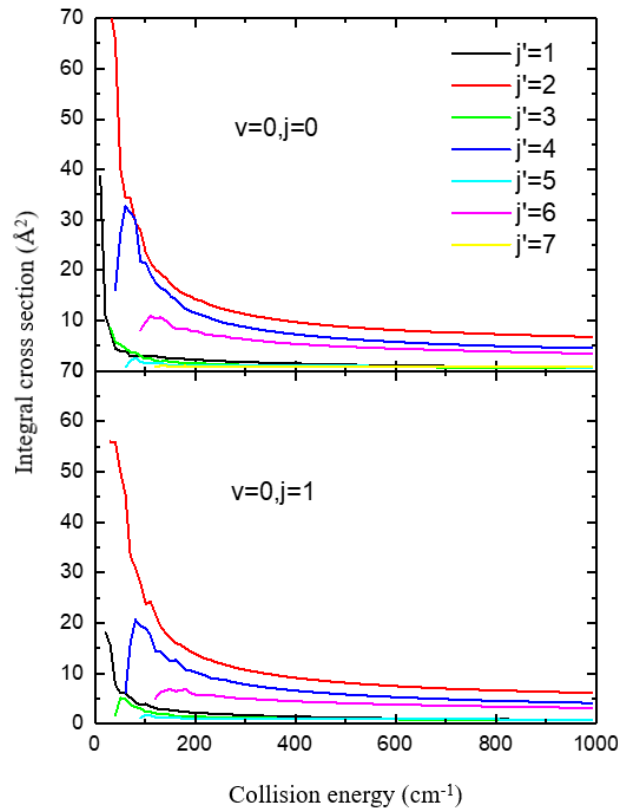


Figure 2. Depiction of integral cross sections in Å² for He+NO⁺(v=0, j=0,1)→He+NO⁺(j') for j'=0-7 as a function of the collision energy in cm⁻¹

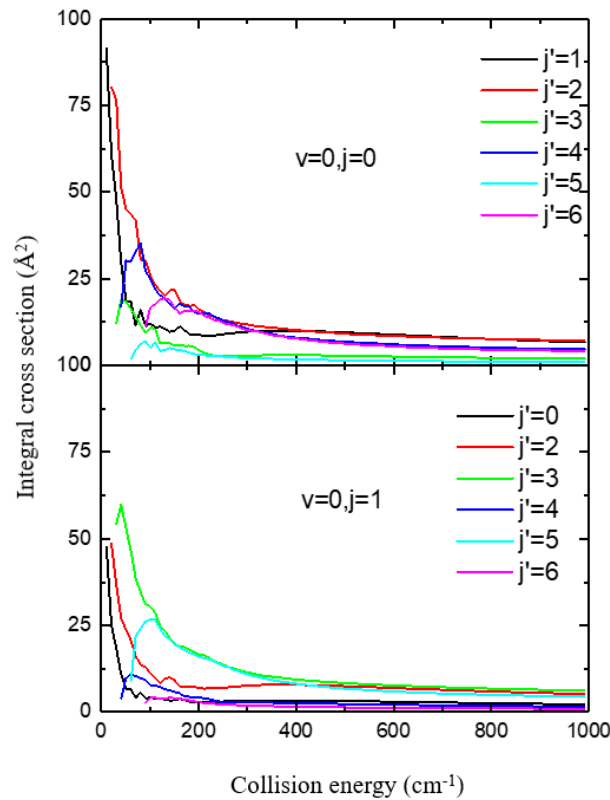


Figure 3. Depiction of integral cross sections in Å² for Ne+NO⁺(v=0, j=0,1)→Ne+NO⁺(j') for j'=0-7 as a function of the collision energy in cm⁻¹

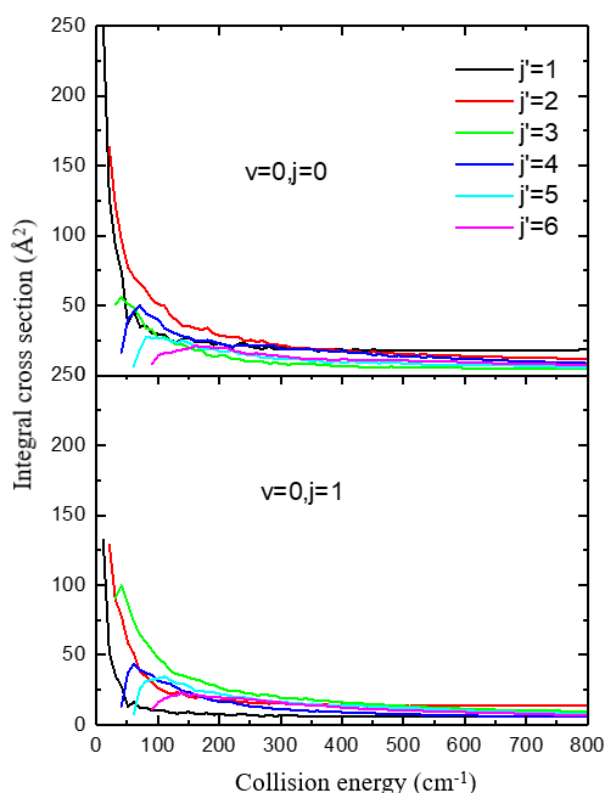


Figure 4. Depiction of integral cross sections in Å² for Ar+NO⁺(v=0, j=0,1)→Ar+NO⁺(j') for j'=0-7 as a function of the collision energy in cm⁻¹

Integral cross sections were given for He-NO⁺ interaction for vibrational and rotational energy levels in Figure 2. This interaction mechanism was examined for v=0 vibration and j=0,1 rotation energy levels. Integral cross section values were found to be higher at lower collision energies, and they decreased exponentially with increasing collision energy for both v=0 and j=0,1 energy levels. Moreover, integral cross sections were found constant trend at energies higher than 600 cm⁻¹. Integral cross sections for energy levels of v=0, j=0 were also found to be higher than those of v=0, j=1. It was obvious from Figure 2 that integral cross sections obtained for even-rotation quantum states of the product molecule are larger than for odd-numbered quantum states.

In Figure 3 Integral cross sections were sketched for Ne-NO⁺ interaction mechanism for v=0 and j=0,1 vibrational and rotational energy levels. Integral cross section values were found to be higher at lower collision energies, and they decreased exponentially with increasing collision energy for both v=0 and j=0,1 energy levels as in He-NO⁺ interaction mechanism. At energies higher than 600 cm⁻¹, integral cross sections were found almost constant. Integral cross section values for energy levels of v=0, j=0 were also found to be higher than those of v=0, j=1. It was also obvious from Figure 3 that integral cross sections obtained for even-rotation quantum states of the product molecule are larger than for odd-numbered quantum states. It can also be easily seen that the integral cross sections obtained for Ne are larger than the those obtained for He from Figure 2 and Figure 3. The main reason for this can be said that the Ne atom has more mass than the He atom, as well as the higher rotational quantum numbers and the potential energy surface obtained for Ne is much more effective in dynamical calculations.

Integral cross sections were given for Ar-NO⁺ interaction mechanism for v=0 and j=0,1 vibrational and rotational energy levels in Figure 4. Integral cross section values were higher at lower collision energies, and they decreased exponentially with increasing energy for both v=0 and j=0,1 energy levels as in previous interaction mechanisms. Integral cross section values showd constant trend at higher

energies than 600 cm⁻¹ as in He-NO⁺ and Ne-NO⁺ systems. Integral cross section values for energy levels of $v=0, j=0$ were also found to be higher than those of $v=0, j=1$. It was also obvious from Figure 3 that integral cross sections obtained for even-rotation quantum states of the product molecule are larger than for odd-numbered quantum states. It can also be easily seen that the integral cross sections obtained for Ne are larger than the those obtained for He from Figure 2 and Figure 3. Integral cross sections obtained for the Ar system are larger than those obtained for Ne and He systems. This situation is expected to show itself in rate constants as well.

By using the integral cross section values, rotational rate coefficients were calculated for the same quantum states by using Equation 7. Figure 5 depicts the dependence of the rotational rate coefficients as a function of the temperature for transitions from $j=5$ rotational level for the ground vibrational state of NO⁺ for He-NO⁺ complex system. The same representation is given in Figures 6 and 7 for Ne-NO⁺ and Ar-NO⁺ complexes, respectively. Rate constants of all the systems were calculated for $v=0, j=5$ quantum states due to fact that 5 is the highest rotational quantum state number. The rate coefficients associated with the rotational transitions from $v = 0$ and $j=5$ levels to the $v = 0$ and $j = 0, 1, 2, 3$ and 4 final rotational levels for the of NO⁺ at selected temperatures. Differences in magnitudes between rotational rate coefficients for He and Ne molecules are less than 10⁻¹ for $j>0$ but less than 10⁻² for $j=0$. Similar propensity was also found for Ar-NO⁺ complex but slightly higher than both He-NO⁺ and Ne-NO⁺ complexes for each rotational energy level. Dependence on temperature for an initial quantum number j_i are seen to get higher for lower temperatures and then rate coefficient values vary very slowly with increasing temperature. Though the differences are small, it is also important to notice that the rotational transition rate coefficients is a function of temperature and there are differences for each rare gas. He-NO⁺ interaction mechanism results agree well with a study [30] carried out Stoecklin et al. Rate constant values get higher a little at low temperatures and showed a onstant trend with increasing temperature.

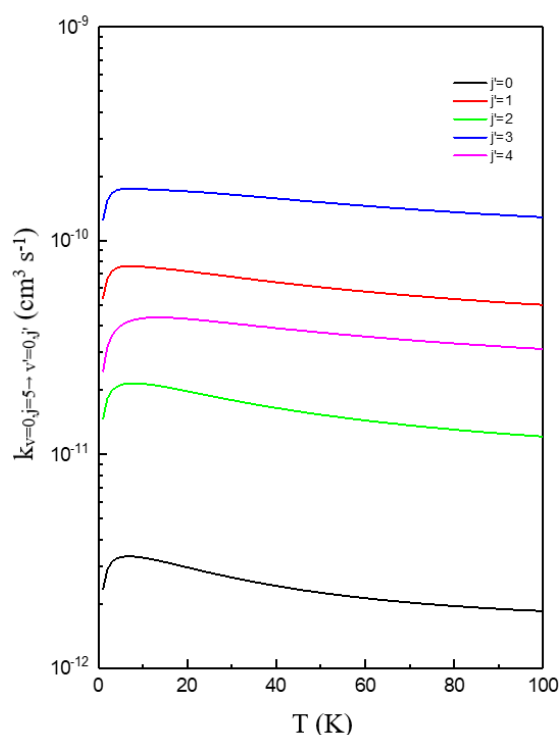


Figure 5. Rotational rate coefficients of NO⁺ ($v = 0, j = 5 \rightarrow v = 0, j'$) for $j'=0-4$ in collision with He as a function of temperature

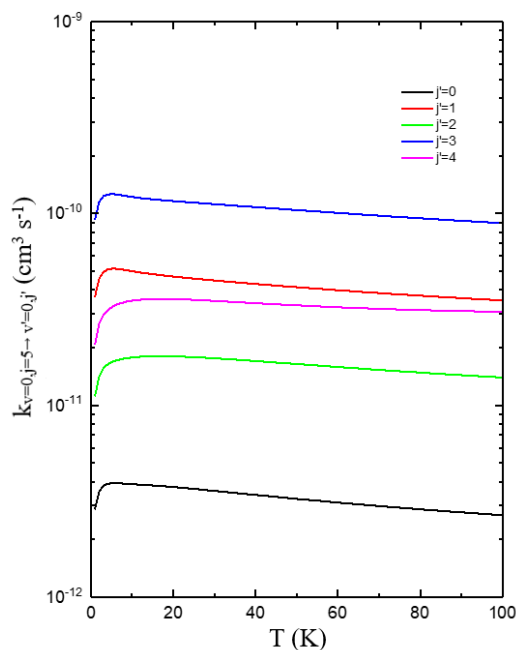


Figure 6. Rotational rate coefficients of NO⁺ ($v = 0, j = 5 \rightarrow v = 0, j'$) for $j' = 0-4$ in collision with Ne as a function of temperature

Rate constants obtained for the interaction of the Ne atom with the NO⁺($v=0, j=5$) molecule are shown in Figure 6 as a function of temperature for the rotational quantum states of the product molecule. Here again, rate constants were found larger for odd quantum numbers of product molecule due to the odd parity behavior. In Figure 7, rate constants of Ar-NO⁺($v=0, j=5$) Ar-NO⁺($v'=0, j'$) interaction mechanism were given as a function of temperature. The rate constants of Ar-NO⁺ complex system were found the highest compared to other He-NO⁺ and Ne-NO⁺ complex systems. This situation was also observed for integral cross sections for each interaction mechanisms. Rate constants which is expressing the events per cm³ in one second are not affected by high temperatures.

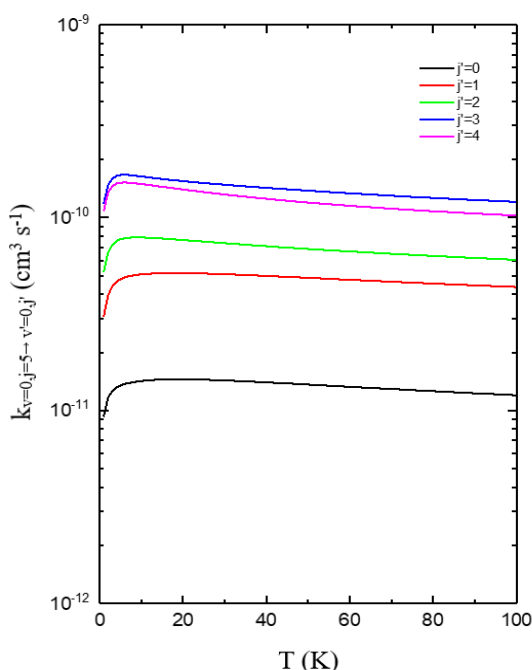


Figure 7. Rotational rate coefficients of NO⁺ ($v = 0, j = 5 \rightarrow v = 0, j'$) for $j' = 0-4$ in collision with Ar as a function of temperature

CONCLUSION

Dynamic properties of Rg-NO⁺ (X1Σ⁺) van der Waals systems were computed using the calculated with explicitly correlated CCSD(T)-F12 method with cc-pVTZ-F12 basis set with midbond functions basis set. CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 level of theory which is an accurate approach for the generation of highly correlated potential energy surfaces was used. Integral cross sections and rate coefficients of He-NO⁺, Ne-NO⁺ and Ar-NO⁺ systems are discussed. Equilibrium bond distance values of NO⁺ are found 2.013 a₀ for He-NO⁺ and Ne-NO⁺ complexes and 2.014 a₀ for Ar-NO⁺ complex. Equilibrium bond distances of 5.25, 5.37 and 5.87 a₀ are found for He-NO⁺, Ne-NO⁺ and Ar-NO⁺, respectively. The dissociation energy values for He-NO⁺, Ne-NO⁺ and Ar-NO⁺ systems were found 196.6, 364.4 and 1045.0 cm⁻¹, respectively. Zero-point energy (ZPE) values of the systems were 1240.4, 1251.6 and 1284.9 cm⁻¹ for He-NO⁺, Ne-NO⁺ and Ar-NO⁺ systems, respectively. Integral cross section values were found to be higher at lower collision energies, and they decreased exponentially with increasing collision energy for both v=0 and j=0,1 energy levels. The rate constants of Ar-NO⁺ complex system were found larger than those of the other two systems of He-NO⁺ and Ne-NO⁺. There is good agreement found between the results and the literature. Slight differences may come due to the different methods in the *ab initio* approaches of each work, though. The explicitly correlated quantum chemistry approach can be used confidently in order to interpret state-to-the-art experiments relating to molecular clusters.

ACKNOWLEDGEMENTS

This paper is derived from my Ph.D. thesis and I would like to thank to my advisor Niyazi Bulut and Cahit Örek for all contributions.

REFERENCES

- Adler TB, Knizia G, Werner HJ, 2007. A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation. *Journal of Chemical Physics*, 127. doi: 10.1063/1.2817618.
- Albritton DL, Schmeltekop AL, Zare RN, 1979. Potential energy curves for NO⁺. *Journal of Chemical Physics*, 71(8). doi: 10.1063/1.438757.
- Arthurs AM, Dalgarno A, 1960. The Theory of Scattering by a Rigid Rotator. *Proceedings of the Royal Society A*, 256: 540–551. doi: 10.1098/rspa.1960.0125.
- Boys SF, Bernardi F, 1970. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19: 553–556. doi: 10.1080/00268977000101561.
- Bush AM, Wright TG, Spirko V, Jurek M, 1997. The intermolecular potential energy surface of the Ar·NO⁺ cationic complex. *Journal of Chemical Physics*, 106: 4531. doi: 10.1063/1.473496.
- Cernicharo J, Bailleux S, Alekseev E, Fuente A, Roueff E, Gerin M, Tercero B, Treviño-Morales SP, Marcelino N, Bachiller R, 2014. Tentative detection of the nitrosylium ion in space. *Astrophysical Journal*, 795(1). doi: 10.1088/0004-637X/795/1/40.
- Denis-Alpizar O, Stoecklin T, 2015. Rovibrational rate coefficients of NO⁺ in collision with He. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 451: 2986–2990. doi: 10.1093/mnras/stv1137.
- Fourré I, Raoult M, 1995. Vibrational structure of the ArNO⁺ van de Waals cation. *Journal of Chemical Physics*, 199: 215. doi: 10.1016/0301-0104(95)99001-L.
- Halvick P, Stoecklin T, Lique F, Hochlaf M, 2011. Explicitly correlated treatment of the Ar-NO⁺ cation. *Journal of Chemical Physics*, 135(4): 044312. doi: 10.1063/1.3614502.

- Herbst E, Klemperer W, 1973. The Formation and Depletion of Molecules in Dense Interstellar Clouds. *The Astrophysical Journal*, 185. doi: 10.1086/152436.
- Hirst DM, 1985. *Potential Energy Surfaces: Molecular Structure and Reaction Dynamics*. UK: Taylor & Francis group, UK.
- Hutson JM, Green S, 2012. MOLSCAT: MOLEcular SCATtering v.14. <http://adsabs.harvard.edu/abs/2012ascl.soft06004H>. (Date of access: 20 June 2018).
- Irikura KK, 2007. Experimental vibrational zero-point energies: Diatomic molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 36(2). doi: 10.1063/1.2436891.
- Knizia G, Adler TB, Werner HJ, 2009. Simplified CCSD(T)-F12 methods: Theory and benchmarks. *Journal of Chemical Physics*, 130. doi: 10.1063/1.3054300.
- Lee EPF, Gamblin SD, Wright TG, 2000. The interaction energies of the Rg·NO cationic complexes: Rg·NO. *Chemical Physics Letters*, 322: 377. doi: 10.1016/S0009-2614(00)00430-9.
- Lee EPF, Soldan P, Wright TG, 1998. Geometries and Binding Energies of Rg·NO⁺ Cationic Complexes (Rg=He, Ne, Ar, Kr, and Xe). *Journal of Chemical Physics*, 102: 6858–6864. doi: 10.1021/jp981696+.
- Orek C, Klos J, Lique F, Bulut N, 2016. Ab initio studies of the Rg–NO⁺(X¹Σ⁺) van der Waals complexes (Rg=He, Ne, Ar, Kr, and Xe). *Journal of Chemical Physics*, 144(20): 204303. doi: 10.1063/1.4950813.
- Pickles JB, Williams DA, 1977. Model for surface reactions on interstellar grains - A numerical study. *Astrophysics and Space Science*, 52(2). doi: 10.1007/BF01093879.
- Robbe JM, Bencheikh M, Flament JP, 1993. Ab initio investigation of the ground state potential surfaces of He-NO⁺ and Ar-NO⁺. *Chemical Physics Letters*, 210(1–3): 170–174. doi: 10.1016/0009-2614(93)89119-3.
- Sato K, Achiba Y, Kimura K, 1984. The Ar-NO van der Waals complex studied by resonant multiphoton ionization spectroscopy involving photoion and photoelectron measurements. *Journal of Chemical Physics*, 81(57). doi: 10.1063/1.447346.
- Si-sheng, W, Rui-hong K, Liu-si S, Li-qing H, Shi-Kang Z, Zhen-ya W, 2007. Theoretical study of RgNO (Rg=He, Ne, Ar and Kr) complexes. *Journal of Chemical Physics*, 20(113). doi: 10.1360/cjcp2007.20(2).113.6.
- Singh PD, Maciel WJ, 1980. On the possibility of the existence of NO⁺ in interstellar space. *Astrophysics and Space Science*, 68(1). doi: 10.1007/BF00641645.
- Soldan P, Lee E, Wright T, 2002. The intermolecular potential energy surface of the He·NO⁺ cationic complex. *Journal of Chemical Physics*, 116: 2395. doi: 10.1063/1.1433507.
- Stoecklin T, Voronin A, 2011. Vibrational and rotational cooling of NO⁺ in collisions with He. *Journal of Chemical Physics*, 134(204312). doi: 10.1063/1.3590917.
- Takahashi M, 1992. Two-color (2+1') multiphoton ionization threshold photoelectron study of the Ar-NO van der Waals complex: Observation of intermolecular vibrational progressions of the Ar-NO⁺ cation. *The Journal of Chemical Physics*, 96(4). doi: 10.1063/1.462010.
- Werner, HJ, Knowles PJ, Knizia G, Manby FR, Schütz M, 2012. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(2): 242–253. doi: 10.1002/wcms.82.
- Wright TG, 1996. Geometric structure of Ar·NO⁺: Revisited. A failure of density functional theory. *Journal of Chemical Physics*, 105: 7579. doi: 10.1063/1.472597.
- Wright TG, Spirko V, Hobza P, 1994. Ab initio calculations on Ar-NO⁺: Structure and vibrational frequencies. *Journal of Chemical Physics*, 100: 5403–5410. doi: 10.1063/1.467157.

Structural and Magnetic Properties of Electrodeposited Cobalt-Polypyrrole Composite Films

Mürşide HACİİSMAİLOĞLU^{1*}

ABSTRACT: Co particles were electrodeposited at an electrode potential of -2.0 V on ITO/PPy (500 nm) substrates. During Co electrodeposition, charge density was changed from 400 to 5000 mC cm⁻² in order to control the Co amount. Current density-time transients showed that the dominant reaction is PPy undoping for the initial times and Co deposition for the later times. Structural characterization was done by a Fourier transformed infrared (FTIR) spectrometer and a scanning electron microscope (SEM). FTIR spectra of the Co-PPy composite films have similar to that of the PPy film but peak intensities decrease as the charge density increases due to the surface covering by Co (by SEM). The chemical composition was detected by an energy dispersive spectrometer. For all films, C and N (belonging to PPy layer), O (due to oxidized character of PPy layer), F (doping anion) and Co peaks were obtained. Magnetic properties were measured by a vibrating sample magnetometer. Some films with Co charge density of 600, 700, 4000 and 5000 mC cm⁻² have nearly isotropic magnetic behavior and the others are anisotropic. The isotropic behavior may arise from the very weak texture and preferred orientation of the films.

Keywords: Co particles, magnetic materials, polypyrrole, composite materials, VSM

¹ Mürşide HACİİSMAİLOĞLU ([Orcid ID: 0000-0001-5648-3230](https://orcid.org/0000-0001-5648-3230)), Bursa Uludag University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, Görükle, Bursa, Türkiye

*Corresponding Author: Mürşide HACİİSMAİLOĞLU, e-mail: msafak@uludag.edu.tr

INTRODUCTION

Composite materials produced from conductive polymers incorporating metal particles attract much attention due to the wide range of application areas. So far, they have been studied as an electrocatalytic material because the catalytic activity of a composite material containing Pt and Pd for hydrogen and methanol oxidation, and oxygen reduction are higher than that of the metal (Vork et al., 1986, Vassar et al., 1988, Tian et al. 2009). They are also efficiently used for gas sensing such as NH₃, H₂ and CO, and microwave absorbance (Torsi et al., 1998). Spin-OLEDs and nanoelectronic devices may be potential application areas for such composite materials.

Composite materials are commonly synthesized by chemical and electrochemical techniques. The electrochemical technique is a simple, rapid and cheap one. It allows changing physical and chemical parameters during the growth of polymer and metal particles, which conduces to produce a film having optimum properties and maximum functional yield. Most composite materials are prepared electrochemically in two stages, firstly conductive polymer is electropolymerized by doping ion on a conductive substrate, and then metal particles are electrodeposited on/in the polymer. In recent years, ferromagnetic metals (Co, Ni, Fe and alloys) are electrodeposited on/in conductive polymers to have composite materials (Haciismailoglu, 2015, Haciismailoglu et al., 2014, Zolopa et al., 2013, Ko et al. 2002, Orinakova and Filkusova, 2010, Heinig et al., 2008, Chowdhury et al., 2007, Chipara et al., 2007, Damian and Omanovic, 2006, Trung et al., 2005, Watanabe et al., 2004, Hepel et al., 1996, Lee and Tan, 1990). These metals cause conductive polymers to gain magnetic behavior and there is very limited study on their magnetic properties. Conducting ferromagnetic polymer materials can be employed for magnetic semiconductors, data storage devices, electric or magnetic shielding and microwave absorbing (Garcia et al. 2002, McNally et al. 2005). Chowdhury et. al. (Chowdhury et al., 2007) investigated the interaction between polyaniline (PANI) and Ni, and studied on magnetic and conductive properties of the composite materials. The magnetic susceptibility measurements of PANI-Ni were showed that Ni supplies a ferromagnetic behavior to the PANI. Watanabe et. al. (Watanabe et al., 2004) had research on the electronic, structural and magnetic properties of Co-PPy composite materials. It was reported that there is an interaction between PPy and Co, and those Co particles impart a magnetic behavior to the composite materials. In our previous paper on Co-PPy composite materials, it was obtained that the magnetic anisotropy is affected by PPy film thickness, and the magnetic moment increases depending on increasing Co charge density (Haciismailoglu, 2015, Haciismailoglu et al., 2014). Chipara et. al. (Chipara et al., 2007) produced Fe- PPy films by changing the deposition potential and the electrolyte concentration. It was found that as the deposition potential increases both coercivity and magnetic anisotropy of the films increase. Ko et. al. (Ko et al. 2002) prepared composite materials containing PPy and ferromagnetic metal alloys (NiFe and CoMnP). The composite materials with NiFe and CoMnP alloys showed soft and hard magnetic behaviors respectively.

The deposition potential of the ferromagnetic metal is in the same range as the reduction potential of the conductive polymers, which affects the deposition process of the ferromagnetic metals. Therefore, at this potential range, the polymer reduction and the metal deposition must be evaluated together. Moreover, since the conductivity of a polymer is not as much as that of a metal, an ohmic potential drop occurs and it causes decreasing the overpotential as the potential becomes more negative (Tsakova, 2008). Despite these disadvantages, it was reported that the conductive polymer can supply a current efficiency higher than a metal substrate by inhibiting the hydrogen evolution (Hepel et al., 1996). Besides, due to its fibril structure, it presents a deposition area larger than a metal substrate

(Hepel et al., 1996, Lee and Tan, 1990). The aim of this article is to investigate the effects of Co amount on the magnetic behavior of Co-PPy composite materials and evaluate electrochemical, chemical, structural properties together. From the results, the deposition parameters can be determined for the composite materials adapted to the potential application areas.

MATERIALS AND METHODS

The required chemical materials of acetonitrile, pyrrole, tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBA·PF₆), cobalt sulfate (CoSO₄·7H₂O) were bought from Sigma–Aldrich and employed as received. The pyrrole was kept at 4°C before use. The ultrapure water of Elga Felix system (resistivity = 18.2 M) was used for all experiments.

The composite films were produced potentiostatically in two stages in a three electrode cell. Firstly, the PPy layers were electropolymerized on indium tin oxide (ITO) substrates from a Py solution containing 0.1 M pyrrole, 0.5 M TBA·PF₆ and acetonitrile. A Pt sheet and a saturated calomel electrode (SCE) were counter and reference electrodes respectively. Before the electropolymerization the ITO substrates were ultrasonically cleaned in ethanol and acetone, and then masked with a Kapton tape except deposition area. The PPy layer was deposited at the potential of 0.9 V vs SCE and the thickness was determined as 500 nm based on works done before (Haciismailoglu 2015). In the second stage, ITO/PPy layer was immersed in Co solution which contains 0.3 M CoSO₄·7H₂O in order to electrodeposit Co particles at a potential of -2.0 V vs. SCE. The charge density of the Co particles was changed from 400 to 5000 mC cm⁻². In order to observe and compare the electrochemical and structural changes occurred on the PPy layer during Co deposition the PPy layer was reduced at the electrode potential of -2.0 V vs SCE in a solution having 0.3 M Na₂SO₄. The charge density was varied from 400 to 3000 mC cm⁻². These obtained films are reduced forms of PPy layer. Na₂SO₄ solution was chosen since it has SO₄²⁻ ions and almost the same pH value as the used Co solution.

For electrochemical characterization, during Co deposition, the current density-time transients on both ITO substrate, and PPy layer on ITO substrate (ITO/PPy) in Co solution were recorded. Also for comparison, the same was done in the Na₂SO₄ solution. The structural characterization of the PPy layer (oxidized form), reduced forms of PPy layer and Co-PPy composite films were studied by using a Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscope. The transmittance was recorded as T% depending on wavenumber between 600 and 3500 cm⁻¹. The morphology of the composite films was investigated by a scanning electron microscope (SEM). The images were obtained at an accelerating voltage of 20.00 kV from a working distance of 11.0 mm with a magnification of 3000X. The chemical analysis was done by energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) attached to the SEM. The measurements were made from the solution side of the composite films. The magnetic behavior was studied by a vibrating sample magnetometer (VSM). The magnetic field was applied parallel and perpendicular to the film plane. The magnetic moment of each sample was measured in the unit of emu. Then obtained values are divided to nominal Co mass calculated from Faraday law by assuming 100% current efficiency. In the plots, the magnetic moment was given as the magnetization in the unit of emu g⁻¹. The saturation magnetization (M_s), remnant magnetization (M_r), squareness (S= M_s/ M_r) and coercivity (H_c) values were determined from the hysteresis curves.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows current density-time transients of bare ITO and ITO/PPy layer in Na₂SO₄ and Co solution for the first 15 s. The inset figure (green curve) displays the whole part of the ITO/PPy layer in the Co solution, which represents the deposition of Co particles on the ITO/PPy layer to produce a

composite film. The red curve corresponds to the deposition of a Co film on an ITO substrate. The black and blue curves are the electrochemical response of the ITO substrate and ITO/PPy layer in Na_2SO_4 solution respectively, which were obtained to compare with the results measured in Co solution. For all of them, the applied electrode potential is -2.0 V vs SCE. At such a potential, three different reactions occur simultaneously which are PPy reduction (undoping), Co deposition and hydrogen evolution. As seen the initial current density is very low for Co particles deposited on ITO/PPy layer (the green curve) while for the Co film deposited on ITO is the highest. The low current value is due to the IR drop arising from the low conductivity of the PPy layer. Despite the difference in current value, the initial behavior of ITO/PPy layer in Co and Na_2SO_4 solution is similar. So it may be concluded that at the beginning PPy reduction is dominant but in Co solution the reduction is hindered by the Co ions and hence make the current lower. As seen from the inset figure as the time lasts the current density of Co particles keeps increasing up to 4 mA/cm^2 . The current density increment arises from Co deposition dominantly. Those results are compatible with the EDX and VSM results. Magnetic measurements showed that a very low magnetic moment was detected for the composite film having Co at the charge density of 400 mC cm^{-2} for which short times needed. On the other hand, according to the EDX spectra, the peak belonging to F (due to PF_6^- doping ion) appeared for the composite film with Co grown at the charge density of as high as 5000 mC cm^{-2} . Those results prove that the competition lasts between Co deposition and PPy reduction throughout the entire experiment.

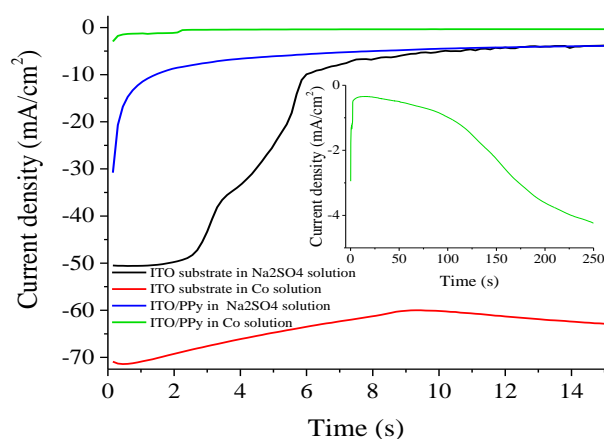


Figure 1. The current density-time transients of bare ITO substrate in Na_2SO_4 (black curve) and Co solutions (red curve), and of PPy/ITO in Na_2SO_4 (blue curve) and Co solutions (green curve).

Figure 2 shows FTIR spectra of the oxidized PPy film and its reduced forms at the charge density of 400, 600, 800, 1000 and 3000 mC cm^{-2} in Na_2SO_4 solution. Firstly, the characteristic peaks of the oxidized PPy film, which are very consistent with the results found in previous works (Tian and Zerbi, 1990, Davidson and Turner, 1995, Street et al., 1982, Lei et al. 1992) are evaluated. Then the slight changes for the reduced forms are mentioned. In the spectrum of the oxidized PPy film, the sloping baseline and undetectable N-H stretching band at around 3400 cm^{-1} are signs of fully oxidizing (Davidson and Turner, 1995). The peaks of 2966 and 2879 cm^{-1} represent asymmetrical and symmetrical C-H stretching respectively. The bands at 1540 , 1476 and 1385 cm^{-1} are attributed to C-N, C-C and C=C stretching. The peak of 1164 cm^{-1} arises from C-C vibrations. The peaks positioned at 1035 and 934 cm^{-1} are due to C-H in plane and C-H out of plane bending vibrations respectively. The peaks at 882 and 836 cm^{-1} represent the ring bending of α -carbon atoms. The peak of 739 cm^{-1} arises from the ring bending of β -carbon atoms. The intensity of the peaks belonging to α -carbon atoms is

much more prominent than that of β -carbon atoms (Tian and Zerbi, 1990, Davidson and Turner, 1995, Street et al., 1982). For the reduced films, the sloping baseline is not observed, as a result of decreasing conductivity due to the reduction. However the detected peaks remain almost in the same position, but slight intensity changes and peak broadening are obtained. Also, some new peaks at around 1100, 1260 and 1607 cm^{-1} , representing N-H bonding, C-H bending and C=C out of plane bending vibrations respectively appeared as a result of reduction (Lei et al. 1992, Kato et al. 1991, Martins dos Santos et al. 2006).

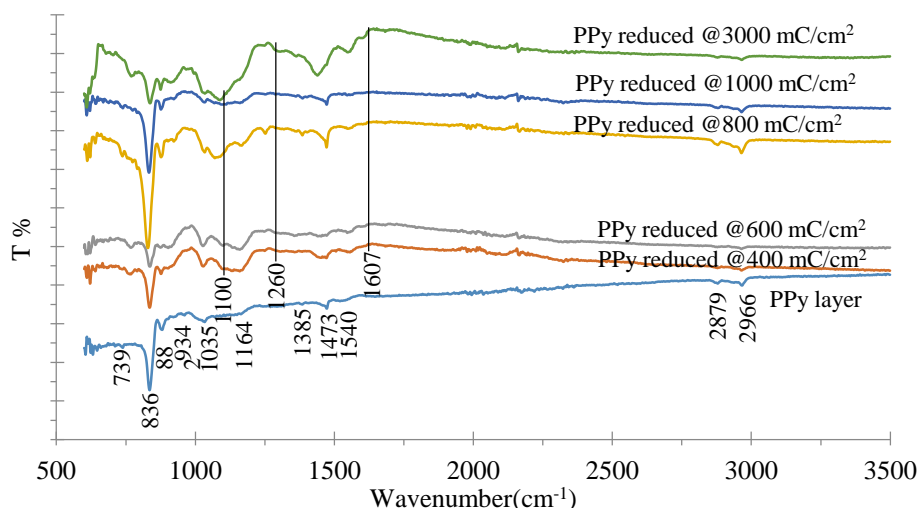


Figure 2. FTIR spectra of the oxidized PPY film, and of PPY films reduced at the charge density of 400, 600, 800, 1000 and 3000 mC cm^{-2}

Figure 3 represents FTIR spectra of the composite films with Co particles produced at the charge density of 800, 1000, 3000, 5000 mC cm^{-2} . The bands of the composite films are evaluated on the basis of the oxidized PPY film shown in Figure 2. The peaks seen at 739, 1035, 1164, 1385 and 1540 cm^{-1} disappeared. The intensity of the peaks positioned at 836, 882, 1476, 2879 and 2966 cm^{-1} decrease as Co charge density increases. These detected disappearing and intensity decreasing may arise from the Co particles covering all PPY surfaces as the Co charge density increases (by SEM). Obtaining the peaks at 882 and 836 cm^{-1} confirms that PPY films still preserve α - α bonding during Co deposition. Moreover, the peaks of 1476, 2879 and 2966 cm^{-1} reveal that it has enough conductivity to deposit Co particles. In the EDX spectra of the composite films, recording the peak of F for all shown charge densities supports this result. Besides, some new peaks are observed between 1035 and 1164 cm^{-1} , these are 1069 cm^{-1} (for 800 mC cm^{-2}), 1100 cm^{-1} (for 1000 and 3000 mC cm^{-2}) and 1125 cm^{-1} (for 5000 mC cm^{-2}) due to an interaction between N and Co atoms (Watanabe et al., 2004, Kato et al. 1991, Liu and Hwang, 1999). The peaks at 1294 and 1630 cm^{-1} are attributed to C-H bending and C=C wagging of the reduction of PPY which simultaneously occurs during Co deposition (Martins dos Santos et al. 2006).

Figure 4 displays the SEM images of the composite films with Co particles at the charge density of (a) 600, (b) 800, (c) 1000, (d) 3000 and (e) 5000 mC cm^{-2} . For 600 mC cm^{-2} charge density (Fig. 4a), Co particles start to grow all PPY surface but prefer to aggregate in some areas dendritically. In other areas, the film surface having small, white and circular Co particles (by EDX) was observed as shown in the inset figure (with 1000X magnification). For the charge density of 800 mC cm^{-2} (Fig. 4b), circular Co particles with different sizes appeared on the surface.

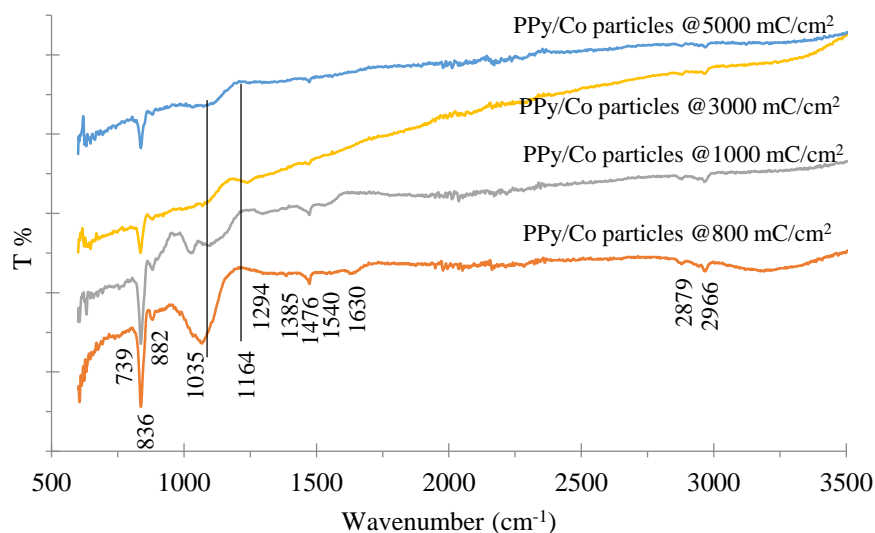


Figure 3. FTIR spectra of the Co-PPy composite films having Co particles with the charge density of 800, 1000, 3000 and 5000 mC cm^{-2}

The areas without circles have very less of Co (by EDX) and seem like a fibril structure. For 1000 mC cm^{-2} charge density (Fig. 4c), Co spread to the entire surface even at the curves of the PPy film. This may be the beginning of the continuous film tendency. As seen from Fig. 4d and e the films having Co particles with the charge density of 3000 and 5000 mC cm^{-2} have similar surfaces. The size of Co particles gets bigger as the charge density increases. Even for 5000 mC cm^{-2} charge density, Co particles contact to each other and become almost like a thin film. This result is consistent with the FTIR spectra in which it was recorded that the intensity of the peaks decreases as the charge density increases.

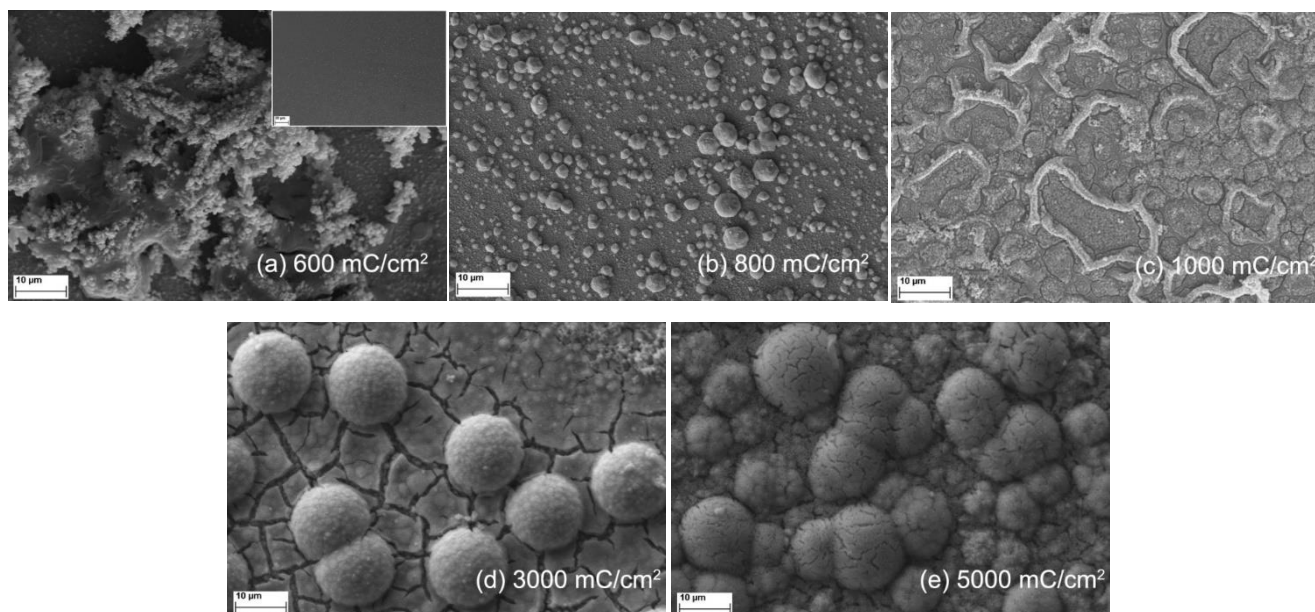


Figure 4. SEM images of the composite films with Co particles at the charge density of (a) 600, (b) 800, (c) 1000, (d) 3000 and (e) 5000 mC cm^{-2}

Figure 5 represents EDX spectra of the composite films having Co particles with the charge density of 600, 800, 3000 and 5000 mC cm^{-2} . The spectrum for the composite film having Co with the charge density of 1000 mC cm^{-2} was presented in previous work (Haciismailoglu, 2015). A square measurement area was chosen for each film at 100X magnification. The peaks of Au and Pd arise from the top coating. The peaks of Si, In and Sn are due to ITO substrates. As the charge density increases

the intensity of ITO peaks decreases, except for 5000 mC cm^{-2} . C and N elements are marked as 1 and 2 respectively. The films have O, showing as 3, which is attributed to the oxidizing character of the PPy layer. The peak belonging to the F element of the doping anion (PF_6^-) appears and is labeled as 4, but the peak of P is not observed because of overlapping with the Au peak at around 2.1 keV. Detecting the F element proves that the PPy layer still contains doping anion even at a charge density as high as 5000 mC cm^{-2} . The K_α (6.9 keV) and L_α (0.78 keV) peaks of Co are very clear for each film and their intensity increases as the Co charge density increases. For the film having Co with the charge density of 5000 mC cm^{-2} , the intensity of these peaks decreases and of substrate peaks increases. For high Co charge density, during cleaning the composite film, some of the Co particles adhering loosely on the surface are removed. This result reflects to the magnetic measurements.

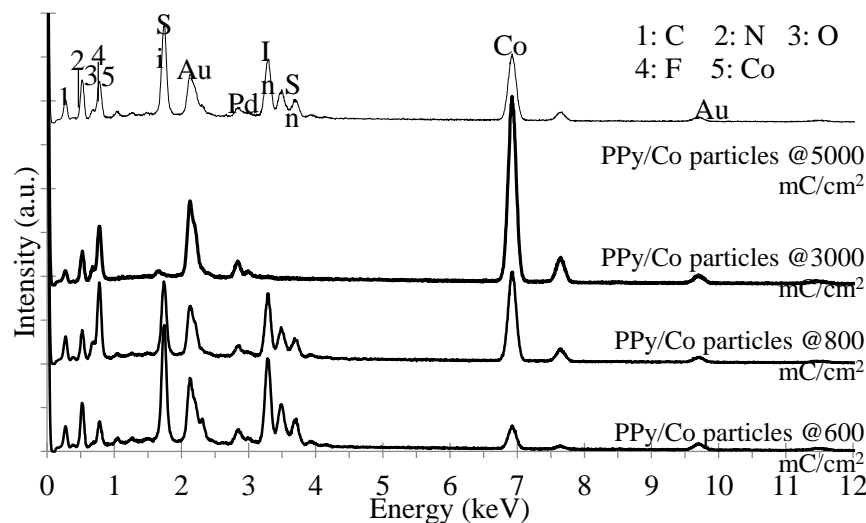


Figure 5. EDX spectra of the composite films having Co particles at the charge density of (a) 600, (b) 800, (c) 1000, (d) 3000 and (e) 5000 mC cm^{-2}

Fig. 6 displays two examples of the hysteresis curves of the Co-PPy composite films having Co particles deposited at (a) 600 and (b) 3000 mC cm^{-2} charge density for which magnetic field applied parallel (blue line) and perpendicular (red line) to the film plane. As seen, the films have different magnetic behavior against the applied magnetic field. For 600 mC cm^{-2} charge density, the parallel and perpendicular magnetizations show almost the same magnetic field dependence namely it has nearly isotropic behavior. For the charge density of 700, 4000 and 5000 mC cm^{-2} the films have similar behavior. For 3000 mC cm^{-2} charge density, the magnetization saturates at a parallel magnetic field lower than that of the perpendicular one. So that, it has anisotropic behavior and the easy axis is in the film plane. Similar curves were obtained at the charge density of 800, 1000 and 2000 mC cm^{-2} as well. The hysteresis curves are related to the microstructure of the composite films. This isotropic property arises from very weak crystal texture and preferred orientation of Co-PPy composite films (Haciismailoglu, 2015). Such isotropic hysteresis curves are also obtained for nanowires and thin films, having very weak preferred orientation (Kaur et al., 2013, Cao et al., 2013, Iannotti et al., 2008). Fig 6c shows hysteresis curves for the films produced at all studied charge densities. The composite films having Co particles with the charge density of 400 and 500 mC cm^{-2} have a diamagnetic effect dominantly. For the charge density more than 500 mC cm^{-2} , the films show a ferromagnetic behavior that increases as a function of the charge density up to 1000 mC cm^{-2} . Also for those films, the magnetization value decreases at high magnetic fields due to the diamagnetic effect of the PPy layers. For higher charge densities, the magnetic moment values fluctuate as a result of removed Co particles during cleaning after electrodeposition which is consistent with the EDX results. Saturation

magnetization (M_s), remnant magnetization (M_r), squareness (S) and coercivity (H_c) values for the cases of parallel and perpendicular applied magnetic field are given in Table 1.

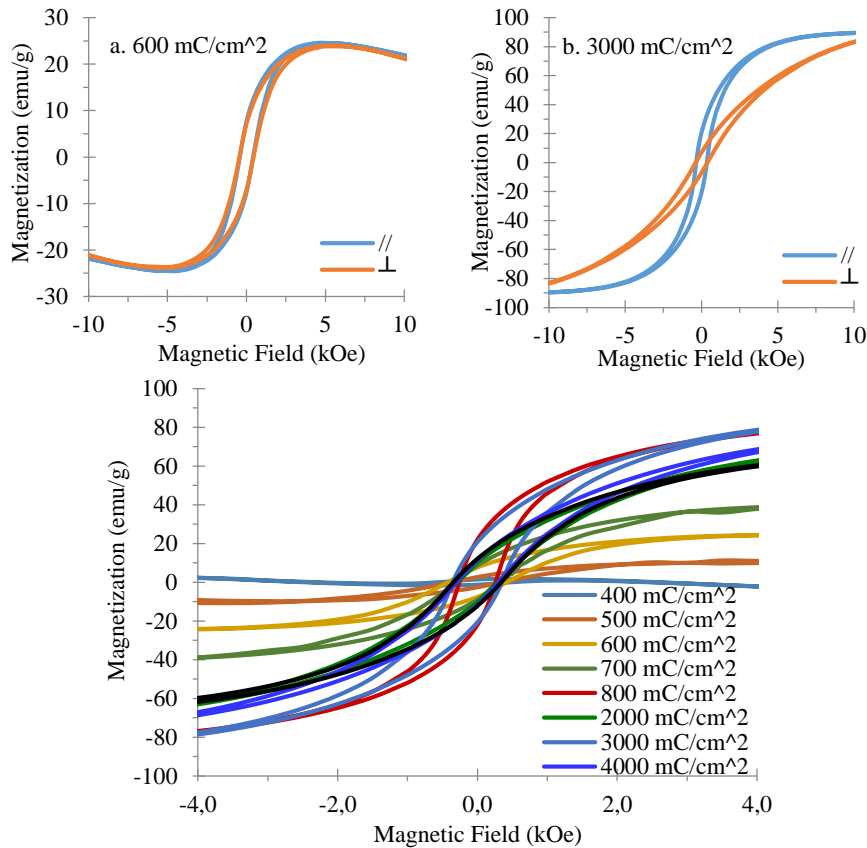


Figure 6. The hysteresis curves of the Co-PPy composite films having Co particles at the charge density of (a) 600 and (b) 3000 mC cm^{-2} , and (c) the hysteresis curves of all studied charge densities

Table 1. Saturation magnetization, remnant magnetization, squareness and coercivity values for the case of parallel and perpendicular applied magnetic field

Charge density (mC cm^{-2})	Magnetic behavior	Parallel				Perpendicular			
		M_s (emu g^{-1})	M_r (emu g^{-1})	S	H_c (Oe)	M_s (emu g^{-1})	M_r (emu g^{-1})	S	H_c (Oe)
400									
500									
600	isotropic	24.53	7.648	0.312	423.0	23.93	7.118	0.297	444.0
700	isotropic	40.64	8.839	0.217	319.5	39.27	6.958	0.177	330.3
800	anisotropic	108.2	13.63	0.126	237.0	113.1	5.157	0.046	302.0
1000	anisotropic	Ref. 5	Ref. 5	Ref. 5	Ref. 5	Ref. 5	Ref. 5	Ref. 5	Ref. 5
2000	anisotropic	74.71	10.37	0.139	288.4	58.30	3.921	0.067	255.8
3000	anisotropic	90.58	20.69	0.228	351.6	93.69	6.988	0.075	387.0
4000	isotropic	82.76	11.54	0.139	299.6	92.21	9.561	0.104	323.6
5000	isotropic	70.62	12.25	0.173	341.8	76.45	8.162	0.107	356.0

All M_s values are smaller than that of the value of bulk Co (162.5 emu g^{-1}) and M_r is not higher than 21 emu g^{-1} . The composite materials with Co at the charge density of 600 and 700 mC cm^{-2} have relatively low M_s values due to the small amount of Co (by EDX). Also, Co particles are not homogenous on the surface (Fig. 4a), so the magnetic interaction of the Co atoms will not be so strong which causes low M_s and M_r . The films having Co with a charge density more than 700 mC cm^{-2} possess high M_s and M_r values since Co starts growing all around the surface. The S values are interpreted by comparing the cases of parallel and perpendicular magnetic fields. Each film showing isotropic behavior has close S values for both cases, but the films with anisotropic behavior have different S values. All films are hard magnetic materials since their H_c values are higher than 125 Oe.

CONCLUSION

Co-PPy composite films were produced by electrochemically on ITO substrates as a function of Co charge density changed between 400 and 5000 mC cm^{-2} . For comparison, the current density-time transients of bare ITO and PPy (500 nm)/ITO substrates were recorded in Na_2SO_4 and Co solutions. It was concluded that once the potential is applied, PPy reduction and hydrogen evolution occur dominantly, and then Co deposition is taken place more. PPy film, showing characteristic bands by FTIR, has enough conductivity to deposit Co on itself. For the composite films, the intensity and position of some peaks change, and some new peaks appear due to an interaction between Co and N atoms. SEM showed that as the charge density increases Co particles get bigger and become like a thin film on the PPy surface. From EDX spectra, C, N, F peaks arising from the doped PPy layer, and Co peaks of the particles are seen clearly. The composite films having Co electrodeposited at the charge density lower than 600 mC cm^{-2} have a diamagnetic effect. The composite films with Co charge density of 600, 700, 4000 and 5000 mC cm^{-2} have isotropic behavior. Other films have anisotropic effects. The weak crystallization and the preferred orientation induce isotropic behavior.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Uludag University under Grant No. UAP(F)-2010/56 and AYP (F)-2015/8

REFERENCES

- Cao Y, Wang Q, Li G, Du J, Wu C, He J, 2013. Effects of high magnetic field on the structure evolution, magnetic and electrical properties of the molecular beam vapor deposited $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($0.3 < x < 0.8$) thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 332: 38–43.
- Chipara M, Skomski R, Sellmyer DJ, 2007. Electrodeposition and magnetic properties of polypyrrole–Fe nanocomposites. *Material Letters* 61: 2412–2415.
- Chowdhury AN, Islam MS, Azam MS, 2007. Polyaniline matrix containing nickel ferromagnet. *Journal of Applied Polymer Science* 103: 321–327.
- Damian A, Omanovic S, 2006. Ni and Ni Mo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix. *Journal of Power Sources* 158: 464–476.
- Davidson RG, Turner TG, 1995. An IR spectroscopic study of the electrochemical reduction of polypyrrole doped with dodecylsulfate anion. *Synthetic Metals* 72: 121-128.
- Garcia B, Lamzoudi A, Pillier F, Le HNT, Deslouis C, 2002. Oxide/polypyrrole composite films for corrosion protection of iron. *Journal of Electrochemical Society* 149: B560-B566.
- Haciismailoglu M, 2015. Effects of the PPy layer thickness on Co–PPy composite films. *Applied Surface Science* 356: 817–826.
- Haciismailoglu M, Haciismailoglu MC, Alper M, Schwarzacher W, 2014. Electrodeposition and Characterization of Co Particles on Ultrathin Polypyrrole Films. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 27: 2599-2606.
- Heinig NF, Kharbanda N, Pynenburg MR, Zhou XJ, Schultz GA, Leung KT, 2008. The growth of nickel nanoparticles on conductive polymer composite electrodes. *Material Letters* 62: 2285–2288.
- Hepel M, Chen VM, Stephenson R, 1996. Effect of the composition of polypyrrole substrate on the electrodeposition of copper and nickel. *Journal of Electrochemical Society* 143: 498-505.
- Iannotti V, Ausanio G, Campana C, D’Orazio F, Hison C, Lucari F, Lanotte L, 2008. Magnetic anisotropy in Ni–Si nanoparticle films produced by ultrashort pulsed laser deposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320: e594–e598.

- Kato H, Nisbikawa O, Matsui T, Honma S, Kokados H, 1991. Fourier transform infrared spectroscopy study of conducting polymer polypyrrole: higher order structure of electrochemically synthesized film. *Journal of Physical Chemistry* 95: 6014-6016.
- Kaur D, Chaudhary S, Pandya DK, Gupta R, Kotnala RK, 2013. Magnetization reversal studies in structurally tailored cobalt nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 344: 72–78.
- Ko JM, Park DY, Myung NV, Chung JS, Nobe K, 2002. Electrodeposited conducting polymer–magnetic metal composite films. *Synthetic Metals* 128: 47–50.
- Lee JY, Tan TC, 1990. Cyclic voltammetry of electrodeposition of metal on electrosynthesized polypyrrole film, *Journal of Electrochemical Society* 137: 1402-1408.
- Lei J, Liang W, Martin CR, 1992. Infrared investigations of pristine, doped and partially doped polypyrrole. *Synthetic Metals* 48: 301–312.
- Liu YC, Hwang BJ, 1999. Interaction of copper(I)-polypyrrole complexes prepared by depositing-dissolving copper onto and from polypyrroles. *Thin Solid Films* 339: 233-239.
- Martins dos Santos LM, Lacroix JC, Chane-Ching KI, Adenier A, Abrantes LM, Lacaze PC, 2006. Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper electrodes in acidic and neutral aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 587: 67–78.
- McNally E, Zhitomirsky I, Wilkinson D, 2005. Cathodic electrodeposition of cobalt oxide films using polyelectrolytes. *Materials Chemistry and Physics* 91: 391-398.
- Orinakova R, Filkusova M, 2010. Hydrogen evolution on microstructured polypyrrole films modified with nickel. *Synthetic Metals* 160: 927–931.
- Street GB, Clarke TC, Krounbi M, Kanazawa K, Lee V, Pfluger P, Scott JC, Weiser G, 1982. Preparation and characterization of neutral and oxidized polypyrrole films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 83: 253-264.
- Tian B, Zerbi G, 1990. Lattice dynamics and vibrational spectra of polypyrrole. *Journal of Chemical Physics* 92: 3886-3891.
- Tian L, Qi Y, Wang B, 2009. Electrochemical preparation and structural characterization of platinum thin film on a polypyrrole film modified ITO electrode. *Journal of Colloid Interface Science* 333: 249–253.
- Torsi L, Pezzuto M, Siciliano P, Rella R, Sabbatini L, Valli L, Zambonin PG, 1998. Conducting polymers doped with metallic inclusions: New materials for gas sensors. *Sensors and Actuators B* 48: 362–367.
- Trung T, Trung TH, Ha CS, 2005. Preparation and cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures. *Electrochimica Acta* 51: 984–990.
- Tsakova V, 2008. How to affect number, size, and location of metal particles deposited in conducting polymer layers. *Journal of Solid State Electrochemistry* 12: 1421–1434.
- Vassar A, Roncali J, Garnier F, 1988. Preparation and electroactivity of poly(thiophene) electrodes modified by electrodeposition of palladium particles. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 255: 53-69.
- Vork FTA, Janssen LJJ, Barendrechi E, 1986. Oxidation of hydrogen at platinum-polypyrrole electrodes, *Electrochimica Acta* 31:1569 -1575.
- Watanabe N, Morais J, Accione SBB, Morrone A, Schmidt JE, Martins Alves MC, 2004. Electronic, Structural, and Magnetic Properties of Cobalt Aggregates Embedded in Polypyrrole. *Journal of Physical Chemistry B* 108: 4013-4017.
- Zolopa MW, Gradzka E, Szymanski K, Winkler K, 2013. Electrodeposition of nickel, cobalt, and iron on polypyrrole films, *Thin Solid Films* 548: 44–51.

Use of Ancient Wheat (Einkorn and Emmer) to Improve the Nutritional and Functional Properties of Gevreks

Tekmile CANKURTARAN KÖMÜRCÜ¹

ABSTRACT: The aim of this study is to determine the suitability of ancient wheat (einkorn and emmer) flours to increase functional properties such as phenolic content and antioxidant activity of gevreks. The einkorn and emmer wheat flour was replaced up to 100% ratio with refined wheat flour in gevrek formulation. Experiments were conducted according to (2×5)×2 factorial design. Some physical, chemical, functional and sensory properties of those gevreks were determined and compared with control gevreks prepared with wheat flour. Einkorn flour usage gave higher lightness and lower redness to gevrek samples compared to emmer flour. Also, gevrek containing emmer had the lowest width (17.13 mm) and hardness (3398.59 g) as well as similar thickness and fracturability to gevrek containing einkorn. Increasing the ancient wheat flour ratio markedly improved all of the measured chemical and nutritional properties of the gevrek samples. Among the ancient wheat flours, emmer flour revealed a higher fat, antioxidant activity (DPPH, FRAP and CUPRAC) value and phenolic content than einkorn flour in gevreks. With the addition of einkorn flour, richer Ca, Fe and Mg contents were obtained in gevrek samples. It has been determined that the sensory properties of the gevreks produced with the addition of einkorn provide more acceptable products.

Keywords: Ancient wheat, einkorn, emmer, gevrek.

¹ Tekmile CANKURTARAN KÖMÜRCÜ ([Orcid ID: 0000-0001-7281-209X](https://orcid.org/0000-0001-7281-209X)), Necmettin Erbakan University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Konya, Turkey

*Corresponding Author: Tekmile CANKURTARAN KÖMÜRCÜ, e-mail: tekmilecankurataran@gmail.com

INTRODUCTION

Depending on the changing lifestyle in the world, interest in fast consumption snacks containing high carbohydrates, fats and sugars has increased in the last 20 years (Akbay ve et al., 2007). In Turkey, "fast consumption" products are classified as french fries, toast and pastry (Anonymous, 2014), and gevrek, which are among the "traditional flavors" of our country, are included in this group (Turgut et al., 2015). Gevrek; is one of the oldest snack products such as cakes, biscuits, crackers, and is a grain-based snack traditionally produced in Turkey and different parts of the world. Although its formulation varies according to the region where it is produced. The history of gevrek goes thousands of years ago. It is a type of food prepared for a child going to the military. It has a delicious taste because it is prepared with flour, milk, butter sugar, yeast, salt, sesame, milk, yogurt and eggs and it is cooked in a tandoor, it becomes crispy and disperses in the mouth as soon as it is chewed (Tugay et al., 2004).

Einkorn (*Triticum monococcum* L.) is a diploid ($2n = 2x = 14$) hulled wheat and has been the staple food of humanity for thousands of years, today it is cultivated only in small regions of Turkey and continental Europe (Hidalgo and Brandolini, 2014). In many scientific studies, it has been determined that einkorn wheat has more protein, fat, carotenoid and lutein amounts than bread wheat. It has been observed that the hull structure is very hard and difficult to separate, and thanks to its single spikelet structure, it is more resistant to adverse weather conditions, harmful insects and diseases (Abdel-Aal et al., 2007). In the study by Hidalgo and Brandolini (2014), it was determined the einkorn wheat is richer in minerals, carotenoids, tocopherols, phenolics, alkyl resorcinols and phytosterols compared to durum and bread wheat and on average, It contains 2.7% sugar, 6.5% starch, 3.5% fat, 1.2% dietary fiber, 1% β -glucan. Einkorn is traditionally used in the production of einkorn bulgur, bread, tarhana and simit in Turkey.

Emmer (*Triticum dicoccum*) is an ancient type of wheat cultivated in Anatolia for centuries. It is mostly grown around Kars province and is known as Kavılca, Kabluca, Yaban wheat. Today, emmer wheat is cultivated by 400 farmers in 12 provinces and around 600 tons are produced. It is traditionally consumed by adding it to bulgur, cabbage rolls, noodles, pastries and bread formulations (Zengin, 2015). Considering their superior adaptability, emmer wheat has a high yield compared to modern wheat is mostly in mountainous areas and regions where difficult environmental conditions (Atak, 2017). It is stated that emmer wheat is rich in dietary fiber, resistant starch, carotenoids and antioxidant compounds (Fares et al., 2008). This study aimed to investigate the effects of ancient wheat on the nutritional and functional properties of gevreks.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Wheat flour (Type 550) used to prepare in the gevreks production was supplied from a flour mill factory (Meram Un San. AŞ.) in Turkey. Fresh yeast (*Saccharomyces cerevisiae*), sugar, table salt, all-purpose shortening and sunflower oil were purchased from local markets in Konya. Einkorn and Emmer wheat were obtained from Kastamonu and Kars, Turkey, respectively. Einkorn and emmer wheat were ground ($<500 \mu\text{m}$) in a kitchen grinder (Arsel Kitchen Grinder Mill, Turkey) to obtain whole einkorn and emmer flour.

Methods

Preparation of yağlı gevrek

Gevrek samples were prepared using the traditional yağlı gevrek metod. To prepare the gevrek sample; wheat flour (200.0 g), sugar (8.0 g), salt (4.0 g), all-purpose shortening (66.4 g), sunflower oil (20 g) and baker's yeast (1.6 g) were used. The recipe used for gevreks is presented in Table 1. All components were kneaded in a kneader (Kenwood KMX750RD, Hampshire, UK), for 8 minutes with 20 ml of water until a homogeneous dough was obtained and the dough was covered with a damp cloth and left to ferment for 20 minutes at room temperature. At the end of the period, the dough obtained was divided into 80 gr pieces and thinned to 1.5 cm in height between two glass plates. Afterward, the doughs were cut 2 cm wide and 10 cm in length and given their final shape. The gevreks were baked in the oven (Fimak Rokon Classic FRN10 G, Konya, Turkey) for 10 minutes at 230 °C and then cooled to room temperature (18–20 °C) for analysis (Figure 1).

Table 1. Formulation of control gevrek

Ingredients	% (Wet basis, w/w)
Wheat flour	100
Sugar	4
Table salt (NaCl)	2
All-purpose shortening	33.2
Sunflower oil	10
Baker's yeast	0.8
Water	10

Physical properties

Color measurements of gevreks were carried out on five different points on the surface of samples using a Hunter colorimeter (Minolta Chroma Meter CR-400, Osaka, Japan). Color values of gevreks were recorded as “L*” (lightness), “a*” (redness) and “b*” (yellowness). Saturation Index ($[a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$) and hue angle (hue angle = $\arctan [b^*/a^*]$) of the gevrek samples were calculated.

Width and thickness were measured with a digital micrometer (0.001 mm, Mitutoyo, Minoto-Ku, Tokyo, Japan) at five different places in each gevreks and the average was calculated for each.

Texture Analyzer (TA-XT plus, Stable Microsystems, UK) was used to measure the hardness and fracturability of gevrek samples via 3-point bending test using 3-point bending rig. Test condition, load cell: 5 kg, pre-test speed: 1.0 mm/s, post-test speed: 10.0 mm/s, distance: 3.0 mm, trigger force: 50 g.

Chemical analysis

Moisture, ash, protein and fat contents of wheat flour, whole einkorn flour, whole emmer flour and gevreks were analyzed by using standard methods (AACC, 2000). Phytic acid was measured colorimetrically using the method given by Haug and Lantzsch (1983). The phytic acid in the sample was precipitated with Fe III solution after extraction with the hydrochloric acid solution. The amount of iron remaining in the extract was determined by reading with a spectrophotometric (Hitachi-U1800, Japonya) at 519 nm, and the amount of phytic acid was calculated.

Antioxidant capacity

Einkorn and emmer wheat samples were milled to a particle size of less than 0.5 mm and extracted as described before for antioxidant capacity analysis. The extraction was carried out with 80% methanol. Three different methods were used to determine the antioxidant capacity of the samples.



Figure 1. Gevrek samples prepared using einkorn and emmer wheat flour

Analysis of DPPH radical scavenging capacity; The DPPH radical scavenging capacity of raw materials and gevrek samples was determined according to the method of Gyamfi et al. (1999) and Beta et al. (2005) with slight changes. Every sample extract (0.1 ml) was added to 3.9 ml of 6×10^{-5} mol/L methanolic solution of DPPH. The absorbance at 517 nm was measured with a spectrophotometer (Hitachi-U1800, Japonya) after the solution had been allowed to stand in the dark for 30 min. Lower absorbance of the reaction mixture indicates higher free radical scavenging activity. The Trolox calibration curve was plotted as a function of the percentage of DPPH radical scavenging activity. The final results were expressed as micromoles of Trolox equivalents (TE) per gram of dry matter (mg TE/kg dm) ($y=0.0065x+0.9838$, $R^2=0.9988$).

Analysis of ferric reducing antioxidant power; The ferric reducing antioxidant power assay (FRAP) of raw materials and gevrek samples was determined according to the method of (Yilmaz, 2019). The 50 μ L of germinated wheat flour extract was mixed with 700 μ L of the FRAP reagent and after 5 min of incubation at 37°C, absorption was measured at 593 using a spectrophotometer (Hitachi-U1800, Japonya). Methanolic solutions of known Trolox concentration are used for calibration of the FRAP assay. FRAP values, expressed as mmol of Trolox equivalent per g dry matter ($y=0.0078x+0.0737$, $R^2=0.9982$).

Analysis of cupric reducing antioxidant capacity; Cupric ion reducing antioxidant capacity (CUPRAC) of the extract was determined according to the method of Apak et al. (2008). The mixture of 1 mL of 10 mM CuCl_2 solution, 7.5 mM neocuproine alcoholic solution and 1 M ammonium acetate (pH 7.0) buffer solution, the extract (x mL) and H_2O [(1.1- x)mL] were added to make the final volume of 4.1mL. The Mixture 5 min of incubation at 37°C, and absorption was measured at 450 using a spectrophotometer (Hitachi-U1800, Japonya). Using Trolox as standard the antioxidant capacity (FRAP) was expressed as (μ mol TE/g) of sample ($y=0.0108x+0.0519$, $R^2=0.9987$).

Phenolic content

Free and bound phenolic content was extracted according to the method specified by Vitali et al. (2009) with minor modifications. For free phenolics, 2 g of the sample was shaken (Daihan Wisebath WSB-30, Gangwon, South Korea) with 20 ml of HCl/methanol/water (1:80:10,v/v) mixture at 50 rpm for 2 hours at 20°C. The mixture was then centrifuged at 3500g for 10 minutes at 4°C in a centrifuge (Hermle Z 326 K, Wehingen, Almanya) and the supernatant was stored at -20°C for analysis. For the bound phenolic content, 20 ml of methanol/ H_2SO_4 (10:1) was added to the residue remaining after free phenolic extraction, incubated in a water bath at 85°C for 20 hours and then cooled at room

temperature. As with free phenolic analysis, the mixture was centrifuged (3500g, 10 minutes at 4°C) and the supernatant was stored at -20°C for analysis.

The free and bound phenolic content of each extract was determined according to the Folin-Ciocalteu colorimetric method as performed by Naczki and Shahidi (2004). Total phenolic content was obtained by summing the free and bound phenolic content. Gallic acid was used as a standard and results were expressed in g of gallic acid equivalents (mg of GAE kg⁻¹) of gevrek sample on a dry matter basis (for free phenolic $y=0.0014x-0.1072$, $R^2 = 0.9965$ and bound phenolic $y=0.0012x+0.0662$, $R^2 = 0.9976$).

Mineral content

Mineral contents were determined according to the method given by Fingerová and Koplík (1999) with slight modifications. Content of minerals (Ca, Fe, Mg, K, P and Zn) were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP – MS) (Agilent Technologies - 7900 ICP-MS / ASX 500, Waldbronn, Germany). 1 g of each sample was dissolved in 7 ml of 65% HNO₃ + 30% H₂O₂ and a microwave oven (MARS 5, CEM Corporation, USA) was used for digestion. The concentrations of minerals in the decomposed samples were determined by ICP-MS.

Sensory analyses

The sensory properties of the crispy samples were scored in terms of color, appearance, taste, odor, fragility and general acceptability by 12 panelists from the Department of Food Engineering at Necmettin Erbakan University using a 7-point hedonic scale (7 = I liked it very much, 1 = I did not like it at all).

Statistical analyses

Statistical analysis was carried out using the JMP statistical program, version 22.0 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA). The data were analyzed using Analysis of Variance (ANOVA). The mean values were compared at the significance levels of 0.05 ($p < 0.05$).

RESULTS AND DISCUSSION

Color Properties of Gevrek Samples

The color values of gevrek samples are shown in Table 2. Ancient wheat flour types significantly ($p < 0.05$) affected L^* and a^* color value of gevrek samples. Gevrek samples prepared with emmer flour showed darker and reddish color than that containing einkorn flour. This suggests that einkorn is less subject to heat damage during cooking, as low α - and β -amylase activity limits the degradation of starch. As a result, the reduced generation of reducing sugars in the dough limited the Maillard reactions during food processing (Brandolini and Hidalgo 2011). Flour types did not change the b^* and SI values of the gevrek samples significantly. The b^* and SI values of the einkorn and emmer flour added gevrek samples changed between 28.43 and 28.60; 29.72 and 30.11, respectively. Generally, an increase in the einkorn and emmer flour ratio in gevrek formulation resulted in a decrease in the lightness and Hue values, while the produced gevreks were determined to be more reddish and yellowish. Many factors may have contributed to this result. ¹This can be related to the raw material's color properties. Emmer wheat is known to have a reddish-brown color (Yılmaz, 2020), while einkorn wheat has been reported to be more yellowish due to its high lutein content (Abdel-Aal et al., 2017). ²That ancient wheat was used in the form of whole flour, which contains the bran layer, in which the color pigments are intense. ³The dark and red color of samples containing ancient wheat flour may be the result of non-enzymatic browning reactions such as Maillard and caramelization (Pınarlı et al., 2004). The Maillard reaction takes place where reducing sugars and proteins or their hydrolytic

products are heated together, while caramelization is a term for describing a complex group of reactions that occur due to direct heating of carbohydrates, in particular, sucrose and reducing sugars (Fennema, 1996). In fact, browning reactions mainly depend on product formulation (amino compounds, sugars and leavening agents) and operating conditions (temperature, water activity, initial pH fermentation condition and time). Researchers have reported that the reducing sugar content of einkorn and emmer wheat is low (Hidalgo and Brandolini, 2013; Dhanavath and Prasada, 2017), however, studies have shown that the addition of yeast and the fermentation step increases the rate of non-enzymatic browning reactions in bakery products. ⁴Due to the use of ancient wheat in the form of whole flour, the high phenolic component content may have been effective in the darker color of the final product. Similar changes in color properties with the use of emmer and einkorn flour have been reported by Yılmaz (2020) for bulgur, by Nakov et al. (2018) for cookies, for bread and noodle by Cankurtaran Kömürcü (2021) respectively. Goffman and Bergman (2004) stated that dark rice bran has higher phenolic content, while Cankurtaran Kömürcü (2021) reported that noodles prepared with primitive wheat with high phenolic content are darker in color than noodles prepared with modern wheat.

Table 2. Color properties gevrek samples

	n	L*	a*	b*	Hue	SI
<i>Flour types</i>						
Einkorn	10	57.99±4.48a	8.17±0.87b	28.43±1.05a	74.04±1.37a	29.72±1.18a
Emmer	10	55.13±5.55b	9.42±1.11a	28.60±1.20a	72.14±2.22b	30.11±1.51a
<i>Flour ratio (%)</i>						
0	4	63.42±0.12a	7.44±0.19d	26.91±0.31d	75.48±1.44a	28.21±0.69c
25	4	59.73±1.61b	8.33±0.91c	27.89±0.40c	73.38±1.80ab	29.13±0.81bc
50	4	56.89±2.70c	8.93±1.19b	28.75±0.18b	72.77±2.11b	30.12±1.01ab
75	4	51.94±1.89d	9.46±0.39a	29.08±0.15b	72.49±0.99b	30.71±0.25ab
100	4	50.84±2.02e	9.82±1.17a	29.95±0.41a	71.34±1.82b	31.42±0.70a

¹Means followed by the same letter within a column are not significantly different (p<0.05).

Physical Properties of Gevrek Samples

The width, thickness, hardness and fracturability value of gevrek samples are presented in Table 3. The usage of einkorn in gevrek production resulted in higher width and hardness value in comparison to emmer flour. The use of einkorn and emmer flour types and ratios did not change fracturability significantly. An increase in the amount of ancient wheat flour in gevrek formulations caused a decrease in width and hardness value. The width and hardness values of gevrek samples ranged between 17.80 mm and 16.82 mm and between 4360.22 g and 2570.29 g, respectively. This may be related to the dilution of the gluten content that is available to connect the water and the weak gluten structures of ancient wheat. Moiraghi et al., (2011) reported the dependence of cookie -like products hardness on protein and gluten. The results indicated that the flours with lower gluten strength resulted into these products with softer texture. Textural quality (hardness and fracturability) is an important quality evaluation criterion for biscuits and similar products. In addition to the baking conditions, it has been reported that the type of flour used, the amount of ingredients and protein content affect its hardness and other textural properties (Adeola and Ohizua, 2018). Lauková et al. (2019) reported that the hardness value of crackers (1952.39 to 1068.73 g) and cookies (from 1748.41 to 1348.57 g) was reduced by the addition of sweet potato powder.

Table 3. Physical and texture properties gevrek samples

	n	Width (mm)	Thickness (mm)	Hardness (g)	Fracturability (mm)
<i>Flour types</i>					
Einkorn	10	17.65±0.40a	15.62±1.05a	3824.18±373.62a	44.75±0.58a
Emmer	10	17.13±0.57b	16.62±1.25a	3398.59±822.31b	44.630.34a
<i>Flour ratio (%)</i>					
0	4	17.80±0.26a	16.86±0.36a	4360.22±256.20a	44.49±0.40a
25	4	17.75±0.31a	17.05±0.74a	3953.30±64.51a	44.53±0.02a
50	4	17.68±0.43a	16.60±1.02a	3702.04±141.48b	44.57±0.03a
75	4	17.00±0.50b	15.34±0.45b	3471.09±155.21c	44.73±0.06a
100	4	16.82±0.48b	14.69±1.31b	2594.14±883.04d	45.15±0.85a

¹Means followed by the same letter within a column are not significantly different ($p < 0.05$).

Chemical Properties of Gevrek Samples

The moisture, ash, protein, fat and phytic acid content of gevrek samples are given in Table 4. Moisture, ash and protein content of gevrek samples did not change according to flour type factor. Table 4 shows that the fat and phytic acid content of gevrek samples prepared with emmer flour are higher than samples with einkorn. Increasing the use of ancient wheat flour in the cereal formulation significantly ($p < 0.05$) increased the ash, protein, fat and phytic acid content. This increase was significantly ($p < 0.05$) higher in ash and phytic acid content compared to samples without ancient wheat flour at all addition ratios. This can be attributed to the rich ash and phytic acid contents of whole wheat flours of ancient wheat. Cubadda and Marconi (1996) reported a higher presence of phytic acid in einkorn than bread wheat flour. In addition, Cankurtaran Kömürcü (2021) stated that emmer has a higher phytic acid content than einkorn. Phytic acid is mainly concentrated in the bran layers of the grain and its amount decreases from outside to inside (Stevenson et al., 2012). Although phytic acid is an anti-nutritional component that prevents its absorption by forming chelates with minerals such as Ca, Fe, Zn, Mg and Cu, recent studies have suggested that it may have antioxidant activity (Cankurtaran and Bilgiçli, 2019). These results are similar to the observed increase in ash, protein and fat content of noodles and bread with the addition of ancient wheat flour (Cankurtaran Kömürcü, 2021), ash, protein and fat content of pasta enriched with einkorn (Hidalgo et al., 2020).

Table 4. Chemical properties gevrek samples

	n	Moisture (%)	Ash (%)	Protein (%)	Fat (%)	Phytic acid (mg 100 g ⁻¹)
<i>Flour types</i>						
Einkorn	10	5.97±0.80a	2.10±0.49a	10.31±0.77a	24.01±0.56b	435.28±392.72b
Emmer	10	5.81±0.95a	2.19±0.54a	10.36±0.71a	24.40±0.77a	842.53±430.69a
<i>Flour ratio (%)</i>						
0	4	7.02±0.28a	1.51±0.06e	9.41±0.25c	23.42±0.19d	165.84±19.72e
25	4	6.14±0.58b	1.78±0.08d	9.98±0.34bc	23.72±0.20d	592.85±71.05d
50	4	5.99±0.61b	2.10±0.10c	10.48±0.29ab	24.18±0.40c	809.62±97.11c
75	4	5.44±0.23bc	2.50±0.15b	10.79±0.75a	24.60±0.44b	1119.10±103.09b
100	4	4.84±0.53c	2.84±0.21a	11.03±0.47a	25.12±0.29a	1257.09±76.00a

¹Means followed by the same letter within a column are not significantly different ($p < 0.05$).

Antioxidant capacity and phenolic content of gevrek samples supplemented with ancient wheat flour are given in Table 5. Gevrek formulated using emmer resulted in higher DPPH, FRAP and CUPRAC antioxidant capacity and bound and total phenolic content than that of einkorn. The results obtained may be related to the fact that emmer wheat is rich in bioactive components. Cankurtaran Kömürcü (2021) reported that the antioxidant activity values and total phenolic content of emmer wheat were higher than that of einkorn wheat. The DPPH, FRAP and CUPRAC values recorded with ancient wheat flour (100%) were 542.17 mg TE kg⁻¹, 5.12 µmol TE g⁻¹ and 7.67 µmo TE g⁻¹ whereas the control value was recorded as 202.59 mg TE/kg⁻¹, 2.01 µmo TE/ g⁻¹ and 3.56 µmoTE/ g⁻¹. Increasing

ratio of einkorn and emmer wheat flour had a positive effect on the free, bound and total phenolics content of gevrek samples. As shown in Table 4, the high phenolic content may be responsible for the high antioxidant activity of the gevrek samples. The gevrek samples that did not contain ancient wheat flour were found to have lower free, bound and total phenolic content (2007.17, 2786.88 and 5098.07 mg GAE kg⁻¹) than the gevrek samples produced by adding different amounts of ancient wheat flour. This could probably ancient whole wheat flours have a higher phenolic content than refined wheat flour. The outer layers of the wheat are responsible for approximately 83% of the total phenolic content of whole wheat flour. Both the total phenolic content and antioxidant activity decrease gradually from the outer layer to the inner layer (Adom et al., 2005; Laddomada et al., 2015).

Table 5. Antioxidant activity and free, bound and total phenolic content of the gevrek samples¹

	n	DPPH (mg TE kg ⁻¹)	FRAP (umol TE g ⁻¹)	CUPRAC (umol TE g ⁻¹)	FPC (mg GAE kg ⁻¹)	BPC (mg GAE kg ⁻¹)	TPC (mg GAE kg ⁻¹)
<i>Flour types</i>							
Einkorn	10	368.40±110.26b	3.50±1.01b	5.84±1.36b	2191.31±236.60a	3327.47±506.02b	5469.18±286.74b
Emmer	10	414.33±144.83a	4.19±1.41a	6.38±1.71a	2312.05±244.72a	4061.95±873.13a	6561.00±819.47a
<i>Flour ratio (%)</i>							
0	4	202.59±11.13c	2.01±0.29d	3.56±0.12d	2007.17±236.79b	2786.88±199.72b	5098.07±118.81b
25	4	347.92±30.62b	3.53±0.55c	5.86±0.13c	2196.22±340.55ab	3498.93±920.66ab	5992.79±831.73a
50	4	373.97±30.56b	3.91±0.55bc	6.46±0.42bc	2279.04±85.14ab	3913.58±618.98a	6146.59±856.36a
75	4	490.14±62.39a	4.65±1.01ab	7.01±0.85ab	2355.98±141.78a	4037.45±655.82a	6336.73±801.91a
100	4	542.17±57.16a	5.12±0.62a	7.67±0.78a	2419.99±188.20a	4236.71±701.03a	6501.30±753.37a

¹Means followed by the same letter within a column are not significantly different (p<0.05). DPPH; 2,2- diphenyl-1-picrylhydrazyl, FRAP; Ferric reducing antioxidant potential, CUPRAC; Cupric ion reducing antioxidant capacity, FPC; Free phenolic content, BPC; Bound phenolic content, TPC; Total phenolic content.

Mineral Content of Gevrek Samples

Table 6 shows the mineral content of gevrek samples supplemented with einkorn and emmer wheat flour. In the gevrek formulations, einkorn substitution caused a higher increase in Ca, Fe, and K content than emmer wheat flour supplement. Sokrab, Ahmed, and Babiker, (2012) reported that Fe and Zn were the least abundant minerals in all wheat varieties and higher amounts were found in einkorn wheat, one of the ancient wheat varieties. Compared to gevreks without einkorn and emmer the highest ratio of ancient wheat (100%) increased the mean values of Ca, Fe, K, Mg and Zn of the gevrek samples by about 1.33-, 4.06-, 2.31-, 2.28- and 1.45-fold, respectively. The rich mineral content of whole wheat flours was directly reflected in the mineral content of the final product. Control samples (0% ancient wheat) produces from refined wheat flour, and ancient wheat was supplemented as whole wheat flour. Ercan (1986) stated that the mineral substances in the wheat grain increase from the center to the outer part, so most of the mineral substances are collected in the outer layers of the wheat grain. Cankurtarn Kömürü (2021) stated that the mineral content of noodles and bread increased with the addition of whole ancient wheat flour.

Table 6. Mineral content of gevrek samples (mg 100 g⁻¹)

	n	Ca	Fe	Mg	K	Zn
<i>Flour types</i>						
Einkorn	10	29.00±4.13a	5.26±2.10a	109.48±32.09a	250.25±79.77a	5.08±0.79a
Emmer	10	26.84±2.35b	3.81±1.86b	99.73±27.24b	237.63±64.45a	5.24±0.81a
<i>Flour ratio (%)</i>						
0	4	24.02±0.28c	1.61±0.21d	60.91±3.60e	148.33±6.07e	4.42±0.20c
25	4	25.00±0.35c	3.50±1.10c	89.77±3.64d	203.14±10.37d	4.86±0.40bc
50	4	28.23±0.97b	4.90±1.84b	106.42±11.97c	243.77±20.33c	4.88±0.25bc
75	4	30.37±2.58a	6.14±0.45a	125.36±6.43b	286.12±18.97b	5.22±0.69b
100	4	31.97±2.47a	6.53±0.74a	140.58±10.90a	338.35±28.76a	6.42±0.23a

¹Means followed by the same letter within a column are not significantly different (p<0.05).

Sensory Properties of Gevrek Samples

The sensory properties of gevrek samples are presented in Figure 2. The use of 25% einkorn flour in the gevreks revealed superior color and appearance scores to other gevrek samples and the odor score was found to be similar to the control which was prepared with 0% einkorn flour.

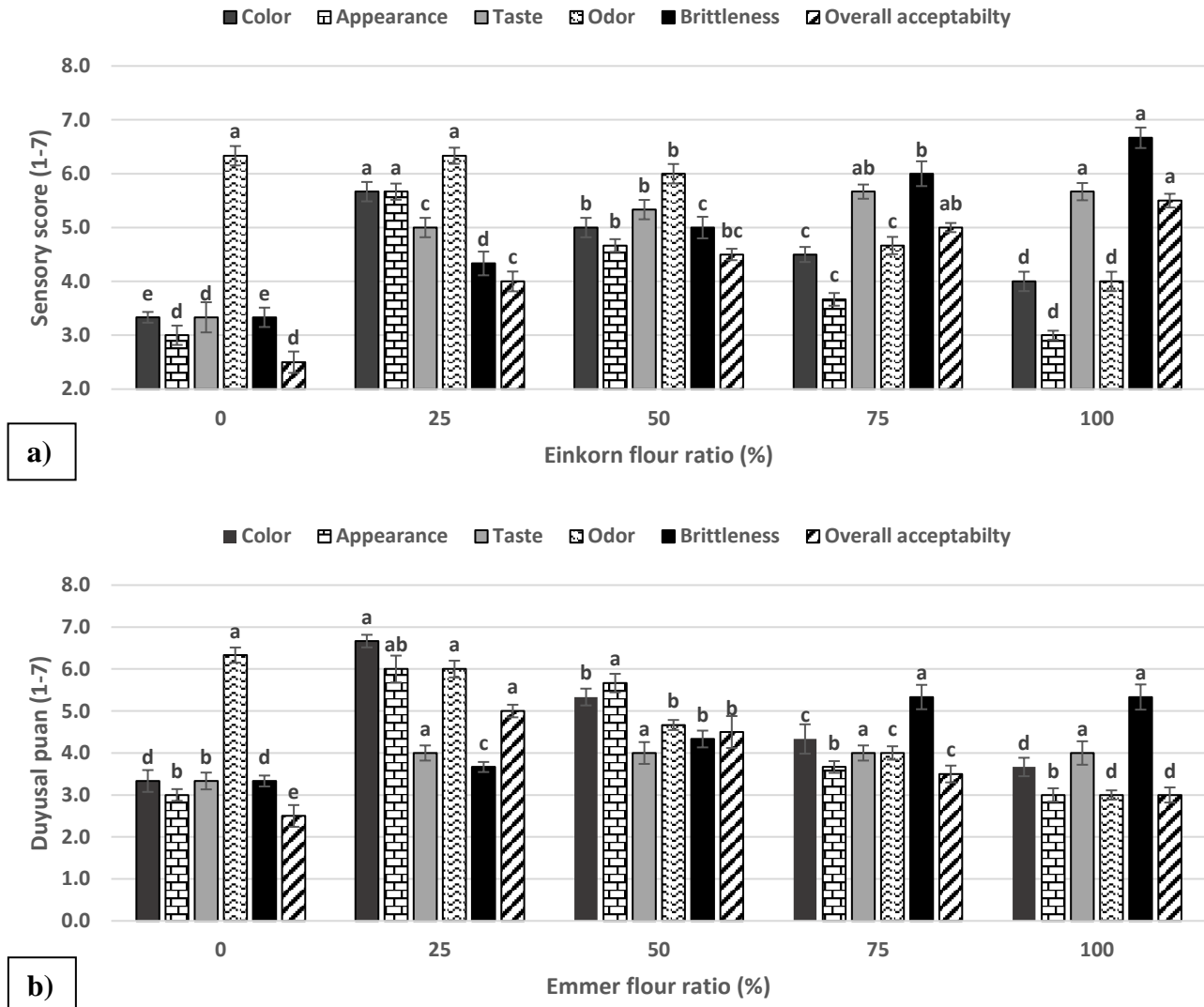


Figure 2. Sensory scores of gevrek samples prepared with einkorn (a), emmer (b)

Gevrek samples containing 25% emmer flour give the highest color and overall acceptability score compared to other gevrek samples, and their odor and appearance characteristics were found to be statistically similar to 0% and 50% emmer wheat flour added gevrek samples, respectively. The odor, brittleness and overall acceptability values were positively affected by the increasing use of einkorn flour. The highest brittleness score was obtained with the use of 100% einkorn flour, the use of 75% and 100% einkorn flour was statistically similar and had higher overall acceptability scores than the other gevrek samples. Increasing the use of emmer flour increased the brittleness value. However, on the contrary to the addition of einkorn, it decreased the overall acceptability scores, but still, the gevrek samples with 100% emmer flour added a higher overall acceptability score than the control sample. Among the samples with the addition of einkorn, the lowest color, appearance, brittleness and overall acceptability scores were obtained for gevrek samples prepared with 0% additive, while the samples with 0% emmer addition received the lowest brittleness and overall acceptability scores among the samples with the addition of emmer flour. When the results were compared in terms of

einkorn and emmer wheat varieties; generally, the use of einkorn wheat flour was evaluated by the panelists with higher taste, odor and brittleness scores than the use of emmer wheat flour.

CONCLUSION

This study investigated some quality properties of gevrek samples prepared with einkorn and emmer flour. Usage of einkorn and emmer flour in gevrek formulation decreased the L*, b* Hue and SI value, increased a* value of gevrek samples. The dark and reddish color of the whole einkorn and emmer wheat flour affected the color of gevrek samples and an increased darkness and redness value of samples with the usage of whole ancient wheat flour. Einkorn and emmer usage in gevrek samples decreased the width and firmness value of gevrek samples. Emmer wheat allowed the production of gevrek samples with higher ash, phytic acid and richer bioactive compounds. Moreover, using einkorn and emmer wheat provided a significant increase in ash, protein, fat, phytic acid, antioxidant activity (DPPH, FRAP and CUPRAC), free, bound and total phenolic content and Ca, Fe, Mg, K and Zn content. The results of this study showed that the use of 100% ancient wheat flour resulted in a maximum increase in the nutritional properties of the gevrek samples. The use of einkorn and emmer at the rates of 25% and above in the gevrek positively affected the sensory profile in terms of taste and brittleness scores, however, the overall acceptability scores were higher in the samples with einkorn and emmer flour added at 100% and 25% addition rates, respectively.

Conflict of Interest

The author declares that there is no conflict of interest with other persons and/or institutions.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- AACC, 2000. American Association of Cereal Chemists, Approved Methods of the AACC. 10th ed., St. Paul, MN, USA.
- Abdel-Aal ESM, Young JC, Rabalski I, Hucl P, Fregeau-Reid J, 2007. Identification and quantification of seed carotenoids in selected wheat species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(3): 787-794.
- Adeola AA, Ohizua ER, 2018. Physical, chemical, and sensory properties of biscuits prepared from flour blends of unripe cooking banana, pigeon pea, and sweet potato. *Food Science & Nutrition*, 6(3): 532-540.
- Adom KK, Liu RH, 2002. Antioxidant activity of grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(21): 6182-6187.
- Adom KK, Sorrells ME, Liu RH, 2003. Phytochemical profiles and antioxidant activity of wheat varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(26): 7825-7834.
- Adom KK, Sorrells ME, Liu RH, 2005. Phytochemicals and antioxidant activity of milled fractions of different wheat varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(6): 2297-2306.
- Akbay C, Tiryaki GY, Gül A, 2007. Consumer characteristics influencing fast food consumption in Turkey. *Food Control*, 18(8): 904-913.
- Anonymous, 2014. Türkiye'nin fast food ürünleri [online], Döner Haber, <http://www.turkdoner.com/index.php?tekh=170> [Ziyaret Tarihi: 18.05.2021].
- Apak R, Güclü K, Özyürek M, Celik SE, 2008. Mechanism of antioxidant capacity assays and the CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) Assay. *Microchimica Acta*, 160 (4): 413-419.
- Atak M, 2017. Buğday ve Türkiye buğday köy çeşitleri. *Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22(2): 71-88
- Beta T, Nam S, Dexter JE, Sapirstein HD, 2005. Phenolic content and antioxidant activity of pearled wheat and roller-milled fractions. *Cereal Chemistry*, 82 (4): 390-393.
- Cankurtaran Kömürücü T, 2021. Investigation of the functional properties of some germinated ancient wheat and their use in noodle and bread production. Ph.D Thesis, Necmettin Erbakan University, Konya, Turkey.
- Cankurtaran T, Bilgiçli N, 2019. Influence of wheat milling by-products on some physical and chemical properties of filled and unfilled fresh pasta. *Journal of Food Science and Technology*, 56(6): 2845-2854.

- Cubadda R, Marconi E, 1996. Technological and nutritional aspects in emmer and spelt, in: S. Padulosi, K. Hammer and J. Heller (Eds.), Hulled wheats, promoting the conservation and used of underutilized and neglected crops, Proceedings of the first international workshop on hulled wheats, IPGRI, Rome, pp. 203-211.
- Dhanavath S, Prasada Rao UJS, 2017. Nutritional and nutraceutical properties of *Triticum dicoccum* wheat and its health benefits: An overview. *Journal of Food Science*, 82(10): 2243-2250.
- Ercan R, 1986. Bazı ekmeçlik buğdaylar ile un ve kepeklerinin mineral elementleri üzerinde araştırma. *Gıda*, 11(4).
- Fares C, Codianni P, Nigro F, Platani C, Scazzina F, Pellegrini N, 2008. Processing and cooking effects on chemical, nutritional and functional properties of pasta obtained from selected emmer genotypes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88(14): 2435-2444.
- Fingerová H, Koplík R. 1999. Study of minerals and trace element species in soybean flour. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363(5): 545-549.
- Gyamfi MA, Yonamine M, Aniya Y, 1999. Free radical scavenging action of medical herbs from ghane: *thonningia sanguinea* on experimentally-induced liver injuries. *General Pharma*, 32 (6): 661-667.
- Haug W, Lantzsç HJ, 1983. Sensitive method for the rapid determination of phytate in cereals and cereal products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 34, 1423-1426.
- Hidalgo A, Alamprese C, Marti A, Galli S, Terno AB, Brandolini A, 2020. Nutritional and technological properties of non-traditional einkorn (*Triticum monococcum*) wheat pasta, *LWT- Food Science and Technology*, 133, 109932.
- Hidalgo A, Brandolini A, 2011. Evaluation of heat damage, sugars, amylases and colour in breads from einkorn, durum and bread wheat flours. *Journal of Cereal Science*, 54(1): 90-97.
- Hidalgo A, Brandolini A, 2014. Nutritional properties of einkorn wheat (*Triticum monococcum* L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(4): 601-612.
- Laddomada B, Caretto S, Mita G, 2015. Wheat bran phenolic acids: bioavailability and stability in whole wheat-based foods. *Molecules*, 20(9): 15666-15685.
- Lauková M, Mínaroviçová L, Karoviçová J, Kohajdová Z, 2019. Quality evaluation of sweet potato powder-enriched cereal products. *Food Science and Technology International*, 25(6): 523-532.
- Mudgil, D., Barak, S., & Khatkar, B. S. (2017). Cookie texture, spread ratio and sensory acceptability of cookies as a function of soluble dietary fiber, baking time and different water levels. *LWT*, 80, 537-542.
- Nacz M, Shahidi F, 2004. Extraction and Analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography A*, 1054(1-2): 95-111.
- Nakov G, Brandolini A, Ivanova N, Dimov I, Stamatovska V, 2018. The effect of einkorn (*Triticum monococcum* L.) whole meal flour addition on physico-chemical characteristics, biological active compounds and in vitro starch digestion of cookies. *Journal of Cereal Science*, 83, 116-122.
- Pınarlı İ, İbanoğlu Ş, Öner MD, 2004. Effect of storage on the selected properties of macaroni enriched with wheat germ. *Journal of Food Engineering*, 64(2): 249-256.
- Sokrab AM, Ahmed IAM, Babiker EE, 2012. Effect of germination on antinutritional factors, total, and extractable minerals of high and low phytate corn (*Zea mays* L.) genotypes. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 11(2): 123-128.
- Stevenson LEO, Phillips F, O'sullivan K, Walton J, 2012. Wheat bran: its composition and benefits to health, a european perspective. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 63(8): 1001-1013.
- Tugay O, Ertuğrul K, Yıldıztugay E, 2004. Başarakavak konya kasabası etnobotanik alan araştırması 2004. *TÜBA-KED Türkiye Bilimler Akademisi Kültür Envanteri Dergisi*, (4): 245-256.
- Turkut GM, Çakmak H, Tavman Ş, 2015. Proteince zenginleştirilmiş izmir gevreğinin kuruma davranışının incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi*, 21(9): 421-427.
- Vitali D, Dragojević IV, Šebečić B, 2009. Effects of incorporation of integral raw materials and dietary fibre on the selected nutritional and functional properties of biscuits. *Food Chemistry*, 114(4): 1462-1469.
- Yılmaz VA, 2020. Effects of several production methods on technological, textural and sensorial properties of emmer (*Triticum turgidum* ssp. *dicoccum*) bulgur. *Journal of Food Science and Technology*, 57(10): 3874-3883.
- Zengin G, 2015. Bazı ilkel buğdaylarda kalite parametrelerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma, Yüksek lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zhou K, Su L, Yu L, 2004. Phytochemicals and antioxidant properties in wheat bran. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(20): 6108-6114.

Anticancer, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Some Mediterranean Plants Extracts

Sevgi OĞUZ AKIN¹, Özlem YEŞİL ÇELİKTAŞ², Canan SEVİMLİ GÜR^{3*}

ABSTRACT: This research was carried out to determine the anti-tumorigenic, antioxidant and antimicrobial activities of extracts obtained from *Juniperus oxycedrus L. oxycedrus* (Cupressaceae) and *Smilax aspera L.* (Smilacaceae) fruits. The cytotoxic effects of ethanol extracts of *Juniperus oxycedrus L. oxycedrus* and *Smilax aspera L.* fruits were determined with six different tumorigenic cell lines including breast adenocarcinoma, small cell lung carcinoma, osteosarcoma, neuroblastoma and healthy kidney epithelial cells. Among the tested ethanol extracts of *Juniperus oxycedrus L. oxycedrus* and *Smilax aspera L.* fruits the ethanol extract obtained from *Juniperus oxycedrus* fruits was determined to have the highest anti-tumorigenic effect against small cell lung carcinoma with an IC₅₀ value of 7.2 µg ml⁻¹. At the end of cytotoxicity studies, ethanol extracts of *Juniperus oxycedrus L. oxycedrus* fruits proved to be good candidates for small cell lung carcinoma (A569). Antimicrobial effects were analyzed by the MIC test. MIC values of ethanol extracts of *Juniperus oxycedrus L. oxycedrus* and *Smilax aspera L.* fruits against *Escherichia coli* and *Candida albicans* were found to be 31.25 µg ml⁻¹. Moreover, the radical scavenging capacity of *Juniperus oxycedrus L. oxycedrus* and *Smilax aspera L.* fruit extracts was elucidated. *S. aspera L.* (61%) and *J. oxycedrus L. oxycedrus* (47.3%) were found to have good free radical scavenging capacity.

Keywords: Antitumorigenic, antioxidant, antimicrobial, *Juniperus oxycedrus*, *Smilax aspera*

¹ Sevgi OGUZ AKIN ([Orcid ID: 0000-0001-6349-4536](https://orcid.org/0000-0001-6349-4536)) Kocaeli University, Science Faculty, Biology Department, Kocaeli, Turkey

² Ozlem YESIL CELIKTAS ([Orcid ID: 0000-0003-4509-2212](https://orcid.org/0000-0003-4509-2212)), Ege University, Engineering Faculty, Bioengineering Department, Izmir, Turkey

³ Canan SEVIMLI GUR ([Orcid ID: 0000-0002-2210-5925](https://orcid.org/0000-0002-2210-5925)), Izmir Katip Celebi University, Pharmacy Faculty, Basic Pharmaceutical Science Department, Izmir, Turkey

*Corresponding Author: Canan SEVIMLI GUR, e-mail: canansevimli@yahoo.com

This study was produced from Sevgi OĞUZ AKIN's Master's thesis.

The article was presented as an oral presentation at the "ICONTES" congress held in Antalya on October 1-15, 2018.

INTRODUCTION

A wide variety of plant species have been scientifically researched for bioactive compounds and contributed to the development of new drugs. Some potential antitumor compounds isolated from natural products have led researchers to determine the antitumor activity of different parts of plants. Also, it is the development of multi-drug resistance in human pathogenic microorganisms due to the random and misuse of commercial antimicrobial drugs that we have witnessed much more in recent years. This has prompted the detection of new antimicrobial agents from medicinal plants, which are good source of new antimicrobial chemotherapeutic agents (Karaman et al., 2003). Many conifer species have been reported to have cytotoxic activities on some tumor cell lines (Sadeghi-Aliabadi et al., 2013, Subramanyan et al., 2022). The most common species of the genus *Juniperus*, one of the conifers of the Cupressaceae family, is *Juniperus oxycedrus* L. *oxycedrus*. Although it can be seen in Thrace and many parts of Anatolia, it is essentially a Mediterranean plant (Koyuncu et al., 2007). In Turkey, it is generally used as a traditional medicine to heal wounds, treatments of stomachache and stomach ailments, gynecological diseases, hemorrhoids, colds, cough, bronchitis, arthritis, fungal infections, diabetes, kidney inflammation and kidney stones (Tuzlaci and Erol, 1993).

Saponins have attracted a growing interest in many different biological activities including antidiabetic, antitumor, cough suppressant and anti-dementia and platelet aggregation inhibitors (Sparg et al., 2004). *Smilax aspera* L., known as Saparna, which is the subject of many studies conducted in recent years due to the saponins it contains, is a typical Mediterranean Region plant of evergreen, extremely hard bushes belonging to the family Liliaceae. It has been reported that *Smilax* has many pharmacological properties used to treat diseases such as cancer, diabetes, wounds, inflammations, boils and skin diseases including ulcers (Damayanthi et al., 2011; Wang et al. 2022). It is also used as an antioxidant source in the treatment of diseases such as fever, gout, diuretic, ophthalmia, infertility. In this study, the ethanolic extracts of *J. oxycedrus* and *S. aspera* were screened for anticancer, antioxidant and antimicrobial activities.

MATERIALS AND METHODS

Collection and Storage of Plant Material

Fruits of *Juniperus oxycedrus* L. *oxycedrus* and *Smilax aspera* L. species were collected in October 2009 from Mordogan location, İzmir. After washing with tap water, they were dried at room temperature (+24°C) protected from moisture and light. then ground in a conventional grinder and stored at +4°C in the dark until extraction.

Extraction of Samples with Soxhlet

Extraction of ground and stored fruits of *Juniperus oxycedrus* L. *oxycedrus* and *Smilax aspera* L. species was done with 1000 ml ethanol (99,5%) for five cycles (approximately 10 hours) using a soxhlet (500 ml) apparatus. Then, the extracts were concentrated to dryness by using Laborato 4001, Heidolph rotary evaporator in vacuum at 70 °C and finally lyophilized and stored (-20°C) (Yesil-Celiktas O. et al. 2009).

Cell Lines

MCF7 (human, breast, adenocarcinoma), A549 (human, small cell lung carcinoma), MDA-MB-231 (human, breast, adenocarcinoma), Saos2 (human, osteosarcoma), Neuro2A (*Mus musculus*, neuroblastoma), NA2B (human, neuroblastoma) cancer cell lines and Vero (African green monkey kidney epithelium) healthy cell line purchased from the American Cell Culture Collection (ATCC Manassas, VA) using medium in DMEM F-12 supplemented with 10% fetal bovine serum. Then,

they were grown at 37°C in a 5%CO₂ humid atmosphere. They were also stored in liquid nitrogen (-196°C) until MTT test (Sevimli-Gur et al., 2013).

Measuring the Cytotoxic Effect of Extracts

The cytotoxic activities of the obtained herbal extracts were analyzed on different cancer cells lines and healthy cell line by using the MTT test for determination of anticancer effects. Doxorubicin (10 µg ml⁻¹) was used as positive control in cytotoxic activity assays. Cells were distributed at 6000 cells/well in 96-well plates. Then, the ethanol-soluble extracts were added into the wells containing 100 µl of medium cells each. Cells were treated with the extracts for 72 hours. The negative control was treated with 0.1% ethanol. Formazan crystal formation was measured spectrophotometrically (Versamax, Tunable Microplate Reader, USA) at 570-690 nm. Final data was found from the mean values of the dependent and independent triplicate analyses. Cytotoxicity was made sense by normalizing to the percentage of cell viability (Sevimli-Gur et al., 2013).

Determination of Free Radical Scavenging Effects of the Extracts

While determining the free radical scavenging activities of fruit extracts of *Juniperus oxycedrus* L. *oxycedrus* and *Smilax aspera* L. species, firstly, extracts at a concentration of 25 mg ml⁻¹ were dissolved in 4 ml of methanol. 0.5 ml of 1 mM 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazil hydrate (DPPH) was added to the methanolic solution. The resulting solution was stirred for 15 seconds and then left in the dark for 30 minutes at room temperature. The absorbance of the solution was read spectrophotometrically against methanol at 517 nm using a Shimadzu UV-2401 spectrophotometer. The absorbance readings were calculated as the % inhibition of DPPH radical (% I) using the antioxidant activity Equation (1).

$$\% \text{ Inhibition (I)} = [(A_{\text{DPPH}} - A_{\text{Ext}})/A_{\text{DPPH}}] \times 100 \quad (1)$$

A_{DPPH}: absorbance of control DPPH solution at 0 min

A_{Ext}: absorbance in the presence of the sample of the extract after 30 min

Determination of Antimicrobial Activity of the Extracts (MIC Test)

Minimum inhibitory concentrations (MIC) of the extracts were established by liquid microdilution method in 96-well culture dishes. The test bacteria MRSA (*Staphylococcus aureus*, ATCC 43300) and *Escherichia coli*, O157: H7 RSKK 234 CLSI (Weinstei, 2018) inoculum regulated to the 0.5 McFarland standard after preparation of active cultures for 18 hours or overnight at 37 °C in cation-adjusted MHB (Mueller-Hinton Broth) according to the M07-A9 standard. 100 µl of MHB was dispensed into each well. Then, serial dilutions were made by adding 1250 µg ml⁻¹ -0.225 µg ml⁻¹ concentrations of the extracts arranged in stock solutions in DMSO to the wells. For bacteria, the final inoculum concentration was added to 100 µl wells at a concentration of 5 x 10⁵ CFU ml⁻¹. After inoculation, the plates were incubated at 37 °C for 24 hours and the results were evaluated. MIC testing for *Candida albicans* was performed using RPMI-1640 medium according to CLSI, M27-A2 standard, and extracts were dispensed into wells by serial dilutions as mentioned above. After the 24-hour active culture of the yeast was prepared, a final concentration of 0.5x10³-2.5x10³ CFU ml⁻¹ was included to the wells and incubated at 35°C for 24-48 hours. The test was done in triplicate. For sterility control, a separate well containing only the extract and medium was used. For the control of growth, a well containing only bacteria and medium was used as a separate test group. Ampicillin was used as positive control for bacteria and cycloheximide for the yeast.

Statistical Evaluation of Data

Data analyzes were done statistically using the student-t test. In this study, the probability value of $p \leq 0.01$ indicates the strength of significance. A $p \leq 0.05$ indicates a statistically significant difference. In this study, data are given as mean values \pm standard error of mean (S.E.M.).

RESULTS AND DISCUSSION

Anticancer Activity

A growing number of studies in literature suggests that *Juniperus* and *Smilax* species may be the sources of bioactive compounds with potential anticancer activity (El-Sayed et al., 2022; Begum et al., 2022). In this study, ethanol extracts of *Juniperus oxycedrus* L. *oxycedrus* and *Smilax aspera* strains were tested on six cancer cell lines including breast adenocarcinoma, small cell lung carcinoma, osteosarcoma neuroblastoma cells and kidney epithelial healthy cells. Besides, IC₅₀ values were determined, and cytotoxicity tests were carried out with MTT at concentrations of 6.25-100 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Taviano et al. (2013) found that *J. oxycedrus* had no cytotoxic effect on HepG2 (human hepatocellular liver carcinoma) tumor cell line at a concentration of 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ with 100% cell viability at concentrations of 0-10 $\mu\text{g ml}^{-1}$. In this study, *J. oxycedrus* showed a cytotoxic effect on NA2B (human neuroblastoma) tumor cell line at a concentration of 6.25 $\mu\text{g ml}^{-1}$ with a 73% cell viability.

As a result of cytotoxicity tests, growth inhibition of A549 and NA2B tumor cells at 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ concentration of crude ethanol extract of *J. oxycedrus* was found to be 37% and 24.5%, respectively. At a concentration of 6.25 $\mu\text{g ml}^{-1}$ it was calculated as 50.5% and 73%, respectively. The inhibition of doxorubicin, the positive control, on these cell lines was 35% and 30%, respectively; *J. oxycedrus* was found to have a better cytotoxic effect than doxorubicin with a cell viability of 24.5%, especially in the NA2B cell line at a concentration of 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$. In addition, the cell viability of doxorubicin in Vero normal cell line was 62%, while the cell viability of *J. oxycedrus* at a concentration of 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ was 110.5%. This suggests that this cytotoxic effect of *J. oxycedrus*, in particular on the NA2B cell line, may prove promising for its use in the treatment of neuroblastoma (Table 1).

Table 1. The effect of different concentrations of *Juniperus oxycedrus* crude ethanol extracts at different concentrations on the cell viability of various tumor cell lines

Cell lines	Positive control Doxorubicine ($\mu\text{g ml}^{-1} \pm \text{SD}$)	Concentrations ($\mu\text{g/ml} \pm \text{SD}$)				
		100	50	25	12.5	6.25
A-549	35.0 (± 1.4)	37.0 (± 2.4)	42.0 (± 4.4)	44.5 (± 2.4)	46.5 (± 6.4)	50.5 (± 3.4)
MDA-MB-231	65.0 (± 4.6)	47.5 (± 5.6)	59.0 (± 7.6)	64.0 (± 5.6)	65.5 (± 9.6)	69.0 (± 6.6)
Saos-2	44.0 (± 5.4)	60.5 (± 6.4)	62.5 (± 8.4)	64.5 (± 6.4)	66.5 (± 10.4)	68.5 (± 7.4)
MCF-7	69.0 (± 7.5)	63.5 (± 8.5)	68.0 (± 10.5)	75.5 (± 8.5)	86.0 (± 12.5)	99.0 (± 9.5)
NA2B	30.0 (± 1.7)	24.5 (± 2.7)	47.5 (± 4.7)	62.0 (± 2.7)	68.5 (± 6.7)	73.0 (± 3.7)
Neuro2A	120.0 (± 5.9)	43.5 (± 6.9)	69.5 (± 8.9)	70.0 (± 6.9)	78.5 (± 10.9)	82.5 (± 7.9)
Vero	62.0 (± 0.3)	110.5 (± 1.3)	115.0 (± 3.3)	122.5 (± 1.3)	133.0 (± 5.3)	146.0 (± 2.3)

Ivanova et al. (2011) using *S. aspera* as a result of cytotoxic tests performed on FL (normal amniotic human cell) normal cell line and A549 (human lung carcinoma), they found that some saponins isolated from *S. aspera* could be potential therapeutic agents with an IC₅₀ value of 62.94 $\mu\text{g ml}^{-1}$ for the A549 cell line. In our study, the IC₅₀ value for the A549 cell line was determined to be 138.3 $\mu\text{g ml}^{-1}$.

Growth inhibition on A549 and NA2B tumor cells at a concentration of 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ of crude ethanol extract of *S. aspera* was found to be 78% and 53%, respectively (Table 2). It was found that *S. aspera* was not cytotoxic with a cell viability of 225% on the Vero normal cell line.

Table 2. The effect of different concentrations of *Smilax aspera* crude ethanol extracts at different concentrations on the cell viability of various tumor cell lines

Cell lines	Positive control ($\mu\text{gml}^{-1} \pm \text{SD}$)	Concentrations ($\mu\text{g ml}^{-1} \pm \text{SD}$)				
		100	50	25	12.5	6.25
A-549	35.0 (± 1.4)	78.0 (± 2.7)	88.0 (± 4.7)	93.0 (± 2.7)	97.0 (± 6.7)	105.0 (± 3.7)
MDA-MB-231	65.0 (± 4.6)	99.0 (± 5.9)	122.0 (± 7.9)	132.0 (± 5.9)	135.0 (± 9.9)	142.0 (± 6.9)
Saos-2	44.0 (± 5.4)	125.0 (± 6.7)	129.0 (± 8.7)	133.0 (± 6.7)	137.0 (± 10.7)	141.0 (± 7.7)
MCF-7	69.0 (± 7.5)	53.0 (± 3.0)	99.0 (± 5.0)	128.0 (± 3.0)	141.0 (± 7.0)	150.0 (± 4.0)
NA2B	30.0 (± 1.7)	24.5 (± 2.7)	47.5 (± 4.7)	62.0 (± 2.7)	68.5 (± 6.7)	73.0 (± 3.7)
Neuro2A	120.0 (± 5.9)	91.0 (± 7.2)	143.0 (± 9.2)	144.0 (± 7.2)	161.0 (± 11.2)	169.0 (± 8.2)
Vero	62.0 (± 0.3)	225.0 (± 1.6)	234.0 (± 3.6)	249.0 (± 1.6)	270.0 (± 5.6)	296.0 (± 2.6)

The IC₅₀ values showed the lowest value of *Juniperus oxycedrus* extract with a value of 7.2 $\mu\text{g ml}^{-1}$ against the A549 cancer cell line. This was followed by NA2B with a value of 47.5 $\mu\text{g ml}^{-1}$ MDA-MB-231 with 62.4 $\mu\text{g ml}^{-1}$ and Neuro2A cell lines with 87.6 $\mu\text{g ml}^{-1}$ (Table 3). According to these results it may be appropriate to concentrate on *Juniperus oxycedrus L. oxycedrus* which is common in our country.

Table 3. IC₅₀ values ($\mu\text{g ml}^{-1}$) of *J. oxycedrus L. oxycedrus* and *S. aspera* extracts

Samples	IC ₅₀ values ($\mu\text{g/ml} \pm \text{SD}$)						
	A549	MDA-MB-231	Saos2	MCF-7	NA2B	Neuro2A	Vero
<i>J. oxycedrus</i>	7.2 (± 0.21)	62.4 (± 0.52)	112.4 (± 2.21)	124.7 (± 2.38)	47.5 (± 0.29)	87.6 (± 1.69)	280.2 (± 3.36)
<i>S. aspera</i>	138.3 (± 3.29)	197.4 (± 5.11)	243.2 (± 7.16)	267.4 (± 8.21)	104.6 (± 1.61)	186.8 (± 1.76)	372.7 (± 8.18)

Antioxidant Activity

Crude ethanol extracts of *J. oxycedrus L. oxycedrus* and *S. aspera* were evaluated by DPPH test for antioxidant activity. Extracts from *J. chinensis* showed a strong antioxidant activity in terms of DPPH radical scavenging activity due to the presence of various phenolic compounds (quercetin, naringenin, taxifolin, aromadendrine and isocerrin) which were identified and argued to be responsible for the activity (Lim et al., 2002). Orhan et al. (2011) reported DPPH radical scavenging activity of ethanol extracts obtained from *J. oxycedrus* as 55%. This is in agreement with our study, where DPPH radical scavenging activity of *J. oxycedrus* extract was determined as 47.3%. As for the antioxidant activities of methanolic extracts of *S. zeylanica* root and rhizome, DPPH radical scavenging activity was 7.6 $\mu\text{g ml}^{-1}$ and also reported that the extract exhibited a strong antioxidant activity in different *in vitro* environments (Murali et al., 2011). In this study, DPPH radical scavenging activity of *S. aspera* crude ethanol extract was found to be 61%. In another study, *S. macrophylla* leaves were shown to exhibit high total phenolic (2.2 - 6.2 mg gallic acid equivalent /g extract) and total flavonoid contents (1.2 - 4.5 mg catechin equivalent /g extract). Leaf extract and fractions were found to possess relatively high levels of antioxidant potential as measured by the DPPH radical scavenging test [(Inhibitor concentration was 50% = 33.4-72.3 $\mu\text{g ml}^{-1}$) (Zubair et. al. 2017)].

Antimicrobial Activity

After the detection of the first methicillin-resistant *S. aureus* (MRSA) strain in 1961, the treatment of the diseases caused by these strains has been tackled as an important problem among the hospital infectious agents worldwide. Therefore, it is particularly important to screen the activity of various extracts against MRSA to elicit potential compounds. In this study, *J. oxycedrus* extract was determined to have a MIC value of 31.25 $\mu\text{g ml}^{-1}$ against MRSA (Table 4).

Cavaleiro et al. (2006) and Ninich et. al. (2022) found the MIC value of *Candida albicans* as 1.25-2.5 $\mu\text{g ml}^{-1}$ in an antifungal activity study with the essential oils obtained from *J. oxycedrus*. In this study, the MIC values of ethanol extracts of *Juniperus oxycedrus L. oxycedrus* and *Smilax aspera L. fruits* against *E. coli* and *C. albicans* were found to be 31.25 $\mu\text{g ml}^{-1}$. In a study, it was found that *J.*

macrocarpa essential oils exhibited significant antimicrobial activity against Gram-positive bacteria, especially *Clostridium perfringens* with MIC values ranging between 2-8 $\mu\text{g ml}^{-1}$ (Lesjaka et al., 2014). In the thesis study of Memis (2011), *J. oxycedrus* ssp. extracts obtained from fruits were tested against *S. aureus* Koog (+), *E. coli* (ATCC 35218), *C. albicans* (ATCC 16231) and reported not to display antimicrobial activity at concentrations of 0.3 g ml⁻¹ and 0.6g ml⁻¹, respectively (Memis Y., 2011). Based on the results of antimicrobial activity test, the MIC value of *J. oxycedrus* extract against MRSA is about 40% lower than the value of ampicillin, which indicates the high potential of the extract to be utilized as a biological agent.

Table 4. Minimum inhibition concentration (MIC) values of extracts along with ampicillin as a positive control for bacteria and cyloheximide as a positive control for yeast

Test organisms	<i>J. oxycedrus</i> extract ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	<i>S. aspera</i> extract ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Ampicillin ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Cyloheximide ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
MRSA (<i>S. aureus</i> ATCC 43300)	31.25	62.50	80	-
<i>E. coli</i> O157:H7 RSKK 234	31.25	31.25	5	-
<i>C. albicans</i>	31.25	31.25	-	12.05

---: Not used or not tested

Anticancer, antioxidant and antimicrobial activity studies conducted with *J. oxycedrus* and *S. aspera* crude ethanol extracts showed that the most active extract of the anticancer activity against the A549 cancer cell line was *J. oxycedrus* with 7.2 $\mu\text{g/ml}$ IC₅₀ value. When antimicrobial activity was examined, it was found that the most active species among these species was *J. oxycedrus* with MIC of 31.25 $\mu\text{g ml}^{-1}$ against MRSA.

CONCLUSION

Based on the IC₅₀ values of the study of *J. oxycedrus*, *S. aspera* fruit extracts on both tumor cells and normal cell lines, it can be suggested that it would be appropriate to focus on *Juniperus oxycedrus* species, which is common in Turkey. In this study, the extract with the highest DPPH radical scavenging activity belonged to *S. aspera* with 61%. Considering all these results, it can be said that *S. aspera* is a potential antioxidant and it is predicted that it can act as a potential natural antioxidant that can be used in the health care.

According to the antimicrobial activity test results the extracts have a significant activity in terms of antimicrobial and antifungal effects. Especially with its MIC value of 31.25 $\mu\text{g ml}^{-1}$, the antimicrobial effect of *J. oxycedrus* against MRSA is promising as a biological agent.

In the future, in the light of the data obtained from this study, new active compounds responsible for biological activity can be identified using bioactivity-guided isolation studies, especially focusing on *Juniperus oxycedrus* L *oxycedrus*.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thank you for supporting this project by Kocaeli University Fund Accounting Office (KOU/BAP/2017/113).

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Begum, S. J., Pratibha, S., Rawat, J. M., Venugopal, D., Sahu, P., Gowda, A., Jaremko, M. 2022. Recent Advances in Green Synthesis, Characterization, and Applications of Bioactive Metallic Nanoparticles. *Pharmaceuticals*, 15 (4), 455.
- Cavaleiro C, Pinto E, Goncalves MJ and Salgueiro M, 2006. Antifungal activity of *Juniperus* essential oils against dermatophyte *Aspergillus* and *Candida* strains, *Journal of Applied Microbiology*, 100 (6), 1333-1338.
- Damayanthi D, Mab A, Ahk A, Hamid A, Khh N, 2011. Effects of *Smilax myosotiflora* on testicular 11 α -hydroxysteroid dehydro-genase oxidative activity and plasma hormone levels in rats, *Biomed. Res.*, 22, 188–193.
- El-Sayed, A. S., Hassan, W. H., Sweilam, S. H., Alqarni, M. H. S., El Sayed, Z. I., Abdel-Aal, M. M., Abdelaziz, S. 2022. Production, Bioprocessing and Anti-Proliferative Activity of Camptothecin from *Penicillium chrysogenum*, “An Endozoic of Marine Sponge, *Cliona* sp.”, as a Metabolically Stable Camptothecin Producing Isolate. *Molecules*, 27 (9), 3033.
- Ivanova A, Mikhova B, Batsalova T, Dzhambazov B, Kostova I, 2011. New furostanol saponins from *Smilax aspera* L. and their in vitro cytotoxicity, *Fitoterapia*, 82, 282–287.
- Karaman I, Sahin F, Gulluce M, Ogutcu H, Sengul M, Adiguzel A., 2003. Antimicrobial activity of aqueous and methanol extracts of *Juniperus oxycedrus* L., *Journal of Ethnopharmacology*, 85, 231–235.
- Koyuncu M, Coskun M, Tanker N, 2007. *Farmasotik Botanik*, 3. Baski, Ankara Universitesi, Eczacilik Fakultesi, Ankara.
- Lesjaka MM, Beara IN, Orcic DZ, Petar KN, Simin N-D, Emilija S-D, Mimica-Dukic NM, 2014. Phytochemical composition and antioxidant, anti-inflammatory and antimicrobial activities of *Juniperus macrocarpa* Sibth. et Sm., *Journal of Functional Foods*, 7, 57– 268.
- Lim JP, Song YC, Kim JW, Ku CH, Eun JS, Leem KH, Kim DK, 2002. Free radical scavengers from the heartwood of *Juniperus chinensis*, *Arch. Pharm. Res.*, 25, 449–452.
- Memis Y, 2011. Bazi *Juniperus* turlerinden ucucu yaglarin ekstraksiyonu ve bunlarin biyolojik aktivitelerinin incelenmesi, Nigde Omer Halisdemir Universitesi, Fen Bilimleri Enstitusu, Yuksek Lisans Tezi (Basilmis).
- Murali A, Ashok P, Madhavan V, 2011. In vitro antioxidant activity and HPTLC studies on the roots and rhizomes of *Smilax zeylenica* L. (*Smilacaceae*), *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 3, 192-195.
- Orhan N, Orhan IE, Ergun F, 2011. Insights into cholinesterase inhibitory and antioxidant activities of five *Juniperus* species, *Food and Chemical Toxicology*, 49, 2305–2312.
- Sadeghi-aliabadi H, Emami A, Saidi M, Sadeghi B, Jafarian A, 2009. Evaluation of in vitro cytotoxic effects of *Juniperus foetidissima* and *Juniperus sabina* extracts against a panel of cancer cells, *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 8 (4), 281-286.
- Sevimli-Gur C, Cetin B, Akay S, Gulce-Iz S, Yesil-Celiktas O, 2013. Extracts from black carrot tissue culture as potent anticancer agents. *Plant Foods for Human Nutrition*, 68, 293- 298.
- Sparg SG, Light ME, Van Staden J, 2004. Biological activities and distribution of plant saponins, *Journal of Ethnopharm*, 94, 219–243.
- Subramanyan, S., Karunakaran, V., Deepika, S., Gracy, A. J., Sheeba, V., Joseph, K., Radhakrishnan, K. V. 2022. Libocedroquinone: A Promising Anticancer Lead against Lung Cancer from *Calocedrus Decurrens*. *Planta Medica International Open*, 9 (01), 54-59.
- Taviano MF, Marino A, Trovato A, Bellinghieri V, Melchini A, Dugo P, Cacciola F, Donato P, Mondello L, Guvenc A, De Pasquale R, Miceli N., *Juniperus oxycedrus* L. subsp. *oxycedrus* and *Juniperus oxycedrus* L. subsp. *macrocarpa* (Sibth. & Sm.) Ball. “berries” from Turkey: Comparative evaluation of phenolic profile, antioxidant, cytotoxic and antimicrobial activities, *Food and Chemical Toxicology*, 2013, 58, 22–29.

- Tuzlaci, E, Erol MK, 1993. Turkish folk medicinal plants, Part II, Egirdir (Isparta) *Fitoterapia*, 70, 593–610.
- Wang, T., Ye, Y., Ji, J., Zhang, S., Yang, X., Xu, J., Sun, X. 2022. Astilbin from *Smilax glabra* Roxb. alleviates high-fat diet-induced metabolic dysfunction. *Food & Function*, open access.
- Weinstein M. P., 2018. *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically*, 11th Edition, ISBN Number: 1-56238-836-3.
- Yesil-Celiktas O, Otto F, Gruener S, Parlar H 2009. Determination of extractability of pine bark using supercritical CO₂ extraction and different solvents - optimization and prediction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 341-347.
- Yildiz-Ozturk E, Tag O, Yesil-Celiktas O, 2014. Subcritical water extraction of steviol glycosides from *Stevia rebaudiana* leaves and characterization of the raffinate phase. *Journal of Supercritical Fluids*, 95, 422-430.
- Zubair M, Rizwan K, Rashid U, Saeed R, Saeed AA, Rasool N, Riaz M, 2017. GC/MS profiling, in vitro antioxidant, antimicrobial and haemolytic activities of *Smilax macrophylla* leaves, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1460–1468.

Antioxidant Activity and Phenolic Components of *Cabernet Sauvignon* Red Wines At Different Storage Conditions

Esma Nur GEÇER^{1*}, Nilüfer VURAL², Rahmi Ertan ANLI³

ABSTRACT: In the present study, *Cabernet sauvignon* (*Vitis vinifera* L.) wines were stored at four different temperatures at 4-5°C, 8-10°C, 12-14°C and 18-20°C for 24 months. Effects of storage temperatures and durations on pH, total acidity, antioxidant activity, total phenolics content and phenolics distribution of the wines were investigated. Analyzes were carried out at the beginning of storage and at three-month intervals. At the end of the 24 months storage period, total phenolics decreased at all temperatures. At initial storage, the greatest decrease was 17.05 % at 12-14 °C in *Cabernet sauvignon* wines. Moreover, the antioxidant effect was decreased during the storage period. Quantitative analysis of natural compounds in wines was carried out by HPLC. The greatest catechin content of *Cabernet sauvignon* wine was measured as 71.59 mgL⁻¹ at the 24th month of storage. 12-14°C and the lowest catechin content of *Cabernet sauvignon* wine was observed at 0.43 mgL⁻¹ at the 15th month of storage and 8-10 °C. Principles and related components of *Cabernet sauvignon* wine for different storage temperatures and durations conditions were determined with the aid of Principle Component Analysis. Cluster analysis was carried out to determine the main clustering relationships of *Cabernet sauvignon* wine at different storage temperatures and durations.

Keywords: Red wine, *Cabernet sauvignon*, phenolic compounds, antioxidant activity, storage and temperature

¹Esma Nur GEÇER ([Orcid ID: 0000-0002-0095-079X](https://orcid.org/0000-0002-0095-079X)), Department of Food Technology, Vocational School of Zile, Tokat Gaziosmanpaşa University, Zile, Tokat, Türkiye

²Nilüfer VURAL ([Orcid ID: 0000-0003-3047-3004](https://orcid.org/0000-0003-3047-3004)), Department of Food Processing-Food Technology, Vocational School of Technical Sciences, Ankara Yıldırım Beyazıt University, Çubuk, Ankara, Türkiye

³Rahmi Ertan ANLI ([Orcid ID: 0000-0002-3320-0629](https://orcid.org/0000-0002-3320-0629)), Department of Food Engineering, Faculty of Engineering, Ankara University, Golbasi, Ankara, Türkiye

*Corresponding Author: Esma Nur GEÇER, e-mail: esmanurgecer@hotmail.com

This study was produced from Esma Nur GEÇER's PhD thesis.

INTRODUCTION

Wine contains alcohol, organic acids, nitrogenous components, sugar, amino acids, glycerol, mineral salts, colorants, enzymes, oligosaccharides, polypeptides and colloidal substances in its chemical composition, as well as polyphenol compounds that have a significant effect on human health (Anlı, 2011).

Researchers have recently focused on red wine because of rich phenolics, antioxidant, anti-carcinogenic anti-inflammatory, antibacterial and antiviral biological activities of red wines (Faustino et al., 2003; Gambelli and Sanatorini, 2004; Anlı and Vural, 2009; Coman et al., 2012; Garrido and Borges, 2013; Ravishankar et al., 2013; Romano et al., 2013; Ferreira-Lima et al., 2016; Newair et al., 2018; Vicente and Boscaiu, 2018).

Storage conditions and durations have significant effects on wine quality. However, improper storage conditions or excessive storage durations have various negative impacts on wine quality. The optimum temperature and relative humidity conditions throughout the storage improve wine quality (Scrimgeour et al., 2015).

Temperature, light incidence, bottle position, oxygen content and time-like factors influence specific growth rates of the wines throughout the storage. However, wine stability during the storage period is largely related to the initial chemical composition and phenolics of the wines (Saucier, 2010; Burin et al., 2011; Kumar and Pandey, 2013; Panceri and Bordignon-Luiz, 2017).

Phenolic compounds, as a source of antioxidants, have various pharmacological and biochemical activities including antiviral, antibacterial, antidiabetic, anti-inflammatory, hepatoprotective, neuroprotective and cardioprotective effect and they are commonly used as health promoters, disease prevention, and diet supplement (Middleton et al., 2000; Garrido and Borges, 2013; Kumar and Pandey, 2013; Romano et al., 2013; Vicente and Boscaiu, 2018; Todorova et al., 2018).

Cabernet sauvignon, one of the leading black grape varieties of French and world winemaking, is the variety with the highest percentage in the composition of the wines obtained in the Bordeaux region. *Cabernet sauvignon*, which is also found in the Languedoc-Rousillon and Loire valleys apart from 'Bordeaux' in France, is widely grown in Europe, America, Australia and New Zealand and is generally used in the production of one kind of wine. It has the potential to exceed the least average quality in almost every region. For this reason, *Cabernet sauvignon* is considered the most common and important black wine variety in the world (Anlı, 2011).

This is the first report that presents the changes in phenolic compounds and antioxidant properties of the wines produced from *Cabernet sauvignon* grape cultivars throughout the storage condition such as temperature and duration. Since the climate, altitude, soil, cultivar condition, and harvested period affect the phenolic contents of the plants, the grapes cultivated in Vasfi Diren Farm in Tokat will contain the phenolic compounds in different quantities than the other cultivars. Hence, different phenolic compounds and different quantities will affect the biological activity directly.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Grapes harvested from the vineyards of "Vasfi Diren Farm" of Dimes Corporation, Tokat in 2015 were used as the primary material of the present study. Wine production was performed in the facilities of Dimes Corporation under the supervision and control of the research team. Wine production was conducted under controlled fermentation conditions (20-23 °C) with the use of *Saccharomyces cerevisiae* as a starter culture yeast (Zymaflore RX60, Laffort; Zymaflore F83, Laffort; Lalvin ICV D

254, Lallemand). *Cabernet sauvignon* wines were placed into 750 mL dark colour glass bottles. Wine bottles were stored in light-proof Vestel VLP-4000 brand wine coolers at 85% relative humidity and 4 different temperatures (4-5 °C, 8-10 °C, 12-14 °C and 18-20 °C). Analyses were conducted at the beginning of storage and every three months (0th, 3rd, 6th, 9th, 12th, 15th, 18th, 21st and 24th month) and phenolics composition of the wines were investigated.

Methods

pH

Wine pH was measured directly with a glass-electrode pH meter (Hanna brand) (Ough and Amerine, 1988).

Total Acidity

For total acidity, a 10 mL wine sample was mixed with 20 mL distilled water and the resultant mixture was titrated with 0.1 N NaOH solution until a pH of 8.2. Results were expressed in g L⁻¹ tartaric acid equivalent (Ough and Amerine, 1988; Anonymous, 1990).

Free radical scavenging activity

The Free radical scavenging activity of the wine samples was determined spectrophotometrically with the use of DPPH method. About 100 µl wine samples were diluted with MeOH at a 1/10 ratio. Diluted samples were supplemented with 2.9 ml DPPH solution, 30 minutes later, sample absorbance was read in a spectrophotometer at 517 nm. The % inhibition was calculated with the use of the following equation (Nixdorf and Hermosin-Gutierrez, 2010);

$$\% \text{ Inhibition} = [(\text{Abs DPPH} - \text{Abs wine}) / \text{Abs DPPH}] \times 100$$

Total Phenolic Content (TPC)

The TPC was determined with the use of the Folin-Ciocalteu method. TPC corresponding to sample absorbance was determined with the use of standard graph drawn with the use of gallic acid and results were expressed in mg L⁻¹ gallic acid equivalent (GAE) (Ough and Amerine, 1988; Ribereau-Gayonet al., 2000).

Multivariate Calibration of Phenolic Compounds Analyzed by High-Pressure Liquid Chromatography (HPLC)

High-Pressure Liquid Chromatography (HPLC)

Cinnamic acids (caffeic acid, hydroxycinnamic acid, ferulic acid, coumaric acid), benzoic acids (gallic acid) and flavanols (catechin, gallic acid, epicatechin, kaempferol and resveratrol) were determined quantitatively with the use of the modified HPLC method (Özkan and Göktürk Baydar, 2006).

Phenolic compound standards and methanol (MeOH) were supplied from Sigma-Aldrich Co. For all standards, stock solutions were prepared in MeOH:H₂O (80:20 v/v) mixture as to have 1 mgmL⁻¹. For calibration curve, standard calibration solutions were prepared with MeOH at 5 different concentrations ranging from 1-100 mg L⁻¹. Standards were held at -18°C at dark. Quantitative analysis of phenolic compounds was conducted based on chromatograms of the wavelengths with maximum absorbance.

About 100 mL wine sample was filtered through 0.45 µm (Millex-HV) membrane filter and 50 µL filtrate was injected into HPLC device.

Antioxidant Activity and Phenolic Components of Cabernet Sauvignon Red Wines At Different Storage Conditions

Chromatographic conditions

The HPLC conditions required for chromatographic separation of phenolic compounds are provided in Table 1, gradient operational conditions are provided in Table 2 and maximum absorbance operation wave lengths and chromatographic retention times are provided in Table 3.

Table 1. HPLC conditions required for phenolic compounds

Equipment	Shimadzu
Degasifier	DGU-20 A5 Prominence (gradient valf)
Pump	1C-20 AT Prominence
Control unit	CBM-20A Prominence
Detector	SPD-M10AVP DAD
Automatic Sample Injection Unit	SIL-10AXL
Column Furnace	CTO-10A
Column	Intersil ODS-3 Ters Faz (5 µm-25x4.6 mm)
Solvent A:	Methanol
Solvent B:	% 2 Acetic Acid

Table 2. Gradient system solvent flow concentration for phenolic compounds

Time (min)	A solution (% h/h)	B solution (% h/h)
0	0	100
3	5	95
18	20	80
25	20	80
30	25	75
35	30	70
40	40	60
55	50	50
65	60	40
67	0	100
68	0	100

Table 3. Phenolic acid standards retention times, maximum absorbance values and R² values obtained by the used method

Phenolic acid standards	Retention times (min)	Maximum absorbance values		R ² values
			(nm)	
Gallic Acid	5.00		280	0.9990
Gallocatechin	17.20		280	0.9970
Caffeic Acid	18.90		320	0.9999
Coumaric Acid	23.42		320	0.9996
Ferulic Acid	24.49		280	0.9999
Resveratrol	28.28		320	0.9995
Hydroxycinnami Acid	30.39		280	0.9990
Kaempferol	34.48		280	0.9598
Catechin	35.21		280	0.9990
Epicatechin	61.32		280	0.9977

Statistical Analysis

All experimental and sensory analyses were repeated three times and results were expressed in mean ± standard deviation (sd). General, spectrophotometric and chromatographic analysis results obtained through the analyses of *Cabernet sauvignon* wines at different storage temperatures and storage durations were subjected repeated to one-way nested ANOVA, Kruskal Wallis comparison analysis, Cluster analysis and Principal component analysis (PCA) with the use of Minitab 17 software.

For sensory analysis results, factor analysis was conducted with the use of SPSS 20 software. Samples were assessed in 20-point scale and resultant data were determined through variance analysis at factorial design. There are 4 levels of temperature factor (4-5 °C, 8-10 °C, 12-14 °C and 18-20 °C) and 1 level of cultivar factor *Cabernet sauvignon*. Different groups were identified with the use of Duncan's test (p<0.05).

Antioxidant Activity and Phenolic Components of Cabernet Sauvignon Red Wines At Different Storage Conditions

RESULTS AND DISCUSSION

Chemical Analysis

pH

In *Cabernet sauvignon* wines, initial pH at the beginning of storage was measured 3.57, 3.53 and 3.68 respectively. In *Cabernet sauvignon*, the greatest pH (3.70) was observed in 24-month storage at 18-20 °C storage temperature conditions and the lowest pH (3.48) in 18-month storage at 18-20 °C storage temperature conditions (Table 4). Unlike our results in the literature, according to the results of the study performed on *Rose sparkling* wines, differences were not observed in pH values compared to the initial pH values with 3, 6 and 9 months of storage at 5 °C and 30 °C storage temperatures (Benucci, 2020).

Table 4. pH results of *Cabernet sauvignon* wine

Time (month)	pH			
0	3.57±0.000			
	4-5 °C	8-10 °C	12-14 °C	18-20 °C
3	3.50±0.014 ^{Aa}	3.50±0.007 ^{Aa}	3.51±0.007 ^{Aa}	3.51±0.007 ^{Aa}
6	3.57±0.000 ^{Ca}	3.58±0.000 ^{Ca}	3.56±0.000 ^{Ba}	3.56±0.000 ^{Ba}
9	3.53±0.000 ^{Ba}	3.54±0.000 ^{Ba}	3.55±0.007 ^{Ba}	3.56±0.007 ^{Ba}
12	3.63±0.007 ^{Da}	3.66±0.007 ^{Db}	3.67±0.007 ^{Cb}	3.68±0.007 ^{Cb}
15	3.51±0.000 ^{Aa}	3.52±0.007 ^{Aa}	3.51±0.000 ^{Aa}	3.53±0.000 ^{Aa}
18	3.51±0.007 ^{Ab}	3.50±0.000 ^{Ab}	3.49±0.007 ^{Aa}	3.48±0.000 ^{Aa}
21	3.52±0.007 ^{Aa}	3.53±0.000 ^{Ba}	3.53±0.000 ^{Aa}	3.55±0.007 ^{Bb}
24	3.67±0.007 ^{Ea}	3.68±0.007 ^{Da}	3.69±0.007 ^{Cb}	3.70±0.007 ^{Cb}

Total Acidity

In *Cabernet sauvignon* wines, initial total acidity at the beginning of storage was measured as 4.72 gL⁻¹. The greatest total acidity (5.44 gL⁻¹) was observed in 21-month storage at 18-20 °C storage temperature and the lowest (4.65 gL⁻¹) in 3-month storage at 12-14 °C and 24-month storage at 4-5 °C storage temperatures (Table 5).

Table 5. Total acidity results of *Cabernet sauvignon* wine

Time (month)	Total Acidity (g/L tartaric acid)			
0	4.72±0.000			
	4-5 °C	8-10 °C	12-14 °C	18-20 °C
3	4.80±0.106 ^{Ab}	4.84±0.053 ^{Ab}	4.65±0.000 ^{Aa}	4.95±0.000 ^{Ab}
6	5.36±0.053 ^{Cb}	5.21±0.053 ^{Ba}	5.33±0.106 ^{Cb}	5.21±0.053 ^{Ba}
9	5.25±0.000 ^{Ba}	5.33±0.000 ^{Bb}	5.18±0.000 ^{Ba}	5.33±0.000 ^{Bb}
12	4.95±0.106 ^{Ba}	5.03±0.000 ^{Aa}	4.91±0.053 ^{Aa}	5.06±0.053 ^{Aa}
15	5.10±0.000 ^{Ba}	5.25±0.000 ^{Bb}	5.21±0.053 ^{Bb}	5.29±0.053 ^{Bb}
18	5.10±0.000 ^{Ba}	5.21±0.053 ^{Bb}	5.14±0.053 ^{Ba}	5.33±0.106 ^{Bc}
21	4.84±0.053 ^{Aa}	4.99±0.053 ^{Ab}	5.06±0.053 ^{Bb}	5.44±0.053 ^{Cc}
24	4.65±0.106 ^{Aa}	4.91±0.053 ^{Ab}	4.95±0.000 ^{Bb}	5.36±0.159 ^{Bc}

Free radical scavenging activity

In *Cabernet sauvignon* wines, initial antioxidant activity at the beginning of storage was measured as 80.95%. The highest antioxidant activity (77.13%) was obtained from 6-month storage at 8-10 °C storage temperatures and the lowest (59.38%) from 21-month storage at 18-20 °C storage temperatures (Table 6).

Marquez et al. (2014) stored *Merlot*, *Shiraz* and *Tempranillo* wines at 18-20 °C temperature for 12 months and determined total antioxidant capacity in 0th, 3rd, 6th, 9th and 12th months with the use of DPPH method. Initial total antioxidant capacity was determined as 6.09 mmol TE L⁻¹ for *Tempranillo* wines, 5.91 mmol TE L⁻¹ *Merlot* wines and 4.16 mmol TE L⁻¹ for *Shiraz* wines; the values at the end of 12-month storage were respectively measured as 6.09 mmol TE L⁻¹, 6.23 mmol TE L⁻¹ and 3.78 mmol

Antioxidant Activity and Phenolic Components of Cabernet Sauvignon Red Wines At Different Storage Conditions

TE L⁻¹. Those findings indicated that antioxidant capacity did not change significantly throughout the storage.

Table 6. DPPH free radical scavenging activity of *Cabernet sauvignon* wine

Time (month)	DPPH (% inhibition)			
	80.95±0.000			
0	4-5 °C	8-10 °C	12-14 °C	18-20 °C
3	69.06±0.123 ^{Bb}	69.58±0.123 ^{Bb}	70.10±0.123 ^{Bb}	66.03±0.000 ^{Ba}
6	75.84±0.108 ^{Eb}	77.13±0.000 ^{Ec}	75.53±0.108 ^{Db}	72.94±0.108 ^{Ea}
9	72.41±2.734 ^{Cc}	70.91±0.124 ^{Ba}	71.62±0.124 ^{Cb}	71.88±0.000 ^{Db}
12	75.48±2.113 ^{Eb}	74.87±0.994 ^{Db}	72.14±4.847 ^{Ca}	71.62±1.118 ^{Da}
15	68.54±0.746 ^{Ba}	72.14±0.373 ^{Cc}	69.42±1.491 ^{Ba}	68.98±6.089 ^{Ca}
18	71.35±5.468 ^{Cb}	70.47±0.000 ^{Ba}	72.14±0.373 ^{Cb}	69.51±2.361 ^{Ca}
21	61.26±0.133 ^{Ab}	64.00±0.000 ^{Ac}	59.57±0.133 ^{Aa}	59.38±0.133 ^{Aa}
24	73.87±0.105 ^{Db}	72.91±0.209 ^{Cb}	71.13±0.209 ^{Ca}	70.69±0.209 ^{Da}

Total phenolics content (TPC)

In *Cabernet sauvignon* wines, initial TPC at the beginning of the storage was measured as 2766.75 mg L⁻¹ GAE. The greatest value (3420.00 mg L⁻¹ GAE) was observed in 12-month storage at 4-5 °C storage temperatures and the lowest (1878.33 mg L⁻¹ GAE) in 21-month storage at 4-5 °C storage temperatures (Table 7). Decreases in phenolics were observed at the end of storage at all temperatures. Such a case could be explained by oxidation and polymerization reactions of free phenols between each other or with free anthocyanins.

Table 7. Total phenolic content results of *Cabernet sauvignon* wine

Time (month)	Total Phenolic Content (mgL ⁻¹ gallic acid)			
	2766.75±0.000			
0	4-5 °C	8-10 °C	12-14 °C	18-20 °C
3	2774.17±5.893 ^{Eb}	2720.00±11.785 ^{Fb}	2907.50±5.893 ^{Ec}	2457.50±5.893 ^{Ca}
6	2540.83±5.893 ^{Cb}	2420.00±11.785 ^{Ba}	2382.50±5.893 ^{Ca}	2428.33±0.000 ^{Ca}
9	2032.50±5.893 ^{Ba}	2449.17±5.893 ^{Bd}	2174.17±17.678 ^{Bb}	2299.17±5.893 ^{Bc}
12	3420.00±11.785 ^d	2686.67±11.785 ^{Ea}	2903.33±11.785 ^{Ec}	2774.17±17.678 ^{Db}
15	1974.17±17.678 ^{Ba}	2365.83±17.678 ^{Bc}	2145.00±0.000 ^{Bb}	2457.50±17.678 ^{Cd}
18	2453.33±11.785 ^{Cb}	2595.00±0.000 ^{Dc}	2461.67±0.000 ^{Db}	2390.83±5.893 ^{Ba}
21	1878.33±0.000 ^{Aa}	2036.67±11.785 ^{Ac}	1982.50±5.893 ^{Ab}	1978.33±0.000 ^{Ab}
24	2695.00±11.785 ^{Dd}	2465.83±5.893 ^{Cc}	2295.00±0.000 ^{Ca}	2378.33±11.785 ^{Bb}

Burin et al. (2011) investigated the effects of storage temperatures and durations on TPC of the *Cabernet sauvignon* wines and reported that initial TPC of 2114 mgL⁻¹ decreased by about 35-40% at the end of 11-month of storage at 5 °C temperature. Arapitsas et al. (2014) stored Sangiovese wines at varying temperatures (20-27 °C) and reported that formation of pinotin A-like pigments and hydrolysis of flavanol glycosides were faster in relatively stable cellar temperatures (15-17 °C).

Individual phenolic compounds

In *Cabernet sauvignon* wines, initial gallic acid content was measured as 12.45 mgL⁻¹. The greatest gallic acid content (212.66 mgL⁻¹) was determined in 24-month storage at 12-14 °C storage temperatures and the lowest (160.74 mgL⁻¹) in 21-month storage at 4-5 °C storage temperatures, initial gallic acid content was measured as 8.13 mgL⁻¹. The greatest gallic acid content (7.16 mgL⁻¹) was determined in 9-month storage at 12-14 °C storage temperatures and the lowest (1.01 mgL⁻¹) in 12-month storage at 8-10 °C storage temperatures.

In *Cabernet sauvignon* wines, initial ferulic acid content was determined as 1.51 mgL⁻¹. The greatest ferulic acid content (8.65 mgL⁻¹) was defined in 21-month storage at 12-14 °C temperatures and the lowest (0.64 mgL⁻¹) in 12-month storage at 12-14 °C temperatures, initial hydrocinnamic acid content was measured as 1.53 mgL⁻¹. The greatest hydrocinnamic acid content (23.96 mgL⁻¹) was

Antioxidant Activity and Phenolic Components of Cabernet Sauvignon Red Wines At Different Storage Conditions

determined in 24-month storage at 4-5 °C storage temperatures and the lowest (0.20 mgL⁻¹) in 15-month storage at 4-5 °C storage temperatures (Table 8).

Table 8. Hydrocinnamic acid results of *Cabernet sauvignon* wine

Time (month)	Hydroxycinnamic acid (mgL ⁻¹)			
0	1.53±0.060			
	4-5 °C	8-10 °C	12-14 °C	18-20 °C
3	1.83±0.059 ^{Ba}	1.63±0.187 ^{Ba}	1.53±0.056 ^{Ba}	2.24±0.056 ^{Ba}
6	2.82±0.345 ^{Ca}	11.04±1.621 ^{Ec}	12.07±1.527 ^{Ed}	3.88±0.423 ^{Cb}
9	1.91±0.152 ^{Ba}	6.32±1.164 ^{Cd}	4.29±0.528 ^{Cc}	3.06±0.296 ^{Cb}
12	1.85±0.234 ^{Bc}	0.68±0.119 ^{Ab}	0.38±0.063 ^{Aa}	0.50±0.062 ^{Ab}
15	0.20±0.034 ^{Aa}	0.24±0.033 ^{Aa}	0.37±0.008 ^{Aa}	0.30±0.031 ^{Aa}
18	8.03±0.131 ^{Da}	14.64±0.079 ^{Fc}	8.39±0.141 ^{Da}	12.68±0.187 ^{Db}
21	12.60±0.045 ^{Eb}	9.43±0.216 ^{Da}	12.73±0.213 ^{Fb}	12.71±0.155 ^{Db}
24	23.96±0.500 ^{Fd}	21.04±0.190 ^{Gc}	11.72±0.149 ^{Ea}	15.22±0.300 ^{Eb}

In *Cabernet sauvignon* wines, initial kaempferol content was measured as 19.04 mgL⁻¹. The greatest kaempferol content (29.06 mgL⁻¹) was determined in 24-month storage at 8-10 °C temperatures and the lowest (1.14 mgL⁻¹) in 15-month storage at 4-5 °C temperatures, initial epicatechin content was measured as 9.36 mgL⁻¹. The greatest epicatechin content (34.20 mgL⁻¹) was determined in 6-month storage at 12-14 °C storage temperatures and the lowest (1.14 mgL⁻¹) in 18-month storage at 12-14 °C temperatures.

In *Cabernet sauvignon* wines, initial catechin content was calculated as 94.41 mgL⁻¹. The greatest catechin content (71.59 mgL⁻¹) was determined in 24-month storage at 12-14 °C temperatures and the lowest (0.43 mgL⁻¹) in 15-month storage at 8-10 °C storage temperatures (Table 9), initial caffeic acid content was measured as 2.70 mgL⁻¹. The greatest caffeic acid content (6.10 mgL⁻¹) was determined in 9-month storage at 12-14 °C storage temperatures and the lowest (0.31 mgL⁻¹) in 15-month storage at 4-5 °C storage temperatures.

Table 9. Catechin of *Cabernet sauvignon* wine

Time (month)	Catechin (mgL ⁻¹)			
0	94.41±0.615			
	4-5 °C	8-10 °C	12-14 °C	18-20 °C
3	1.10±0.088 ^{Aa}	0.84±0.092 ^{Ba}	0.91±0.149 ^{Aa}	1.40±0.158 ^{Aa}
6	0.46±0.106 ^{Aa}	1.69±0.070 ^{Cc}	1.41±0.167 ^{Ab}	1.22±0.182 ^{Ab}
9	1.11±0.102 ^{Aa}	2.29±0.162 ^{Cb}	3.34±0.360 ^{Bc}	2.52±0.386 ^{Bc}
12	1.26±0.169 ^{Aa}	1.51±0.389 ^{Cb}	1.25±0.127 ^{Aa}	1.10±0.075 ^{Aa}
15	0.52±0.039 ^{Ab}	0.43±0.018 ^{Aa}	0.67±0.005 ^{Ab}	0.57±0.084 ^{Ab}
18	22.51±0.161 ^{Cd}	18.66±0.220 ^{Db}	19.95±0.500 ^{Dc}	8.58±0.273 ^{Ca}
21	18.46±0.330 ^{Bb}	22.87±0.371 ^{Ec}	18.61±0.390 ^{Cb}	13.73±0.193 ^{Da}
24	26.61±0.548 ^{Da}	41.24±0.445 ^{Fb}	71.59±0.549 ^{Ed}	68.82±0.392 ^{Ec}

In *Cabernet sauvignon* wines, initial coumaric acid content was measured as 4.72 mgL⁻¹. The greatest coumaric acid content (5.21 mgL⁻¹) was determined in 18-month storage at 4-5 °C storage temperatures and the lowest (0.86 mgL⁻¹) in 12-month storage at 12-14 °C storage temperatures, initial resveratrol content was measured as 2.87 mgL⁻¹. The greatest resveratrol content (17.50 mgL⁻¹) was determined in 24-month storage at 4-5 °C storage temperatures and the lowest (1.59 mgL⁻¹) in 15-month storage at 4-5 °C storage temperatures.

Gomez-Gallego et al. (2013) stored *Cencibel*, *Bobal*, *Moravia Agria* and *Tortosi* wines at 12 °C for 24 months and investigated changes encountered in hydrocinnamic acid derivatives. While decreases were determined in caftaric acid and coutaric acid concentrations of all wines, gradual and significant increases were determined in caffeic and coumaric acid concentrations. Increase in coumaric acid contents of *Cencibel*, *Bobal* and *Tortosi* wines during the second half of the storage was more remarkable. Increasing coumaric acid contents were related to hydrolysis of tartaric acid esters (caftaric

acid and coumaric acid) and hydrolysis of the other compounds, especially of coumarin-form anthocyanins (Somers et al., 1987; Monagas et al., 2005; Gomez-Gallego et al., 2013).

Principle component analysis

Figure 1a and Figure 1b are biaxial graphs summarizing cumulative total variance on duration and temperature axes for *Cabernet sauvignon* wines. Principle component analysis revealed that eigen value was defined on PC4 and two principal components explained 82.3% of total variation (PC1 explaining 44.7% and PC4 explaining 37.6%). Figure 1a and 1b revealed that PC1 was effective on storage durations and PC4 was effective on storage temperature. Epicatechin, pH, gallic acid, catechin, caffeic acid, hydroxycinnamic acid, kaempferol, coumaric acid, resveratrol, gallic acid and ferulic acid showed a strong correlation for storage time. The parameters on which storage temperature was effective were identified as DPPH, TPC and total acidity. According to principal component analysis, epicatechin and pH were distinctively separated in 0th month; gallic acid and catechin in 24th month at 12-14 °C and in 24th month at 18-20 °C; caffeic acid and hydroxycinnamic acid in 24th month at 4-5 °C and in 24th month at 8-10 °C. Storage temperatures and durations were effective on kaempferol, coumaric acid and resveratrol in 18th month at 4-5 °C, 18th month at 8-10 °C, 18th month at 12-14 °C, 21st month at 8-10 °C and 21st month at 12-14 °C; on gallic acid and ferulic acid in 18th month at 18-20 °C, 21st month at 4-5 °C and 21st month at 18-20 °C. Total acidity was remarkable in 3rd month at 4-5 °C, 3rd month at 8-10 °C, 3rd month at 12-14 °C, 3rd month at 18-20 °C, 9th month at 4-5 °C, 15th month at 4-5 °C, 15th month at 8-10 °C, 15th month at 12-14 °C and 15th month at 18-20 °C. Storage temperatures and durations were effective on DPPH and TPC in 6th month at 4-5 °C, 6th month at 8-10 °C, 6th month at 12-14 °C, 6th month 18-20 °C, 9th month at 8-10 °C, 9th month at 12-14 °C, 9th month at 18-20 °C, 12th month at 4-5 °C, 12th month at 8-10 °C, 12th month at 12-14 °C and 12th month at 18-20 °C.

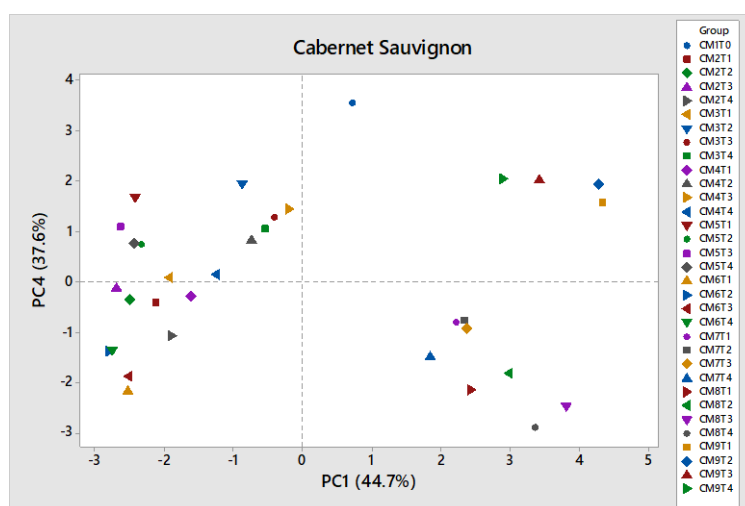


Figure 1a. Principal component analysis score plot for antioxidant activity, individual phenolic compounds, TPC and chemical properties

Antioxidant Activity and Phenolic Components of Cabernet Sauvignon Red Wines At Different Storage Conditions

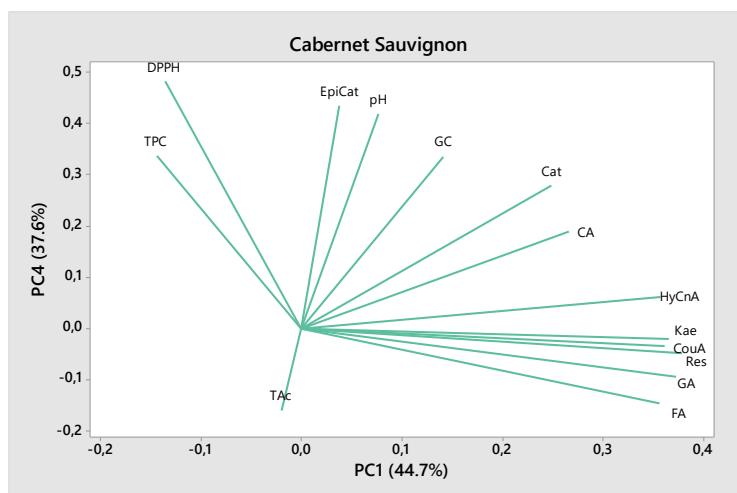


Figure 1b. Principal component analysis loading plot for antioxidant activity, individual phenolic compounds, TPC and chemical properties

Cluster analysis

For cluster analysis, among the hierarchical clustering analysis methods, fully connected clustering was used. Clustering was performed based on Euclidean distances and non-hierarchical k-means methods was selected. Sequential phases of the clustering were presented with the use of dendrogram. Results of clustering analysis for *Cabernet sauvignon* wines are presented in dendrograms given in Figure 2.

In the dendrogram presented in Figure 2 for *Cabernet sauvignon* wines, there are two main clusters and 14 sub-clusters. The first main cluster under the effect of storage temperatures had 4 sub-clusters (pH, epicatechin, DPPH, TPC) and the second main cluster under the effect of storage durations had 10 sub-clusters (total acidity, gallic acid, resveratrol, coumaric acid, kaempferol, ferulic acid, hydroxycinnamic acid, gallic acid, catechin). These findings comply with the results of PCA (Figure 2). The closest (100%) variables were identified as gallic acid–resveratrol and the furthest (24.24%) variables were identified as pH -total acidity. In Figure 2, 14 variables were included in different clusters related to each other.

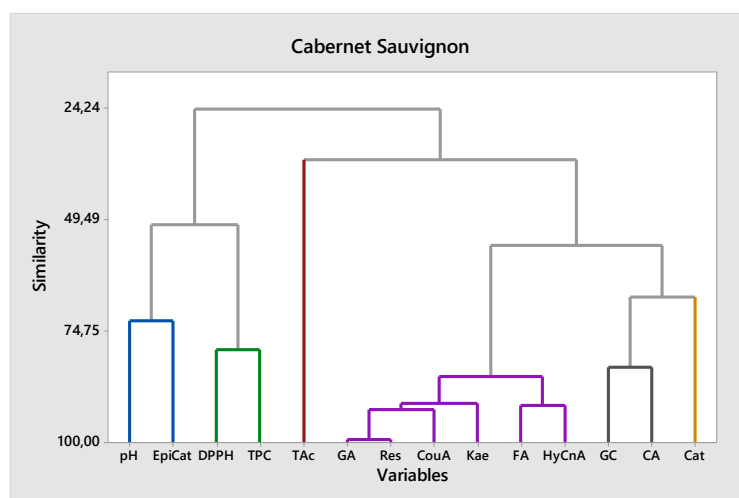


Figure 2. Cluster analysis of *Cabernet sauvignon* wine

CONCLUSION

Present findings revealed that storage temperatures and durations influenced phenolics and antioxidant characteristics of the wines produced from *Cabernet sauvignon* grape cultivar and indicated

the significance of storage temperature for preservation of taste, aroma and color compounds of the wines and prevention of the effects of early development on quality traits. For this reason, both producers and consumers should pay attention to the storage and maturation conditions of wine quality.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Anlı ER, Vural N, 2009. Antioxidant phenolic substances of Turkish Red Wines from different wine regions. *Molecules* (14):289-297.
- Anlı ER, 2011. Şarap Tadımı. İnkılap Yayınları, 215, İstanbul.
- Anonymous, 1990. Recueil des Methodes Internationales D'Analyse des Vins et des Mouts, Office International de la Vigne et du Vin, 368, Paris.
- Arapitsas P, Speri G, Angeli A, Perenzoni D, Mattivi F, 2014. The influence of storage on the chemical age of red wines. *Metabolomics* (10):816-832.
- Benucci I, 2020. Impact of post-bottling storage conditions on colour and sensory profile of a rosé sparkling wine. *Food Science and Technology* (118):108732.
- Burin VM, Costa LLF, Rosier JP, Bordignon-Luiz MT, 2011. *Cabernet sauvignon* wines from two different clones, characterization and evolution during bottle ageing. *LWT - Food Science and Technology* (44):1931-1938.
- Coman C, Rugina OD, Socaciu C, 2012. Plants and natural compounds with antidiabetic action. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca* (40):314-325.
- Faustino RS, Sobrattee S, Edel AL, Pierce GN, 2003. Comparative analysis of the phenolic content of Chilean, Canadian and American merlot red wines. *Molecular and Cellular Biochemistry* (249):11-19.
- Ferreira-Lima NE, Burin VM, Caliari V, Bordignon-Luiz MT, 2016. Impact of pressing conditions on the phenolic composition, radical scavenging activity and glutathione content of brazilian vitis vinifera white wines and evolution during bottle ageing. *Food Bioprocess Technology* (9):944-957.
- Gambelli L, Sanatorini GP, 2004. Polyphenol content of Italian red wine of different geographical areas. *Journal of Food Composition and Analysis* (17):613-618.
- Garrido J, Borges F, 2013. Wine and grape polyphenols: A chemical perspective. *Food Research International* (54):1844-1858.
- Gomez-Gallego MA, Gomez Garcia-Carpintero E, Sanchez-Palomo E, Gonzalez Vinas MA, Hermosin-Gutierrez I, 2013. Evolution of the phenolic content, chromatic characteristics and sensory properties during bottle storage of red single-cultivar wines from Castilla La Mancha region. *Food Research International* (51):554-563.
- Kumar S, Pandey AK, 2013. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview. *The Scientific World Journal* 1-16.
- Lago-Vanzela ES, Procopio DP, Fontes EAF, Ramos AM, Stringheta PC, Da-Silva R, Castillo-Munoz N, Hermosin-Gutierrez I, 2014. Aging of red wines made from hybrid grape cv. BRS Violeta: Effects of accelerated aging conditions on phenolic composition, color and antioxidant activity. *Food Research International* (56):182-189.

- Marquez A, Serratos MP, Merida J, 2014. Influence of bottle storage time on colour, phenolic composition and sensory properties of sweet red wines. *Food Chemistry* (146):507-514.
- Middleton EJ, Kandaswami C, Theoharides TC, 2000. The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease and cancer. *Pharmacological Reviews* (52):673-751.
- Monagas M, Bartolome B, Gomez-Cordoves C. 2005. Evolution of polyphenols in red wines from *Vitis vinifera* L. during aging in bottle. II. Non-anthocyanin phenolic compounds. *European Food Research and Technology* (220):331-340.
- Newair EF, Kilmartin PA, Garcia F, 2018. Square wave voltammetric analysis of polyphenol content and antioxidant capacity of red wines using glassy carbon and disposable carbon nanotubes modified screen-printed electrodes. *European Food Research and Technology* (244):1225-1237.
- Nixdorf SL, Hermosin-Gutierrez I, 2010. Brazillian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel, Phenolic composition and antioxidant capacity. *Analytica Chimica Acta* (659):208-215.
- Ough CS, Amerine MA, 1988. *Methods for analysis of must and wines*. John Wiley and Sons. New York.
- Özkan G, Göktürk Baydar N, 2006. A direct RP-HPLC determination of phenolic compounds in Turkish red wines. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 19(2):229-234.
- Panceri CP, Bordignon-Luiz MT, 2017. Impact of grape dehydration process on the phenolic composition of wines during bottle ageing. *Journal of Food Biochemistry* 41(6):1-11.
- Ravishankar D, Rajora AK, Greco F, Osborn HM, 2013. Flavonoids as prospective compounds for anti-cancer therapy. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* (45):2821-2831.
- Ribereau-Gayon P, Dubourdieu D, Doneche B, Lanvoud A, 2000. *Handbook of Enology, Volume 1: The Microbiology of Wine and Vinification*. John Wiley and Sons Ltd., England.
- Romano B, Pagano E, Montanaro V, Fortunato AL, Milic N, Borrelli F, 2013. Novel insights into the pharmacology of flavonoids. *Phytotherapy Research* (27):1588-1596.
- Saucier C, 2010. How do wine polyphenols evolve during wine ageing? *Cerevisia* (35):11-15.
- Scrimgeour N, Nordestgaard S, Lloyd NDR, Wilkes EN, 2015. Exploring the effect of elevated storage temperature on wine composition. *Australian Journal of Grape and Wine Research* (21):713-722.
- Somers TC, Verette E, Pocock KF, 1987. Hydroxycinnamate esters of *Vitis vinifera*: Changes during white vinification, and effects of exogenous enzymic hydrolysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture* (40):67-78.
- Todorova MN, Pasheva MG, Kiselova-Kaneva YD, Ivanova DG, Galunska BTz, 2018. Phenolics content and antioxidant activity of beverages on the Bulgarian market wines, juices and compotes. *Bulgarian Chemical Communications*, (50):164-168.
- Vicente O, Boscaiu M, 2018. Flavonoids: Antioxidant compounds for plant defence and for a healthy human diet. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca* 46(1):14-21.

Atıf İçin: Çatak J, 2022. Haşlama ve Kızartma Yöntemleri Uygulanan Tavuk Etlerindeki Vitamin B₁, B₂ ve B₃ Pişirme Kayıplarının Belirlenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1569 - 1576.

To Cite: Çatak J, 2022. Determination of the Cooking Losses of Vitamins B₁, B₂, and B₃ in Chicken Meats Using Boiling and Frying Methods. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1569 - 1576.

Haşlama ve Kızartma Yöntemleri Uygulanan Tavuk Etlerindeki Vitamin B₁, B₂ ve B₃ Pişirme Kayıplarının Belirlenmesi

Jale ÇATAK^{1*}

ÖZET: Gelişen dünyada, protein içeren gıdalar sağlıklı gıda olarak önem kazanmaktadır. Tavuk etleri, dünya genelinde maliyeti düşük protein kaynaklarıdır ve suda çözünen B grubu vitaminlerce zengindir. Bu nedenle, beslenme açısından, termal olarak işlenen bu gıdaların vitamin kompozisyonu hakkında temel veriler gereklidir. Ülkemizde, haşlanmış ve kızarmış tavuk etleri sıklıkla tüketilmektedir. Ancak, etlerde pişirme yoluyla vitamin kayıplarına ilişkin yeterli veri bulunmamaktadır. Bu çalışma, seçilen tavuk parçalarının B₁, B₂ ve B₃ vitamin düzeylerini, haşlama ve kızartma olmak üzere, iki farklı pişirme tekniği kullanılarak belirlemeyi ve tavuk etlerinde bu vitaminlerin pişirme kayıplarını değerlendirmeyi amaçlamıştır. Her bir çiğ ve pişmiş tavuk örneğindeki vitamin B₁, B₂ ve B₃ içerikleri HPLC cihazı ile belirlendi. Tüm tavuk etlerinin vitamin B₁, B₂ ve B₃ içeriği haşlama ve kızartma sonrasında önemli ölçüde azaldı (p<0.05). Haşlama yöntemiyle, tavuk etlerinde ortalama pişirme kaybı, B₁, B₂, toplam B₃ vitamini, nikotinic asit ve nikotinamid için sırasıyla %53, %43, %31, %58 ve %18 idi. Kızartmada ise, sırasıyla %24, %50, %42, %78 ve %40 idi. Tüm örneklerin nikotinamid içeriği nikotinic asitten oldukça fazla bulundu. En yüksek pişirme kayıpları nikotinic asitte belirlendi.

Anahtar Kelimeler: B grubu vitaminler, tavuk eti, pişirme kaybı, HPLC

Determination of the Cooking Losses of Vitamins B₁, B₂, and B₃ in Chicken Meats Using Boiling and Frying Methods

ABSTRACT: In the developing world, protein-containing foods are gaining importance as healthy food. Chicken meats are low-cost protein sources worldwide and are rich in water-soluble B group vitamins. Therefore, from a nutritional point of view, primary data on the vitamin composition of these thermally processed foods are required. In our country, boiled and fried chicken meats are frequently consumed. However, there is insufficient data on the loss of vitamins in meats through cooking. This study aimed to determine the vitamin B₁, B₂, and B₃ levels of selected chicken parts using two different cooking techniques, boiled and fried, and evaluate the cooking losses of these vitamins in chicken meat. Vitamin B₁, B₂, and B₃ contents in each raw and cooked chicken sample were determined by the HPLC device. All chicken meats' vitamin B₁, B₂, and B₃ content were significantly decreased after boiling and frying (p<0.05). The boiling method's average cooking loss of vitamin B₁, B₂, total vitamin B₃, nicotinic acid, and nicotinamide in chicken meats was 53%, 43%, 31%, 58%, and 18% respectively. By frying, it was 24%, 50%, 42%, 78% and 40%, respectively. The nicotinamide content of all samples was considerably higher than nicotinic acid. The highest cooking losses were determined in nicotinic acid.

Keywords: B group vitamins, chicken meats, cooking loss, HPLC

¹ Jale ÇATAK ([Orcid ID: 0000-0002-2718-0967](https://orcid.org/0000-0002-2718-0967)), İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Jale ÇATAK, e-mail: jale.catak@izu.edu.tr

GİRİŞ

Tavuk eti, insan beslenmesi için protein, yağ, vitaminler ve mineraller gibi temel besin öğelerini sağlayan bir beyaz et çeşidi olup günümüzde en fazla tüketilen etlerden biridir. Vitaminler, yağda çözünen veya suda çözünen olarak sınıflandırılan, insanlarda metabolizma, büyüme ve üreme için küçük miktarlarda gerekli olan organik bileşiklerdir (Ball, 2004). Hayvansal kaynaklı gıdalar suda çözünen vitaminler açısından zengin olmakla beraber, tavuk etleri B grubu vitaminler açısından oldukça zengindir (USDA, 2021). Tavuk eti, insan beslenmesinde, B₁, B₂ ve B₃ vitaminlerinin iyi bir kaynağı olduğundan, bu vitaminlerin pişirme kayıplarının belirlenmesi önem arz etmektedir. B₁, B₂ ve B₃ vitaminleri, gıda işleme veya enzimler nedeniyle pişirme sırasında hızla kaybolmaktadır (Eittenmiller ve ark., 2008).

B₁ vitamini (tiamin), bir koenzim olarak enerji metabolizmasında piruvatın asetil CoA'ya dönüşümü için gereklidir. B₂ vitamini (riboflavin), trikarboksilik ve elektron taşıma zincirlerinde yer alır. B₃ vitamini (niasin) ise, tüm biyolojikler için gereklidir ve enerji metabolizmasında, özellikle oksidatif fosforilasyonda yer alır ve protein, karbonhidrat ve yağ metabolizması için gereklidir (Ball, 2004). Niasin, gıdalarda nikotik asit ve nikotinamid formunda bulunur (Çatak ve Yaman, 2019). Tavsiye edilen günlük tiamin alımı yetişkin erkekler için yaklaşık 1.2 mg ve kadınlar için 1.1 mg'dır, riboflavin 1.3 ve 1.1 mg'dır ve niasin 16 ve 14 mg'dır (Food and Nutrition Board, 1998). B₁, B₂ ve B₃ vitaminlerini belirlemek için floresan dedektörlü bir HPLC yöntemi önerilmektedir (Çatak, 2019). Ekstraksiyonda, B₁ ve B₂ vitaminlerinin bağlı fosfat formları, TPP (tiamin pirofosfat), TMP (tiamin monofosfat), FMN (flavin mononükleotit) ve FAD (flavin adenin dinükleotit) asit fosfataz ile serbest formlarına salınır. Vitamin B₁, nikotik asit ve nikotinamid doğrudan floresan değildir ve kolon öncesi veya sonrası türevlendirme gerektirir. Potasyum ferrisiyanid, kolon öncesi türevlendirme için kullanılır ve tiamin'i floresan tiokrom formuna dönüştürür. Kolon sonrası UV türevlendirmesi, nikotik asit ve nikotinamidi florofor türevlerine dönüştürmek için kullanılır (Akça ve ark., 2019). Vitaminlerin çoğu doğal gıdalarda küçük miktarlarda bulunur, ancak ısı işleme uğradığında, mevcut vitaminlerin kayda değer bir miktarı kaybolabilmektedir (Lombardi-Boccia ve ark., 2005; Çatak ve ark., 2020). Beslenme uzmanları diyet tavsiyesi için ve gıda teknolojisi uzmanları gıda ürünlerinin formülasyonu için, gıdaların biyokimyasal bileşimleri hakkında kapsamlı verilere ihtiyaç duymaktadır (Çatak ve Çaman, 2020). Belirtilen tüm bu nedenlerden dolayı, doğrudan veya dolaylı olarak, gıdalardaki vitaminlerin stabilitesi veya korunması, gıda maddesi üreticileri için, özellikle de tüketiciler için temel konulardan biridir.

Tavuk etleri, dünya genelinde maliyeti düşük protein kaynaklarıdır. Ülkemizde, haşlanmış ve kızarmış tavuk etleri sıklıkla tercih edilmekte ve tüketilmektedir. Ancak etlerde pişirme yoluyla vitamin kayıplarına ilişkin yeterli veri bulunmamaktadır. Bu çalışma, seçilen tavuk parçalarının B₁, B₂ ve B₃ vitamin düzeylerini, haşlama ve kızartma olmak üzere, iki farklı pişirme tekniği kullanılarak belirlemeyi ve tavuk etlerinde bu vitaminlerin pişirme kayıplarını değerlendirmeyi amaçlamıştır.

MATERYAL ve METOT

Kimyasallar

Vitamin standartları (tiamin, riboflavin, nikotik asit, nikotinamid), asit fosfataz (patatesten, 0,5–3,0 U mg⁻¹), taka diastaz (*Aspergillus oryzae*'den, 100 U mg⁻¹), hidrojen peroksit (H₂O₂), 1-heptan sülfonik asit, bakır (II) sülfat pentahidrat (CuSO₄.5H₂O), potasyum ferrisiyanid (III) (K₃Fe(CN)₆), potasyum dihidrojen fosfat (KH₂PO₄), orto-fosforik asit ve bir teflon tüp (uzunluk: 20 m; çap: 0,5 mm)

Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, MO, ABD) sağlandı. Araştırmada analitik dereceli kimyasallar kullanıldı.

Örneklem ve Pişirme Metotları

Araştırma için seçilen örnekler, Türkiye'de yaygın olarak tüketilen tavuk göğsü, tavuk but ve tavuk kanadıdır. Tavuk eti örnekleri İstanbul'daki çeşitli marketlerden satın alındı ve bir saat içerisinde laboratuvara getirildi. Numunelerin tamamı 3 kez su ile yıkandı, süzüldü ve tartıldı. Her bir tavuk numunesi, her birinde 3 parça tavuk olacak şekilde 3 gruba ayrıldı. Birinci grup (çiğ) pişmemiş iken, diğer iki grup ise haşlama ve kızartma teknikleri ile pişirildi. Tavuk etlerinin haşlanması 99 – 101 °C'de, tavuk budu ve tavuk göğsü için sırasıyla 40 dakika ve 35 dakika süreyle paslanmaz çelik tencerede gerçekleştirildi. Tavuk kanadı haşlama işlemine tabi tutulmadı. Tüm örneklerin kızartılması, ev tipi bir tavada gerçekleştirilmiş olup, kızartma için ayçiçek yağı kullanıldı. Yağın sıcaklığı 190 °C idi ve örnekler 10 dakika süreyle kızartıldı. Homojenliği sağlamak için çiğ ve pişmiş tavuk eti örnekleri bir mutfak blenderında öğütüldü ve analiz için temsili örnekler alındı. Belirlenen sürelerde pişirilen tavuk örnekleri oda sıcaklığına soğutuldu ve tartıldı. Her numune, her pişirme yönteminde üç kez analiz edildi. Numunelerin sadece yenilebilir kısmı (deri ve kemiksiz) analiz edildi.

Tavuk Etlerinde B₁, B₂ ve B₃ Vitaminlerinin Ekstraksiyonu

Standartlar 0.1 N HCl çözeltisi kullanılarak hazırlandı. Tang ve ark., (2006), Akça ve ark., (2019) ve Çatak, (2019) metotları, sırasıyla vitamin B₁, B₂ ve B₃ için bazı modifikasyonlarla kullanıldı. İlk olarak, 5 g homojenize edilmiş örnek 500 mL'lik bir erlene tartıldı. Daha sonra 60 mL 0.1 N HCl solüsyonu eklendi ve karışım 121°C'de 30 dakika otoklavlandı. Otoklavdan alınan test numuneleri oda sıcaklığına soğutuldu. Bu adımı takiben, vitamin B₁'in (TMP, TDP ve TTP) ve vitamin B₂'nin (FAD ve FMN) fosforile formlarını serbest bırakmak için enzimatik bir prosedür gerçekleştirildi. B₃ vitamini için enzimatik ekstraksiyona gerek olmadığından; analiz için numune soğutuldu, süzüldü ve HPLC'ye enjekte edildi. B₁ ve B₂ vitaminleri için ekstraksiyon yöntemi uygulandı. İlk olarak numune oda sıcaklığına soğutuldu. Daha sonra sodyum asetat solüsyonu (2.5 mM) ile pH yeniden 4.5'e ayarlandı. Akabinde, test numunesine 10 mg asit fosfataz ve 100 mg taka-diazoz enzimleri katıldı ve çalkalayıcı su banyosunda 37°C'de 3 saat inkübasyona bırakıldı. Son olarak, numune oda sıcaklığına soğutuldu; ve devamında 0.1 N HCl solüsyonu kullanılarak hacim 100 mL'ye tamamlandı. Daha sonra, çözelti selüloz asetat filtre (CA) ile filtre edildi (0.45 µm). B₂ vitamini tespiti için HPLC'ye enjekte edildi. Ancak, B₁ vitamini tespiti için tiaminin trikroma türevlendirilmesi gereklidir. Bu nedenle, önceki solüsyondan elde edilen 20 mL'lik bir süzüntü, potasyum ferrisiyanid çözeltisi (1.5 mL) ile karıştırıldı. Orto-fosforik asit kullanılarak pH, 7.1'e ayarlandı, CA filtre ile solüsyon filtre edildi (0.45 µm) ve HPLC'ye enjekte edildi.

B₁, B₂ ve B₃ Vitaminlerinin HPLC Tespiti

Bir floresan dedektörü (Shimadzu RF-20A) ile HPLC (Shimadzu Nexera-i); tiamin, riboflavin, nikotinik asit ve nikotinamidi (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) ayırmak için kullanıldı.

B₁ Vitamini

Mobil faz, %25 metanol ve %75 tampon çözeltisi (0.033 M KH₂PO₄) ile hazırlandı. Daha sonra pH, orto-fosforik asit ile 7.0 – 7.1'e ayarlandı ve vakum desteğiyle bir CA filtresi (0.22 µm) kullanılarak süzüldü. Floresan dedektörün eksitasyon ve emisyon dalga boyları sırasıyla 366 ve 445 nm idi. Ayırma için, Eclipse X08-C18 kolonu (5 µm, 4.6x150 mm) (Agilent, ABD) kullanıldı. Kolonun fırın sıcaklığı 25°C'ye ayarlandı (akış hızı: 1 mL dk⁻¹).

B₂ Vitamini

Mobil faz, %25 metanol ve %75 distile su ile oluşturuldu. Ayırma için, Eclipse X08-C18 kolonu (5 µm, 4.6x150 mm) (Agilent, ABD) kullanıldı. Floresan dedektörün eksitasyon ve emisyon dalga boyları sırasıyla 445 ve 525 nm idi. Kolonun fırın sıcaklığı 25°C'ye ayarlandı (akış hızı: 1 mL dk⁻¹).

B₃ Vitamini

Nikotinic asit ve nikotinamidi içeren B₃ vitamini saptanması için, kolon sonrası türevlendirme, gereklidir. Çatak, (2019)'un B₃ vitamini için açıkladığı tespit yöntemi bazı modifikasyonlarla kullanıldı. Fotokimyasal türevlendirme sistemi, bir UV-A lambası (60 cm) üzerinde Teflon boru (uzunluk: 20 m; çap: 0,5 mm) kaplayarak, kolon sonrası türevlendirme için laboratuvarında kuruldu. Bu sistem, alüminyum folyoya sarıldıktan sonra analitik kolon ile floresan dedektörü arasına bağlandı. Mobil faz şu şekilde hazırlandı: 9.5 g KH₂PO₄, 500 mL deiyonize su içinde çözüldü. Daha sonra, 7.5 mL H₂O₂ solüsyonu (%31) ve 2 mL CuSO₄.5H₂O solüsyonu (100 mL deiyonize suda 0.12 g) eklendi ve hacim deiyonize su ile 1 L'ye tamamlandı. Son olarak, mobil faz bir vakum altında bir CA filtresi (0.22 µm) ile süzüldü. Floresan dedektörün eksitasyon ve emisyon dalga boyları sırasıyla 322 ve 380 nm idi. Nikotinic asit ve nikotinamidi ayırmak için Eclipse X08-C18 kolonu (5 µm, 4.6x150 mm) (Agilent, ABD) kullanıldı. Kolonun fırın sıcaklığı 25°C'de tutuldu (akış hızı: 1 mL dk⁻¹).

İstatistiksel Analizler

Tüm ölçümler 3 kez yapıldı ve ortalama değer kullanıldı. İstatistiksel analiz, tek yönlü varyans analizi kullanılarak yapıldı ve gruplar içindeki anlamlı farklılıklar istatistiksel olarak değerlendirildi (ANOVA; p < 0.05, Tukey testi). Çizelgelerde bulunan veriler ortalama±standart sapmadır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Pişmiş tavuk etlerinin vitamin değerleri pişirme sonrası su kayıplarına göre yeniden hesaplanmıştır. Tüm tavuk etlerinde başlangıç ve haşlama/kızartma ortalama sonuçları karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardı (p < 0.05).

Çiğ ve Pişmiş Tavuk Etlerinde B₁ Vitamini İçeriği ve Pişirme Kayıpları

Çiğ ve pişmiş tavuk örneklerinde toplam B₁ vitamini miktarları ve pişirme kayıpları (%) Çizelge 1'de gösterilmiştir. B₁ vitamini düzeyi örneklerde, başlangıçta 70 - 115 µg 100g⁻¹, haşlama sonrasında 47 - 52 µg 100g⁻¹ ve kızartma sonrasında 50 - 85 µg 100g⁻¹ arasında belirlenmiştir. Çiğ örneklerde en yüksek B₁ vitamini miktarı 115 µg 100g⁻¹ ile tavuk göğsünde bulunurken, en düşük miktar 70 µg 100g⁻¹ ile tavuk kanatta görülmüştür. Haşlamada en yüksek B₁ vitamini kaybı tavuk göğsünde (%59), kızartmada ise tavuk kanadında (%28.6) tespit edilmiştir. Tüm tavuk etlerinde B₁ vitamini düzeyi haşlama ve kızartma sonrasında önemli ölçüde azalmıştır (p < 0.05). Bununla birlikte, B₁ vitamini, kızartılan tavuk budunda en yüksek stabiliteye sahiptir (kayıp: %16.2). Haşlama sonucundaki B₁ vitamini kaybının çok daha yüksek olduğu ve tavuk etlerinin içerdiği B₁ vitamininin yaklaşık yarısının kaybolduğu görülmektedir. Tiamin, özellikle alkali koşullar altında, B grubu vitaminlerin ısıya en dayanıksız olanıdır (Ball, 2004). Diğer taraftan, kızartılan örneklerin B₁ vitamini düzeyi, haşlanmış tavuk eti örneklerine göre daha yüksektir. Kızartma ile oksidasyon nedeniyle bazı doymamış yağ asitleri ve antioksidan vitaminler kaybolmasına rağmen, bu çalışmada pişirme sonrası en yüksek B₁ vitamini miktarı kızarmış tavuk göğsünde (85 µg 100g⁻¹) görülmüştür. Önceki çalışmalar, kızartma işleminde yüksek sıcaklık ve kısa geçiş süresinin, diğer pişirme türlerine göre ısıya dayanıklı vitaminlerde daha düşük bir kayba neden olduğunu ortaya koymuştur. Örneğin, kızarmış patateslerdeki C vitamini konsantrasyonlarının çiğ patateslerdeki kadar yüksek olduğu rapor edilmiştir, ayrıca tiamin

Haşlama ve Kızartma Yöntemleri Uygulanan Tavuk Etlerindeki Vitamin B₁, B₂ ve B₃ Pişirme Kayıplarının Belirlenmesi

kızarmış patates ürünlerinde ve kızarmış domuz etinde iyi bir şekilde muhafaza edilmiştir (Fillion ve Henry, 1998).

Çizelge 1. Çiğ ve pişmiş tavuk etlerinde toplam B₁ vitamini miktarları ve pişirme kaybı (%)

Tavuk eti	Çiğ		Haşlama		Kızartma	
	B ₁ Vitamini (µg 100g ⁻¹)	B ₁ Vitamini (µg 100g ⁻¹)	Kayıp (%)	B ₁ Vitamini (µg 100g ⁻¹)	Kayıp (%)	
Tavuk but	99±5 ^a	52±3 ^b	47.6	83±5 ^b	16.2	
Tavuk göğüs	115±6 ^a	47±3 ^b	59	85±3 ^b	25.8	
Tavuk kanat	70±4 ^a			50±3 ^b	28.6	

Aynı satırda farklı harfler uygulamalar arasındaki istatistiksel farklılıkları göstermektedir (p<0.05) (n=3)

Çiğ ve Pişmiş Tavuk Etlerinde B₂ Vitamini İçeriği ve Pişirme Kayıpları

Çiğ ve pişmiş örneklerdeki B₂ vitamini içeriği ve pişirme kayıpları (%) Çizelge 2'de gösterilmiştir. B₂ vitamini miktarları başlangıçta 132 - 180 µg 100g⁻¹, haşlama sonrasında 79 - 109 µg 100g⁻¹ ve kızartma sonrasında 67 - 89 µg 100g⁻¹ arasında değişen değerlerde bulunmuştur. Çiğ örneklerde en yüksek B₂ vitamini içeriği 180 µg 100g⁻¹ ile tavuk göğsünde bulunurken, en düşük miktar ise 132 µg 100g⁻¹ ile tavuk kanadında görülmüştür. Kızartma ile riboflavin kayıplarının, haşlamadaki kayıplardan yüksek olduğu tespit edilmiştir. B₂ vitamini alımı açısından, örnekler arasında haşlanmış tavuk göğsünün, en iyi riboflavin (138 µg 100g⁻¹) kaynağı olduğu görülmüştür. B₂ vitamini asit, ısı ve oksidasyona dayanıklı, nispeten kararlı bir vitamindir, ancak alkali ve ışık varlığında kararsızdır (Ball, 2004). Tüm örneklerde B₂ vitamini içeriği, haşlama ve kızartma sonrasında önemli ölçüde azalmıştır (p<0.05). Örnekler arasında haşlanmış tavuk göğsünün en iyi stabiliteye sahip olduğu görülmektedir. Tüm kızarmış tavuk örneklerinde riboflavin kaybının haşlanmış tavuklara göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. En yüksek pişirme kaybı tavuk göğsünün kızartılmasıyla gerçekleşmiştir (%50.6). Pinheiro-Sant'ana ve ark., (1999), tavuk etlerinde (göğüs ve but) riboflavin pişirme kayıplarını incelemişler ve özellikle tavuk göğsünde 180°C'de geleneksel ızgara ile %20 ila %40 arasında pişirme kayıpları olduğunu bildirmişlerdir (riboflavin kaybı %34).

Çizelge 2. Çiğ ve pişmiş tavuk etlerinde toplam B₂ vitamini miktarları ve pişirme kaybı (%)

Tavuk eti	Çiğ		Haşlama		Kızartma	
	B ₂ Vitamini (µg 100g ⁻¹)	B ₂ Vitamini (µg 100g ⁻¹)	Kayıp (%)	B ₂ Vitamini (µg 100g ⁻¹)	Kayıp (%)	
Tavuk but	146±6 ^a	79±3 ^b	45.9	74±3 ^b	49.3	
Tavuk göğüs	180±7 ^a	109±4 ^b	39.4	89±4 ^b	50.6	
Tavuk kanat	132±5 ^a			67±3 ^c	49.3	

Aynı satırda farklı harfler uygulamalar arasındaki istatistiksel farklılıkları göstermektedir (p<0.05) (n=3)

Çiğ ve Pişmiş Tavuk Etlerinde B₃ Vitamini İçeriği ve Pişirme Kayıpları

Tüm örneklerdeki nikotinik asit içeriği, haşlama ve kızartma sonrasında önemli ölçüde azalmıştır (p<0.05) (Çizelge 3). Örnekler arasında haşlanmış tavuk budu en iyi nikotinik asit kaynağıdır (204 µg 100g⁻¹). En yüksek nikotinik asit kaybı (%87.1) kızarmış tavuk kanadında tespit edilmiştir. En stabil grup haşlanmış tavuk budu olmuştur (kayıp: %17.4).

Çizelge 3. Çiğ ve pişmiş tavuk etlerinde nikotinik asit miktarları ve pişirme kaybı (%)

Tavuk eti	Çiğ		Haşlama		Kızartma	
	Nikotinik asit (µg 100g ⁻¹)	Nikotinik asit (µg 100g ⁻¹)	Kayıp (%)	Nikotinik asit (µg 100g ⁻¹)	Kayıp (%)	
Tavuk but	247±6 ^a	204±5 ^b	17.4	69±2 ^b	72.1	
Tavuk göğüs	593±15 ^a	108±3 ^b	81.7	155±4 ^b	73.9	
Tavuk kanat	396±10 ^a	-	-	51±1 ^b	87.1	

Aynı satırda farklı harfler uygulamalar arasındaki istatistiksel farklılıkları göstermektedir (p<0.05) (n=3)

Haşlama ve Kızartma Yöntemleri Uygulanan Tavuk Etlerindeki Vitamin B1, B2 ve B3 Pişirme Kayıplarının Belirlenmesi

Başlangıçta, nikotinamid içeriği en yüksek olan örnek, çiğ tavuk göğsüdür (11517 $\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}$) (Çizelge 4). Kızartma ile gerçekleşen nikotinamid kayıpları, haşlamadan daha yüksek oranlarda bulunmuştur. Haşlamada en yüksek nikotinamid kaybı tavuk göğsünde (%19.8) iken, kızartmada en yüksek kayıp tavuk kanadında (%48.7) tespit edilmiştir. Örnekler içinde haşlanmış tavuk göğsü en iyi nikotinamid kaynağı olmuştur (9233 $\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}$). Çiğ ve pişmiş tavuk etlerindeki nikotinamid seviyeleri, nikotinik asitten oldukça yüksektir. Tavuk etleri, nikotinik asitten ortalama 24 kat daha fazla nikotinamid içermiştir. Benzer sonuçlar Çatak, (2019) tarafından da bildirilmiştir, et örneklerinde nikotinamid miktarları literatürle uyumlu olarak nikotinik asitten daha yüksek bulunmuştur. Haşlanmış tavuklarda nikotinamidin pişme kaybı %16.7-19.8 aralığında belirlenirken, kızarmış tavuk örneklerinde nikotinamid kaybı %32.8 ile %48.7 arasındadır. Bu sonuçlarla, nikotinamid kaybı daha çok kızartılmış örneklerde gözlenmiştir.

Çizelge 4. Çiğ ve pişmiş tavuk etlerinde nikotinamid miktarları ve pişirme kaybı (%)

Tavuk eti	Çiğ	Haşlama		Kızartma	
	Nikotinamid ($\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	Nikotinamid ($\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	Kayıp (%)	Nikotinamid ($\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	Kayıp (%)
Tavuk but	9502±238 ^a	7918±199 ^b	16.7	5807±146 ^b	38.9
Tavuk göğüs	11517±289 ^a	9233±232 ^b	19.8	7744±194 ^b	32.8
Tavuk kanat	9016±226 ^a			4624±116 ^b	48.7

Aynı satırda farklı harfler uygulamalar arasındaki istatistiksel farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$) (n=3)

Toplam B₃ vitamini içeriği örneklerde başlangıçta 9412 ila 12110 $\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}$, haşlama sonrasında 8122 ila 9341 $\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}$ ve kızartma sonrasında 4675 ila 7744 $\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}$ arasında değişmiştir (Çizelge 5). Bauchart ve ark., (2008) tarafından yapılan çalışmada, çiğ et örneklerinde bildirilen B₃ vitamini miktarları 5.8 ile 4.7 mg 100g^{-1} arasındadır. B₃ vitamininin stabil bir vitamin olduğu literatürde bildirilmiştir (Ball, 2004). Bu çalışmada, toplam B₃ vitamini, haşlanmış tavuk butunda (kayıp %16.7) en iyi stabilitede bulundu.

Çizelge 5. Çiğ ve pişmiş tavuk etlerinde toplam B₃ vitamini miktarları ve pişirme kaybı (%)

Tavuk eti	Çiğ	Haşlama		Kızartma	
	Toplam B ₃ Vitamini ($\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	Toplam B ₃ Vitamini ($\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	Kayıp (%)	Toplam B ₃ Vitamini ($\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	Kayıp (%)
Tavuk but	9749±244 ^a	8122±204 ^b	16.7	5876±148 ^b	39.7
Tavuk göğüs	12110±304 ^a	9341±235 ^b	22.9	7744±194 ^b	34.8
Tavuk kanat	9412±236 ^a	-	-	4675±117 ^b	50.3

Aynı satırda farklı harfler uygulamalar arasındaki istatistiksel farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$) (n=3)

Türk Gıda Kompozisyonu Veri Tabanında (TURCOMP, 2021) tavuk but, tavuk göğsü ve tavuk kanadının su içerikleri sırasıyla %61.23, %73.73 ve %68.02'dir. Bu nedenle, bu tavuk etlerinin su içeriği yüksektir ve suda çözünen vitaminler pişirme işlemi sırasında su kaybıyla birlikte hızla kaybolabilmektedir. Kumar ve Aalbersberg, (2006a, 2006b), 88°C'lik sıcaklıktaki bir fırında pişirmenin tavuklarda B₃ vitaminini etkilediğini ortaya koymuşlardır. Pişmiş etlerin vitamin stabilitesini etkileyen faktörler arasında gıdanın boyutu, pişirme suyu, süre ve pişirme sıcaklığı yer alır. Vitamin kayıplarına neden olan iki durum bilinmektedir. Birincisi, B grubu vitaminler suda çözünür ve bazı pişirme teknikleri daha önemli kayıplara neden olabilir. İkincisi, B grubu vitaminler termal olarak kararsızdır. Bu nedenle, daha kısa bir pişirme süresi bu kayıpları azaltabilir. Bu çalışmada, pişirme yöntemi merkezi bir rol üstlenirse de, tavuk örneklerinin farklı kısımları da B vitamini kaybının belirlenmesinde önemli bir belirteç olmuştur. Önceki çalışma sonuçları ayrıca, pişirme koşullarının et örneklerinde B vitaminleri değişkenliğine güçlü bir şekilde katkıda bulunan önemli bir faktör olduğunu bildirmiştir (Lombardi-Boccia ve ark., 2005; Çatak ve ark., 2022). Ayrıca, vitaminlerin stabilitesi; ısı işlem süresi, pişirme türü (haşlama, mikrodalga, kızartma), sıcaklık, nem, pH, katkı maddesi veya örneklerin içeriği gibi farklı koşullara bağlıdır (Ložnjak ve Jakobsen, 2018). Kondjayan ve ark.,

(2018), pişirme kayıplarının, gıda suyunun yiyeceklerden dışarı atılmasından ve termal denatürasyondan kaynaklanabileceğini bildirmiştir. Yapılan bir çalışmada, çiğ tavuk göğsünün 3.739 mg 100g⁻¹ nikotik asit ve 5.442 mg 100g⁻¹ nikotinamid içerdiği ortaya koyulmuştur (Çatak, 2019). Önceki çalışmalarda görülen farklı sonuçlar, analiz edilen örnek sayısının sınırlı olması, örnek boyutunun küçük olması, kaynak tavukların beslenme durumundaki farklılıklar ve muhtemelen mevsimsel farklılıklardan kaynaklanabilir. Yaş, diyet, cinsiyet, egzersiz, cins, tavuğun stresi ve kesim sonrası diğer faktörler tavuk dokularındaki B vitamini miktarını etkileyebilir. Ayrıca, çeşitli yem uygulamaları ve yetiştirme, et kalitesinde değişikliklere neden olabilir.

Yukarıda belirtilen nedenler, tavuklarda B vitamini içeriğinin değişimini açıklayabilir. Tavuğun coğrafi konumu, yılın mevsimi, cinsiyeti, beslenme alışkanlıkları ve tavukların üreme durumu gibi kontrolsüz değişkenlerin de tavuk etlerinin besin bileşimini etkileyebileceği iyi bilinmektedir. Gelişen dünyada, protein içeren gıdalar sağlıklı gıda olarak önem kazanmaktadır. Bu nedenle, beslenme açısından bu gıdaların kompozisyonu konusunda temel veriler gereklidir. Tüketiciler, termal olarak işlenmiş gıda ürünlerindeki vitamin bileşenlerinin değerini bilmelidir.

Sağlıklı yaşam için, günlük alım ve sağlıklı beslenme değerlendirmesi açısından, gıdaların vitamin içeriklerinin doğru bir şekilde belgelenmesi gerekir. Ayrıca, Türkiye Gıda Veritabanı'nın, gıdaların vitamin profil verilerinin modern analiz yöntemleri kullanılarak güncellenmesine ihtiyaç vardır. Bu tür veriler, diyet değerlendirmeleri ve danışmanlığında, eğitim materyallerinin oluşturulmasında ve beslenme politikalarının oluşturulmasında yardımcı olacaktır. Bu yeni verilerin, genel popülasyonda B vitamininin diyetteki alımını değerlendirmek için yararlı bir araç olarak hizmet edeceği umulmaktadır.

SONUÇ

Genel olarak, etler iyi bir B kompleksi vitamin kaynağı olarak kabul edilmektedir. Bu çalışma, seçilen tavuk etlerinde B₁, B₂ ve B₃ vitaminlerinin pişirme kayıplarına odaklanmıştır. Tavuk etlerinde, haşlama ve kızartma olmak üzere iki farklı pişirme yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada, tüm örneklerin vitamin B₁, B₂ ve B₃ içeriği, haşlama ve kızartma sonrasında önemli ölçüde azalmıştır (p<0.05). Tavuk örneklerinin, nikotinamid seviyeleri, nikotik asitten oldukça yüksek bulunmuştur. Sonuçlara göre, nikotik asit en kararsız olanıdır ve en yüksek pişirme kaybı da nikotik asitte belirlenmiştir. Suda çözünen B grubu vitaminlerin araştırıldığı bu çalışmada, her bir pişirme tekniğinin her bir vitaminin stabilitesi üzerinde farklı etkiler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma, tavuk eti tüketiminin B₁, B₂ ve B₃ vitaminlerinin ihtiyacını karşılamadaki önemli rolünü vurgulamaktadır. Bu gıda kaynaklarının toplumun vitamin statüsüne katkı sağlamadaki potansiyel öneminden hareketle, hayvansal kaynaklı gıdalardaki suda eriyen vitamin araştırmalarına ihtiyaç vardır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Akça SN, Sargın HS, Mızrak ÖF, Yaman M, 2019. Determination and assessment of the bioaccessibility of vitamins B1, B2, and B3 in commercially available cereal-based baby foods. *Microchemical Journal*, 150:104192.
- Ball GFM, 2004. *Vitamin B1, B2, B3, Vitamins: Their Role in the Human Body*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK. e-ISSN: 2148-2683. pp. 273–309.

- Bauchart D, Chantelot F, Gandemer, G, 2008. Qualités nutritionnelles de la viande et des abats chez le bovin: données récentes sur les principaux constituants d'intérêt nutritionnel. *Société Française de Nutrition*, 43:1S29–1S39.
- Çatak J, 2019. Determination of niacin profiles in some animal and plant based foods by high performance liquid chromatography: association with healthy nutrition. *Journal of Animal Science and Technology*, 61(3):138–146.
- Çatak J, Yaman M, 2019. Determination of nicotinic acid and nicotinamide forms of Vitamin B3 (Niacin) in fruits and vegetables by HPLC using postcolumn derivatization system. *Pakistan Journal of Nutrition*, 18:563-570.
- Çatak J, Çaman R, 2020. Pyridoxal, pyridoxamine, and pyridoxine cooking loss: Characterizing vitamin B6 profiles of chicken meats before and after cooking. *Journal of Food Processing and Preservation*, 44(10): e14798.
- Çatak J, Çaman R, Ceylan Z, 2020. Critical Vitamin Assessment: Pyridoxal, Pyridoxamine, and Pyridoxine Levels for Three Species of Raw and Cooked Fish Samples. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 29(10):981-989.
- Çatak J, Çaman R, Yaman M, Ceylan Z, 2022. Effect of Baking and Grilling on B Vitamins of Selected Fishes and Chicken Parts. *Journal of Culinary Science & Technology*, 20(3):1-16.
- Eittenmiller RR, Lin WO, Landen Y, Jr, 2008. Vitamin B1, B2, B3. *Vitamin analysis for food the health and food sciences* (2nd ed.). New York: CRC Press. pp. 471–488.
- Fillion L, Henry CJK, 1998. Nutrient losses and gains during frying: a review. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 49(2):157–168.
- Food and Nutrition Board, 1998. Dietary Reference intakes for thiamin, riboflavin, niacin, vitamin B6, folate, vitamin B12, pantothenic acid, biotin, and choline. Washington, DC: National Academy Press, pp. 150–195.
- Kondjoyan A, Portanguen S, Duchène C, Mirade PS, Gandemer G, 2018. Predicting the loss of vitamins B3 (niacin) and B6 (pyridoxamine) in beef during cooking. *Journal of Food Engineering*, 238:44–53.
- Kumar S, Aalbersberg B, 2006a. Nutrient retention in foods after earth-oven cooking compared to other forms of domestic cooking: 1. Proximates, carbohydrates and dietary fibre. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(4):302–310.
- Kumar S, Aalbersberg B, 2006b. Nutrient retention in foods after earth-oven cooking compared to other forms of domestic cooking: 2. Vitamins. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(4):311–320.
- Lombardi-Boccia G, Lanzi S, Aguzzi A, 2005. Aspects of meat quality: Trace elements and B vitamins in raw and cooked meats. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18(1): 39–46.
- Ložnjak P, Jakobsen J, 2018. Stability of vitamin D3 and vitamin D2 in oil, fish and mushrooms after household cooking. *Food chemistry*, 254:144-149.
- Pinheiro-Sant'ana HM, Stringheta PC, Penteado MV, Brandão SC, 1999. Stability of B-vitamins in meats prepared by foodservice. 2. Riboflavin. *Food Research International*, 11(1): 53–67.
- Tang, X., Cronin, D. A. and Brunton, N. P., 2006. A simplified approach to the determination of thiamine and riboflavin in meats using reverse phase HPLC. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(8): 831–837.
- TURCOMP, 2021. Turkish Food Composition Database. Available at: <http://www.turkomp.gov.tr>, Accessed 8 December 2021.
- USDA, 2021. United States Department of Agriculture. USDA Food Composition Databases. Available at: <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/>, Accessed 8 December 2021.

Atf İçin: Naimi S, Peker Ö, 2022. Deprem Etkileri Altındaki Farklı Tiplerde Çelik Yapıların StaSTEEL ve SAP2000 Kullanılarak Karşılaştırılması. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1577 - 1591.

To Cite: Naimi S, Peker Ö, 2022. Comparison of Different Types of Steel Structures Under Earthquake Forces Using StaSTEEL and SAP2000. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1577 – 1591.

Deprem Etkileri Altındaki Farklı Tiplerde Çelik Yapıların StaSTEEL ve SAP2000 Kullanılarak Karşılaştırılması

Sepanta NAİMİ^{1*}, Önder PEKER²

ÖZET: Çalışma kapsamında uygulamada sıkça kullanılan StaSTEEL ile referans olarak SAP2000 paket programları kullanılarak, simetrik ve L formunda asimetrik kat şekline sahip üç katlı, on katlı ve on beş katlı çelik yapılar ile bu yapılardan farklı tek katlı bir sanayi yapısı modeli, iki paket program ile çözümlenmiştir. Literatürde, StaSTEEL ile yapılmış çalışma bu araştırma yapıldığı sırada hiç bulunmamaktadır. Çalışma içerisinde incelenen bina tipi toplam 7 adettir. Analiz sonucu elde edilen kat ağırlıkları, doğal titreşim periyotları ve elemanlar üzerinde oluşan aksel, kesme ve moment gerilmeleri bakımından paket programların sonuçlarının karşılaştırılması yapılmıştır. Ayrıca programların ara yüzleri incelenerek kullanıcı için veri girişi, sonuçların irdelenmesi ve çıktılar konusunda ihtiyacın nasıl ve ne kadar karşılandığı araştırılmıştır. Yapı çözümlenmeleri için 2019 yılında yürürlüğe giren Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği'nde belirtilen kurallar kullanılmıştır. İki paket programın çözümlenme sonuçlarının birbirine benzer olduğu gözlenmiştir. Simetrik ya da asimetrik, az katlı veya çok katlı fark etmeksizin oluşan iç kuvvetlerde N, V ve M için en büyük farklar sırasıyla %3, %3,5 ve %2,7 mertebelerindedir. Bununla birlikte StaSTEEL programının gerek veri girişi gerekse sonuçların irdelenmesi konusunda daha kolay olduğu gözlenmiştir. Ayrıca hazırlanan hesap raporlarının daha detaylı ve görselliği yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: SAP2000, StaSTEEL, dinamik analiz, çelik yapılar, sanayi yapıları

Comparison of Different Types of Steel Structures Under Earthquake Forces Using StaSTEEL and SAP2000

ABSTRACT: Within the scope of the study, three-story, ten-story and fifteen-story steel structures with symmetrical and L-shaped asymmetrical story shapes and a single-story industrial building model structures were analyzed with the SAP2000 software as a reference with StaSTEEL, which is frequently used in the market. There are no studies in the literature with StaSTEEL at the time of this research. There are 7 types of buildings examined in the study. The results of the software were compared in terms of floor weights, natural vibration periods and axial, shear and moment stresses on the elements. In addition, by examining the interfaces of the programs, data entry for the user, examining the results and how and to what extent the needs are met for outputs. The rules stated in Turkish Seismic Code-2018 and Turkish Steel Structures Regulation-2016 were used for structural analysis. It has been observed that the analysis outputs of the two package programs are similar. The most differences for N, V and M in the internal forces that occur regardless of whether they are symmetrical or asymmetrical, low-rise or multi-story are 3%, 3.5% and 2.7% respectively. However, it was observed that the StaSTEEL software was easier for both data entry and examining of the analysis results. In addition, it was concluded that the prepared calculation reports were more detailed and highly visual.

Keywords: SAP2000, StaSTEEL, dynamic analysis, steel structures, industrial buildings

¹ Sepanta NAİMİ ([Orcid ID: 0000-0001-8641-7090](https://orcid.org/0000-0001-8641-7090)), Altınbaş Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

² Önder PEKER ([Orcid ID: 0000-0002-9122-3191](https://orcid.org/0000-0002-9122-3191)), İstanbul Aydın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Sepanta NAİMİ, e-mail: sepanta.naimi@altinbas.edu.tr

GİRİŞ

Her yıl ülkemizde ve dünyada depremler nedeniyle can kayıpları meydana gelmekte, telafisi mümkün olmayan maddi hasarlar ortaya çıkmaktadır. Güncel yönetmelikler, depreme dayanıklı yapı tasarımı yapmak için mühendislere özellikle son yıllarda performans dayalı tasarım felsefesini de kullandırmaktadır. Bu amaç doğrultusunda yapı türüne göre seçilen performans hedefi için tasarım yapılabilmektedir. Özellikle Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında Yönetmelik (DBYBH-2007) ile birlikte yapıların 3 boyutlu olarak modellenmesinin zorunluluk haline gelmiştir. Bu koşullarda bilgisayar destekli tasarım yapmadan uygulama projesi üretmek mümkün olmamaktadır. Bunun için piyasada sıklıkla kullanılan paket programlar geliştirilmiştir. Ülkemizde özellikle Betonarme yapı tasarımında kullanılan bu paket programlar son yıllarda geliştirilen yazılımlarla birlikte Çelik Yapı Tasarımı için de kullanılmaya başlanmıştır. Büyük ölçüde yerli ve millî kaynaklar ile geliştirilen bu programlara bir örnek de Sta Bilgisayar Mühendislik Müşavirlik Ltd. Şti. tarafından geliştirilen StaSTEEL'dir. Bu çalışma kapsamında, ilk sürümleri 2015 yılında yayımlanan StaSTEEL çelik yapı tasarımı paket programı ile çözümleme konusuna referans sayılabilecek bir program olan CSi SAP2000'in genel kullanım, arayüz, modelleme yetenekleri, çözümleme çıktıları ve özellikle de doğrulukları karşılaştırılmıştır. Literatürde betonarme yapı tasarımı için kullanılan Sta4CAD ile SAP2000 karşılaştırmaları çok olmasına rağmen bu çalışma yapıldığı sıralarda StaSTEEL için bu konuda herhangi bir araştırma yapılmamıştır.

Gelibolu ve ark. Sta4CAD paket programı ile SAP2000 analiz programının mod birleştirme yöntemi kullanarak karşılaştırılması konusunda çalışmıştır. DBYBHY'de verilen kurallara göre aynı kat ağırlıkları için programlar tarafından elde edilen deprem kuvvetleri ve yönetmelik çerçevesinde istenilen düzensizlik kontrolleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda Sta4CAD'in modellemede daha pratik olduğu ve iki programın sonuçlarının birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir (Gelibolu ve ark., 2008). Büyük ölçekli bir betonarme çerçeve üzerinde birleşik bir deneysel ve analitik araştırma programı yürüten Ademovic ve Salihovic, SAP2000'de analizlerini yaptıkları modelleri VecTor2 sonuçları ile karşılaştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, tüm sayısal modellerin özelliklerinin daha iyi anlaşılmasını sağlanmış ve kullanıcıların doğrusal olmayan analiz yapmak için en iyi yaklaşımı seçmelerine yardımcı olunabileceğini belirtmişlerdir, (Salihovic ve ark., 2017). A. Kuyucular ve Ö. Ö. Kandak statik-betonarme tasarım için Türkiye'de kullanılan ticari paket yazılımların farklı sonuçları üzerinde çalışmışlardır. Yapılan çalışmada İdeCAD, Sta4CAD ve Probina' da modellenen farklı yapı örnekleri için deprem kuvvetleri, beton metrajı, donatı metrajı ve düzensizlik durumları arasında çok fark olmadığını belirtmişlerdir (Kuyucular ve ark., 2008). SAP2000 kullanarak yumuşak zemin katlı bina modellerini inceleyen Kose, parametre olarak bina yüksekliği, bölme sayısı, perde duvar alanının bir kat alanına oranı, dolgu panellerin toplam panel sayısına oranı ve çerçeve tipi seçmiştir. SAP2000 gibi mevcut yazılımların lineer olmayan modal analiz özelliğine sahip olmadığından, dolgu duvarların yapıların periyodu üzerindeki etkilerini iteratif lineer modal analiz uygulanarak araştırmıştır. Mevcut yönetmelik formüllerinin, parametrelere bağlı olarak modellerin temel periyotlarını %2'den %47'ye kadar eksik tahmin ettiğini tespit etmiştir, (Kose, 2009). Nogueira ve ark. Sonlu Elemanlar Metodu'na dayalı betonarme çerçeve yapıların analizi için mekanik bir model önermişlerdir. Elde ettikleri sonuçları Güner'in (Guner, 2008) SAP2000 modelleri kullanarak tanımladıkları ile karşılaştırmışlardır. Testlerin, özellikle kesme tamamlayıcı mekanizmaları göz önüne alındığında, önerilen model ile deneysel sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğunu göstermişlerdir, (Nogueira ve ark., 2013). S. Ateş, mevcut binaların güçlendirilmesiyle ilgili yaptığı çalışmada Etabs ve Sta4CAD programlarının birbirine benzer sonuçlar verdiğini ortaya koymuştur (Karayer ve ark., 2018). C. Sırlıbaş, Sta4CAD ve

Etabs programlarında kat adedini artırarak programlar arası sonuç farklılıklarını ve kat adedine bağlı olarak ortaya çıkan düzensizlikleri incelemiştir. Aynı zamanda kullanılan paket programlara bağlı olarak metraj farklarını da belirtmiştir. Kat adedi arttıkça belirgin farklar ortaya çıktığını vurgulamıştır (Sırlıbaş, 2013). Akbari, SAP2000 ve ETABS gibi ticari yazılımlarda yapıların sismik tasarımları, genellikle tahmin edilenin üzerinde olan dikdörtgen spektrumlara dayandığını, bu nedenle, tasarım yazılımlarında dikdörtgen yerine çalışmasında tanımladığı doğrusal bir yapıda iki veya daha fazla yanıtı sınırlayan zarfı tahmin etmek için tepki spektrumu tabanlı prosedür uygulayarak yazılımların farklı tasarımlarını ortaya koymuştur, (Akbari, 2015). M. Olbak ve S. Naimi, kentsel dönüşüm uygulanmış 5 katlı iki yapı örneğinin deneysel verileri kullanılarak doğrusal olmayan analiz yöntemleri ile Sta4CAD ile modellenen yapıların güçlendirme sonuçlarının irdelenmesi konusunda çalışmışlardır. Perde duvar ile yapılan analizlerde mantolama ile yapılan analizlere göre can güvenliği performans seviyesine daha kolay ulaşıldığı görülmüştür. Binalara yapılacak olan güçlendirme projelerinde mimari sebeplerden dolayı zorunlu kalınmadıkça perde duvar takviyesinin sadece mantolama uygulanarak yapılan binalardakine kıyasla daha iyi performans seviyelerine ulaşıldığı sonuçlarına varılmıştır (Olbak ve ark., 2016). Sadeghi ve Ghaboun, yapılarının analizi ve tasarımı için kullanılan en yaygın yazılımlar arasından uygun yazılımın seçimi için teknik özellikleri, uygulama alanları, birleştirilmiş yapısal tasarım kodları, sınırlamaları, teknik popülerlikleri ve yetenekleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmaya dayalı olarak, on bir yazılım seçilmiş ve betonarme yapıların analizi ve tasarımında yapı mühendisleri için faydalı bir kılavuz olarak sunulmuştur, (Sadeghi ve ark., 2019). M. S. Körlü ve ark. betonarme yapıların perde takviyesi ile güçlendirilmesi konusunda çalışmışlardır. Değişik perde ile güçlendirme örnekleri Sta4CAD ile modellenmiş, sonuçları tartışılmıştır. Buna göre yapılan perde takviyelerinin yapı periyotlarını azalttığı, toplam yüklerin daha çok perdeler tarafından taşındığı için yetersiz eleman kalmadığı, kolon mantolamasına gerek kalmadığı, görelî kat deplasmanlarının azaldığı, perde ilavesinden dolayı temel sisteminin de değişmesi gerektiğinden temel de güçlendirilmesi sonucu yapı zemin etkileşiminin de iyileştiği tespit edilmiştir (Körlü ve ark., 2004). Odeyemi ve ark., 17 farklı İnşaat Mühendisliği yazılım aracını, işlevsel güçlerine göre değerlendirilmiştir. Çalışmalarında, farklı yazılım uygulamalarının farklı işlevlere sahip olduğunu ve bu nedenle birinin diğerinden daha iyi olduğunu söylemenin mümkün olmadığı belirtmişlerdir. Bununla birlikte, bazı yazılım uygulamalarının, onları çok yönlü, ancak aynı zamanda diğerleriyle karşılaştırıldığında oldukça karmaşık hale getiren genel yapısal mühendislik işlerini yürütebilir olarak tanımlamışlardır, (Odeyemi ve ark., 2020). M. E. Aydemir ve S. Jakayev düzenli bir betonarme binada düşey deprem bileşeninin yapısal davranışa etkisi konulu çalışmalarında, 5 katlı betonarme binada, yapı elemanlarının ön boyutlandırması yapıldıktan sonra Sta4CAD ile yapı elemanlarının donatı hesabını yapmışlardır. Depremi düşey bileşeninin özellikle kolonlardaki eksenel kuvvetlerin artışına sebep olduğu gözlemişlerdir. Kolon kesme kuvvetlerinde depremin düşey bileşeninin eklenmesiyle yaklaşık yüzde 10 oranında artış kaydetmişlerdir (Jakayev ve ark., 2019). Jarrah ve ark., on yapısal analiz yazılımı uygulamasının sıralamasını altı faktör açısından karşılaştırmayı amaçlamamışlardır: standardizasyon, güvenilirlik, uzun ömür, kullanılabilirlik, fiyat ve işlevsellik. Çalışmalarında, dünyanın çeşitli ülkelerinden yapısal tasarım mühendislerini araştırmış ve altı faktör arasındaki göreceli önem hakkında görüşlerini toplamıştır. Sonuçlar, kullanıcılar için en çok endişe duyulan faktörlerin güvenilirlik ve işlevsellik olduğunu, fiyatın ise en az endişe kaynağı olduğunu göstermiştir, (Jarrah ve ark., 2021). S. Ö. Değertekin ve H. Şik Deprem güvenliği yetersiz betonarme bir bina için farklı güçlendirme önerilerinin karşılaştırması konusunda çalışmıştır. Buna göre deprem güvenliği yetersiz betonarme bir bina için Sta4CAD programı yardımıyla farklı güçlendirme önerileri sunmuşlardır. Bina dış akslarına ve iç akslarına perdelerin yerleştirildiği güçlendirme önerisinin rijitlik

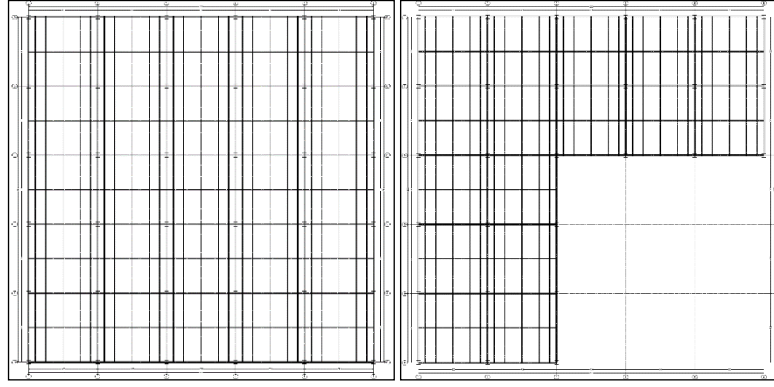
ve maliyet açısından daha uygun sonuçlar verdiğini tespit edilmişlerdir (Değertekin ve ark., 2015). Bolander, daha önce ETABS ile tasarlanan bir yapı için yazılımın doğrusal olamayan dinamik zaman-tanım alanında hesaplamalarındaki kısıtlamalarından dolayı modeli hem malzeme hem de geometrik nonlinearite ile SAP2000 kullanarak farklı yer hareketlerinde çözümlenmiştir. Modelinde kullandığı asimetrik rijitliğin burulmaya etkisini incelediği çalışmasında, asimetrik modelin tipik olarak simetrik modele göre burulma etkileri ve daha büyük yer değiştirme tepkileri yaşadığını, yapı ne kadar nonlineer davranırsa, burulmanın asimetrik olarak yerleştirilmiş perdeli modelin tepkisi üzerindeki etkisi o kadar fazla olduğu sonucuna varmıştır, (Bolander, 2014). S.Naimi ve ark. SAP2000 yazılımı kullanarak eşdeğer statik analiz yöntemi ile mod birleştirme metodunu alt katlı bina modeli üzerinde karşılaştırmışlardır. Altı katlı veya daha üstü kat sayısına sahip çok serbestlik dereceli sistemde dinamik analizin daha küçük yer değiştirme ve daha az kuvvetler hesap ettiğini bulmuşlardır, (Naimi ve Hanoun, 2018). Hu ve ark. yaptıkları çalışmada ETABS, SAP2000, MIDAS/gen ve SATWE uluslararası sonlu eleman programları kullanarak tepki spektrumu, zaman-tanım alanında hesaplarla gerilme analizleri, bir proje ile birleştirmiş ve analiz sonuçlarını karşılaştırmışlardır. SAP2000 ve ETABS tarafından yapılan zaman alanı analizinin sonuçları kabaca benzer olduğunu ancak SAP2000'in son işlemeyi çok daha karmaşık hale getiren kat bazından işlem yapma kavramına sahip olmadığından bahsetmişlerdir. Bu nedenle normal yapılar için ETABS tavsiye etmişler bununla birlikte spor salonu veya uzay kafes gibi yapılar için SAP2000'in daha başarılı olduğunu belirtmişlerdir, (Hu ve ark., 2012). O. Doğan ve Y. Genç, 2019 yılında yürürlüğe giren Türkiye Bina Deprem Yönetmeliğindeki düşey deprem etkilerinin etkisi araştırmak için Sta4CAD ve SAP2000 kullanarak 2007 ve 2018 yönetmeliklerinin sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Buna göre 2018 yönetmeliğinin düşey deprem etkisinin hesaplamalara %30 dahil edilmesinin düşey ve yatay taşıyıcı elemanlarda %35 civarında yük artışına sebep olduğunu, dolayısı ile zeminde farklı oturmalarından kaynaklı hasarlara ve hatta devrilmelere sebep olabileceğinden, yapı ile temelin birlikte modellenerek analiz edilmesinin önemine işaret etmişlerdir, (Doğan ve ark., 2019). Manikanta ve Venkateswarlu, çalışmalarında, çeşitli plan tiplerinde çok katlı binaların analiz ve tasarımında kullanılan ETABS ve STAAD.PRO simülasyon araçları üzerinde detaylı bir analiz yapmışlardır, (Manikanta ve ark., 2018).

Bu çalışma kapsamında uygulamada sıkça kullanılan StaSTEEL ile referans olarak SAP2000 paket programları ile ayrı ayrı modellenen simetrik ve L formunda asimetrik kat şekline sahip üç katlı, on katlı ve onbeş katlı çelik yapılar ile bu yapılardan farklı tek katlı bir sanayi yapısı modeli iki paket program ile çözümlenmiştir.

MATERYAL ve METOT

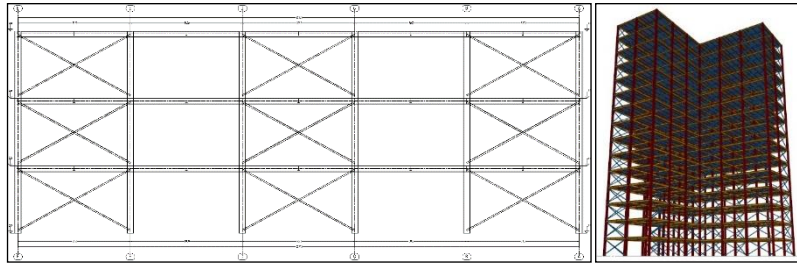
Yapı Bilgileri

Çalışma kapsamında 7 farklı yapı kullanılmıştır. Buna göre konut/ofis kullanımı amacı taşıyan bina tipi üç katlı, on katlı ve onbeş katlı yapılar hem simetrik kat formunda hem de yatay kuvvetler etkisi altında burulma etkilerinin gözlenmesi için aksel olarak asimetrik eşkenar L formunda tasarlanmıştır, Şekil 1(a) ve 1(b). Bina türü yapılar simetrik ve asimetrik kat planlı olarak standart 3m kat yüksekliğine sahip olacak şekilde tanımlanmıştır. Bina türü yapılarda simetrik kat formu için 5m aks aralığına sahip 25mx25m boyutlarında kare kat planı kullanılmıştır. Benzer şekilde asimetrik kat planı için 5m aks aralığı kullanılmış ancak 3 adet 5m aks her iki ekseninde de iptal edilerek eşkenar L formu ile tasarlanmıştır. Her iki ekseninde de mimari kısıtlamaya yol açmayan birer aks atlayarak çapraz elemanlar tanımlanmıştır, Şekil 1(c). Bina türü bu yapılar için HE300B enkesitli kolonlar arasında modellenen INP260 enkesitli ana kirişlerin aksel orta noktaları INP200 enkesitli ara kirişler ile birleştirilmiş, kalan ara mesafeler uygun açıklıkta INP120 enkesitli aşıklarla geçildikten sonra çelik sac kaplama tanımlanmıştır. 15 katlı, asimetrik kat planlı binaya ait 3B model Şekil 1(d)'de verilmiştir.



Şekil 1(a). Simetrik formdaki kat planı

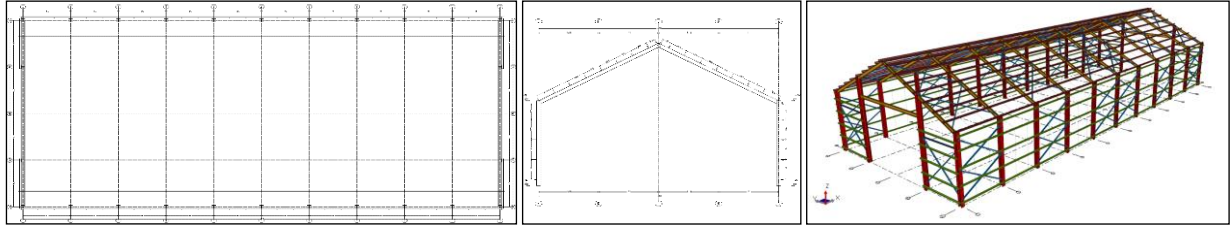
Şekil 1(b). Asimetrik formdaki kat planı



Şekil 1(c). 3 katlı modele ait olan aks görünümü

Şekil 1(d). 15 katlı, asimetrik kat planlı modele ait 3B görünüm

Sanayi yapısı için uzun ekseninde 3,6m aks açıklığına sahip, kısa ekseninde dış cephe rüzgâr kolonları hariç orta akslarda 14m aks açıklığında hol türü bir yapı modellenmiştir. Bu yapının plan boyutları 36mx14m'dir, Şekil 2(a). Bu yapı için kolon üst kotu 4,95m iken kırma çatı için mahya kotu 8,50m'dir, Şekil 2(b). Bu yapı tipine ait 3B görünüm Şekil 2(c)'de verilmiştir.



Şekil 2(a). Sanayi yapısı plan görünümü

Şekil 2(b). Sanayi yapısı orta aks görünümü

Şekil 2(c). Sanayi yapısı modeline ait 3B görünüm

Kesit kapasitesi tahkiki bu çalışmanın konusu dışında kaldığı için modellemede kullanılan enkesit şekilleri yalnızca çizelge şeklinde verilmiştir, Çizelge 1. Benzer şekilde malzeme özelliklerinin oluşacak gerilmelere etkisi olmayacağı için kullanılan malzemeler de aynı çizelgede görüntülenmektedir.

Çizelge 1. Modellemede kullanılan profil tipleri

Yapı Tipi	Kullanılan Yapı Elemanı					
	Kolon	Ana Kiriş	Ara Kiriş	Aşık	Kuşak	Çapraz
Bina	HE300B*	INP260*	INP200*	INP120*	—	L60×60×6*
Sanayi	HE260B*	IPE220*	—	UNP120*	UNP120*	L60×60×6*

* Profil tiplerinde S235JR kullanılmıştır. Bu malzemeye ait akma mukavemeti $\sigma_a = 235MPa$, çekme mukavemeti $\sigma_c = 340 - 470MPa$, kopma uzaması %25'tir

Bina türü yapılar için kaplama ağırlığı ölü yük olarak $100kg/m^2$ olarak, hareketli yük ise $200kg/m^2$ olarak döşemeler üzerine etkilmiştir. Çatı döşemesi için bu yüklere $100kg/m^2$ kar yükü ilave edilmiştir.

Sanayi yapısı için çatı kaplaması seçimine uygun olarak $25kg/m^2$ ölü yük, $100kg/m^2$ hareketli yük ile $80kg/m^2$ kar yükü hesaba katılmıştır.

Tüm yapılar için deprem yüklerinin hesabı için TBDY-2018,'de belirtilen kurallar çerçevesinde AFAD Türkiye Deprem Tehlike Haritası internet sitesi (12) üzerinden alınan spektral ivme katsayıları kullanılmıştır, EK1. Çalışma için yerel zemin sınıfının ZC, deprem yer hareketi düzeyinin de spektral büyüklüklerin 50 yılda aşılma olasılığının %10 ve buna karşı gelen tekrarlanma periyodunun 475 yıl olduğu seyrek deprem yer hareketi (DD-2) olduğu kabulü yapılmıştır. Spektral ivme katsayılarının bulunması için kullanılan koordinatlar ise 40.99146° , 28.79786° olarak belirlenmiştir.

Kısa periyot harita spektral ivme katsayısı $S_S = 1,181$

1,0 saniye periyot için harita spektral ivme katsayısı $S_1 = 0,322$

Harita spektral ivme katsayıları, Denklem 1a ve 1b ile tasarım spektral ivme katsayılarına dönüştürülmüştür.

$$S_{DS} = S_S F_S \quad (1a)$$

$$S_{D1} = S_1 F_1 \quad (1b)$$

Burada, F_S ve F_1 yerel zemin etki katsayılarını göstermektedir ve sırasıyla TBDY-2018 Tablo 2.1 ve Tablo 2.2'den alınmıştır.

Kısa periyot bölgesi için yerel zemin etki katsayısı $F_S = 1,2$

1,0 saniye periyot için yerel zemin etki katsayısı $F_1 = 1,5$

Yatay elastik tasarım spektrumu tanımlanması için gerekli olan yatay elastik tasarım spektral ivmeleri $S_{ae}(T)$, doğal titreşim periyodunun farklı durumlarına bağlı olarak yerçekimi ivmesi [g] cinsinden Denklem 2 (a, b, c, d) ile hesaplanmıştır.

$$S_{ae}(T) = \left(0,4 + 0,6 \frac{T}{T_A}\right) S_{DS} \quad (0 \leq T \leq T_A) \quad (2a)$$

$$S_{ae}(T) = S_{DS} \quad (T_A \leq T \leq T_B) \quad (2b)$$

$$S_{ae}(T) = \frac{S_{D1}}{T} \quad (T_B \leq T \leq T_L) \quad (2c)$$

$$S_{ae}(T) = \frac{S_{D1} T_L}{T^2} \quad (T_L \leq T) \quad (2d)$$

Burada, T doğal titreşim periyodunu göstermektedir, yatay tasarım spektrumu köşe periyotları T_A ve T_B Denklem 3 ile hesaplanmıştır.

$$T_A = 0,2 \frac{S_{D1}}{S_{DS}} ; T_B = \frac{S_{D1}}{S_{DS}} \quad (3)$$

Sabit yerdeğiştirme bölgesine geçiş periyodu $T_L = 6$ s alınmıştır.

Bina önem katsayısı I , TBDY-2018 Tablo 3.1'den konutlar, işyerleri, oteller, bina türü endüstri yapıları, vb. sınıfına göre 1,0 olarak ve aynı tabloya göre Bina Kullanım Sınıfı BKS = 3 olarak alınmıştır.

TBDY-2018 Tablo 3.2'den BKS = 3 ve $0,75 \leq S_{DS}$ kriterlerine göre Deprem Tasarım Sınıfı DTS = 1 olarak seçilmiştir.

Bina yükseklik sınıfı BYS, TBDY-2018 Tablo 3.3'ten, bina toplam yüksekliği H_N 'e ve deprem tasarım sınıfına göre 3 katlı bina türü yapı için 6, 10 katlı için 4, 15 katlı için 3 ve sanayi yapısı için 7 olarak tespit edilmiştir.

Taşıyıcı sistem davranış katsayısı R ve dayanım fazlalığı katsayısı D , TBDY-2018 Tablo 4.1 C başlığına göre 15 katlı yapı hariç C13 "deprem etkilerinin tamamının süneklik düzeyi yüksek merkezi çaprazlı çelik çerçeveler tarafından karşılandığı binalar" sınıfına girmektedir ve bu durumda $R = 5$ ile $D = 2$ alınmıştır. 15 katlı yapı ise $BYS \geq 2$ olduğundan C12 sınıfındadır ve $R = 8$ ile $D = 2,5$ olarak

seçilmiştir. Tüm yapılar için TBDY-2018 kurallarına göre belirlenen deprem kuvvetlerinin hesabına yönelik katsayılar Çizelge 2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Deprem kuvvetlerinin hesabı için kullanılan katsayılar

Yapı Tipi	Katsayı															
	DYHD ¹	ZS ²	S _s	S ₁	F _s	F ₁	T _A	T _B	I	BKS	DTS	H _N	BYS	R	D	
Bina	3 Kat	DD-2	ZC	1,181	0,322	1,2	1,5	0,068	0,341	1	3	1	15	6	5	2
	10 Kat	DD-2	ZC	1,181	0,322	1,2	1,5	0,068	0,341	1	3	1	30	4	5	2
	15 Kat	DD-2	ZC	1,181	0,322	1,2	1,5	0,068	0,341	1	3	1	45	3	8	2,5
Sanayi	DD-2	ZC	1,181	0,322	1,2	1,5	0,068	0,341	1	3	3	8,5	7	5	2	

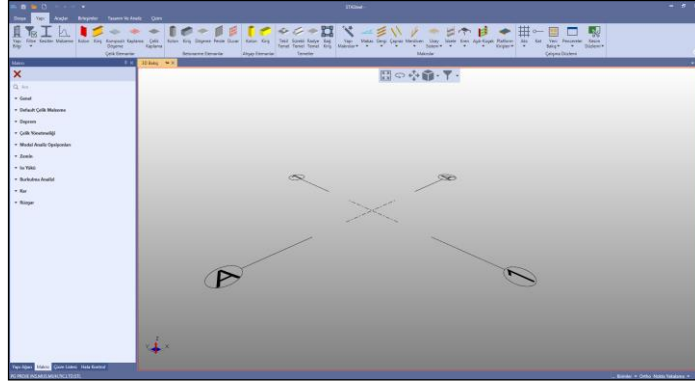
¹DYHD: deprem yer hareketi düzeyi, ²ZS: zemin sınıfı, S_s: kısa periyot harita spektral ivme katsayısı, S₁: 1,0 saniye periyot için harita spektral ivme katsayısı, F_s: kısa periyot bölgesi için yerel zemin etki katsayısı, F₁: 1,0 saniye periyot için yerel zemin etki katsayısı, T_A: yatay elastik tasarım ivme spektrumu köşe periyodu, T_B: yatay elastik tasarım ivme spektrumu köşe periyodu, I: bina önem katsayısı, BKS: bina kullanım sınıfı, DTS: deprem tasarım sınıfı, H_N: bina toplam yüksekliği, BYS: bina yükseklik sınıfı, R: taşıyıcı sistem davranış katsayısı, D: dayanım fazlalığı katsayısı

BULGULAR VE TARTIŞMA

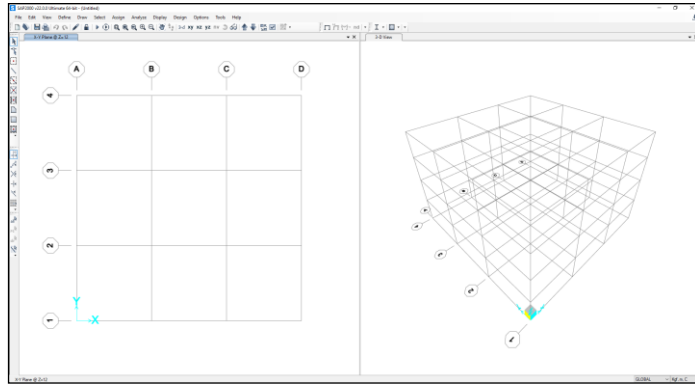
Bölüm 2’de ayrıntıları verilen taşıyıcı sistemler her iki paket program ile verilen kurallara göre çözümlenmiş ve bu bölüm içerisinde sonuçları verilmiştir.

Arayüz

İki programın arayüz tasarımı birbirinden tamamıyla farklıdır. StaSTEEL son dönemde popüler olan Ribbon türü arayüz kullanırken, SAP2000 ise klasik menü yapısını kullanmaktadır. Ribbon türü veri girişi oldukça kolaydır. Hemen her tür veri simgelerle kontrol edilen ekran üstü başlığın içerisinde. Elemanlar tek tek girilebileceği gibi program içerisinde hazır olan makrolardan da bilgi girişi yapılabilmektedir. Benzer şekilde yapı modeli içerisine aşık, kuşak gibi elemanlar hızlı bir şekilde tanımlanabilmektedir. Yapı Bilgileri menüsü altında genel bina bilgilerinin yanında deprem yönetmeliği, tasarım için çelik yönetmeliği seçimi, zemin parametreleri ile kar ve rüzgâr yüklemesi durumları için bilgiler talep edilmektedir. Türkiye’de geliştirilen bir yazılım olması sebebi ile TBDY uyumu daha fazladır. E-devlet üzerinden spektral ivme katsayıları doğrudan alınabildiği gibi, yapı için yaklaşık katsayıların alınabildiği bir harita da program içerisine entegre edilmiştir. Yazılımda dünyada yaygın olarak kullanılan bütün kesit şekilleri tanımlanmıştır. Kullanıcı istenen kesit tipini kolayca seçerek veri girişinde kullanabilmektedir. Çalışma kapsamında olmasa da kesit kapasite tahkiki ile birleşim detayları hesapları da StaSTEEL ile yapılabilmektedir. Ayrıca yazılım ile çözümlemesi ve kesit tahkikleri hesaplanan yapı, uygulamaya yönelik imalat paftası hazırlama, markalama, birleşim detay, assembly ve part çizimleri gibi atölye imalatına uygun çizim ve metrajları da verebilmektedir. Şekil 3’te StaSTEEL yazılımına ait varsayılan başlangıç ekranı görülmektedir. SAP2000 klasik menü tasarımını uzun süredir korumaktadır. Bunda kullanıcıların alışkanlıklarının değişmemesi gereğinin önem taşıdığı düşünülmektedir. Klasik menüde bütün komutlar ve tanımlamalar yazı ve simgeler ile belirtilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan v22’de TBDY-2018 yatay elastik tasarım spektrumu tanımlaması mevcuttur. Bu sayede deprem yüklerinin hesabı daha kolay bir şekilde yapılabilmektedir. Genel olarak programda çelik enkesit şekilleri tanımlanmamıştır. Kullanıcı bu tipleri manuel olarak yazılıma tanıtabildiği gibi veri alma seçeneği ile de dosya içerisine kaydedebilmektedir. Kesit tanımlama özelliği SAP2000 ile sınırsızdır. Her şekle sahip kesit, istenen malzeme özellikleri ile yazılıma adapte edilebilmektedir. Genel amaçlı bir çözümleme yazılımı olduğu için, imalata yönelik çizim, metraj, markalama gibi özellikler SAP2000’de mevcut değildir. Aks tanımlamaları yapılmış varsayılan SAP2000 başlangıç ekranı Şekil 4’tedir.

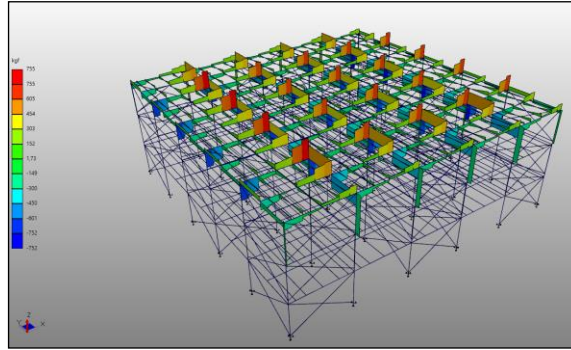


Şekil 3. StaSTEEL varsayılan başlangıç ekranı

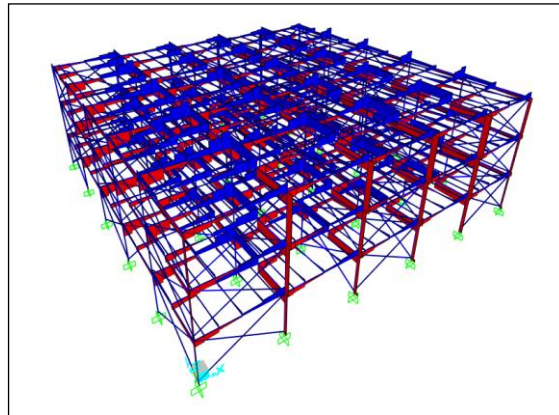


Şekil 4. SAP2000 varsayılan başlangıç ekranı

Sonuç ekran tasarımları birbirine benzer olmakla birlikte StaSTEEL renk kodları ile belirtilmiş kesit kapasite aşımalarını kullanıcıya daha fazla gösterebilmektedir, Şekil 5(a). Aynı yükleme durumuna ait SAP2000 görüntüsü ise Şekil 5(b)'de bulunmaktadır. Ayrıca kat bazında sonuçları irdeleyebilmek için yapı ağacı kullanılabilmesi de oldukça pratiktir.

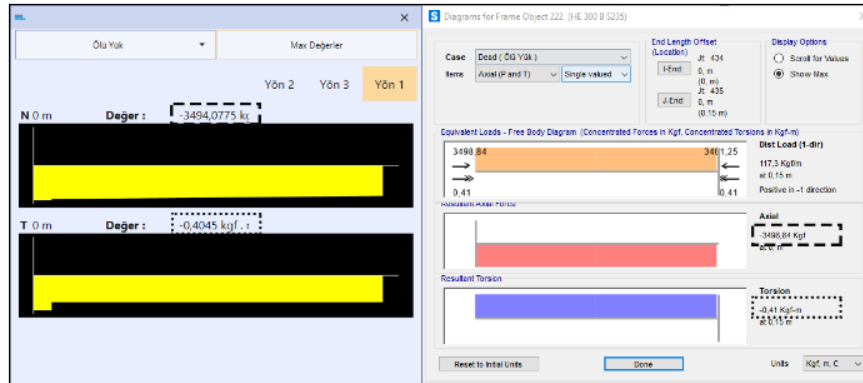


Şekil 5(a). StaSTEEL V2-2 kesme kuvveti gösterimi.

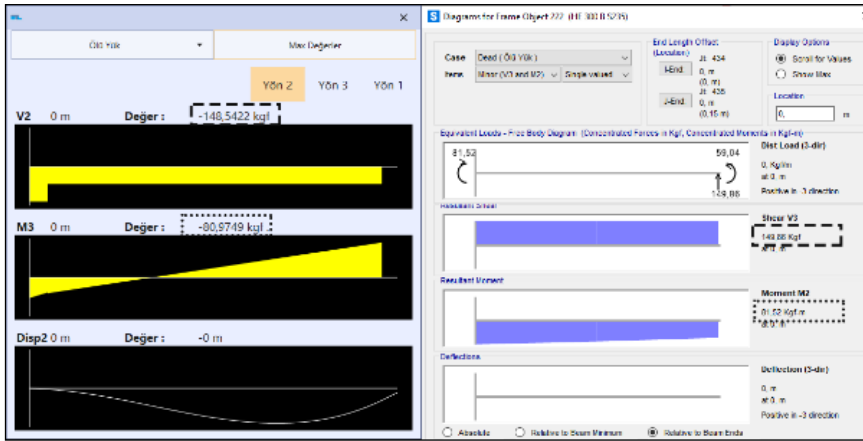


Şekil 5(b). SAP2000 V2-2 kesme kuvveti gösterimi.

Karşılaştırma için seçilen 1-A aksı Zemin Kat Köşe kolonuna göre okunan maksimum ölü yük gerilmeleri Şekil 6'da görülmektedir. Aynı kolona ait V3 kesme kuvveti ile M2 momentleri de Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 6. Ölü Yük altında 1-A aksları zemin kat köşe kolonunda oluşan eksenel kuvvet ve burulma kuvvetleri karşılaştırması



Şekil 7. Ölü Yük altında 1-A aksları zemin kat köşe kolonunda oluşan V2 kesme ve M3 momentleri karşılaştırması

SAP2000 herhangi bir birleşimde elemanları bölmekte ve yeni bir eleman şeklinde göstermektedir. Bu kolona alt ucuna yakın bir yerden bağlanan çapraz elemanı sonrası kolon yeni bir kolon gibi gösterilmektedir. Kuvvet okumaları aynı olsa da özellikle moment diyagramının farklı olduğu görülmektedir. StaSTEEL'de kolon tek olarak görüntülenmektedir. V2 kesme kuvveti diyagramında sol tarafta yapan pik, çapraz elemanın bağlandığı noktanın sonrasına aittir. Benzer şekilde M3 diyagramının sol tarafındaki sapma da bundan kaynaklanmaktadır. Sonuçların okunması ile ilgili tespitler (Hu ve ark., 2012) tarafından yapılan çalışma ile benzerlik göstermiştir.

Ölü Yüklere Göre Sonuçların Karşılaştırılması

Yapı elemanlarında oluşan gerilmelerin karşılaştırılması için bina türü yapılarda Ölü Yük, Eşdeğer Deprem X ve Deprem Y yüklemeleri için Zemin Kat Köşe 1-A aksı köşe kolonu (her iki yönden çaprazlar ve kiriş ile tutulu), Zemin Kat 2-B aksı orta kolonu (her iki yönden yalnızca kiriş ile tutulu) ve bu kolonlara ait X yönü için 1A-1B kenar ana kirişi ile 2B-2C orta ana kirişleri ve Y eksenini 1A-1B kenar çaprazları ile X eksenini 1C-2C orta çaprazları seçilmiştir. Aynı kombinasyonlar için sanayi yapısında köşe ve orta aks kolonları ile kenar ve orta aks kirişlerinden birisi ile orta aks uzun eksen çaprazlarından birisi ve orta açıklık çatı çaprazlarından biri seçilmiştir. Seçilen yapı elemanlarındaki kesit tesirleri okumaları yukarıda açıklandığı şekilde her bir yapı tipi ve her bir eleman için yapılmıştır. Çizelge 3A ve 3B, bu seçilen elemanlara ait ilgili yüklemeler için oluşan gerilmeleri özetlemektedir.

Deprem Etkileri Altındaki Farklı Tiplerde Çelik Yapıların StaSTEEL ve SAP2000 Kullanılarak Karşılaştırılması

Çizelge 3A. Ölü Yükler Altında Simetrik kat planlı bina türü ve sanayi yapısı seçili elemanlarında oluşan gerilmelerin karşılaştırılması

		ÖLÜ YÜKLER ALTINDA OLUŞAN GERİLMELER									
		N (kgf)			V2/V3 ¹ (kgf)			M2/M3 ² (kgf.m)			
Eleman		StaSTEEL	SAP2000	Fark*	StaSTEEL	SAP2000	Fark*	StaSTEEL	SAP2000	Fark*	
Simetrik Bina	3 Katlı	1-A Kolon	3494.08	3498.84	1.0014%	141.98	143.80	1.0128%	137.70	137.62	0.9994%
		2-B Kolon	10401.24	10400.23	0.9999%	22.16	22.75	1.0266%	54.39	54.63	1.0044%
		1A-1B Kiriş	116.58	120.85	1.0366%	290.55	290.66	1.0004%	311.52	311.59	1.0002%
		2B-2C Kiriş	108.65	108.57	0.9993%	582.96	584.21	1.0021%	691.69	693.41	1.0025%
		1A-1B Çapraz	83.36	84.77	1.0169%	6.92	6.92	1.0000%	3.33	3.32	0.9970%
		1C-2C Çapraz	145.12	147.81	1.0185%	7.08	7.07	0.9986%	3.54	3.49	0.9859%
	10 Katlı	1-A Kolon	14326.49	14380.15	1.0037%	281.41	286.53	1.0182%	107.49	109.09	1.0149%
		2-B Kolon	33168.90	33093.79	0.9977%	15.54	15.65	1.0071%	42.53	42.04	0.9885%
		1A-1B Kiriş	291.31	300.29	1.0308%	296.11	296.32	1.0007%	323.76	324.17	1.0013%
		2B-2C Kiriş	111.67	113.47	1.0161%	579.73	580.58	1.0015%	683.60	684.60	1.0015%
		1A-1B Çapraz	220.29	224.68	1.0199%	7.02	6.99	0.9957%	3.47	3.44	0.9914%
		1C-2C Çapraz	402.55	408.79	1.0155%	7.31	7.05	0.9644%	3.85	3.71	0.9636%
	15 Katlı	1-A Kolon	23509.19	23604.18	1.0040%	379.52	387.12	1.0200%	136.46	138.73	1.0166%
		2-B Kolon	47599.48	47419.93	0.9962%	12.08	12.22	1.0116%	38.15	37.51	0.9832%
		1A-1B Kiriş	418.01	417.47	0.9987%	294.93	291.15	0.9872%	323.91	324.34	1.0013%
2B-2C Kiriş		116.25	118.28	1.0175%	581.36	580.04	0.9977%	686.78	682.36	0.9936%	
1A-1B Çapraz		317.97	324.88	1.0217%	7.10	7.05	0.9930%	3.59	3.53	0.9833%	
1C-2C Çapraz		558.62	565.85	1.0129%	7.43	7.33	0.9865%	3.89	3.83	0.9846%	
Sanayi	1-A Kolon	1719.51	1730.97	1.0067%	126.06	125.06	0.9921%	67.69	66.72	0.9857%	
	3-A Kolon	1701.42	1703.01	1.0009%	491.11	489.29	0.9963%	1507.55	1504.52	0.9980%	
	1A-1C Kiriş	566.98	576.08	1.0160%	151.69	152.51	1.0054%	155.41	157.43	1.0130%	
	3A-3C Kiriş	830.37	832.38	1.0024%	456.26	455.78	0.9989%	949.07	944.66	0.9954%	
	1A-2A Çapraz	10.08	10.70	1.0615%	4.74	4.86	1.0253%	1.51	1.66	1.0993%	
	3A-4A Çapraz	52.46	53.64	1.0225%	5.30	5.18	0.9774%	2.16	2.21	1.0231%	

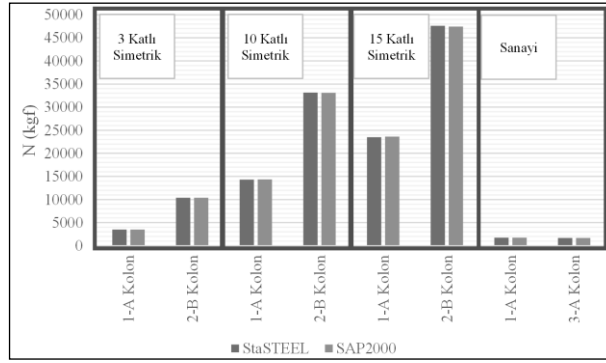
¹ V2-2 veya V3-3 hangisi daha büyükse, ² M2-2 veya M3-3 hangisi daha büyükse

Çizelge 3B. Ölü Yükler Altında Asimetrik kat planlı bina türü yapılarda seçili elemanlarında oluşan gerilmelerin karşılaştırılması

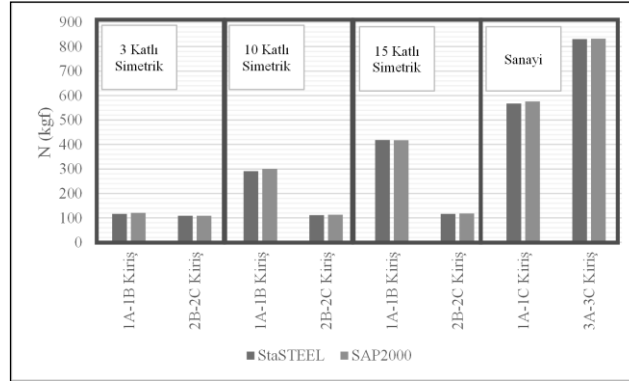
		ÖLÜ YÜKLER ALTINDA OLUŞAN GERİLMELER									
		N (kgf)			V2/V3 ¹ (kgf)			M2/M3 ² (kgf.m)			
Eleman		StaSTEEL	SAP2000	Fark*	StaSTEEL	SAP2000	Fark*	StaSTEEL	SAP2000	Fark*	
Asimetrik Bina	3 Katlı	1-A Kolon	3494.08	3498.84	1.0014%	141.98	143.80	1.0128%	137.70	137.62	0.9994%
		2-B Kolon	10401.24	10400.23	0.9999%	22.16	22.75	1.0266%	54.39	54.63	1.0044%
		1A-1B Kiriş	116.58	120.85	1.0366%	290.55	290.66	1.0004%	311.52	311.59	1.0002%
		2B-2C Kiriş	108.65	108.57	0.9993%	582.96	584.21	1.0021%	691.69	693.41	1.0025%
		1A-1B Çapraz	83.36	84.77	1.0169%	6.92	6.92	1.0000%	3.33	3.32	0.9970%
		1C-2C Çapraz	145.12	147.81	1.0185%	7.08	7.07	0.9986%	3.54	3.49	0.9859%
	10 Katlı	1-A Kolon	14326.49	14380.15	1.0037%	281.41	286.53	1.0182%	107.49	109.09	1.0149%
		2-B Kolon	33168.90	33093.79	0.9977%	15.54	15.65	1.0071%	42.53	42.04	0.9885%
		1A-1B Kiriş	291.31	300.29	1.0308%	296.11	296.32	1.0007%	323.76	324.17	1.0013%
		2B-2C Kiriş	111.67	113.47	1.0161%	579.73	580.58	1.0015%	683.60	684.60	1.0015%
		1A-1B Çapraz	220.29	224.68	1.0199%	7.02	6.99	0.9957%	3.47	3.44	0.9914%
		1C-2C Çapraz	402.55	408.79	1.0155%	7.31	7.05	0.9644%	3.85	3.71	0.9636%
	15 Katlı	1-A Kolon	23509.19	23604.18	1.0040%	379.52	387.12	1.0200%	136.46	138.73	1.0166%
		2-B Kolon	47599.48	47419.93	0.9962%	12.08	12.22	1.0116%	38.15	37.51	0.9832%
		1A-1B Kiriş	418.01	417.47	0.9987%	294.93	291.15	0.9872%	323.91	324.34	1.0013%
2B-2C Kiriş		116.25	118.28	1.0175%	581.36	580.04	0.9977%	686.78	682.36	0.9936%	
1A-1B Çapraz		317.97	324.88	1.0217%	7.10	7.05	0.9930%	3.59	3.53	0.9833%	
1C-2C Çapraz		558.62	565.85	1.0129%	7.43	7.33	0.9865%	3.89	3.83	0.9846%	

¹ V2-2 veya V3-3 hangisi daha büyükse, ² M2-2 veya M3-3 hangisi daha büyükse

Sırasıyla Şekil 8 ve Şekil 9'da ölü yükler altında seçilen kolonlarda ve kirişlerde oluşan eksenel kuvvetlerin karşılaştırıldığı bir grafik bulunmaktadır. Buna ve Çizelge 3A'ya göre kat sayısından ve yapı kullanım türünden bağımsız olarak her iki program tarafından hesaplanan eksenel ve kesme kuvvetleri ile momentler arasında ciddi bir fark bulunmamaktadır. Genel olarak SAP2000, StaSTEEL'e göre özellikle kolonlarda %1 civarında daha fazla kuvvet hesaplamıştır. Akbari, SAP2000 ve ETABS gibi ticari yazılımlarda yapıların sismik tasarımlarının, genellikle tahmin edilenin üzerinde olan dikdörtgen spektrumlara dayandığını, bu nedenle, gerekenden daha fazla etkiler hesapladığını ortaya koymuştur, (Akbari, 2015). Bu durum bu çalışmada tespit edilen daha yüksek gerilmeleri açıklayabilir. Daha detaylı incelemeler bu konuda yapılmalıdır.



Şekil 8. Ölü Yük altında simetrik kat planlı yapılarda seçilen kolonlarda oluşan eksenel kuvvetlerin karşılaştırması



Şekil 9. Ölü Yük altında seçilen simetrik kat planlı yapılarda kirişlerde oluşan eksenel kuvvetlerin karşılaştırması

Yatay Deprem Yüklerine Göre Sonuçların Karşılaştırılması

Ölü yükleri tespit etmek için kullanılan yaklaşım deprem yükleri içinde geçerli olmuştur. Kritik olarak seçilen elemanlar deprem yükleri için de aynıdır ve bu elemanlara ait her iki programdan okunan veriler Çizelge 4A ve 4B’de verilmiştir.

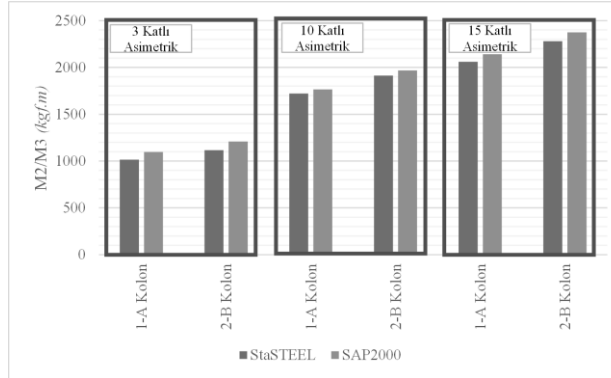
Çizelge 4A. Deprem Yükleri Altında Simetrik kat planlı bina türü ve sanayi yapısı seçili elemanlarında oluşan gerilmelerin karşılaştırılması

	DEPREM YÜKLERİ ALTINDA OLUŞAN GERİLMELER												
	Deprem X						Deprem Y						
	Eleman	N	M2/M3 ¹	Fark*	N	M2/M3 ¹	Fark*	N	M2/M3 ¹	Fark*			
3 Katlı	1-A Kolon	5103.18	5391.19	1.0564%	869.89	936.54	1.0766%	4605.46	4888.37	1.0614%	1555.84	1636.22	1.0517%
	2-B Kolon	247.37	235.58	0.9523%	3640.50	3598.06	0.9883%	159.41	164.10	1.0294%	6719.23	6584.87	0.9800%
	1A-1B Kiriş	339.37	358.93	1.0576%	119.30	125.74	1.0540%	224.76	235.83	1.0493%	447.13	472.08	1.0558%
	2B-2C Kiriş	2.25	2.29	1.0178%	154.85	164.25	1.0607%	195.58	195.24	0.9983%	2251.26	2283.54	1.0143%
	1A-1B Çapraz	56.13	58.06	1.0344%	2.12	2.09	0.9858%	1624.81	1714.77	1.0554%	1.84	1.92	1.0435%
	1C-2C Çapraz	3231.07	3381.01	1.0464%	2.27	1.87	0.8238%	1.50	2.50	1.6667%	1.78	1.79	1.0056%
	10 Katlı	1-A Kolon	27927.28	28575.12	1.0232%	1787.33	1871.21	1.0469%	23032.56	26764.87	1.1620%	3295.44	3385.69
2-B Kolon		1305.77	1318.99	1.0101%	2307.23	2289.19	0.9922%	863.10	873.06	1.0115%	4488.24	4294.21	0.9568%
1A-1B Kiriş		215.84	221.38	1.0257%	40.19	43.21	1.0751%	154.74	163.68	1.0578%	977.05	1045.41	1.0700%
2B-2C Kiriş		11.07	13.65	1.2331%	64.89	68.15	1.0502%	114.64	114.42	0.9981%	1678.85	1661.51	0.9897%
1A-1B Çapraz		132.67	136.15	1.0262%	0.86	0.79	0.9186%	3409.64	3512.79	1.0303%	0.59	0.54	0.9153%
1C-2C Çapraz		5843.11	5805.30	0.9935%	4.14	3.56	0.8599%	58.32	60.15	1.0314%	0.82	0.73	0.8902%
15 Katlı		1-A Kolon	33542.78	35995.34	1.0731%	1652.56	1810.95	1.0958%	28871.73	31119.11	1.0778%	2801.11	3010.26
	2-B Kolon	27902.39	29615.24	1.0614%	1840.02	2021.40	1.0986%	13912.94	15180.98	1.0911%	2674.54	2746.32	1.0268%
	1A-1B Kiriş	261.58	281.52	1.0762%	41.21	46.31	1.1238%	118.89	133.61	1.1238%	816.32	913.73	1.1193%
	2B-2C Kiriş	16.03	20.33	1.2682%	68.17	75.36	1.1055%	87.66	54.78	0.6249%	1084.60	1156.06	1.0659%
	1A-1B Çapraz	168.40	186.34	1.1065%	0.69	0.72	1.0435%	2864.89	3088.71	1.0781%	0.54	0.41	0.7593%
	1C-2C Çapraz	4742.01	4951.76	1.0442%	3.28	3.01	0.9177%	81.50	86.31	1.0590%	0.58	0.69	1.1897%
	Sanayi	1-A Kolon	2558.39	2542.5255	0.9938%	258.26	259.634	1.0053%	2372.11	2410.9575	1.0164%	495.15	496.5625
3-A Kolon		2055.62	2036.781	0.9908%	547.84	530.663	0.9686%	453.72	461.8075	1.0178%	2653.08	2629.795	0.9912%
1A-1C Kiriş		374.20	374.487	1.0008%	212.76	212.8285	1.0003%	885.50	899.8325	1.0162%	121.88	122.0975	1.0018%
3A-3C Kiriş		1065.09	1065.927	1.0008%	431.84	420.7335	0.9743%	625.17	624.5575	0.9990%	316.19	315.2975	0.9972%
1A-2A Çapraz		714.02	707.9305	0.9915%	0.58	0.602	1.0379%	62.25	63.4725	1.0196%	1.06	1.085	1.0236%
3A-4A Çapraz	777.60	770.7965	0.9913%	0.30	0.301	1.0203%	77.24	78.96	1.0223%	2.08	2.135	1.0264%	

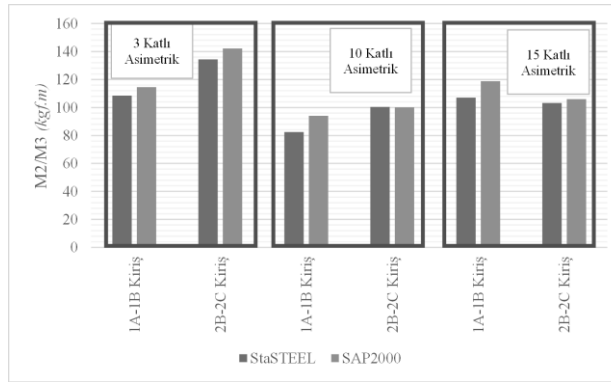
¹ M2-2 veya M3-3 hangisi daha büyükse

Şekil 10 ve Şekil 11 sırasıyla deprem X yüklemesi ile asimetrik kat planlı yapılarda seçilen kolon ve kirişlerde oluşan M2-2 ya da M3-3 momentlerini göstermektedir. Bu yüklemeye ait şekil

ve çizelgeler incelendiğinde SAP2000'in kolonlarda en fazla %5 civarı, kirişlerde ise %10 civarından fazla moment bulunduğu görülebilir. Çapraz elemanlarında oluşan farklar görece StaSTEEL'de fazladır. Ancak bu durum SAP2000'in elemanları her düğüm noktasından bölmelerinden dolayı tespit edilmesi zor bir durum olarak açıklanabilir, bu durum (Naimi ve Hanoun, 2018)'un çalışması ile benzerdir.



Şekil 10. Deprem Yükleri altında asimetrik kat planlı yapılarda seçilen kolonlarda Deprem X yönünde oluşan M2-2 ya da M3-3 momentlerinin karşılaştırılması



Şekil 11. Deprem Yükleri altında asimetrik kat planlı yapılarda seçilen kirişlerde Deprem X yönünde oluşan M2-2 ya da M3-3 momentlerinin karşılaştırılması

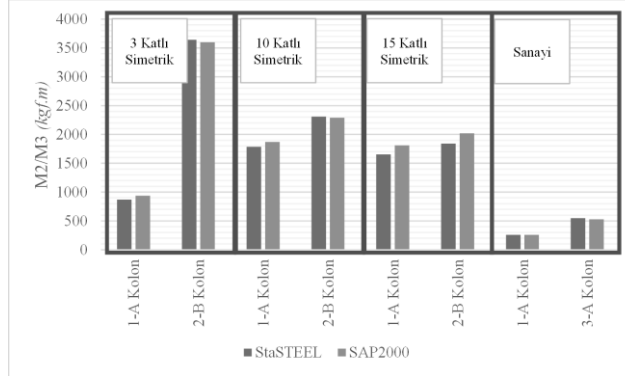
Çizelge 4B. Deprem Yükleri Altında Asimetrik kat planlı bina türü ve sanayi yapısı seçili elemanlarında oluşan gerilmelerin karşılaştırılması

DEPREM YÜKLERİ ALTINDA OLUŞAN GERİLMELER													
	Deprem X							Deprem Y					
	Eleman	N		M2/M3 ¹			N		M2/M3 ¹				
	StaSTEEL	SAP2000	Fark*	StaSTEEL	SAP2000	Fark*	StaSTEEL	SAP2000	Fark*	StaSTEEL	SAP2000	Fark*	
3 Katlı	1-A Kolon	6114.59	6529.83	1.0679%	1016.00	1097.11	1.0798%	4658.69	4930.48	1.0583%	1562.35	1639.03	1.0491%
	2-B Kolon	5525.96	5886.00	1.0652%	1117.41	1209.47	1.0824%	2599.20	2615.16	1.0061%	6368.58	6193.42	0.9725%
	1A-1B Kiriş	196.76	202.44	1.0289%	108.42	114.53	1.0564%	228.10	239.97	1.0520%	448.08	491.23	1.0963%
	2B-2C Kiriş	2.01	1.39	0.6915%	134.41	142.25	1.0583%	197.93	192.74	0.9738%	2257.03	2284.71	1.0123%
	1A-1B Çapraz	52.97	52.52	0.9915%	1.96	1.89	0.9643%	1630.39	1713.86	1.0512%	0.84	0.94	1.1190%
	1C-2C Çapraz	3575.19	3708.88	1.0374%	2.60	2.04	0.7846%	29.77	29.21	0.9812%	1.79	1.79	1.0000%
10 Katlı	1-A Kolon	32730.83	33741.83	1.0309%	1720.08	1765.72	1.0265%	27757.01	28852.76	1.0395%	2647.52	2644.36	0.9988%
	2-B Kolon	31034.17	32045.50	1.0326%	1912.11	1966.70	1.0285%	7352.12	7518.03	1.0226%	2563.50	2471.18	0.9640%
	1A-1B Kiriş	275.52	283.74	1.0298%	82.40	94.07	1.1416%	130.87	136.68	1.0444%	938.71	997.84	1.0630%
	2B-2C Kiriş	16.32	19.40	1.1887%	100.35	100.09	0.9974%	103.99	102.53	0.9860%	1620.46	1580.12	0.9751%
	1A-1B Çapraz	28.38	13.47	0.4746%	0.87	0.75	0.8621%	3296.99	3377.85	1.0245%	0.68	0.59	0.8676%
	1C-2C Çapraz	5823.76	5762.52	0.9895%	4.39	3.68	0.8383%	35.26	35.91	1.0184%	0.79	0.70	0.8861%
15 Katlı	1-A Kolon	35184.48	35422.95	1.0068%	2059.48	2140.92	1.0395%	31255.21	31388.35	1.0043%	3179.33	3248.17	1.0217%
	2-B Kolon	34173.77	34419.55	1.0072%	2278.63	2373.50	1.0416%	9383.41	9637.08	1.0270%	4087.46	3838.11	0.9390%
	1A-1B Kiriş	292.70	305.37	1.0433%	107.07	118.83	1.1098%	57.28	58.70	1.0248%	767.85	798.57	1.0400%
	2B-2C Kiriş	20.05	22.79	1.1367%	103.22	105.91	1.0261%	53.29	54.39	1.0206%	1037.30	1039.11	1.0017%
	1A-1B Çapraz	33.99	49.11	1.4448%	0.71	0.73	1.0282%	2722.09	2728.43	1.0023%	0.45	0.42	0.9333%
	1C-2C Çapraz	4457.66	4373.98	0.9812%	3.26	3.22	0.9877%	36.94	21.23	0.5747%	0.55	0.55	1.0000%

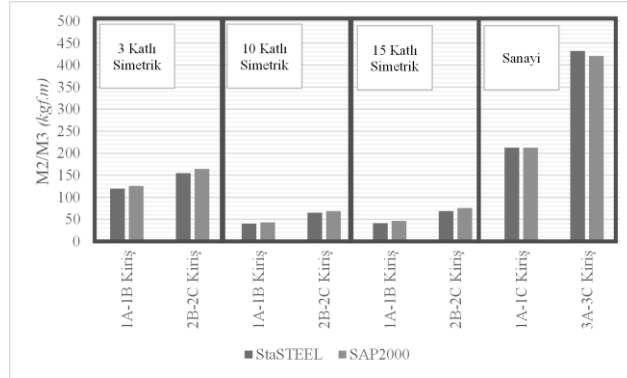
¹ M2-2 veya M3-3 hangisi daha büyükse

Şekil 12 ve Şekil 13 sırasıyla deprem X yüklemesi ile simetrik kat planlı yapılarda seçilen

kolon ve kirişlerde oluşan M2-2 ya da M3-3 momentlerini göstermektedir. Şekiller incelendiğinde, bina türü yapılarda kat sayısı ve yapı simetrisi fark etmeksizin SAP2000 en fazla %12 olma üzere daha fazla momentler hesaplamıştır. Sanayi türü yapıda iki programın hesapladığı momentler genelde çok yakın çıkmakla birlikte incelenen birkaç elemanda en fazla %3 civarında StaSTEEL’de daha fazla çıkmıştır.



Şekil 12. Deprem Yükleri altında simetrik kat planlı yapılarda seçilen kolonlarda Deprem X yönünde oluşan M2-2 ya da M3-3 momentlerinin karşılaştırması



Şekil 13. Deprem Yükleri altında simetrik kat planlı yapılarda seçilen kirişlerde Deprem X yönünde oluşan M2-2 ya da M3-3 momentlerinin karşılaştırması

SONUÇ

Bu çalışma kapsamında uygulamada sıkça kullanılan StaSTEEL ile referans olarak SAP2000 paket programları ile ayrı ayrı modellenen simetrik ve L formunda asimetric kat şekline sahip üç katlı, on katlı ve onbeş katlı çelik yapılar ile bu yapılardan farklı tek katlı bir sanayi yapısı modeli iki paket program ile çözümlenmiştir. Buna göre;

Her iki yazılıma ait ara yüzler birbirinden oldukça farklıdır. StaSTEEL kolay anlaşılabilir, veri girişinin basit olduğu bir tasarımdır. SAP2000 klasik menü yapısını yıllardır korumaktadır. Alışkanlık gerektiren bu tasarım veri girişi ve özellikle analiz sonrası iç kuvvetlerin tespiti konusu elemanların her bir düğüm noktasından bölünerek verilmesinden dolayı oldukça karmaşıktır.

StaSTEEL analiz için gerekli verileri tek bir sütunda istemektedir. Kullanıcı bu sayede giriş yaptığı tüm veriyi rahatlıkla aynı ekran görebilmektedir. Gerekli kombinasyonlar, program tarafından otomatik olarak yaratılmakta ve yapı üzerine etki ettirilmektedir. SAP2000’de veri girişi birçok farklı pencere ile yapılmaktadır. Ayrıca girilmesi gereken veri miktarı da çok daha fazladır. Bu durum hem verinin yanlış girilebilmesine sebebiyet verebilmekte hem de kontrolünü zorlaştırmaktadır.

Elemanlarda oluşan iç kuvvetlerin okunması konusunda StaSTEEL daha başarılıdır. Bir elemanda birden çok düğüm noktası olsa dâhi tek bir pencerede tüm elemana ait sonuçlar görüntülenebilmektedir. SAP2000’de elemanlar düğüm noktalarında bölündüğü için istenen gerilmenin tayini zaman almaktadır.

Ölü yüklerden oluşan gerilmelerde iki program birbirine yakın sonuçlar vermişlerdir. Simetrik ya da asimetrik, az katlı veya çok katlı fark etmeksizin oluşan iç kuvvetlerde N, V ve M için en büyük farklar sırasıyla %3, %3,5 ve %2,7 mertebelerindedir. Çapraz elemanlarda oluşan farklılıklar görece daha fazla olmakla birlikte bu elemanlarda SAP2000 birden fazla bölümlere yaptığı için en büyük iç kuvvetin tayini zor olmuştur. Fark olarak bulunan iç kuvvetlerde genel olarak SAP2000 daha yüksektir.

Deprem etkilerinden dolayı oluşan iç kuvvetlerde farklar daha belirgindir. Özellikle Deprem X yüklemesi için aşıklar ile yük aktarılmayan bir iç kiriş olan 2B-2C aksı kirişinde 10 ve 15 katlı modellere sırasıyla %23,3 ve %26,8 oranında eksenel kuvvet SAP2000 tarafından daha fazla bulunmuştur. Bu kirişler dışındaki diğer kiriş ve kolonlarda X yönlü deprem için oranlar eksenel kuvvet için %4,5, moment için %1,4 iken Y yönlü deprem etkisinde oranlar eksenel kuvvet için %5,4, moment için %1,1 olarak gerçekleşmiştir. Genel olarak bu iç kuvvetler SAP2000'de daha yüksek olarak bulunmuştur.

İki yazılım arasındaki bu farkların tespiti için ileriki çalışma olarak daha az yapı modelinde ancak daha fazla eleman üzerinde araştırmalar yapılmalıdır. Bu sayede güvenlik ya da ekonomi olarak hangi programdan ne şekilde yararlanılacağı tespit edilmelidir. Şu anki durumda herhangi bir program için güvenli ya da ekonomik diyebilecek kadar veri bulunmamaktadır.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, desteklerinden dolayı STA Bilgisayar Mühendislik Müşavirlik Ltd. Şti.'ne teşekkürlerini sunarlar.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Akbari J., 2015. Determination of Seismic Response of Structures based on Spectral Analysis using Elliptic Envelope. *Modares Civil Engineering Journal*, 15: 213-222.
- Ateş İ. S., 2010. Mevcut Binaların Depreme Karşı Performans Analizi İçin Kullanılan Alternatif Yöntem ve Paket Programların Karşılaştırılması, Çukurova Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış)
- Bolander J. C., 2014. Investigation of Torsional Effects on Thirteen-Story Reinforced Concrete Frame-Wall Structure Modeled in ETABS and SAP2000 Using Linear and Nonlinear Static and Dynamic Analyses. University of California, San Diego, Master's Thesis (Printed)
- Değertekin S. Ö., Haluk Ş., 2015. Deprem Güvenliği Yetersiz Betonarme Bir Bina İçin Farklı Güçlendirme Önerilerinin Karşılaştırılması. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 6: 121-129.
- Doğan O., Yunus G., 2019. Türk Bina Deprem Yönetmeliği'ne Göre Düşey Deprem Kuvvetinin İkinci Mertebeden Taban Momentlerine Etkisi. *Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi (GMBD)*, 5: 244-249.
- Gelibolu İ. S., Doğan A., Arslan H. M., 2008. Sta4-CAD Paket Programı ile SAP2000 Analiz Programının Mod Birleştirme Yöntemi Kullanarak Karşılaştırılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23: 97-108.
- Guner S., 2008. Performance assessment of shear-critical reinforced concrete plane frames, University of Toronto, PhD Thesis (Printed)
- Hu K., Yang Y., Mu S., Qu G., 2012. Study on High-rise Structure with Oblique Columns by ETABS, SAP2000, MIDAS/GEN and SATWE. *Procedia engineering*, 31: 474-480.

- Jakayev S., Aydemir M. E., 2019. Düzenli Bir Betonarme Binada Düşey Deprem Bileşeninin Yapısal Davranışa Etkisi. *Afet ve Risk Dergisi*, 2: 1-13.
- Jarrah R., Chen C.-R., Kassem M., 2021. Ranking structural analysis software applications using AHP and Shannon's entropy. *Journal of Asian Architecture and Building Engineering*, 20:1-8.
- Karayer A., Severcan M. H., 2018. Farklı Tip Betonarme Yapıların Paket Programlar ile Analizi ve Karşılaştırılması. *Black Sea Journal of Engineering and Science*, 1: 41-50.
- Kose M. M., 2009. Parameters affecting the fundamental period of RC buildings with infill walls. *Engineering Structures*, 31: 93-102.
- Körlü M. S., Deneme İ. Ö., Yerli H. R. 2004. Betonarme Yapıların Perde Takviyesi ile Güçlendirilmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 19: 149-157.
- Kuyucular A., Kandak Ö. Ö., 2008. Statik-Betonarme Tasarım için Türkiye de Kullanılan Ticari Paket Yazılımların Farklı Sonuçları. *Akademik Bilişim pp. 641-654: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi*.
- Manikanta K. V., Venkateswarlu D. D. 2018. Comparative Study On Design Results Of A Multi-Storied Building Using STAAD Pro And ETABS For Regular And Irregular Plan Configuration. *International Journal of Research Sciences and Advanced Engineering*, 2: 204-215.
- Naimi S., ve Hanoun M. O. M. A., 2018. Comparison of Equivalent Static Analysis and Mode Combination Method for Concrete Buildings According to Turkish Standard. *HONORARY EDITOR*, 1609.
- Nogueira C. G., Venturini W. S., Coda, H. B., 2013. Material and geometric nonlinear analysis of reinforced concrete frame structures considering the influence of shear strength complementary mechanisms. *Latin American Journal of Solids and Structures*, 10: 953-980.
- Odeyemi S. O., Akinpelu M. A., Abdulwahab R., Adeoye B., Ibitoye, A. I. A. 2020. Evaluation of Selected Software Packages for Structural Engineering Works. *ABUAD Journal of Engineering Research and Development*, 3: 133-141.
- Olbak M., Naimi S., 2016. Kentsel Dönüşüm Uygulanmış 5 Katlı İki Yapı Örneğinin Deneysel Verileri Kullanılarak Doğrusal Olmayan Analiz Yöntemleri ile Güçlendirme Sonuçlarının İrdelenmesi. *İstanbul Aydın Üniversitesi Dergisi*, 8: 145-166.
- Sadeghi K., Ghaboun N., 2019. Significant Guidance to Employ the Software to Analyze and Design the Reinforced Concrete Structures: State-Of-The-Art. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)*, 8:1160-1169.
- Salihovic A., Ademovic N., 2017. Nonlinear analysis of reinforced concrete frame under lateral load. *Coupled systems mechanics*, 6: 523-537.
- Sırlıbaş C., 2013. Farklı Tipteki Betonarme Yapıların Sta4cad ve Etabs Programları ile Çözümleri ve Sonuçların Karşılaştırılması. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış)*
- Türkiye Cumhuriyeti Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2018. Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği, Resmî Gazete Tarih 18/3/2018, No:30364

Atf İçin: Yazıcı N, Karagöl F, 2022. Uçucu Kül Esaslı ve Cüruf Katkılı Geopolimer Betonların Mekanik ve Durabilite Özelliklerinin Araştırılması. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1592 - 1606.

To Cite: Yazıcı N, Karagöl F, 2022. Examination of Mechanical and Durability Properties of Fly Ash Based and Slag Added Geopolymer Concretes. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1592 - 1606.

Uçucu Kül Esaslı ve Cüruf Katkılı Geopolimer Betonların Mekanik ve Durabilite Özelliklerinin Araştırılması

Nisa YAZICI¹, Fatma KARAGÖL^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, uçucu kül (UK) ve yüksek fırın cürufunun (YFC) geopolimer betonların basınç dayanımı ve durabilite özellikleri üzerindeki sinerjik etkisini araştırmak için alümino-silikat kaynağı olarak UK ve YFC ve aktivatör olarak NaOH ve Na₂SiO₃ seçilmiştir. Bağlayıcı olarak %100-0, %80-20, %70-30, %60-40 ve %50-50 oranlarında uçucu kül ve yüksek fırın cürufu kullanılarak 5 geopolimer farklı beton grubu üretilmiştir. Yapılan ön deneyler neticesinde, geopolimer beton numunelere 90°C'de 72 saat ısı kürü uygulanmıştır. Üretilen numunelerin 3, 7, 28 ve 90 günlük basınç dayanımları tespit edilmiştir. Durabilite deneyleri kapsamında 28 günlük numuneler 200°C, 400°C, 600°C ve 800°C olmak üzere 4 farklı yüksek sıcaklık etkisine maruz bırakılmıştır. Yüksek sıcaklıktan sonra numunelerin basınç dayanımı, kılcal su emme katsayıları, ağırlık değişimleri ve ultrasonik ses hızları tespit edilmiştir. İyapı analizi kapsamında yüksek sıcaklık etkisinden sonra SEM analizi yapılmıştır. Sonuç olarak uçucu kül esaslı geopolimer üretiminde cüruf eklenmesi ile betonun mekanik ve durabilite özellikleri gelişmiş ve daha yoğun bir mikroyapı elde edilmiştir. Yüksek sıcaklık etkisinden sonra tüm karışımlar içinde en yüksek basınç dayanım sonuçları %50 cüruf içeren karışıma aittir.

Anahtar Kelimeler: Geopolimer, uçucu kül, yüksek fırın cürufu, yüksek sıcaklık, kılcal su emme, UPV, SEM

Examination of Mechanical and Durability Properties of Fly Ash Based and Slag Added Geopolymer Concretes

ABSTRACT: In this study, a mixture of fly ash (UK) and blast furnace slag (YFC) as an aluminosilicate source and NaOH and Na₂SiO₃ as the activators were chosen to investigate the synergistic effects of the UK and YFC on the mechanical and durability properties of geopolymer concrete. 5 different geopolymer concrete groups were produced using fly ash and blast furnace slag at the rates of 100-0, 80-20%, 70-30%, 60-40%, and 50-50% as binders. As a result of the preliminary experiments, the produced geopolymer samples were cured at 90°C for 72 hours. The compressive strengths of 3, 7, 28, and 90 days of produced samples were determined. Within the scope of durability tests, 28 day's samples were exposed to 4 different high-temperature effects such as 200°C, 400°C, 600°C, and 800°C. The compressive strengths, capillary water absorption coefficients, weight changes, and UPV values of the samples were determined after high temperatures. As the internal structure analysis, scanning electron microscopy (SEM) analysis was performed after the high-temperature effect. As a result, with the addition of slag in the production of fly ash-based geopolymer, the mechanical and durability properties of the concrete improved and it was obtained a denser microstructure. After the effect of high temperature, among all mixtures, the highest compressive strength results belong to the mixture containing 50% slag.

Keywords: Geopolymer, fly ash, blast furnace slag, elevated temperature, capillary water absorption, UPV, SEM

¹ Nisa YAZICI ([Orcid ID: 0000-0001-6249-7110](https://orcid.org/0000-0001-6249-7110)), Fatma KARAGÖL ([Orcid ID: 0000-0003-1760-1972](https://orcid.org/0000-0003-1760-1972)), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fatma KARAGÖL, e-mail: fatma.karagol@atauni.edu.tr

Bu çalışma Nisa YAZICI'nın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Yapısal açıdan ve kullanım kolaylığı ve ekonomik yönünden inşaat sektöründe en yaygın kullanılan malzemelerden birisi çimentodur. Normal Portland çimentosunun üretimi için hammadde olarak kalker ve kil gereklidir ve üretim sıcaklığı 1450-1500°C'ye kadar çıkmaktadır (Lu ve ark., 2022b).

Çimento üretimindeki bu hammaddelerin elde edilmesi, pişirilmesi ve öğütülmesi esnasında başta CO₂ olmak üzere (her bir ton çimento için yaklaşık 810-1000 kg) farklı sera gazlarının salınımı, her bir ton çimento için 10 kg atık toz salınımı ve yoğun enerji tüketimi nedeniyle son yıllarda çimento yerine kullanılabilir alternatif malzeme arayışı ve bu malzemelere olan talep giderek önem kazanmaktadır (Hendriks ve ark., 1999; Duxson ve ark., 2006; Stafford ve ark., 2016; Lu ve ark., 2022a, 2022b).

Geopolimerler üzerine yapılan ilk çalışmalar 1970'lere kadar dayanmaktadır ve 1972 yılında Davidovits tarafından kaolinik killerin dönüşümüne dayanan bir yöntem geliştirilmiştir. Daha sonra ise 1975 yılında Davidovits kendi kurduğu laboratuvarında metakaolin ve çözünebilir alkali silikat esaslı geopolimerik bir likit bağlayıcı üretmeyi başarmıştır. Davidovits karışım esnasında oluşan reaksiyonların ekzotermik olduğunu ve ısı kütü uygulandığında reaksiyonların çok daha hızlı oluştuğunu ve 120°C'de yaklaşık 2 dk'da üretilen bağlayıcının sertleştiğini ifade etmiştir. Kür işlemi farklı sıcaklıklarda ve farklı ortamlarda uygulanabilmektedir (Davidovits, 1991). Öyle ki sıcaklıklar genellikle 60-90°C arasında değişirken laboratuvar ortam şartlarında da sertleşerek dayanım kazanabilen betonların üretilmesi mümkündür (Mo ve ark., 2014; Hassan et al., 2019; Sharma et al., 2021). Ancak sıcaklık ekzotermik reaksiyonları hızlandırdığı için istenen özellikler çok daha kısa sürelerde elde edilebilmektedir. Yüksek sıcaklığın pozitif yönde etki ettiği bu geopolimerizasyon sürecinde, bağlayıcı malzemedeki silika ve alümina esaslı oksitler ile alkali çözeltiler –Si-O-Al-bağlarını oluşturmak için reaksiyona girmektedir. (Duxson ve ark., 2006; Perera ve ark., 2007; Ng ve ark., 2018; Sarfaraz Ali ve Sachan, 2021). Reaksiyonlar neticesinde genel olarak ilk oluşan yapılar ise (Poly-sialate) (–Si–O–Al–O), (Poly-sialate-siloxo) (–Si–O–Al–O–Si–O–) ve (Poly-sialate-disiloxo) (–Si–O–Al–O–Si–O–Si–O–)'dur ve bu yapıların içinde en kararlı yapı olarak (Poly-sialate-siloxo) (Si/Al=2:1) kabul edilmektedir (Lu ve ark., 2022b).

Geopolimerizasyon yöntemi ile üretilen betonlarda aynı yapılar oluşmaktadır ve bu üç boyutlu uzun polimerik zincir yapısı sayesinde 100 MPa gibi yüksek basınç dayanımları, yüksek termal direnç ve yüksek durabilite özelliklerinin (donma-çözülme, asit, yangın ve sülfat direnci) elde edilmesi mümkündür (Neupane, 2016). Geopolimer betonların basınç dayanımları alkali çözelti tipi, CaO içeriği, NaOH konsantrasyonu, Na₂SiO₃/NaOH oranı, Si/Al oranı ve kür koşulları gibi birçok parametreden etkilenmektedir.

Volkanik kül, metakaolin, pirinç kabuğu külü, volkanik kayalar gibi doğal puzolanik malzemeler veya uçucu kül, yüksek fırın cürufu, silis dumanı gibi SiO₂ ve Al₂O₃ içeren yapay puzolanik malzemeler geopolimer üretiminde kullanılmaktadır (Nawaz et al., 2020). Geopolimerler alüminosilikat esaslı bu yapay veya doğal puzolanik malzemelerin NaOH, Na₂SiO₃, KOH, K₂SiO₃ vb. alkali aktivatörler ile sentezlenmesiyle elde edilmektedir (Neupane, 2016; Özcan ve Güngör, 2019; Al-Mashhadani, 2021; Ekinci ve Türkmen, 2021; İsa Atabey ve Ay, 2021). Puzolanik malzemenin kimyasal bileşimi, polimerizasyon işlemi yoluyla mekanik olarak sağlam bir bağlayıcının üretilmesinde önemli bir faktördür (Lloyd ve Rangan, 2010; Sharma ve ark., 2021). Endüstriyel atık ürünleri olan uçucu kül ve yüksek fırın cürufu gibi malzemelerin geopolimer üretiminde kullanılması bu malzemelerin depolama sorununu ortadan kaldırarak atık bertarafına katkı sağlamaktadır (Das ve

ark., 2021; Chithambar Ganesh ve ark., 2021). Ayrıca uçucu küldeki yüksek SiO_2 ve Al_2O_3 içeriği sayesinde geopolimer betonda yüksek bağ kuvveti oluşmaktadır. Literatürde yüksek sıcaklıkta kürden sonra uçucu kül esaslı geopolimer betonların yüksek mekanik ve dayanıklılık özelliklerine sahip olduğu ifade edilmektedir. (Deb ve ark., 2014).

Uçucu kül, cüruf, palm yağı külü ve cam parlatma tozu gibi farklı yapılarıdaki puzolanik malzemelerin birlikte kullanımı alkali aktivasyonundan kaynaklanan karışım sisteminin etkisiyle bağlanma yapısı daha yüksek jeller oluşmasına katkı sağlamaktadır. Örneğin mekanik performans ve üstün dayanıklılığın geliştirilmesi için bu karışım yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemle üretilmiş geopolimer betonların normal Portland çimentosu ile üretilmiş betonlara kıyasla çok daha yüksek durabilite özelliklerinin olduğu görülmektedir (Li ve Liu, 2007; Lloyd ve Rangan, 2010; Gustavo ve ark., 2016; de Azevedo ve ark., 2020; Tayeh ve ark., 2021a; Bellum ve ark., 2021; Agustini ve ark., 2021; Kwek ve Awang, 2021; Rashad ve Gharieb, 2021; Wongkvanklom ve ark., 2021). Özellikle yüksek fırın cürufunun uçucu kül esaslı geopolimer beton karışımına dâhil edilmesinin, kalsiyum açısından zengin bir atık malzeme olduğu için dayanım ve dayanıklılık açısından önemli olduğu ifade edilmiş ve bu durumun bir başlangıç ısı kaynağı sağlayarak polimerizasyon reaksiyonunu hızlandırmaya yardımcı olduğu literatürde ifade edilmiştir (Roy, 1999; Davidovits, 2020; Sharma ve ark., 2021).

Çimento kullanımının minimize edildiği veya tamamen bertaraf edildiği geopolimerizasyon ile üretilen betonlarda birçok özellik bağlayıcı tipi ve dozajı, aktivatör tipi ve dozajı, kür sıcaklığı ve süresi gibi kür koşulları, gerek bağlayıcı malzemenin gerekse aktivatörün Si/Na oranı ve malzemelerin birlikte kullanımından doğan sinerjik etkilerinden dolayı değişmektedir. Bu bağlamda ilgili literatür incelendiğinde UK ve YFC'nin özellikle yangın sonrasında kılcal su emme katsayısı ve diğer mekanik ve durabilite özellikleri üzerindeki sinerjik etkisine dair araştırmalar çok sınırlıdır. Bu sebeple günümüzde kullanılan pek çok yapay veya doğal puzolanların ve aktivatörlerin birlikte farklı karışım oranlarıyla kullanımının üretilen betonların mekanik ve durabilite özelliklerine etkisinin araştırılması gereklidir. Dolayısıyla bu çalışmada, uçucu kül ve yüksek fırın cürufu gibi iki farklı yapay puzolanik malzeme ve sodyum silikat ve sodyum hidroksit karışımı alkali aktivatör kullanılarak üretilen betonların dört farklı yüksek sıcaklıktan (200°C , 400°C , 600°C ve 800°C olmak üzere) önce ve sonra basınç dayanımı, ağırlık değişimi, UPV ve kılcal su emme deneyleri yapılmıştır. Ayrıca yüksek sıcaklık etkisinden sonra SEM ile içyapıları incelenmiştir.

MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada geopolimer beton üretmek için alüminosilikat kaynağı olarak UK ve YFC kullanılmış ve bu malzemelerin kimyasal bileşimleri Çizelge 1'de verilmiştir. UK ve YFC'nin özgül ağırlıkları sırasıyla 2.18 ve 2.88 g cm^{-3} 'tür.

Çizelge 1. UK ve YFC'nin kimyasal bileşimleri

Bileşim (%)	Uçucu Kül	Yüksek Fırın Cürufu
SiO_2	59.75	37.4
Al_2O_3	22.20	10.38
Fe_2O_3	7.654	1.30
CaO	3.364	30.93
MgO	1.851	7.21
SO_3	0.129	0.77
Na_2O	1.771	0.39
K_2O	1.356	0.69
Cl	0.077	0.048

Alkali aktivatör olarak, sodyum hidroksit NaOH ve sodyum silikat Na_2SiO_3 kullanılmış olup kimyasal özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir. 10 M sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanırken karışım

suyu olarak, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi şebeke suyu kullanılmıştır. Bütün karışımlarda, CHRYSO-KAT Katkı Malzemeleri San. ve Tic. A.Ş. den temin edilen Chryso Delta UGS-2S isimli naftalin esaslı süper akışkanlaştırıcı katkı kullanılmıştır.

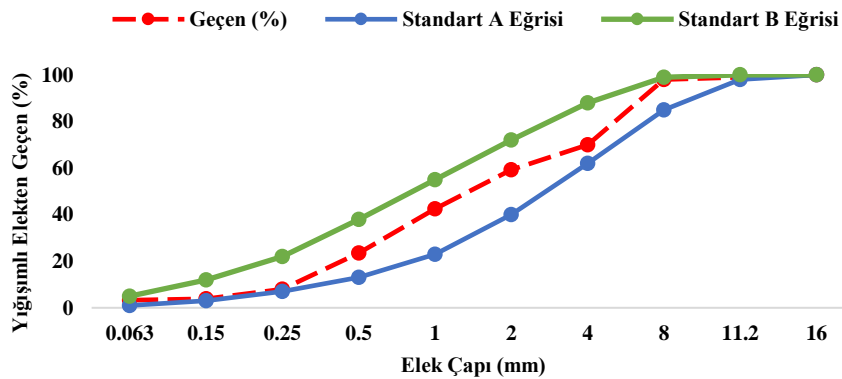
Çizelge 2. NaOH ve Na₂SiO₃'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	NaOH	Na ₂ SiO ₃
Molekül Kütlesi (g mol ⁻¹)	40	122.6
Renk	Beyaz	Renksiz
pH	13-14	11-11.25
Yoğunluk (g cm ⁻³)	2.13	1.37-1.41
Fiziksel hali	Katı	Sıvı
Na ₂ O içeriği (%)	-	11-12.5
SiO ₂ içeriği (%)	-	21.5-24.5
H ₂ O içeriği (%)	-	63-67.5

Bütün karışımlarda 0-4 mm ve 4-8 mm olmak üzere iki sınıfa ayrılmış dere agregası kullanılmıştır. Maksimum agrega tane çapı ise 8 mm olarak alınmıştır. Dere agregasının tane büyüklüğü dağılımı TS EN 933-1'e göre ve özgül ağırlık ve su emme oranı tayinleri ise TS EN 1097-6'ya göre yapılmış (Çizelge 3) ve doymun kuru yüzey haliyle kullanılmıştır (TS EN 1097-6, 2013; TS EN 933-1, 2012). İri ve ince agrega tane sınıfları %75-%25 oranlarında kullanılmıştır ve granülometri eğrisi Şekil 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. Agregaların özellikleri

Özellikler	0-4 mm	4-8 mm
Kuru özgül ağırlık (gr cm ⁻³)	2.55	2.59
Doymun kuru yüzey özgül ağırlık (gr cm ⁻³)	2.65	2.66
Su emme oranı (%)	1.1	1.1



Şekil 1. Agreganın granülometri eğrisi

Yöntem

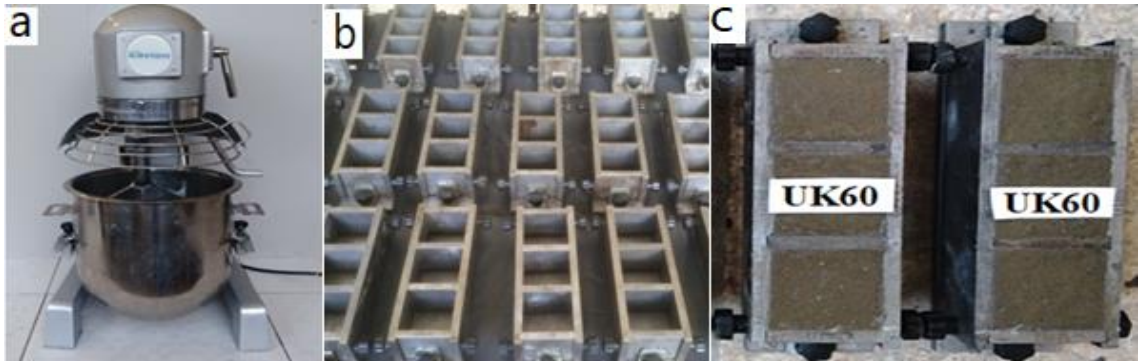
Geopolimer beton üretiminde esas bağlayıcı malzeme UK olup %0, 20, 30, 40 ve %50 oranlarında YFC eklenerek 5 farklı grup oluşturulmuş ve bütün gruplar için toplam bağlayıcı dozajı 500 kg m⁻³ olarak belirlenmiştir. Genel olarak, yüksek bir alkali çözelti konsantrasyonu basınç dayanımını artırır ve birçok araştırmacı tarafından NaOH çözeltisi için 10 M ile 16 M arasında değişen konsantrasyonlar ideal olarak ifade edilmektedir (Zhang ve ark., 2020; Sharma ve ark., 2021). Bu nedenle literatür ışığında yapılan ön deneyler neticesinde alkali aktivatör olarak 2 modül Na₂SiO₃ ve 10 M NaOH karışımının 2/1 oranında kullanılmasına karar verilmiştir. Ayrıca bütün gruplar için çözelti/bağlayıcı oranı ise işlenebilirlik, kıvam ve basınç dayanımları açısından 0.43 olarak belirlenmiştir. Uygun ve yeterli kıvam için ek su yerine bağlayıcı ağırlığının %2'si oranında naftalin esaslı süper akışkanlaştırıcı katkı kullanılmış ve karışım oranları Çizelge 4'te sunulmuştur.

Çizelge 4. Karışım oranları (kg m^{-3})

Karışım Kodları	Ç/B Oranı	Dozaj	UK	YFC	Na_2SiO_3	NaOH	0-4 mm	4-8 mm
U100			500	-			1097	366
U80			400	100			1118	373
U70	0.43	500	350	150	143.33	71.67	1129	376
U60			300	200			1140	380
U50			250	250			1151	384

Karışımlarda kullanılan 10 M NaOH çözeltisi hazırlanırken oluşan reaksiyonlar ekzotermik olduğu için beton dökümünden 24 saat önce hazırlanmıştır. Geopolimer betonların üretiminde ilk olarak bağlayıcı ve NaOH çözeltisi 10 dm^3 kapasiteli 3 kademeli 280 dev dk^{-1} karıştırma hızına sahip karıştırıcıda 2 dk karıştırılmıştır. Daha sonra Na_2SiO_3 eklenerek 2 dk daha karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. En son ise akışkanlaştırıcı katkı ve agrega eklenerek karışım 2 dk daha karıştırılmıştır. Hazırlanan geopolimer beton karışımları $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ 'lük çelik küp kalıplara yerleştirilmiş ve sarsma tablasıyla sıkıştırma işlemi uygulanmıştır (Şekil 2).

Geopolimer beton numuneler hazırlanıp kalıplara yerleştirildikten sonra nem kaybının önlenmesi için kalıplarıyla birlikte yanmaz poşetlere yerleştirilerek 90°C 'lik ısı kürüne maruz bırakılmışlardır. İlk 24 saat sonunda numunelerin kalıpları sökülmüş ve daha sonra numuneler tekrar poşetlenerek ek 48 saat süreyle etüve yerleştirilmiştir (Şekil 3). 72 saatin sonunda ısı küründen çıkarılan numuneler poşetlerinden de çıkarılarak deney gününe kadar (3, 7, 28 ve 90 gün) laboratuvar ortamında bekletilmiştir.



Şekil 2. a) Karıştırıcı b) Numune kalıpları ve c) Hazırlanmış numuneler

Şekil 3. 90°C 'lik ısı kürüne yerleştirilmiş poşetli numuneler

Geopolimer beton numuneler 3, 7, 28 ve 90 günlük kür sürelerini tamamladıktan sonra TS EN 12390-3'ye göre basınç dayanımları tespit edilmiştir (TS EN 12390-3, 2019). Ayrıca 28 günlük kür

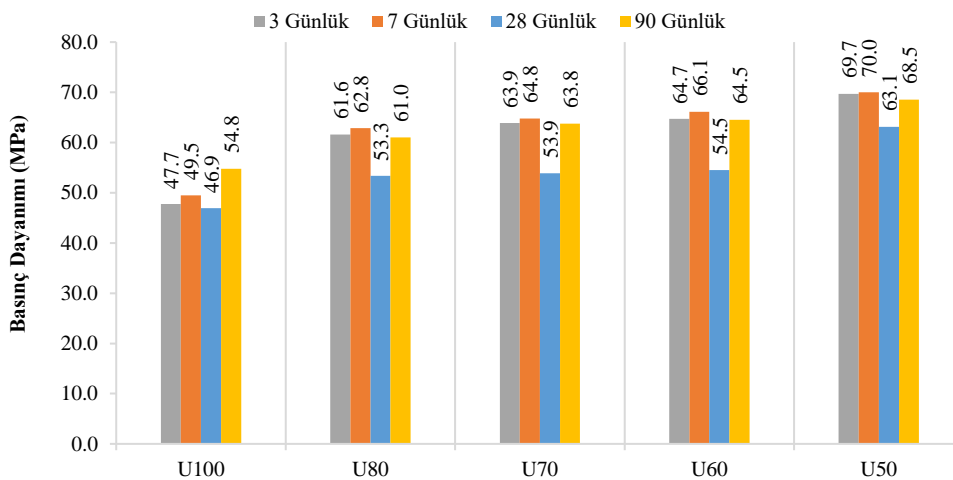
süresi sonunda, üretilen her karışımdan 3'er adet numune 200°C, 400°C, 600°C ve 800°C'de 2 saat süreyle yüksek sıcaklığa maruz bırakılıp bu numuneler üzerinde ASTM C 597'ye göre UPV, TS EN 13057'ye göre kılcal su emme, ağırlık değişimi ve basınç dayanımı deneyleri yapılmıştır (ASTM C 597-16, 2016; TS EN 13057, 2004). İyapı analizi kapsamında ise üretilen karışımlardan U100, U70 ve U50 gruplarının SEM ile içyapıları incelenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Basınç Dayanımı

Alkali ile aktive edilmiş veya geopolimer sistemler iki farklı gruptan oluşmaktadır. Birinci grupta alümina ve silika açısından zengin, CaO içermeyen veya çok düşük miktarda içeren F sınıfı uçucu kül veya metakaolin gibi malzemeler kullanılırken, ikinci grupta zengin CaO içeriğine sahip olup Al₂O₃ içermeyen veya düşük miktarda içeren yüksek fırın cürufu gibi bağlayıcı malzemeler kullanılmaktadır. Düşük CaO içeriğinde oluşan jel yapısı N-A-S-H iken zengin CaO içeriğine sahip karışımlarda oluşan jel yapısı C-A-S-H olarak karşımıza çıkmaktadır. Her iki sistemin kombinasyon halinde kullanıldığı sistemlerde (örneğin cüruf ve uçucu külün birlikte kullanımı vb.) her iki jel yapısının karmaşık bir kombinasyonunu görmek mümkün olabilmektedir (Ismail ve ark., 2018; Ghosh ve ark., 2018; Marvila de Azevedo, ve ark., 2021; Tayeh ve ark., 2021).

Dolayısıyla bu çalışma kapsamında kombinasyon halinde kullanılan bağlayıcı sistemle üretilen geopolimer beton numunelerinin 3, 7, 28 ve 90 günlük kür sürelerini tamamladıktan sonra basınç dayanımları tespit edilmiştir (Şekil 4). Sonuçlar incelendiğinde uçucu kül ve cürufun birlikte kullanıldığı tüm gruplarda cüruf miktarı arttıkça oluşan yapılar da bağlı olarak basınç dayanım değerlerinin arttığı ve 28. günde meydana gelen düşüşe rağmen 90 günün sonunda dayanımlarda tekrar artışların olduğu görülmektedir. Ayrıca erken yaş dayanımları incelendiğinde U100 karışımının 3 günde 90 günlük basınç dayanımının %87'sine ulaştığı görülmektedir. Haddad ve Alshbual doğal puzolanın hammadde olarak kullanıldığı bir çalışmada üretilen geopolimer betonların fiziksel ve mekanik özellikleri araştırılmış ve numunelerin 3 günlük kür süresinde ulaşacağı erken dayanımın, nihai dayanımlarının % 70'ini aştığı ifade edilmiştir (Haddad ve Alshbuol, 2016). Bununla birlikte cüruf içeren bütün karışımlarda ise 3 günlük dayanımların 90 günlük dayanımlarla çok yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Geopolimer betonların basınç dayanımları

Geopolimer betonlarda laboratuvar ortamında havadaki nem ve CO₂ etkisiyle oluşan çirçklenmeden dolayı 28. günde dayanım düşüşleri olsa dahi ilerleyen süreçte devam eden puzolanik

reaksiyonların etkisiyle beton dayanımlarının arttığı düşünülmektedir. Benzer şekilde Wu ve ark. tarafından yapılan çalışmada kalsine kil esaslı geopolimer betonlarda çiçeklenme etkisinden dolayı basınç dayanımlarının yaklaşık %26.8 oranında düştüğü görülmektedir (Zhang ve ark., 2014; Wu ve ark., 2022). Ayrıca Akbulut ve ark. tarafından yapılan çalışmada perlit esaslı geopolimer betonda dayanım düşüşlerinin olduğu ancak sonradan ilerleyen süreçte tekrardan dayanımların arttığı görülmektedir (Akbulut ve ark., 2021). Dolayısıyla bu betonların mekanik veya durabilite özelliklerinin tespit edilmesi ve nihai bir karara varmak için daha uzun süreli testlerin yapılması elzemdir. 7. günden 28. güne kadar basınç dayanımlarındaki düşüşler incelendiğinde U100, U80, U70, U60 ve U50 grupları için sırasıyla %5.25, %15.12, %16.82, %17.53 ve %9.82 olduğu gözlemlenirken, 28. günden sonraki basınç dayanım artış oranlarının aynı gruplar için sırasıyla %16.82, %14.37 %18.34, %18.36 ve %8.56 olduğu görülmektedir. Ancak nihai dayanımlar incelendiğinde en yüksek sonucun U50 grubuna ait olduğu görülmektedir. Sonuç olarak cürufun uçucu kül esaslı geopolimer beton karışımlarına eklenmesi basınç dayanımları üzerinde pozitif bir etkiye sahiptir ve dayanım kazanma hızını artırmıştır. Deb ve ark. yaptıkları çalışmalarında uçucu kül esaslı karışıma %10 ve %20 oranında cüruf ekleyerek ürettikleri geopolimer betonların basınç dayanımlarının yaklaşık %17 arttığını belirtmişlerdir (Deb ve ark., 2014).

Ayrıca yapılan bir başka araştırmada yüksek CaO içeriğine ek olarak YFC'nin yüksek amorf yapısı ve reaktivitesinin sadece geopolimerizasyon hızını arttırmakla kalmadığı, aynı zamanda daha fazla C-S-H jel potansiyeli oluşturduğu ifade edilmiştir. Böylece mikro yapının iyileştirilmesi ile önemli bir dayanım kazanımı elde edilmiştir (Oh ve ark., 2010; Nath ve Sarker, 2014; Negahban ve ark., 2021).

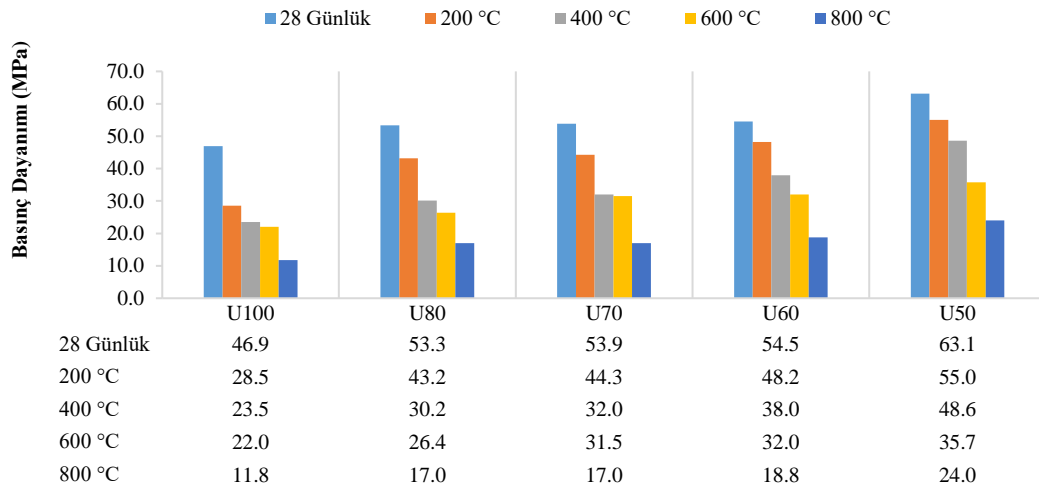
Yüksek sıcaklık etkisi

Basınç dayanımı değişimi

Geopolimer beton numunelerinin 28 günlük ve 4 farklı yüksek sıcaklık etkisinden sonraki basınç dayanım sonuçları Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5 incelendiğinde, yüksek sıcaklık etkisinden sonra geopolimer betonların basınç dayanımlarında düşüş olduğu ve sıcaklık arttıkça basınç dayanımlarındaki düşüşlerin arttığı gözlemlenmektedir.

U100, U80, U70, U60, U50 karışımlarının 28 günlük basınç dayanımlara göre düşüş oranları 200°C için sırasıyla %39.16, %19, %17.76, %11.63, %12.8 olarak elde edilmiştir. Karışımların basınç dayanımlarındaki düşüşler incelendiğinde genellikle cüruf oranı arttıkça dayanım düşüşlerinin azaldığı ve betonların daha durabil olduğu görülmektedir. Örneğin 400°C için U100, U80, U70, U60, U50 karışımlarının 28 günlük basınç dayanımlarına göre düşüş oranları %43.44, %40.52, %30.26 ve %23 olarak elde edilmiştir. Özellikle 400°C'den sonra daha fazla dayanım düşüşleri elde edilmiş ancak en fazla düşüş 800°C için tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklık etkisinden sonra beton bünyesindeki suyun bir kısmını 200°C civarında kaybetmekte ve sonuçta büzülme ve çatlaklar oluşmaktadır. Bu büzülme ve çatlaklar sonucunda dayanım kayıpları oluşmaktadır. Luo ve ark. yaptıkları çalışmada %5 cüruf katkılı ve uçucu kül esaslı geopolimer betonu 200°C, 400°C, 600°C ve 800°C yüksek sıcaklığa maruz bıraktıktan sonra 100°C'ye kadar dayanımın arttığını ancak 200-600°C arasında kademeli olarak dayanımın düştüğünü ifade etmişlerdir (Luo ve ark., 2022).

Ayrıca 800°C'de geopolimer betonlar bünyelerindeki suyu kaybetmeler dahi 1000°C gibi çok yüksek sıcaklıklarda dayanım düşüşleri ile beraber stabilitelerini koruyabilmektedir (Barbosa ve MacKenzie, 2003; Akbulut ve ark., 2021; Karagöl ve ark., 2021; Turhan ve ark., 2021).



Şekil 5. Yüksek sıcaklık etkisinden sonra geopolimer betonların basınç dayanımları

Bütün gruplar içinde en fazla dayanım kaybı 800°C’de U100 grubu için elde edilmiş olup %68.56’dır. Aynı sıcaklık derecesinde en düşük basınç dayanım kaybı ise %61.95 olup yine U50 grubu için elde edilmiştir. Ayrıca üretilen betonların görsel incelemesinde 600°C’ye kadar çatlaklar olmakla birlikte parçalanmadığı ancak 800°C’den sonra içyapılarının değişimi ve sinterleşme gibi reaksiyonlar neticesinde var olan çatlakların ilerlediği, ufalanmaların ve renk değişimlerinin olduğu görülmektedir. Benzer şekilde Kuranlı ve ark. (2022) yaptıkları çalışmada geopolimer betonun 600°C ve 900°C’de sırasıyla yaklaşık olarak %54 ve %93’lere varan basınç dayanım kayıplarının olduğunu ifade etmişlerdir (Kuranlı ve ark., 2022).

Ağırlık değişimi

Üretilen her gruptan en az 3’er adet numunenin yüksek sıcaklık öncesi ve sonrasında ağırlıkları tespit edilerek, elde edilen sonuçlar yüzde olarak Çizelge 5’te verilmiştir.

Çizelge 51. Yüksek sıcaklık sonrası ağırlık değişimi

Karışımlar	Ağırlık Değişimi (%)			
	200°C	400°C	600°C	800°C
U100	0.97	1.81	3.48	7.19
U80	0.33	2.14	3.27	6.22
U70	0.37	2.19	3.47	6.70
U60	0.40	2.18	3.61	6.88
U50	0.65	2.24	4.28	6.00

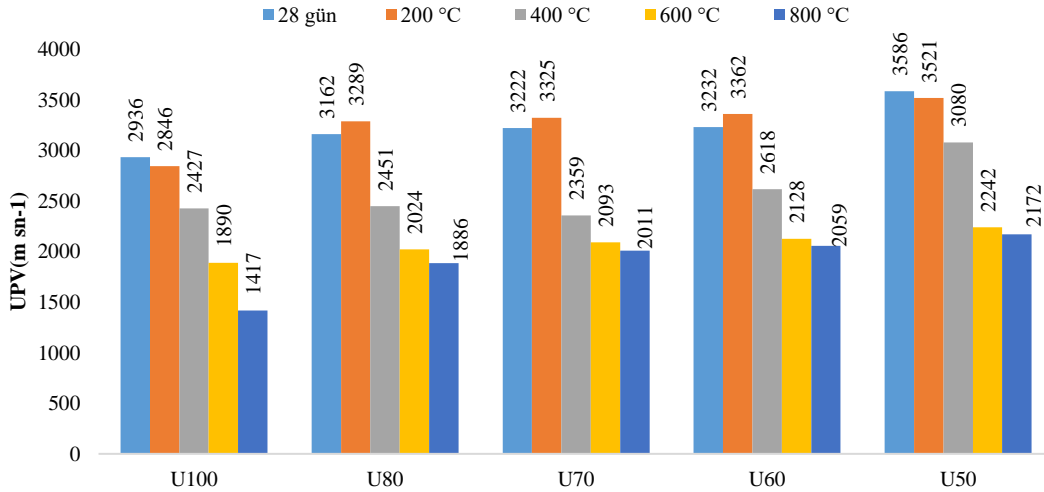
Numunelerin bünyelerindeki suyun yüksek sıcaklık etkisiyle azalmasından dolayı ağırlık değişimleri kaçınılmazdır. Geopolimer beton numunelerinin 200°C, 400°C, 600°C ve 800°C’lik yüksek sıcaklığa maruz kaldıktan sonraki ağırlık değişimi sonuçları incelendiğinde bütün gruplarda sıcaklık artışı ile kayıp oranlarının yükseldiği görülmektedir. 800°C yüksek sıcaklıktan sonra %100 uçucu kül içeren karışımda ağırlık kaybının tüm gruplar içinde maksimum olduğu gözlenmektedir. Ayrıca bütün gruplar içerisinde ve tüm sıcaklıklar için en düşük ağırlık kayıpları U80 grubuna aittir. Diğer karışımlarda cüruf oranı arttıkça ağırlık değişim yüzdeleri artmaktadır. Sıcaklık artışı ile matraste dehidrasyon oluşur, su yüzeye doğru hareket ederek numuneyi terk eder. Bu durum mikro yapıya zarar vermekte ve geopolimer numunelerde ağırlık kaybına neden olmaktadır (Kong ve ark., 2007). Kuranlı ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada yüksek sıcaklık etkisinden sonra geopolimer beton numunelerinin ağırlık değişimleri incelenmiş ve 300°C, 600°C ve 900°C’de yaklaşık olarak sırasıyla %4.65, %6.13 ve %10.8’lik bir kayıp olduğu ifade edilmiştir (Kuranlı ve ark., 2022).

UPV

UPV deney metodu beton numuneler üzerinde uygulanan ve en çok tercih edilen tahribatsız deney yöntemlerinden birisidir. Bu çalışmada da yüksek sıcaklık etkisinden önce (28 günlük) ve 200°C, 400°C, 600°C ve 800°C'lik yüksek sıcaklık etkisinden sonra karışımların UPV değerlerinin basınç dayanımları ile paralel olacak şekilde azaldığı görülmektedir (Şekil 6). Karışımlar incelendiğinde hem 28 günlük en yüksek sonucun hem de yüksek sıcaklık etkisinden sonra bütün sıcaklık değerleri için elde edilen en yüksek sonuçların U50 karışımına ait olduğu gözlenmektedir. Bu durum bağlayıcı malzeme olarak karışımlara YFC eklenmesine atfedilebilir. Çünkü eklenen YFC ile beraber karışımların yüksek reaktivitesi geopolimer betonda reaksiyonların hızlanmasına ve daha fazla Al içeriğine sahip olan C-A-S-H jel yapısının oluşumuna neden olarak daha güçlü bir yapıya yol açmıştır. Bu yapının oluşumu ile basınç dayanımına benzer şekilde UPV değerlerinin de artmasını açıklanabilir (Negahban ve ark., 2021).

Sıcaklık artışıyla azalan UPV değerleri yangın etkisinden sonra mikro yapıda meydana gelen çatlaklar ve boşluklar ile ve nem durumunun da değişmesiyle açıklanabilir. Deneysel sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, başlangıç aşamalarında daha fazla polimerizasyon meydana gelirken mikroyapıdaki boşluklar hızlı bir şekilde dolmakta ve betonun mekanik ve fiziksel özellikleri gelişmektedir. Ancak yüksek sıcaklık etkisi ile birlikte karışımdaki mevcut nem geopolimer öncü çerçevesinden dışarı çıkmaktadır. Bu nem kaybı, yapıyı gözenekli ve zayıf hale getirmektedir (Elvery ve Ibrahim, 1976; Ghosh ve ark., 2018).

YFC oranı attıkça içyapının geliştiği ve daha yoğun bir mikro yapının oluşumuyla beton boşluk oranının azaldığı ve UPV değerlerinin basınç dayanımlarında olduğu gibi geliştiği görülmektedir. Ayrıca SEM görüntülerinden de elde edilen sonuçlara göre yüksek sıcaklık etkisinden sonra U50 grubunun çok daha yoğun bir mikro yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.



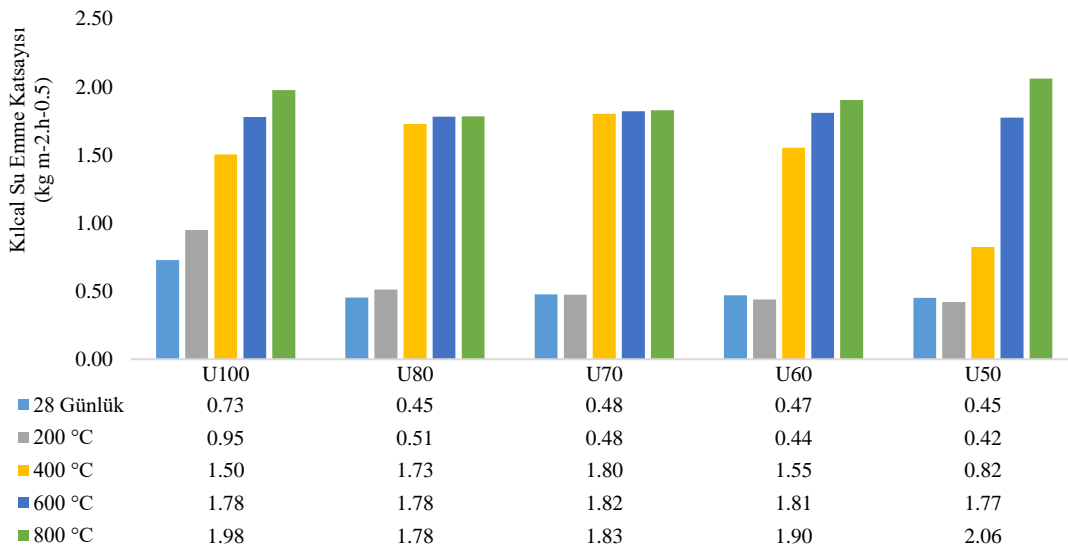
Şekil 6. Yüksek sıcaklık etkisinden sonra geopolimer betonların UPV değerleri

Kılcal su emme

Betonların kılcal su emme değeri betonun boşluk yapısı ile ilişkili olup özellikle durabilite açısından değerlendirilmesi gereken önemli özelliklerden birisidir. Bütün karışımların 28 günlük ve 4 farklı yüksek sıcaklıktan sonra elde edilen kılcal su emme değerleri Şekil 7'de sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde sıcaklık arttıkça özellikle 400°C ve sonrasında bütün karışımların kılcal su emme değerlerinin hızla arttığı gözlenmiştir. Genel olarak U50 grubunun 400°C'ye kadar diğer gruplara göre kılcal su emme değerlerinin oldukça düşük olduğu ve 600°C'den sonra ise bütün grupların kılcal su

emme değerlerinin birbirine çok yakın olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca karışımlardaki YFC oranı arttıkça hem 28 günlük numuneler için hem de 200°C, 400°C ve 600°C yüksek sıcaklık etkisinden sonra kılcal su emme değerlerinin düştüğü gözlenmektedir. Karışımlardaki YFC oranı arttıkça bağlayıcı malzemedeki CaO artmakta ve geopolimerizasyon reaksiyonları sonucunda oluşan N-A-S-H jellerinin dışında ek olarak C-A-S-H jel yapısının da oluşması boşlukların daha fazla dolmasını sağlarken betonun permeabilitesi azalmaktadır. (Negahban ve ark., 2021).

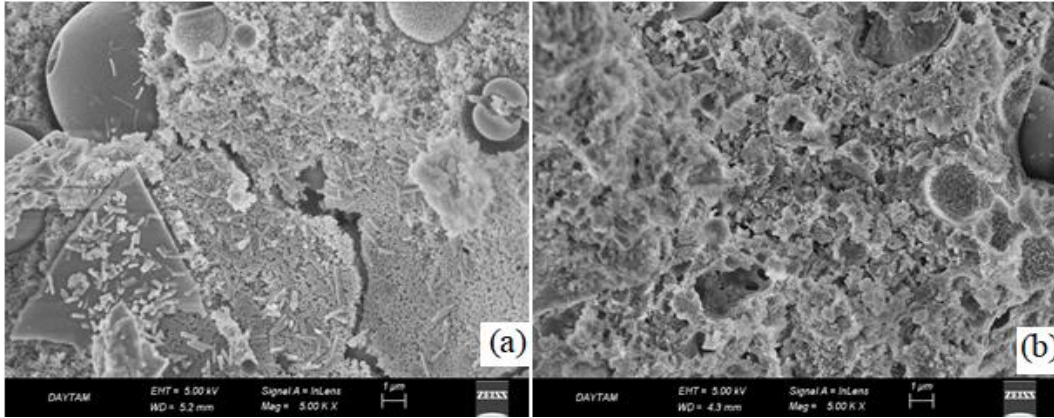
Ancak 800°C'den sonra U80 karışımının kılcal su emme katsayısı 1.78 kg m⁻².h^{-0.5} iken U50 karışımının kılcal su emme katsayısı ise 2.06 kg m⁻².h^{-0.5} olarak elde edilmiştir. Bu değerler aynı sıcaklık için en yüksek ve en düşük değerlerdir. Normal betonla kıyaslandığında ise yangın etkisinden sonra dahi geopolimer beton numunelerinin kılcal su emme değerlerinin normal betonun kılcal su emme değerinden çok daha düşük olduğu gözlenmektedir.



Şekil 7. Yüksek sıcaklık etkisinden sonra geopolimer betonların kılcal su emme katsayıları

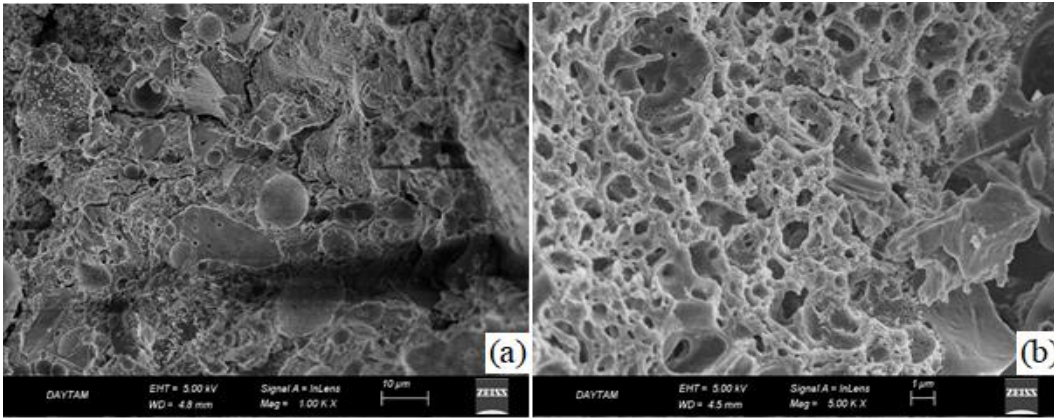
SEM

Yüksek sıcaklığa maruz kaldıktan sonra içyapılarında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla basınç dayanımı, UPV ve kılcal su emme deney sonuçlarına göre seçilen U100 ve U50 karışımlarının 200°C, 400°C, 600°C ve 800°C'deki SEM görüntüleri Şekil 8-11'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde 200°C ve 400°C'de bazı mikro çatlaklar olmakla birlikte mikroyapının daha stabil olduğu ancak 600°C ve 800°C'de dehidrasyonun ilerlemesi neticesinde daha boşluklu bir yapının oluştuğu ve var olan çatlakların büyüdüğü gözlenmektedir. Özellikle U100 karışımı için 200°C'de boşluk ve derin çatlaklar fark edilmekte ve iğnemsî formda veya kümelenmiş halde jel yapısının oluştuğu görülmektedir. Buna karşın YFC içeren U50 karışımının 200°C'de yine iğnemsî formda veya kümelenmiş halde jel yapısı ile beraber çok daha yoğun ve boşluksuz bir matris yapısına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 8. U100 karışımının 200°C (a) ve 400°C (b) için SEM görüntüleri

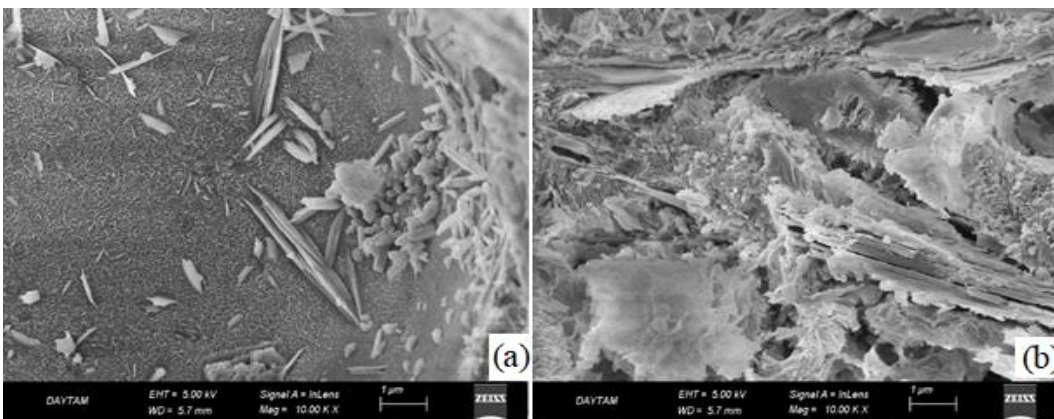
400°C için her iki karışımın mikro yapıları benzerlik göstermekle beraber U50 karışımında kümelenmiş yapılar daha çok dikkat çekmektedir. 600°C’de ise numunelerin içerisindeki serbest suyun buharlaşması ve hidroksil gruplarının kademeli olarak salınması ve numuneyi terk etmesi nedeniyle U100 ve U50 karışımlarının her ikisi içinde boşluklar ve çatlaklar daha fazla göze çarpmaktadır.



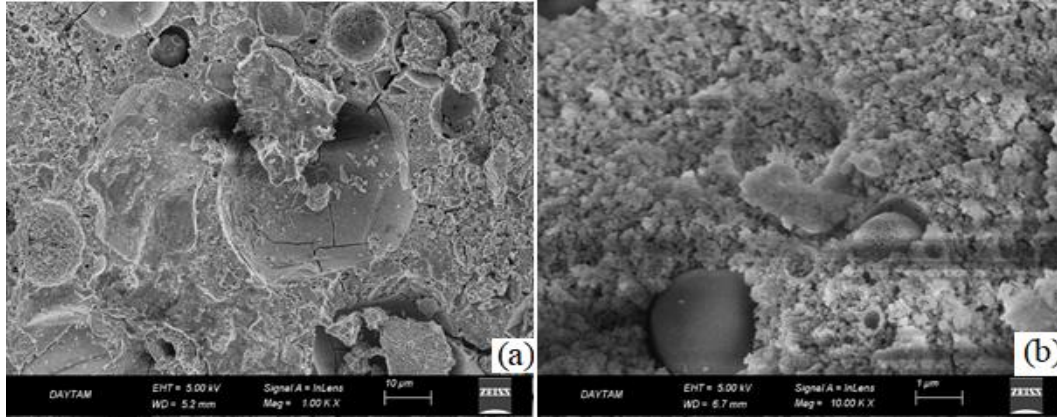
Şekil 9. U100 karışımının 600°C (a) ve 800°C (b) için SEM görüntüleri

U100 karışımı 800°C’de oldukça boşluklu bir yapıya sahipken, U50 karışımının genel olarak daha yoğun bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Sonuçta numuneler daha gözenekli hale gelmekte ve bu yüzden daha kusurlu ve çatlaklı bir yapı oluşmaktadır. Bu kusurlar ve çatlaklar mekanik özelliklerde dikkate değer bir düşüşe neden olmuştur (Song ve ark., 2018; Wang ve ark., 2022).

Literatürde yapılan benzer çalışmalar incelendiğinde 800°C’den daha yüksek olan sıcaklıklarda geopolimer betonların içyapılarında tahribat oranının arttığı ve çatlak ve boşlukların büyüdüğü ve mikroyapının bozulduğu görülmektedir (Kuranlı ve ark., 2022).



Şekil 10. U50 karışımının 200°C (a) ve 400°C (b) için SEM görüntüleri



Şekil 11. U50 karışımının 600°C (a) ve 800°C (b) için SEM görüntüleri

SONUÇ

Uçucu kül esaslı ve cüruf katkılı geopolimer beton üretiminde, 90°C ve 72 saat ısı küründe NaOH ve Na₂SiO₃ alkali aktivatörlerin birlikte kullanımının erken yaş dayanımına pozitif yönde etki ettiği görülmektedir. Erken yaş dayanımındaki artışa cürufun etkisi dikkate değerdir. Laboratuvar şartlarında bırakılan numunelerde 28. güne kadar olan dayanım düşüşlerinin mevcut ortamdaki CO₂ ve olası nem varlığında oluşabilecek çiçeklenme nedeniyle meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir. Fakat 28. günden 90. güne kadar olan süreçte devam ettiği düşünülen puzolanik reaksiyonlar nedeniyle dayanım artışları meydana gelmiştir. Yüksek sıcaklık etkisinden sonra bütün sıcaklıklar için karışımların basınç dayanımlarında düşüşler olmakta fakat cüruf oranı arttıkça dayanım düşüşlerinin azaldığı ve betonların daha durabil olduğu görülmektedir. Örneğin 200 ve 400°C’de yüksek sıcaklığa maruz kaldıktan sonra en düşük dayanım kaybı oranları U50 grubuna ait olup sırasıyla %12.8 ve %23’tür. Özellikle 400°C’den sonra daha yüksek dayanım düşüşleri elde edilmiş ancak en fazla düşüş 800°C için tespit edilmiştir. Bütün gruplar içinde 800°C’deki en fazla dayanım kaybı U100 grubu için %68.56 olarak elde edilmiştir ve yine bu karışımın aynı sıcaklıktaki ağırlık kaybı maksimum değere sahiptir. Sıcaklık derecesi arttıkça tüm gruplarda ağırlık kayıpları artmıştır. En düşük ağırlık kayıpları ise U80 grubuna aittir. Basınç dayanım ve UPV deney sonuçları karşılaştırıldığında en yüksek sonuçların U50 grubuna ait olduğu görülmektedir. Kılcal su emme katsayıları incelendiğinde ise özellikle 800°C için en düşük katsayının U80 grubuna en yüksek kılcal su emme katsayısının ise U50 grubuna ait olduğu görülmektedir. Üretilen geopolimer betonların normal Portland çimentosu ile üretilen betona göre özellikle kılcal su emme ve ağırlık değişimleri açısından çok daha iyi performans sergilediği görülmektedir. SEM analizleri neticesinde karışımların yüksek sıcaklık etkisinden sonra içyapıları incelendiğinde cüruf katkılı karışımların özellikle 400°C altında iğnemsî formda veya kümelenmiş halde jel yapısı ile beraber çok daha yoğun ve boşluksuz bir matris yapısına sahip olduğu görülmektedir. U100 grubunda daha fazla çatlak oluşumu görülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Programı tarafından desteklenen “Yüksek Sıcaklıktan Sonra Asit, Sülfat ve Tuz Etkisine Maruz Kalan Geopolimer Betonların Mekanik ve Durabilite Özelliklerinin Araştırılması” isimli FYL-2021-9650 kodlu yüksek lisans tez araştırma projesi ile desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Akbulut F, Polat R, Karagöl F, 2021. Erzurum Pasinler Bölgesi Perlitinin Geopolimer Üretiminde Kullanımının Araştırılması. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 10 (1): 37–45.
- Al-Mashhadani M, 2021. Strength Behavior of Geopolymer Based SIFCON with Different Fibers. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 28 (28): 1342–1347.
- ASTM C 597-16, 2016. Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete. 4.
- Barbosa VFF, MacKenzie KJD, 2003. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Materials Research Bulletin*, 38 (2): 319–331.
- Brough AR, Atkinson A, 2002. Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure. *Cement and Concrete Research*, 32 (6): 865–879.
- Das S, Saha P, Prajna Jena S, Panda P, 2021. Geopolymer concrete: Sustainable green concrete for reduced greenhouse gas emission – A review. *Materials Today: Proceedings*, 2214-7853: 1-10.
- Davidovits J, 1991. Geopolymers-Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 37 (8): 1633–1656.
- Davidovits J, 2020. *Geopolymer Chemistry and Applications*. 5-th edition, A. 680. Institute Geopolymere–Saint-Quentin. France.
- Deb PS, Nath P, Sarker PK, 2014. The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Materials & Design*, 62: 32–39.
- Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, Van Deventer JSJ, 2006. Geopolymer technology: The current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42 (9): 2917–2933.
- Ekinci E, Türkmen İ, 2021. Farklı Aktivatör Ve Ham Madde Değişkenlerinin Geopolimer Hamurun Basınç Dayanımına Etkisinin İncelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 24 (24): 169–175.
- Elvery RH, İbrahim LAM, 1976. Ultrasonic Assessment Of Concrete Strength At Early Ages. *Undefined*, 28 (97): 181–190.
- Ghosh R, Sagar SP, Kumar A, Gupta SK, Kumar S, 2018. Estimation of geopolymer concrete strength from ultrasonic pulse velocity (UPV) using high power pulser. *Journal of Building Engineering*, 16: 39–44.
- Gustavo W, Saavedra V, Daniela Angulo E, Mejía De Gutiérrez R, 2016. Fly Ash Slag Geopolymer Concrete: Resistance to Sodium and Magnesium Sulfate Attack. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28 (12): 1-8.
- Haddad RH, Alshbuol O, 2016. Production of geopolymer concrete using natural pozzolan: A parametric study. *Construction and Building Materials*, 114: 699–707.
- Hendriks CA, Worrell E, Price L, Martin N, Ozawa Meida L, de Jager D, Riemer P, 1999. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. *Greenhouse Gas Control Technologies*, 4: 939–944.
- İsa Atabey İ, Ay C, 2021. Kalsiyum Alüminat Çimentosunun Farklı Kür Koşullarında Atık Cam Tozu Esaslı Geopolimer Harçların Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 24 (24): 184–189.

- Ismail N, El-Hassan H, Asce M, 2018. Development and Characterization of Fly Ash–Slag Blended Geopolymer Mortar and Lightweight Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30 (4): 1-10.
- Kong DLY, Sanjayan JG, Sagoe-Crentsil K, 2007. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*, 37 (12): 1583–1589.
- Kuranlı ÖF, Uysal M, Abbas MT, Cosgun T, Niş A, Aygörmez Y, Canpolat O, Al-mashhadani MM, 2022. Evaluation of slag/fly ash based geopolymer concrete with steel, polypropylene and polyamide fibers. *Construction and Building Materials*, 325: 126747.
- Li Z, Liu S, 2007. Influence of Slag as Additive on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 19 (6): 470–474.
- Lloyd NA, Rangan BV, 2010. Geopolymer Concrete with Fly Ash. *Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, 2010, pp:1493–1504.
- Lu C, Wang Q, Liu Y, Xue T, Yu Q, Chen S, 2022a. Influence of new organic alkali activators on microstructure and strength of fly ash geopolymer. *Ceramics International*, 48 (9): 1-8.
- Lu C, Wang Q, Liu Y, Xue T, Yu Q, Chen S, 2022b. Influence of new organic alkali activators on microstructure and strength of fly ash geopolymer. *Ceramics International*, 48 (9): 1-7.
- Luo Y, Li SH, Klima KM, Brouwers HJH, Yu Q, 2022. Degradation mechanism of hybrid fly ash/slag based geopolymers exposed to elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*, 151: 106649.
- Marvila MT, de Azevedo ARG, de Vieira CMF, 2021. Reaction mechanisms of alkali-activated materials. *Revista Ibracon de Estruturas e Materiais*, 14 (3): 1-19.
- Marvila MT, de Azevedo ARG, de Matos PR, Monteiro SN, Vieira CMF, 2021. Rheological and the Fresh State Properties of Alkali-Activated Mortars by Blast Furnace Slag. *Materials (Basel, Switzerland)*, 14 (8): 1-17.
- Nath P, Sarker PK, 2014. Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition. *Construction and Building Materials*, 66: 163–171.
- Nawaz M, Heitor A, Sivakumar M, 2020. Geopolymers in construction - recent developments. *Construction and Building Materials*, 260: 120472.
- Negahban E, Bagheri A, Sanjayan J, 2021. Pore gradation effect on Portland cement and geopolymer concretes. *Cement and Concrete Composites*, 122: 104141.
- Neupane K, 2016. Fly ash and GGBFS based powder-activated geopolymer binders: A viable sustainable alternative of portland cement in concrete industry. *Mechanics of Materials*, 103: 110–122.
- Oh JE, Monteiro PJM, Jun SS, Choi S, Clark SM, 2010. The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, 40 (2): 189–196.
- Özcan U, Güngör S, 2019. Sürdürülebilir Bir Yöntem / Betonda Puzolan Kullanımı. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 15: 176–182.
- Roy DM, 1999. Alkali-activated cements: Opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research*, 29 (2): 249–254.
- Sharma A, Basumatary N, Singh P, Kapoor K, Singh SP, 2021. Potential of geopolymer concrete as substitution for conventional concrete: A review. *Materials Today: Proceedings*, 2214-7853: 1-7.

- Song H, Wei L, Ji Y, Cao L, Cheng F, 2018. Heavy metal fixing and heat resistance abilities of coal fly ash-waste glass based geopolymers by hydrothermal hot pressing. *Advanced Powder Technology*, 29 (6): 1487–1492.
- Stafford FN, Raupp-Pereira F, Labrincha JA, Hotza D, 2016. Life cycle assessment of the production of cement: A Brazilian case study. *Journal of Cleaner Production*, 137: 1293–1299.
- Tayeh BA, Zeyad AM, Agwa IS, Amin M, 2021a. Effect of elevated temperatures on mechanical properties of lightweight geopolymer concrete. *Case Studies in Construction Materials*, 15: 1-6.
- Tayeh BA, Zeyad AM, Agwa IS, Amin M, 2021b. Effect of elevated temperatures on mechanical properties of lightweight geopolymer concrete. *Case Studies in Construction Materials*, 15: 1-7.
- TS EN 1097-6, 2013. Agregaların mekanik ve fiziksel özellikleri için deneyler bölüm 6: Tane yoğunluğu ve su emme oranının tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- TS EN 12390-3, 2019. Beton - Sertleşmiş beton deneyleri - Bölüm 3: Deney numunelerinin basınç dayanımının tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- TS EN 13057, 2004. Beton yapılar, Koruma ve tamir için mamul ve sistemler, Deney metotları, Kılcal su emmeye direncin tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- TS EN 933-1, 2012. Agregaların geometrik özellikleri için deneyler bölüm 1: Tane büyüklüğü dağılımı tayini- Eleme metodu. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Turhan D, Karagöl F, Polat R, 2021. Investigation of the Properties of Perlite-Based Geopolymer Concrete with Red Mud. *PACE-2021 International Congress on the Phenomenological Aspects of Civil Engineering*, 2021, pp:1–7.
- Wang J, Zheng C, Mo L, GangaRao H, Liang R, 2022. Assessment of recycling use of GFRP powder as replacement of fly ash in geopolymer paste and concrete at ambient and high temperatures. *Ceramics International*, 2-14.
- Wu B, Ma X, Deng H, Li Y, Xiang Y, Zhu Y, 2022. An efficient approach for mitigation of efflorescence in fly ash-based geopolymer mortars under high-low humidity cycles. *Construction and Building Materials*, 317: 1-10.
- Yip CK, Lukey GC, Van Deventer JSJ, 2005. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*, 35 (9): 1688–1697.
- Zhang P, Gao Z, Wang J, Guo J, Hu S, Ling Y, 2020. Properties of fresh and hardened fly ash/slag based geopolymer concrete: A review. *Journal of Cleaner Production*, 270: 1-10.
- Zhang Z, Provis JL, Reid A, Wang H, 2014. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. *Cement and Concrete Research*, 64: 30–41.

Investigation of inhibition effect of folic acid (vitamin B₉) on angiotensin-converting enzyme activity purified from human plasma

Zehra BAŞ

ABSTRACT: Inhibition of the angiotensin-converting enzyme (ACE, EC 3.4.15.1) is one of the most important hypertension treatments. Here, ACE was purified from human plasma with affinity chromatography. The purity and molecule weight of ACE were identified utilizing the SDS-PAGE and viewed in two bands at around 60 kDa and 70 kDa on the gel. K_M and V_{max} constants from the Lineweaver-Burk graphic were computed to be 0.6 mM and 175.44 ($\mu\text{mol}/\text{min}$). mL^{-1} , respectively. The effects of folic acid (vitamin B₉) on purified ACE were studied. Folic acid on purified ACE demonstrated an inhibitory efficacy. The IC_{50} value for folic acid was calculated to be 127.94 μM . Kind of inhibitory and K_i constant for folic acid were defined. The kind of inhibitory for folic acid was found as non-competitive inhibitory. K_i constant was computed to be 226.59 μM for folic acid. In this study, it was concluded that folic acid, which shows an inhibitor efficacy on ACE, may have both therapeutic and protective impacts against hypertension.

Keywords: Angiotensin-converting enzyme, folic acid (vitamin B₉), inhibition, purification.

INTRODUCTION

Hypertension is a common chronic disease that threatens the health of middle-aged and elderly people. It causes serious diseases such as atherosclerosis, heart failure, coronary artery disease, and heart attack (Yu et al., 2020). One of the most important targets for the control of hypertension is the inhibition of the angiotensin-converting enzyme (ACE). The ACE in the renin-angiotensin system is a key enzyme that regulates blood pressure by providing transformation of angiotensin I to angiotensin II and inhibiting the bradykinin component. Therefore, reducing the concentration of angiotensin II by inactivating the ACE in the body is of great importance in patients with hypertension (Tu et al., 2018). However, synthetic ACE inhibitors like benazepril, captopril, and enalapril, which are utilized in the cure of hypertension, have side impacts like allergic reactions, skin rashes, and kidney failure (Liu et al., 2018). In recent experimental and clinical studies, the inhibitory effects of peptides, antioxidant components, herbs, and vitamins, which are determined to have few adverse impacts, on ACE are examined. For example, PNVA and PNLG peptides from sea cucumber-modified hydrolysates showed an inhibitory efficacy on ACE activity. IC₅₀ values of these peptides were found as 8.18 ± 0.24 and 13.16 ± 0.39 μM , respectively (Li et al., 2018). The extracts of the *Matricaria chamomilla* L. and *Juniperus excelsa* Bieb. demonstrated an inhibitory impact on ACE from human plasma (Bas et al., 2022; Basi et al., 2019). In our previous work, reduced glutathione (GSH) inhibited ACE purified from human plasma. K_i and IC₅₀ constants for GSH were computed as 11.7 μM and 16.2 μM , respectively (Basi and Turkoglu, 2019).

Folate, also known as vitamin B₉, is a water-soluble vitamin. Folate is an essential vitamin naturally obtained from foods, especially dark green leafy vegetables. Folic acid is the manufactured form of vitamin B₉ commonly found in supplements and foods enriched with vitamins. For folic acid to become metabolically active in humans, it must first be converted to dihydrofolate (DHF) and then to tetrahydrofolate (THF) by the enzyme DHF reductase (DHFR). THF participates in single carbon transfer reactions necessary for the synthesis of nitrogenous organic bases during DNA and RNA replication during cell division. Folic acid plays a major role in the maturation of red blood cells (Botez, 1976; Weinstein et al., 2003; Liew et al., 2016). In folate vitamin deficiency, many negative diseases such as megaloblastic anemia, hyperhomocysteinemia, cardiovascular diseases, neurological and cognitive impairment, cancer onset, and neural tube defects have been observed. At the same time, in many experimental studies, it has been designated that folic acid supplementation is protective and curative against many diseases like hypertension, cancer, coronary artery disease, and stroke (Liew et al., 2016).

Here, the in vitro inhibitory efficacy of folic acid (vitamin B₉) on ACE purified from human plasma was explored. Folic acid displayed a substantial inhibitory efficacy on purified ACE. The efficacy of folic acid on ACE in human plasma has not been explored to date.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Folic acid, lisinopril, N-[3-(2-Furyl)acryloyl]-L-phenylalanyl-glycyl-glycine (FAPGG), Na₂B₄O₇·10H₂O, HepesNa, and lisinopril from Sigma-Aldrich were purchased. NHS-activated Sepharose 4 Fast Flow was purchased from GE Healthcare Life Sciences.

Obtain the Human Plasma

Blood instances were got from Van Red Crescent Blood Center of Turkey. The blood instances were gathered in tubes including anticoagulant, afterwards, the tubes were centrifuged (1500 ×g,

20 min) and the plasma was attentively split from the blood. The plasma was anew centrifuged for 1 h (8500 ×g, 4 °C) to separate the intact cells and ghosts. A clean plasma was gained. The acquired plasma was utilized for tests.

Purification with Affinity Chromatography Procedure

NHS-activated Sepharose 4 Fast Flow (gel) was added onto the column (1cm×10 cm) by a equilibration tampon (pH 8.0, 20 mM Tris, 0.3 M NaCl). The flux rates were adjusted to 40 mL/h with a peristaltic pump. Human plasma added to the affinity column was equilibrated with an equilibration buffer. Cleaning of the gel was continued until the absorbance measurement at 280 nm was 0.1. Next, the elution buffer Na₂B₄O₇.10H₂O (pH 9.0, 50 mM) was passed through the column with a peristaltic pump. The elution with Na₂B₄O₇.10H₂O was acquired to be 1.5 mL fragments. The ACE in the fragments was gauged at 345 nm. The purified ACE was sliced into fragments and stored in a deep freeze (Pantoliano et al., 1984; Sabeur et al., 2001; Basi and Turkoglu, 2018).

ACE Activity Specification

The ACE activity was described at 35 °C utilizing the Holmquist process at 345 nm. The measuring cuvette, whose absorbance was measured, contained human plasma ACE, 50 mM HepesNa tampon (pH 7.5, 10 µM ZnCl₂, 0.3 M NaCl), and 1 mM FAPGG (Holmquist et al., 1979; Andújar-Sánchez et al., 2003).

Protein Specification

Protein concentrations of the purified fractions and human plasma hemolysate were specified by the Bradford method (Bradford, 1976).

Molecule Weight Specification by Sodium Dodecyl Sulfate-Polyacrylamide Gel Electrophoresis (SDS-PAGE)

The purity and molecule weight of ACE were defined utilizing the SDS-PAGE procedure (Laemmli, 1970).

Preparation of Folic acid (vitamin B₉) Solution

5 mg of folic acid (vitamin B₉) was resolved in a little pure water and it was complemented to 5 mL utilizing pure water.

Inhibition Effects of Folic Acid (vitamin B₉) on ACE

The efficacy of folic acid (vitamin B₉) on ACE from plasma was explored. Several concentrations of folic acid were attached to the test tube containing 100 µL ACE, 50 mM HepesNa tampon, and 1 mM FAPGG for the description of the ACE activities and the concentration range. With the obtained concentration values, the Activity% versus inhibitor graphic was formed. The IC₅₀ constant of folic acid was computed from the equality of the inhibitory graphic. The Lineweaver-Burk graphic was formed with 5 diverse FAPGG values and 3 diverse values of folic acid. The inhibitory type and K_i value of folic acid from this graphic were defined (Lineweaver and Burk, 1934).

RESULTS AND DISCUSSION

ACE plays a substantial role in the arrangement of blood pressure. Herein, ACE in the human plasma was purified by the affinity chromatography procedure. NHS-activated Sepharose 4 Fast Flow to be matrix and lisinopril was utilized as a ligand. NHS activated Sepharose 4 has the high flux and steadiness features of Fast Flow column packing. Therefore, in this study, purification with very high

purity and in one step was successfully carried out. Also, the in vitro inhibitor efficacy of folic acid (vitamin B₉) on the purified ACE was explored.

The ACE enzyme, which is a membrane protein located on the lumen surface of the cell membrane, has two forms, namely the somatic form and the germinal form (Bernstein et al., 2018). In a work by Strittmatter et al, the molecule weight with SDS-PAGE of ACE from rat lung and brain corpus striatum was determined to be 175 kDa and 165 kDa, respectively (Strittmatter et al., 1985). In our before works, the molecule weight of the ACE from sheep lungs and sheep kidneys was defined to be 70 and 60 kDa with SDS-PAGE (Aydin et al., 2021; Kiylik et al., 2022). In this study, the molecule weight and purity of the ACE from human plasma were described using SDS-PAGE, and 70 kDa and 60 kDa bands were analyzed on the gel (Figure 1).

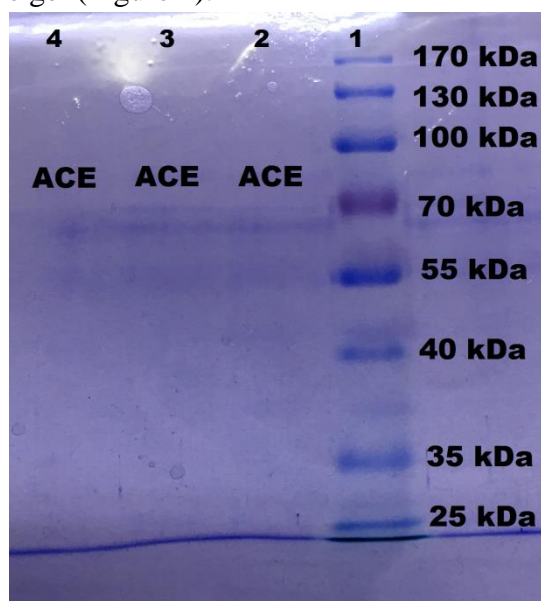


Figure 1. SDS-PAGE gel electrophoresis of ACE purified. Lane 1: Standard proteins (Fermentas unstained protein ladder SM0671). Lanes 2, 3, and 4: purified ACE from human plasma.

One of the most important causes of hypertension is the high activity of the ACE enzyme. Therefore, synthetical ACE inhibitors are generally utilized in the cure of this disease. However, these drugs accumulate in the body and cause many side effects. For this reason, many works have investigated the efficacy of native ingredients like herbs, peptides, and vitamins on ACE. For example, in a work, two ACE inhibitory peptides Glu–Ala–Leu–Val–Ser–Gln–Leu–Thr–Arg and Ala–Asn–Ser–Glu–Val–Ala–Gln–Trp–Arg were obtained from *Trichiurus lepturus* myosin. IC₅₀ values of these peptides were computed to be 91.48 μ M and 89.58 μ M, respectively (Fu et al., 2019). In our previous work, NADH showed inhibitory effects on ACE in sheep kidneys. K_i and IC₅₀ constants of NADH were designated as 175.08 μ M and 244.33 μ M, respectively (Kiylik et al., 2022). In another work, the IC₅₀ constants for fosinopril, captopril, and lisinopril, which indicate an inhibitory efficacy on ACE purified from bovine lung, were designated as 1.159 μ M, 0.835 nM, and 4.085 nM, respectively. GSH peptide and nicotinamide (vitamin B₃) indicated inhibitory effects on ACE in sheep kidneys. IC₅₀ constants for these components were designated as 7.3 μ M and 14.3 μ M and K_i constants were 6.7 μ M and 15.4 μ M. The inhibitory type of these components was designated as non-competitive (Bas, 2021). Extracts of *Thymbra sintonisii*, *Coriandrum sativum*, and *Chaerophyllum macropodum* plants demonstrated inhibitory effects on ACE in human plasma (Gür et al., 2020; Çelikezen et al., 2021).

Herein, the inhibition efficacy of folic acid (vitamin B₉) on pure ACE was examined. Folic acid displayed a major inhibitory efficacy with IC₅₀ values of 127.94 μ M (Figure 2). K_i values and

Investigation of inhibition effect of folic acid (vitamin B₉) on angiotensin-converting enzyme activity purified from human plasma

inhibition type were determined by Lineweaver-Burk charts. The type of inhibitory for folic acid was described to be reversible non-competitive inhibitory (Table 1). K_i value of folic acid was calculated as 226.59 μM (Figure 3).

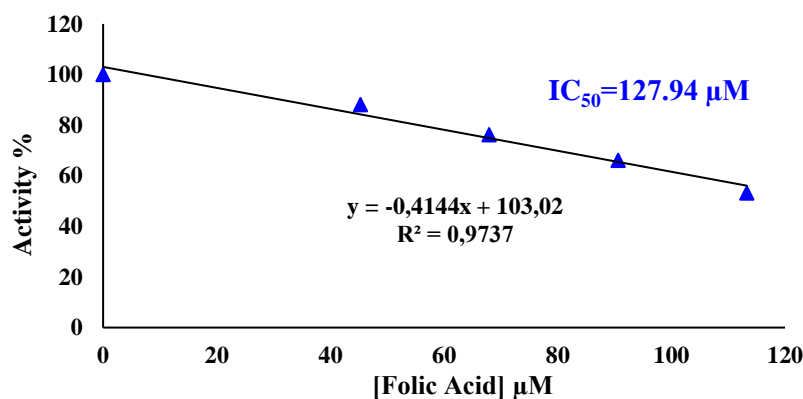


Figure 2. The inhibitory efficacy of folic acid (vitamin B₉) on ACE from human plasma. Four diverse folic acid (from 45.32 to 113.3 μM) values on ACE were examined.

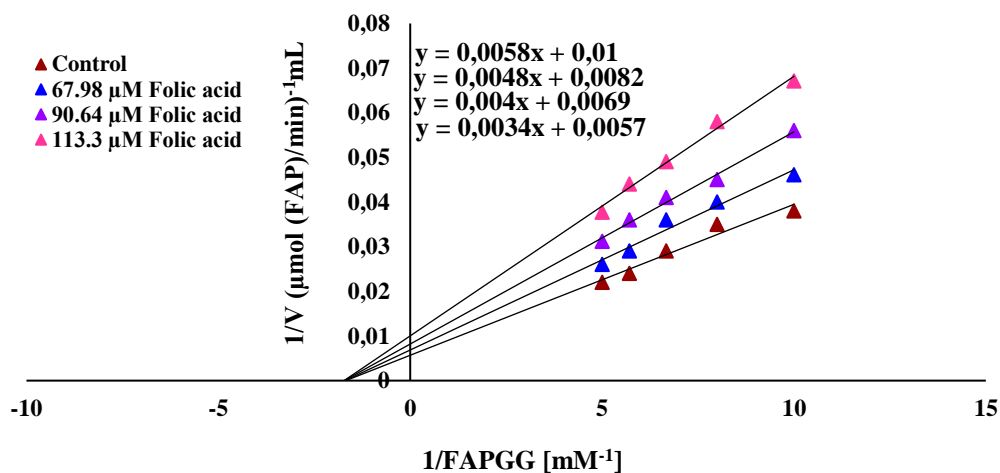


Figure 3. Lineweaver–Burk graph with five diverse substrate concentrations (FAPGG) and three diverse folic acid (vitamin B₉) concentrations used for the determination of the inhibitory type and K_i .

Table 1. Comparison table of IC_{50} , K_i values, and inhibitory types acquired from regression analysis graphs for ACE in the presence of diverse inhibitors and peptides concentrations.

ACE Inhibitor	IC_{50}	K_i	Inhibition type	References
Folic acid (Vitamin B ₉)	127.94 μM	226.59 μM	Non-competitive	This work
Reduced glutathione (GSH)	16.2 μM	11.7 μM	Non-competitive	(Basi and Turkoglu, 2019).
PNVA peptide	8.18±0.24 μM	-	-	(Li et al., 2018)
PNLG peptide	13.16±0.39 μM	-	-	(Li et al., 2018)
NADH	244.233 μM	175.08 μM	Non-competitive	(Kiylik et al., 2022).
Nicotinamide (Vitamin B ₃)	14.3 μM	15.4 μM	Non-competitive	(Bas, 2021).
Reduced glutathione (GSH)	7.3 μM	6.7 μM	Non-competitive	(Bas, 2021).

Biochemical features were designated to further characterize the ACE purified from human plasma. Evaluations were performed for the ACE at 5 diverse FAPGG values. Then, the Lineweaver-Burk graphic was formed with these concentrations (Figure 3). With this graphic, K_M and V_{max} constants were found to be 0.6 mM and 175.44 ($\mu\text{mol}/\text{min}$).mL⁻¹, respectively.

Folic acid or folate, called vitamin B₉, is one of the B vitamins. Folic acid, which is transformed into folate by the body, is used as a nutritional supplement and in food supplements. Folate is necessary for metabolizing amino acids required for cell division and the production of DNA and RNA (Choi et al., 2014; West et al., 2020). In many in vivo works, it has been observed that folic acid has preventive and therapeutical impacts against many diseases such as cardiovascular diseases, hypertension, coronary artery disease, and cancer. For example, in twelve randomized controlled trials, a folic acid supplement of at least 5000 mg/day for 2 to 16 weeks was administered to hypertensive subjects. The pooled estimate of the efficacy on systolic blood pressure (SBP) and diastolic blood pressure (DBP) after folic acid supplementation was -2.03 mm Hg. Folic acid supplementation reduced SBP (McRae, 2009). A study by Qin et al. observed that folic acid addition substantially decreased the advance of carotid intima-media thickness, especially in subjects with elevated cardiovascular disease or chronic kidney disease (Qin et al., 2012). A meta-analysis based on randomized studies found that folic acid supplementation decreased the stroke risk by 8% (Hou et al., 2012).

CONCLUSION

Hypertension, a serious health problem, is a significant risk factor responsible for cardiovascular diseases. One of the causes of hypertension is high ACE activity. Therefore, one of the most used drugs in hypertension patients is ACE inhibitors. However, synthetic drugs like fosinopril, captopril, and lisinopril have been found to have many adverse impacts. Therefore, in recent works, the inhibitory efficacy of native components on ACE has been explored. Folic acid (vitamin B₉) displayed a significant inhibitor efficacy with IC₅₀ values of 127.94 µM on ACE activity. Vitamins are essential organic compounds taken from natural foods for the growth and development of living things. Also, many in vivo works have indicated that folic acid supplementation has a treatment efficacy on many illnesses like hypertension, stroke, cardiovascular diseases, cancer, kidney disease, and hyperhomocysteinemia. In this in vitro study, it was concluded that folic acid may be protective against hypertension by showing an inhibitory effect on ACE.

REFERENCES

- Andújar-Sánchez M, Cámara-Artigas A, Jara-Pérez V, 2003. Purification of angiotensin I converting enzyme from pig lung using concanavalin-A sepharose chromatography. *Journal of Chromatography B*, 783: 247-252.
- Aydin F, Turkoglu V, Bas Z, 2021. Purification and characterization of angiotensin-converting enzyme (ACE) from sheep lung, *Molecular Biology Reports* 48: 4191-4199.
- Bas Z, 2021. Inhibition effect of nicotinamide (vitamin B₃) and reduced glutathione (GSH) peptide on angiotensin-converting enzyme activity purified from sheep kidney, *International Journal of Biological Macromolecules*, 189: 65-71.
- Bas Z, Turkoglu V, Goz Y, 2022. Investigation of inhibition effect of butanol and water extracts of *Matricaria chamomilla* L. on angiotensin-converting enzyme purified from human plasma. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 69: 273–280.
- Basi Z, Turkoglu V, 2018. Purification of angiotensin-converting enzyme from human plasma and investigation of the effect of some active ingredients isolated from *Nigella sativa* L. extract on the enzyme activity. *Biomedical Chromatography*, 32: e4175.
- Basi Z, Turkoglu V, 2019. In vitro effect of oxidized and reduced glutathione peptides on angiotensin converting enzyme purified from human plasma. *Journal of Chromatography B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, 1104: 190-195.

Investigation of inhibition effect of folic acid (vitamin B₉) on angiotensin-converting enzyme activity purified from human plasma

- Basi Z, Turkoglu N, Turkoglu V, Karahan F, 2019. In vitro effect of ethyl acetate, butanol and water extracts of *Juniperus excelsa* Bieb. on angiotensin-converting enzyme purified from human plasma. *Chemical Papers*, 73: 2525–2533.
- Bernstein KE, Khan Z, Giani, JF, Cao DY, Bernstein, EA, Shen XZ, 2018. Angiotensin-converting enzyme in innate and adaptive immunity. *Nature reviews. Nephrology*, 14: 325–336.
- Botez MI, 1976. Folate deficiency and neurological disorders in adults. *Med Hypotheses*. 1976; 2(4):135-40.
- Bradford MM, 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72: 248-54.
- Choi JH, Yates Z, Veysey M, Heo YR, Lucock M, 2014. Contemporary issues surrounding folic Acid fortification initiatives. *Preventive Nutrition and Food Science*, 19 (4): 247–260.
- Çelikezen FÇ, Türkoğlu V, Fırat M, Baş Z, 2021. The Effects of *Coriandrum sativum* L. and *Chaerophyllum macropodium* Boiss. (Apiaceae) on human plasma angiotensin-converting enzyme (ACE) in vitro. *BEU Journal of Science*, 10 (3): 710-718.
- Fu W, Chen C, Zeng H, Lin J, Zhang Y, Hu J, Zheng B, 2019. Novel angiotensin-converting enzyme inhibitory peptides derived from *Trichiurus lepturus* myosin: Molecular docking and surface plasmon resonance study. *LWT*, 110: 54-63.
- Gür T, Karahan F, Baş Z, Türkoğlu V, 2020. The Determination of Inhibition Effect of Extracts of *Thymbra sintenisii* Bornm. et Aznav. Subsp on Angiotensin Converting Enzyme. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 10 (3): 1848-1856.
- Holmquist B, Bünning P, Riordan JF, 1979. A continuous spectrophotometric assay for angiotensin converting enzyme. *Analytical Biochemistry*, 95 (2): 540-548.
- Huo Y, Qin X, Wang J, Sun N, Zeng Q, Xu X, Liu, L Xu, X, Wang X, 2012. Efficacy of folic acid supplementation in stroke prevention: new insight from a meta-analysis. *International Journal of Clinical Practice*, 66 (6): 544-51.
- Karahan F, Turkoglu V, 2021 Enhanced purification protocol for the angiotensin-converting enzyme from bovine systems and investigation of the in vitro effect of some active substances *Chemico-Biological Interactions*, 347: 109604.
- Kiylik A, Turkoglu V, Bas Z, 2022. Purification of angiotensin-converting enzyme (ACE) from sheep kidney and inhibition effect of reduced nicotinamide adenine dinucleotide (NADH) on purified ACE activity. *Cell Biochemistry and Biophysics*, 80: 115-122.
- Laemmli UK, 1970. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, 227: 680-685.
- Li J, Liu, Z, Zhao Y, Zhu X, Yu R, Dong S, Wu H, 2018. Novel natural angiotensin converting enzyme (ACE)-inhibitory peptides derived from sea cucumber-modified hydrolysates by adding exogenous proline and a study of their structure–activity relationship. *Marine Drugs*, 16 (8): 271.
- Liew SC, 2016. Folic acid and diseases - Supplement it or not? *Revista da Associação Médica Brasileira*, 62 (1): 90-100.
- Lineweaver H, Burk D, 1934. The determination of enzyme dissociation constants. *Journal of the American Chemical Society*, 56: 658–660.
- Liu CL, Fang L, Min WH, Liu JS, Li HM, 2018. Exploration of the molecular interactions between angiotensin-I-converting enzyme (ACE) and the inhibitory peptides derived from hazelnut (*Corylus heterophylla* Fisch.). *Food Chemistry*, 245: 471–480.

Investigation of inhibition effect of folic acid (vitamin B₉) on angiotensin-converting enzyme activity purified from human plasma

- McRae MP, 2009. High-dose folic acid supplementation effects on endothelial function and blood pressure in hypertensive patients: a meta-analysis of randomized controlled clinical trials. *Journal of Chiropractic Medicine*, 8 (1): 15-24.
- Pantoliano MW, Holmquist B, Riordan JF, 1984. Affinity chromatographic purification of angiotensin converting enzyme. *Biochemistry*, 23 (5): 1037-1042.
- Qin X, Xu M, Zhang, Y, Li J, Xu X, Wang X, Xu X, Huo Y, 2012. Effect of folic acid supplementation on the progression of carotid intima-media thickness: a meta-analysis of randomized controlled trials. *Atherosclerosis*, 222 (2): 307-313.
- Sabeur K, Vo AT, Ball BA, 2001. Characterization of angiotensin-converting enzyme in canine testis. *Reproduction*, 122 (1): 139-146.
- Strittmatter SM, Thiele EA, Kapiloff MS, Snyder SH, 1985. A rat brain isozyme of angiotensin-converting enzyme unique specificity for amidated peptide substrates. *The Journal of Biological Chemistry*, 260 (17): 9825-9832.
- Tu M, Wang C, Chen C, Zhang R, Liu H, Lu W, Jiang L, Du M, 2018. Identification of a novel ACE-inhibitory peptide from casein and evaluation of the inhibitory mechanisms. *Food Chemistry*, 256: 98-104.
- Weinstein SJ, Hartman TJ, Stolzenberg-Solomon R, Pietinen P, Barrett MJ, Taylor PR, Virtamo, J, Albanes D, 2003. Null association between prostate cancer and serum folate, vitamin B(6), vitamin B(12), and homocysteine. *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, 12: 1271-1272.
- West AA, Caudill MA, Bailey LB, 2020. "Folate". In BP Marriott, DF Birt, VA Stallings, AA Yates (eds.). *Present Knowledge in Nutrition*, Eleventh Edition. London, United Kingdom: Academic Press (Elsevier). Pp: 273–88.
- Yu ZP, Guo H, Shiuan D, Xia CS, Zhao WZ, Ding L, Zheng FP, Liu JB, 2020. Interaction mechanism of egg white-derived ACE inhibitory peptide TNGIIR with ACE and its effect on the expression of ACE and AT1 receptor. *Food Science and Human Wellness*, 9 (1): 52–57.

Investigation of Nirmatrelvir with Different Crystal Structures Effective on SARS-CoV-2 by *In Silico* Approaches

Burçin TÜRKMEMNOĞLU¹

ABSTRACT: A pandemic has been declared in the world with the Covid-19 disease caused by the SARS-CoV-2 virus. Scientists on this disease, which is of antiviral origin, have been seeking treatment against SARS-CoV-2 with experimental and computational methods since December 2019. Nirmatrelvir (PF-07321332; NMV), the antiviral component of PAXLOVID™, has been introduced as an inhibitor of the main protease (M^{Pro}) of this disease, which is a threat to human health, SARS-CoV-2. By analyzing the binding interactions between the target and the ligand as *in silico* with the molecular docking method of Computer Aided Drug Design (CADD), parameters such as amino acids in the binding site, docking score values, binding energy values can be determined. In this study, to six different binding parameters (Docking score, XP GScore, Glide evdw, Glide energy, Glide emodel, MM-GBSA ΔG_{Bind}) of Nirmatrelvir, an orally taken drug, on the effective crystal structures (7O46, 7QBB, 7NEO, 7B77, 7B2U, 7B2J, 7NBT and 7TVX) of M^{Pro} in SARS-CoV-2, were investigated with Schrödinger 2021-2 (Schrödinger, LLC New York, ABD) software. It is presented in this study that different crystal structures have different interactions.

Keywords: SARS-CoV-2, M^{Pro}, Nirmatrelvir, molecular docking

¹ Burçin TÜRKMEMNOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-5770-0847](https://orcid.org/0000-0002-5770-0847)), Erzincan Binali Yıldırım University, Faculty of Pharmacy, Department of Analytical Chemistry, Erzincan, Türkiye

* **Corresponding Author:** Burçin TÜRKMEMNOĞLU, e-mail: burcinnurkmenoglu@gmail.com

INTRODUCTION

COVID-19 has entered our lives as a disease produced by the SARS-CoV-2 virus, which is responsible for the current pandemic in the world (Catalan et al., 2022). Over the past two decades, strains of coronavirus have caused serious infections and deaths in humans. In December 2019, the third new strain of severe acute respiratory syndrome coronavirus, SARS-CoV-2, is known to have emerged in a seafood market in Wuhan, China (Asrani et al., 2020; Asrani et al., 2022). COVID-19, caused by the severe acute respiratory syndrome SARS-CoV-2, led to more than 478 million infections and more than 6,134 million deaths by 25 March 2022 (<https://www.worldometers.info/coronavirus/>). These data on the disease have shown that Covid-19 will continue to be in our lives for a long time.

The main protease (M^{Pro}) enzyme is one of the most important viral protease enzymes responsible for the proteolysis, viral replication, and infection process in the SARS-CoV-2 replication process (Allam et al., 2021; Boozari and Hosseinzadeh, 2021). Recombinant neutralizing monoclonal antibodies are used in the clinical treatment of COVID-19 (Hoffmann et al., 2022; Ullrich, Ekanayake, Otting, and Nitsche, 2022). The orally active drug Nirmatrelvir (PF-07321332, Paxlovid™ as a combination drug with ritonavir as a booster) was first approved for emergency use in the United Kingdom and United States in late 2021 (Ullrich et al., 2022). Nirmatrelvir shown in Figure 1 is an orally available peptidomimetic targeting M^{Pro} that uses a nitrile warhead to covalently bind the catalytic cysteine residue at the active site of the protease (Painter et al., 2021).

To provide a therapeutic option for the treatment of SARS-CoV-2 and its variants, Nirmatrelvir, the antiviral component of PAXLOVID™, a recently authorized oral outpatient treatment for conditional or emergency use treatment of COVID-19, was developed to inhibit SARS-CoV-2 replication (Rai et al., 2022). Nirmatrelvir (PF-07321332) is a specific inhibitor of the coronavirus M^{Pro} with potent antiviral activity against many human coronaviruses, including SARS-CoV-2, SARS-CoV and MERS (Owen et al., 2021; Rai et al., 2022).

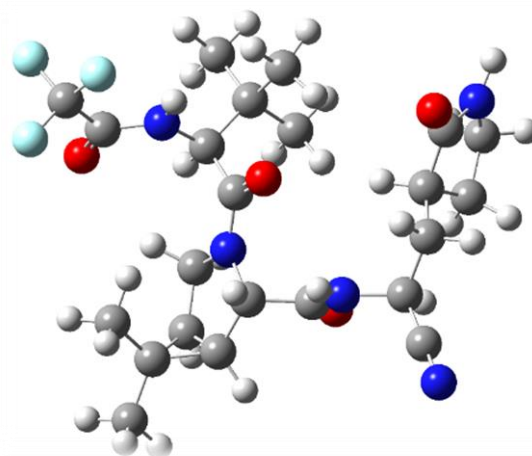


Figure 1. 3D representation of Nirmatrelvir in Gaussian 09 (Frisch and Clemente, 2009)

In studies conducted in recent years, researchers receive support from computer-aided drug design (CADD) methods to support experimental data or before starting experimental studies. In this way, the interaction between the reference drug and the target can be better understood and new lead compounds can be designed. With molecular docking, which is one of the leading CADD methods, binding sites between ligand-target, binding parameters (Glide score, binding energy, Glide emodel, Glide energy, etc. values) can be determined. In this study, the activities of SARS-CoV-2 main

protease enzyme was interacted with Nirmatrelvir drug *in silico* and its interaction on different crystal structures were discussed.

MATERIALS AND METHODS

Computational Methods

It is one of the Structure-Based Drug Design (SBDD) methods, which is a sub-branch of the molecular docking CADD method. The interaction of ligands in the target determined by this method is analyzed by *in silico* approach. In addition to estimating the strength and affinity of M^{Pro} ligand by molecular docking method, it makes it possible to determine the ligands and binding site residues in the crystal structure of the target enzyme and their interactions. In this study, to understand these interactions, all calculations were performed with the 2021-2 version of the Schrödinger 2021-2 (Schrödinger, LLC New York, ABD) software (Schrödinger Release 2021-2: Glide) graphical user wizard. In the method part of this study, the molecular docking protocol was applied as in previous studies (Anil et al., 2022; Çöl et al., 2022; Dadou et al., 2022; Kuzu et al., 2022).

Preparation of ligands

Nirmatrelvir was optimized using the LigPrep wizard utility of Schrödinger 2021-2 (Schrödinger, LLC New York, ABD) software (Anil et al., 2022; Çöl et al., 2022; Dadou et al., 2022) Schrödinger Release 2021-2: LigPrep). With this method, a net negative change of substituents was produced in each case using possible tautomeric states Epic at pH 7.0 ± 2.0 (Anil et al., 2022; Çöl et al., 2022, Kuzu et al., 2022).

Determination, retrieval and preparation of M^{Pro} crystal structure from PDB

Crystal structures related to M^{Pro} were obtained by examining the protein database (<https://www.rcsb.org/>). Crystal structures that can be effective in SARS-CoV-2 have been calculated for more than ten crystal structures by molecular docking *in silico*. However, the best results shown in Table 1. The crystal structures 7O46 (Luttens et al., 2022), 7QBB (Luttens et al., 2022), 7NEO (Luttens et al., 2022), 7B77 (Luttens et al., 2022), 7B2U (Luttens et al., 2022), 7B2J (Luttens et al., 2022), 7NBT (Luttens et al., 2022) and 7TVX were interacted with Nirmatrelvir, respectively. Crystal structures were prepared with the "Protein Preparation Wizard" interface of Schrödinger 2021-2 (Schrödinger, LLC New York, ABD) software (Anil et al., 2022; Kuzu et al., 2022; Schrödinger Release 2021-2: Protein Preparation Wizard; Epik).

Molecular docking steps in previous articles were used for protein preparation and MM-GBSA procedures (Anil et al., 2022; Çöl et al., 2022; Dadou et al., 2022; Kuzu et al., 2022). In this process, Schrödinger 2021-2 (Schrödinger, LLC New York, USA) software (Schrödinger Release 2021-2: Glide) is created with the Glide module and grid boxes are defined as 20x20x20 Å grid box-centered. Molecular docking calculations were completed with the Schrödinger Glide program and the best poses were determined depending on the parameters (docking score, XP GScore, Glide evdw, Glide energy, Glide emodel, MM-GBSA ΔG_{Bind}). Prime MM/GBSA analysis of Schrödinger 2021-2 software (Schrödinger Release 2021-2: Prime) is used to estimate ligand binding energies, including the OPLS-2005 force field, VSGB solvent model (Li et al., 2011).

It was performed to calculate the total energy of the binding between the Prime MM/GBSA and the ligand receptor. The binding parameters of Nirmatrelvir in different crystal structures were determined as a result of molecular docking studies.

RESULTS AND DISCUSSION

Due to this positive development, *in silico* approaches were made using the Schrödinger 2021-2 (Schrödinger, LLC New York, ABD) software to determine the binding site of Nirmatrelvir in different crystal structures and to calculate the binding parameters. According to the results in the Schrödinger 2021-2 software with different crystal structures, it is aimed to lead the next studies. Crystal structures from the protein database were individually interacted with Nirmatrelvir after performing molecular docking procedures. As a result of this interaction, resolution, docking score, XP Gscore, Glide evdw, Glide energy, Glide emodel and MM-GBSA ΔG_{Bind} energy values of 7O46 (Luttens et al., 2022), 7QBB (Luttens et al., 2022), 7NEO (Luttens et al., 2022), 7B77 (Luttens et al., 2022), 7B2U (Luttens et al., 2022), 7B2J (Luttens et al., 2022), 7NBT (Luttens et al., 2022) and 7TVX crystal structures and Nirmatrelvir were determined and presented in Table 1.

According to Table 1, when the results obtained after interacting with the crystal structure of Nirmatrelvir and PDB ID: 7B77 (Resolution= 1.60 Å) via *in silico* molecular docking method were examined, the docking score value is $-8.015 \text{ kcal mol}^{-1}$, the Glide evdw value is $-41.742 \text{ kcal mol}^{-1}$, Glide energy value was determined as $-52.847 \text{ kcal mol}^{-1}$, Glide emodel value as $-77.247 \text{ kcal mol}^{-1}$ and ΔG_{Bind} energy value as $-94.40 \text{ kcal mol}^{-1}$. In this study, it can be said that the best determined result according to Table 1 for both binding energy and docking score values is according to PDB ID: 7B77.

Table 1. Resolutions of different crystal structures interacting with nirmatrelvir and results of six different binding parameters

PDB ID	Resolution (Å)	Docking score (kcal mol ⁻¹)	XP GScore (kcal mol ⁻¹)	Glide evdw (kcal mol ⁻¹)	Glide energy (kcal mol ⁻¹)	Glide emodel (kcal mol ⁻¹)	MM-GBSA ΔG_{Bind} (kcal mol ⁻¹)
7O46	2.23	-6.554	-6.554	-41.850	-50.407	-74.529	-81.98
7QBB	2.00	-6.669	-6.669	-37.127	-46.625	-68.685	-92.02
7NEO	1.64	-5.169	-5.169	-42.831	-51.138	-67.750	-55.89
7B77	1.60	-8.015	-8.015	-41.742	-52.847	-77.247	-94.40
7B2U	1.55	-5.994	-5.994	-38.789	-51.922	-75.591	-76.11
7B2J	1.55	-7.157	-7.157	-42.152	-53.602	-78.331	-90.86
7NBT	1.63	-5.942	-5.942	-36.010	48.041	-64.183	-68.88
7TVX	2.09	-5.065	-5.065	-37.917	-46.900	-62.644	-48.43

According to Table 1, when analyzed according to the binding energy values of Nirmatrelvir ligand formed as a result of the interaction in crystal structures, 7O46's $-81.98 \text{ kcal mol}^{-1}$, 7QBB's $-92.02 \text{ kcal mol}^{-1}$, 7NEO's $-55.89 \text{ kcal mol}^{-1}$, 7B2U's $-76.11 \text{ kcal mol}^{-1}$, 7B2J was $-76.11 \text{ kcal mol}^{-1}$, 7NBT was $-68.88 \text{ kcal mol}^{-1}$, and 7TVX was $-48.43 \text{ kcal mol}^{-1}$. After the 7B77 crystal structure, it can be interpreted according to Table 1 that the best binding energy values are 7QBB, 7B2J and 7O46 structures, respectively.

Of course, *in silico* approaches, it can be interpreted theoretically whether it has a good interaction not only according to the binding parameter values, but also according to the amino acid residues in the binding site.

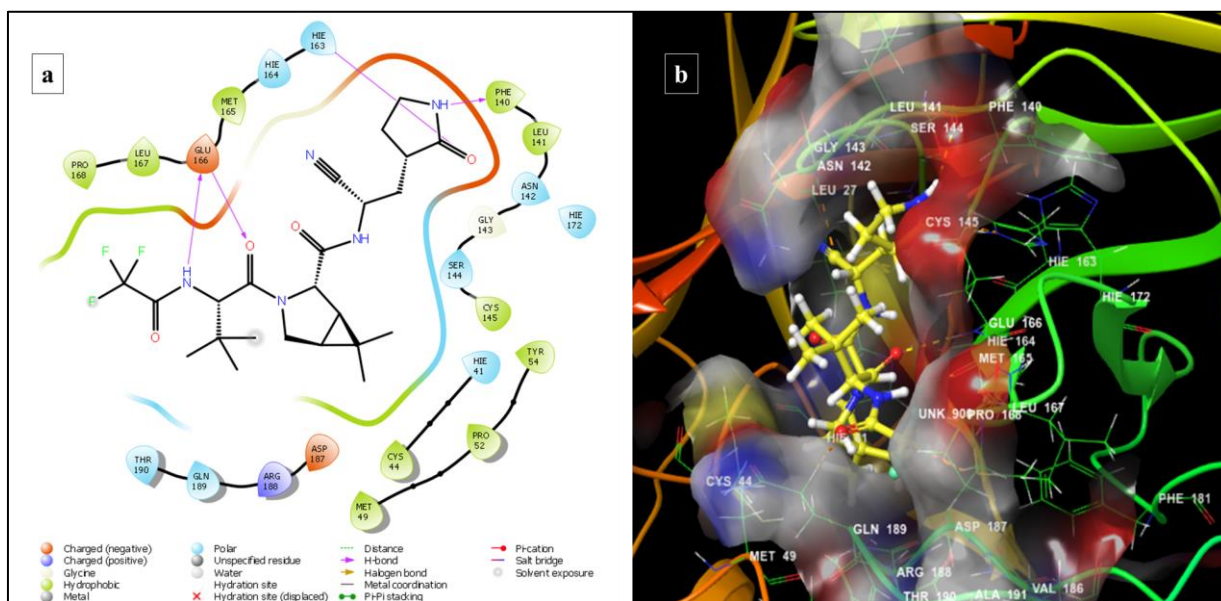


Figure 2. (a) 2D interaction diagram of Nirmatrelvir ligand with 7B77. (b) Molecular docked structure of Nirmatrelvir ligand to 7B77 crystal structure

In Figure 2 represented (a) 2D interaction diagram of Nirmatrelvir and PDB ID:7B77 crystal structure after interaction with MM-GBSA analysis in molecular docking, (b) 3D representation of the binding site between Nirmatrelvir-7B77 complex. Figure 2 shows the amino acids in the binding site of the 7B77 crystal structure, which has the best binding energy, in interaction with Nirmatrelvir. It has been determined that hydrogen bonding takes place with Phe140, Hie163, Glu166, and amino acids such as Hie164, Met165, Cys145 are docked in the active binding site.

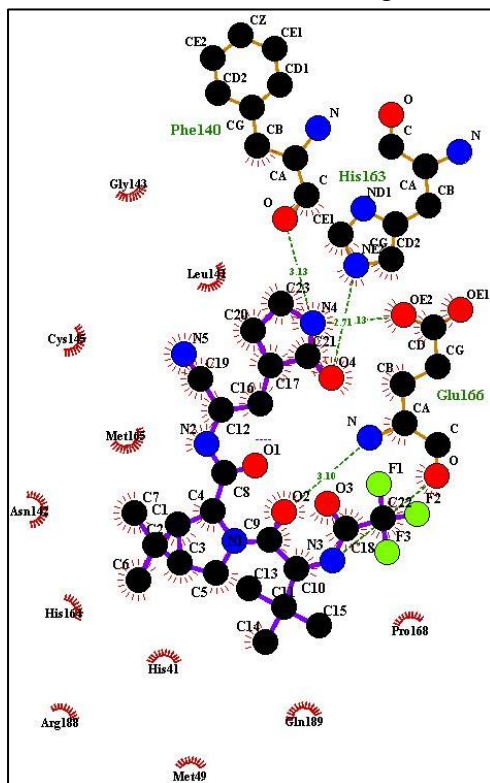


Figure 3. 2D interaction diagram of Nirmatrelvir and PDB ID: 7B77 generate in Ligplot+ software (Laskowski and Swindells, 2011)

After the model with the best binding energy was determined with the Schrödinger 2021-2 software (Schrödinger Release 2021-2: Glide; Schrödinger Release 2021-2: Prime), the investigation of the interaction of the 7B77 target structure with the Nirmatrelvir ligand was also performed using the LigPlot+ software (Laskowski and Swindells, 2011). Figure 3 shows the 2D interaction diagram of the 7B77-Nirmatrelvir docked construct obtained with LigPlot+ software. In Figure 3, bond lengths at the bond between the 7B77 crystal structure and Nirmatrelvir interacting *in silico* were determined. Nirmatrelvir's distance bonds with Phe140 amino acid 3.00, His163 amino acid 2.7, Glu166 amino acid 3.10 distance bonds shown in LigPlot+'s 2D diagram.

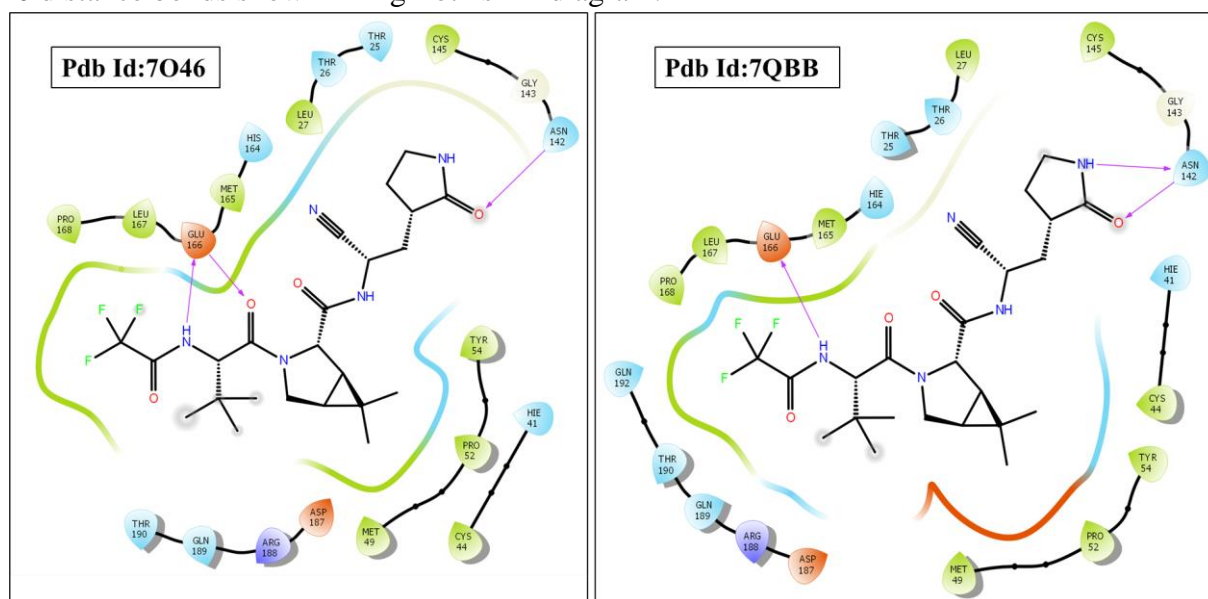


Figure 4. 2D interaction diagram of Nirmatrelvir ligand with respectively, 7O46 and 7QBB crystal structures

The crystal structures in Table 1 and the interactions of Nirmatrelvir with amino acid residues, which are the result of interactions with molecular docking, were all also examined in terms of binding site. In Figure 4, while 7O46 and Nirmatrelvir have a hydrogen bond interaction with Glu166 and a hydrogen bond interaction with Asn142, its interaction with important amino acids such as Cys145, His164, Met49 has been determined. In Figure 4, the 2D interaction diagram between 7QBB and Nirmatrelvir shows the hydrogen bond interaction with the amino acid Glu166, Asn142.

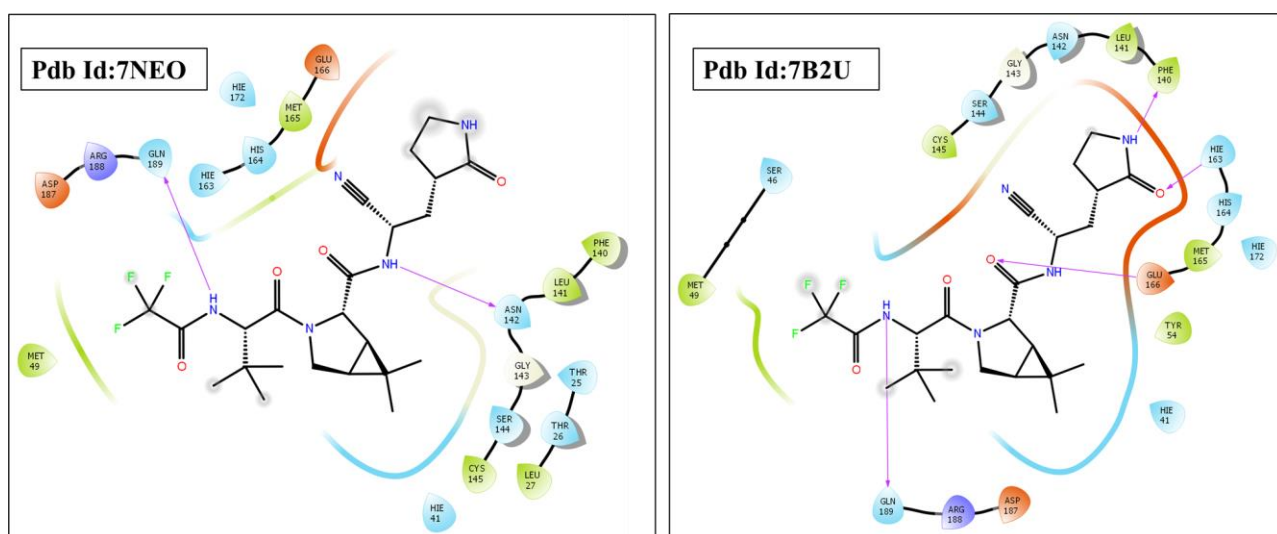


Figure 5. 2D interaction diagram of Nirmatrelvir ligand with respectively, 7NEO and 7B2U crystal structures

Figure 5 shown a 2D representation of the interaction of the 7NEO and 7B2U crystal structures in Table 1. As a result of the interaction between 7NEO and Nirmatrelvir, there is a hydrogen bond interaction between the amino acids Gln189 and Asn 142, and the ligand is docked in the region of important amino acids such as Glu166, Met165, Ser144, Cys145. When the interaction between 7B2U and Nirmatrelvir is examined, it can be interpreted that it interacts with different amino acids, makes hydrogen bond interactions with the amino acid residues Glu166, Hie163, Gln189, Phe140, and was docked in the binding site where the amino acids Cys145, Ser144, Gly143, Asn142 were docked.

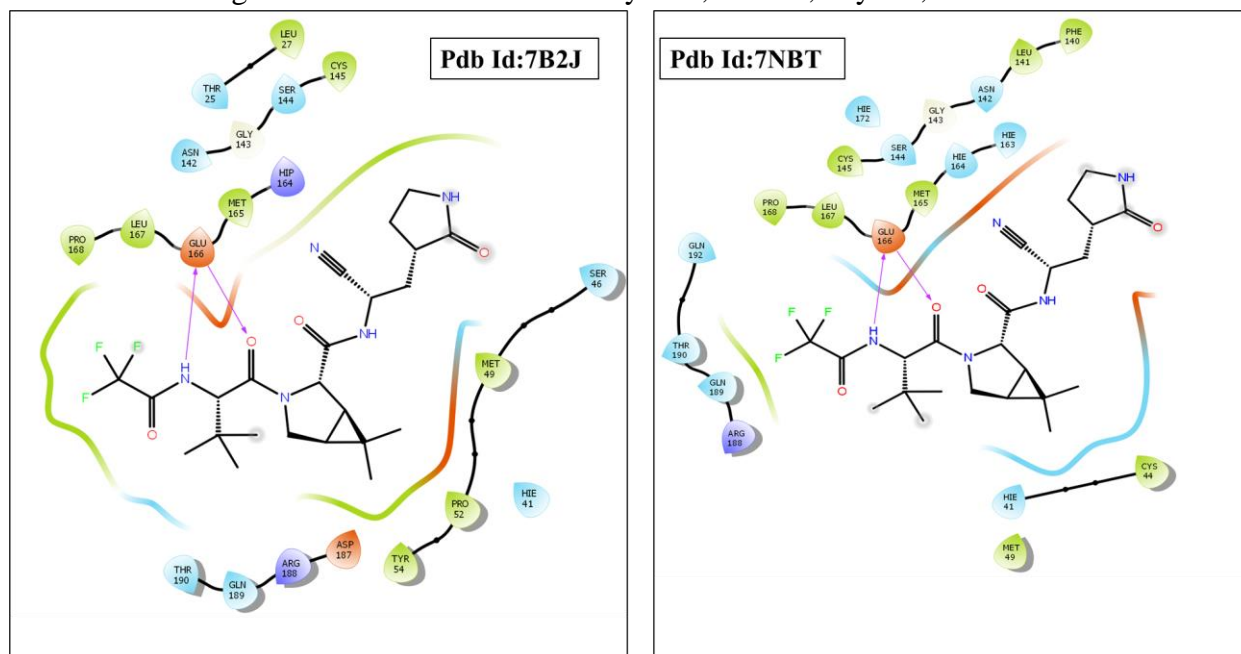


Figure 6. 2D interaction diagram of Nirmatrelvir ligand with respectively, 7B2J and 7NBTcrystal structures

In Figure 6, analysis was performed for Nirmatrelvir and 7B2J and 7NBT structures, which are also a different crystal structure. In the 2D interaction diagram between 7B2J and Nirmatrelvir, it was determined that it makes hydrogen bonds with Glu 166, and that there is an interaction in the region where the amino acids Met49, Pro52, Tyr54, Met165 are docked. Another crystal structure in Figure 6, 7NBT, has an H-bond interaction with the Glu166 amino acid of Nirmatrelvir.

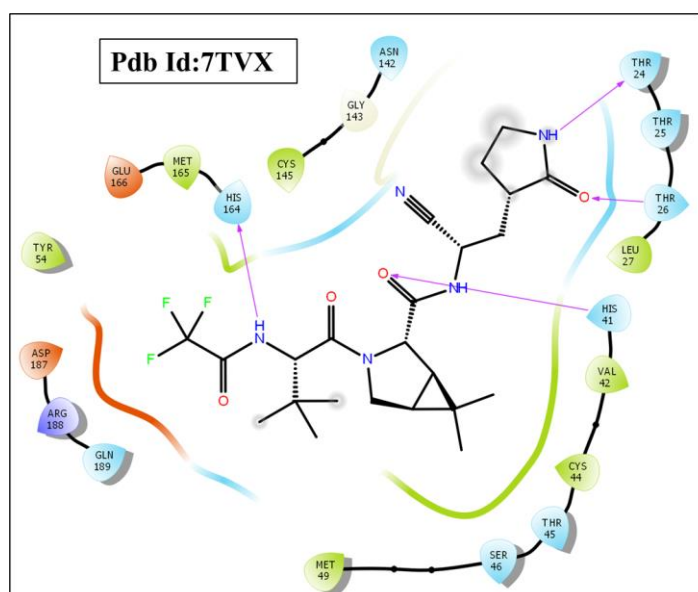


Figure 7. 2D interaction diagram of Nirmatrelvir ligand with 7TVX crystal structure

In Figure 7, the final crystal structure between 7TVX crystal structure and Nirmatrelvir were analyzed in this study. His 164, His41, Thr26, Thr24 had hydrogen bond interactions with amino acid residues.

CONCLUSION

In the study, SARS-CoV-2 of M^{Pro} different crystal structures were obtained from the protein database. Interactions with Nirmatrelvir, which has inhibitory properties on these crystal structures, were investigated using an *in silico* approach. The PDB codes of these crystal structures are 7O46, 7QBB, 7NEO, 7B77, 7B2U, 7B2J, 7NBT and 7TVX. Molecular docking studies were performed with Schrödinger 2021-2 (Schrödinger, LLC New York, USA) software. The most striking of the examined structures is PDB ID: 7B77. This is because the binding parameters between 7B77-Nirmatrelvir have the best ΔG_{Bind} , docking score and Glide emodel energy values in Table 1 and the presence of amino acids in the binding site presented in the Figure 2. In addition, it was determined that Glu166, Asn142, Hie163 and Cys145 amino acid residues, which have significant activity on M^{Pro} of SARS-CoV-2, participate in binding in all Nirmatrelvir and crystal structures. Molecular docking studies with this *in silico* approach will be pioneering for researchers working on a new drug candidate.

ACKNOWLEDGEMENTS

Author would like to thank Erzincan Binali Yıldırım University, Basic Sciences Application and Research Center (EBYU-EUTAM) for the Schrödinger Maestro 2021-2 program.

Conflict of Interest

The author declares no competing interests.

Author's Contributions

B.T. contributed to all molecular docking studies, HTS analyzes, discussed the results, and wrote the manuscript.

REFERENCES

- Allam AE, Abouelela ME, Assaf HK, Sayed AM, Nafady AM, El-Shanawany MA, Ohta T, 2021. Phytochemical and in silico studies for potential constituents from *Centaurium spicatum* as candidates against the SARS-CoV-2 main protease and RNA-dependent RNA polymerase. *Natural Product Research*, 1-8.
- Anil DA, Aydın BO, Demir Y, Turkmenoglu B, 2022. Design, synthesis, biological evaluation and molecular docking studies of novel 1H-1, 2, 3-Triazole derivatives as potent inhibitors of carbonic anhydrase, acetylcholinesterase and aldose reductase. *Journal of Molecular Structure*, 1257, 132613.
- Asrani P, Hasan GM, Sohal SS, Hassan MI, 2020. Molecular Basis of Pathogenesis of Coronaviruses: A Comparative Genomics Approach to Planetary Health to Prevent Zoonotic Outbreaks in the 21st Century. *Omics-a Journal of Integrative Biology*, 24(11), 634-644. doi:10.1089/omi.2020.0131
- Asrani P, Tiwari K, Eapen MS, McAlinden KD, Haug G, Johansen MD, Sohal SS, 2022. Clinical features and mechanistic insights into drug repurposing for combating COVID-19. *International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 142. doi:ARTN 10611410.1016/j.biocel.2021.106114
- Boozari M, Hosseinzadeh H, 2021. Natural products for COVID-19 prevention and treatment regarding to previous coronavirus infections and novel studies. *Phytotherapy Research*, 35(2), 864-876. doi:10.1002/ptr.6873

- Catalan IP, Marti CR, de la Sota DP, Alvarez AC, Gimeno MJE, Juana SF, Rincon JMR, 2022. Corticosteroids for COVID-19 symptoms and quality of life at 1 year from admission. *Journal of Medical Virology*, 94(1), 205-210. doi:10.1002/jmv.27296
- Çöl ÖF, Bozbey İ, Türkmenoğlu B, Uysal M, 2022. 3 (2H)-Pyridazinone Derivatives: Synthesis, In-Silico Studies, Structure-Activity Relationship and In-Vitro Evaluation for Acetylcholinesterase Enzyme Inhibition. *Journal of Molecular Structure*, 132970.
- Dadou S, Altay A, Koudad M, Türkmenoğlu B, Yeniçeri E, Çağlar S, Karrouchi K, 2022. Design, synthesis, anticancer evaluation and molecular docking studies of new imidazo [2, 1-b] thiazole-based chalcones. *Medicinal Chemistry Research*, 1-15.
- Frisch M, Clemente F, 2009. Gaussian 09, Revision A. 01, MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, HP Hratchian, AF Izmaylov, J. Bloino, G. Zhe.
- Hoffmann M, Krüger N, Schulz S, Cossmann A, Rocha C, Kempf A, Winkler MS, 2022. The Omicron variant is highly resistant against antibody-mediated neutralization: Implications for control of the COVID-19 pandemic. *Cell*, 185(3), 447-456.
<https://www.worldometers.info/coronavirus/>.
- Kuzu B, Hepokur C, Turkmenoglu B, Burmaoglu S, Algul O, 2022. Design, synthesis and in vitro antiproliferation activity of some 2-aryl and -heteroaryl benzoxazole derivatives. *Future Medicinal Chemistry*. doi:10.4155/fmc-2022-0076
- Laskowski RA, Swindells MB, 2011. LigPlot+: multiple ligand-protein interaction diagrams for drug discovery. In: ACS Publications.
- Li JN, Abel R, Zhu K, Cao YX, Zhao SW, Friesner RA, 2011. The VSGB 2.0 model: A next generation energy model for high resolution protein structure modeling. *Proteins-Structure Function and Bioinformatics*, 79(10), 2794-2812. doi:10.1002/prot.23106
- Luttens A, Gullberg H, Abdurakhmanov E, Vo DD, Akaberi D, Talibov VO, Carlsson J, 2022. Ultralarge Virtual Screening Identifies SARS-CoV-2 Main Protease Inhibitors with Broad-Spectrum Activity against Coronaviruses. *Journal of the American Chemical Society*, 144(7), 2905-2920. doi:10.1021/jacs.1c08402
- Owen DR, Allerton CMN, Anderson AS, Aschenbrenner L, Avery M, Berritt S, Zhu YA, 2021. An oral SARS-CoV-2 M-pro inhibitor clinical candidate for the treatment of COVID-19. *Science*, 374(6575), 1586-+. doi:10.1126/science.abl4784
- Painter GR, Natchus MG, Cohen O, Holman W, Painter WP, 2021. Developing a direct acting, orally available antiviral agent in a pandemic: the evolution of molnupiravir as a potential treatment for COVID-19. *Current Opinion in Virology*, 50, 17-22. doi:10.1016/j.coviro.2021.06.003
- Rai DK, Yurgelonis I, McMonagle P, Rothan HA, Hao L, Gribenko A, Zhu Y, 2022. Nirmatrelvir, an orally active M^{Pro} inhibitor, is a potent inhibitor of SARS-CoV-2 Variants of Concern. *bioRxiv*.
- Schrödinger Release 2021-2: Glide, S., LLC, New York, NY, 2021.
- Schrödinger Release 2021-2: LigPrep, S., LLC, New York, NY, 2021.
- Schrödinger Release 2021-2: Prime, S., LLC, New York, NY, 2021.
- Schrödinger Release 2021-2: Protein Preparation Wizard; Epik, S., LLC, New York, NY, 2021; Impact, Schrödinger, LLC, New York, NY; Prime, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2021.
- Ullrich S, Ekanayake KB, Otting G, Nitsche C, 2022. Main protease mutants of SARS-CoV-2 variants remain susceptible to nirmatrelvir. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 128629.

Atf İçin: Çoban C, Temel Y, Çiftci M, 2022. Koyun Dalak Dokusundan Saflaştırılan Glukoz-6-Fosfat Dehidrogenaz ve Glutasyon Redüktaz Enzimi Üzerine Diklofenak Sodyumun İn Vitro Etkileri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1624 - 1634.

To Cite: Çoban C, Temel Y, Çiftci M, 2022. In Vitro Effects of Diclofenac Sodium on Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase and Glutathione Reductase Enzymes Purified from Sheep Spleen Tissue. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1624 - 1634.

Koyun Dalak Dokusundan Saflaştırılan Glukoz-6-Fosfat Dehidrogenaz ve Glutasyon Redüktaz Enzimi Üzerine Diklofenak Sodyumun İn Vitro Etkileri

Çiğdem ÇOBAN¹, Yusuf TEMEL¹, Mehmet ÇİFTÇİ^{2*}

ÖZET: Bu çalışmada, artrit ve akut yaralanmalarda enflamasyonu önlemek ve ağrıyı dindirmek için kullanılan diklofenak sodyumun, koyun dalak dokusundan saflaştırılan glukoz-6-fosfat dehidrogenaz enzimi (G6PD; E.C. 1.1.1.49) ve glutasyon redüktaz enzimi (GR; E.C. 1.8.1.7) üzerine *in vitro* etkileri araştırıldı. Çalışmanın ilk aşamasında G6PD ve GR enzimleri koyun dalak dokusundan, amonyum sülfat (NH₄)₂SO₄ çöktürmesi ve 2', 5' ADP-Sepharose-4B jel afinite kromatografisi ile saflaştırıldı. Enzimlerin saflık dereceleri sodyum dodesilsülfat poliakrilamid jel elektroforezi (SDS-PAGE) metodu ile kontrol edildi. Çalışmanın ikinci aşamasında saf olarak elde edilen enzim aktiviteleri üzerine diklofenak sodyumun etkileri araştırıldı. Enzimler üzerinde inhibisyon etkisi gösteren diklofenak sodyumun için % Aktivite-[I] grafiği çizilerek IC₅₀ değerleri hesaplandı. Ayrıca beş farklı substrat konsantrasyonu ve üç farklı inhibitör konsantrasyonlarıyla ölçümler yapılarak Lineweaver-Burk grafikleri çizildi. Elde edilen bu grafiklerden diklofenak sodyumun G6PD enzimini 0.51 mM, IC₅₀ değeri ve 0.48 ± 0.01 mM Ki değeri ile yarışmasız olarak inhibe ettiği belirlendi. GR enzimini ise 6.55 mM IC₅₀ değeri ve 15.69 ± 0.84 mM Ki değeri ile yarışmasız olarak inhibe ettiği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: G6PD, GR, diklofenak sodyum, inhibisyon

***In Vitro* Effects of Diclofenac Sodium on Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase and Glutathione Reductase Enzymes Purified from Sheep Spleen Tissue**

ABSTRACT: In this study, *in vitro* effects of diclofenac sodium, which is used to prevent inflammation and alleviate pain in arthritis and acute injuries, on glucose-6-phosphate dehydrogenase enzyme (G6PD; EC 1.1.1.49) and glutathione reductase enzyme (GR; EC 1.8.1.7) purified from sheep spleen tissue were investigated. In the first stage of the study, G6PD and GR enzymes were purified from sheep spleen tissue by ammonium sulfate (NH₄)₂SO₄ precipitation and 2', 5' ADP-Sepharose-4B gel affinity chromatography. The purity levels of the enzymes were checked by the sodium dodesilsulfate polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE) method. In the second stage of the study, the effects of diclofenac sodium on the pure enzyme activities were investigated. IC₅₀ values were calculated by plotting the % Activity-[I] graph for diclofenac sodium, which has an inhibitory effect on enzymes. In addition, Lineweaver-Burk graphs were drawn by making measurements with five different substrate concentrations and three different inhibitor concentrations. From these graphs, it was determined that G6PD enzyme inhibited with 0.51 mM IC₅₀ value and 0.48 ± 0.01 mM Ki value non competitively, by diclofenac sodium. It was determined that the GR enzyme inhibited with an 6.55 mM IC₅₀ value of and 15.69 ± 0.84 mM Ki value non competitively.

Keywords: G6PD, GR, diclofenac sodium, inhibition

¹ Çiğdem ÇOBAN ([Orcid ID: 0000-0003-1141-544X](https://orcid.org/0000-0003-1141-544X)), Yusuf TEMEL ([Orcid ID: 0000-0001-8148-3718](https://orcid.org/0000-0001-8148-3718)), Solhan Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Bingöl, Türkiye

^{2*} Mehmet ÇİFTÇİ ([Orcid ID: 0000-0002-1748-3729](https://orcid.org/0000-0002-1748-3729)), Bingöl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Bingöl, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehmet ÇİFTÇİ, e-mail: mciftci@bingol.edu.tr

GİRİŞ

Oksidatif reaksiyonlarda indirgenmiş halde bulunan glutasyon (GSH) molekülü çoğunlukla peroksitlerin parçalanmasında enzimatik reaksiyonlarla okside glutasyon (GSSG)'a dönüşür (Knapen et al., 1999; Gill et al., 2013). Bu dönüşümde çeşitli enzimler görev yapmaktadır. GSSG'nin GSH'a dönüştürülmesini katalizleyen, hücre içi savunma sisteminde yer alan enzim GR'dir. Hücre için hayati öneme sahip GSH/GSSG oranı bu enzim sayesinde belirli seviyede kalır. GSSG ve GSH olmak üzere iki formda bulunan glutasyon molekülü yapısında tripeptit içeren önemli bir tiyol (-SH)'dur. Bu molekül, yapısında hücre içi serbest -SH gruplarını büyük bölümünü bulundurduğundan dolayı özellikle serbest radikallere karşı hücreyi koruyucu antioksidan etki yapmaktadır (Knapen et al., 1999; Demir ve ark., 2006). Ayrıca deoksiribo nükleik asit (DNA) ve protein sentezi, aminoasit taşınması, bazı antineoplastik ilaçların ve bazı metabolik son ürünlerin detoksifikasyonunu yapması, hücrede sistein deposu halinde olması, disülfid bağları içeren insülin gibi bazı proteinlerin disülfid yapılarının koparılması ve bazı enzimlerin metabolik reaksiyonlarında rol oynaması şeklinde sıralanabilecek birçok görevi bulunmaktadır. Bu önemli görevlerden dolayı hücre içindeki glutasyon konsantrasyon eksikliği sonucu metabolizmada bozukluklar meydana gelebilmektedir. Eritrosit hücrelerinde bu oranın düşmesi ile hemoliz gerçekleşmektedir (Carlberg and Mannervik., 1981; Çiftci ve ark., 2000; Keha ve Küfrevioğlu.,2010).

Glutasyonun indirgenebilmesi için nikotinamid adenin dinükleotit fosfat (NADPH)'a ihtiyaç vardır. Gerekli olan NADPH pentoz fosfat yolundan elde edilir (Akkemik ve ark., 2011; Adem ve Ciftci., 2012). Pentoz fosfat yolunun ilk enzimi olan G6PD enzimi nikotinamid adenin dinükleotid (NAD⁺) varlığında NADPH üretimiyle beraber riboz fosfatlarını da sentezleyen önemli bir enzimdir. Reaksiyonda NADPH'a ihtiyaç duyulması glutasyon redüktaz ile glukoz 6-fosfat dehidrogenaz enzimi arasındaki ilişkiyi de ortaya koymaktadır. Riboz fosfatları, adozin trifosfat (ATP), flavin adenin dinükleotit (FAD), ribonükleik asit (RNA), asetil koenzim A (CoA), NAD⁺ ve DNA gibi hayati öneme sahip biyomoleküllerin bileşenidir (Çiftci ve ark., 2000; Adem ve Ciftci, 2012). NADPH ise; glutasyon molekülünde olduğu gibi başka bir antioksidan olan tiyoredoksinin (Trx) indirgenmesinde de koenzim görevi görmektedir (Kose ve ark., 2015). NADPH üretiminden sorumlu olan G6PD enziminin inhibisyonundan dolayı GSH üretimi olumsuz şekilde etkilenebilmektedir. Tiyoredoksin sistemi, DNA sentezinde, hücre sel büyümede, oksidatif stresin ve peroksitlerin hasarının önlenmesinde, apoptozda ve transkripsiyon faktör aktivitesinin uyarılmasında önemli bir role sahiptir (Carlberg and Mannervik., 1981; Çiftci ve ark., 2000; Altikat ve ark., 2002; Keha ve Küfrevioğlu.,2010). Bu nedenle NADPH üretimini sağlayan G6PD enzimi aynı zamanda in direkt antioksidan enzim olarak da bilinir (Çiftci ve ark., 2000; Altikat ve ark., 2002; Keha ve Küfrevioğlu.,2010).

Metabolik reaksiyonların her basamağında yer alan enzimler günümüzde biyokimyasal çalışmaların çoğunluğunu oluşturmaktadır ve yaklaşık 2000 kadar enzim saflaştırılmış ve tanımlanmıştır (Çiftci ve ark., 2000). Ayrıca metabolizmanın özellikle kilit noktalarında yer alan enzimler üzerinde inhibisyon çalışmalarına önem verilmiştir. Bir enzimin aktivitesini azaltan veya tamamen ortadan kaldıran bileşiklere inhibitörler denmektedir. İnhibitörler enzimlere dönüşümlü veya dönüşümsüz bağlanabilir ve bir enzimin aktif bölgesine substratın bağlanmasını engelleyebilir ya da reaksiyonun katalizlenmesini önleyebilir. İnsan ve hayvan tedavisinde kullanılan antibiyotik ve ilaçların çoğunluğu enzim inhibitörleri olduğu için farmakolojik çalışmalarda aktif bir sahayı oluşturmaktadır (Çiftci ve ark., 2000; Adem ve Ciftci., 2012). Enzim inhibisyonu canlı hücrelerde önemli bir kontrol mekanizması oluşturduğundan dolayı ilaç ve antibiyotikler fonksiyonlarını bu yolla gerçekleştirirler. Dolayısıyla

metabolizmanın kilit enzimlerinde meydana gelebilecek bir inhibisyon metabolik bir bozukluğun düzeltilmesini sağlayabilir.

Hayvanların nesillerini tehdit eden nedenler arasında habitatın tahribatı, kontrolsüz avlanma, çevresel ısınma ve çevresel toksinler özellikle önemlidir. Çok yaygın olarak hayatiyetini sürdüren herhangi bir hayvan türü yukarıda sayılan nedenlerden dolayı kısa bir zaman dilimi içinde yok olma ile karşı karşıya kalabilir. Örneğin ABD'nin doğusundaki habitatın tahribatı burada yaşayan güvercinlerin yok olmasına sebep olmuştur. 1990 yılında önce Hindistan'da 40 milyon civarında bir popülasyona sahip olan akbabalara sayısı kısa sürede %99,9 oranında azalmış ve sadece Bengal akbabalara hayatta kalabilmişlerdir. Yapılan araştırmalarda bunun sebebinin antienflamatuar olarak kullanılan bir ilaç olan diklorofenilaminofenilasetik asit (diklofenak) olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan literatür taramalarında G6PD ve GR enzimlerinin birçok dokudan saflaştırılıp karakterizasyonunun yapıldığı, ayrıca birçok ilacın bu enzimlerin aktiviteleri üzerinde inhibisyon çalışmalarının gerçekleştirildiği, fakat bu enzimlerin koyun dalak dokusundan saflaştırılmadığı ve diklofenak sodyum ilacının bu enzimler üzerinde inhibisyon çalışmalarının yapılmadığı tespit edildi (Danner et al., 1977; Çiftci ve ark., 2000; Adem ve Ciftci., 2012). Bu çalışmada metabolizmadaki önemi vurgulanan G6PD ve GR enzimlerinin ve koyun dalak dokusundan saflaştırılması ve saflaştırılan bu enzimlerin aktiviteleri üzerine diklofenak sodyumun etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

MATERYAL ve METOT

Materyal

Çalışmamızda kullanılan 2', 5' ADP-Sepharose-4B afinite jeli Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO), dikloron sodyum ilacı piyasadan, NADPH, NADP⁺, GSSG, GSH, TEMED, EDTA, elektroforez kimyasalları, protein standartları ve diğer kimyasallar Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO) veya Merck'den (Darmstadt, Germany) temin edildi.

Homojenatın Hazırlanması

Çalışmamızda kullanılan koyun dalak dokusu Bingöl İli Et ve Süt Kurumundan temin edilerek soğuk zincir kuralına göre laboratuvara getirildi. G6PD enzim homojenatı hazırlamak için 10 gram koyun dalak dokusu küçük parçalara bölündü. Daha sonra üzerine 30 mL 1 M Tris-HCl (pH= 8,0) tamponu ilave edildi ve bu doku homojenizatörle süspansiyon edildi. Elde edilen süspansiyon 10.000xg de 1 saat süreyle santrifüj edilerek çökelek atıldı ve böylece homojenat oluşturuldu. GR enzimi için ise; dalak dokusundan 15 gram alındı ve küçük parçalara bölündü. Daha sonra parçalanmış doku 45 mL 50 mM KH₂PO₄ (pH= 8,0) tamponunda homojenizatör ile süspansiyon edildi. Bu süspansiyon 10.000xg de 1 saat santrifüj edilerek pelet atılıp homojenat oluşturuldu. Hazırlanan homojenatlarda enzim aktiviteleri spektrofotometrik olarak ölçüldü (Keha ve Küfrevioğlu, 2010; Temel ve ark., 2017a).

Enzimlerin Aktivitesi Ölçümleri

Glutatyon redüktaz enziminin aktivitesi spektrofotometrik metod kullanılarak, GSSG substratı varlığında NADPH'nin yükseltgenmesi sonucu azalan NADPH'nin 340 nm'de maksimum absorbansı esas alınarak belirlendi (Carlberg ve Mannervik, 1981). G6PD enzim aktivitesi ölçümü ise bu enziminin katalizlediği reaksiyonda koenzim olan NADP⁺'nin GSH substratı vasıtasıyla indirgenmesi sonucu oluşan NADPH'nin 340 nm'de maksimum absorbans vermesi esas alınarak ölçüldü (Keha ve Küfrevioğlu, 2010; Ungprasert et al., 2015, Temel and Kocayigit, 2017).

Amonyum Sülfat Çöktürmesi ve Diyaliz

GR ve G6PD enzimlerinin amonyum sülfat tuzu ile çöktürme işlemi salting-out metoduna göre yapıldı. GR enzimi için en uygun çöktürme aralığı % 20-70 olarak tespit edilirken, G6PD enzimi için en uygun aralık % 40-70 olarak belirlendi. Amonyum sülfat çöktürmesi sonrası elde edilen çökelek homojenat tamponunda çözülerek 2 saat boyunca 50 mM K-asetat / 50 mM K-fosfat (pH= 7.0) tamponu ile diyaliz edildi. Aynı şekilde GR enzim çökeleği de 50 mM KH₂PO₄ (pH = 8,0) tamponunda çözülerek 2 saat süreyle 10 mM K-fosfat, 1 mM EDTA pH=7.5 tamponu ile diyaliz edildi (Temel ve ark., 2018; Keha ve Küfrevioğlu, 2010).

2', 5'-ADP Sepharose-4B Afinite Kromatografisi ile Koyun dalak G6PD ve GR Enzimlerinin Saflaştırılması

Amonyum sülfat çöktürmesiyle kısmen saflaşan enzimler için afinite kolonu kullanılarak ayrı ayrı saflaştırma işlemleri yapıldı. Öncelikle 10 mL'lik kolon hacmi için 2 g 2', 5'-ADP Sepharose-4B jeli tartılarak ve 500 mL deiyonize su ile birkaç defa yıkandı. Yıkama süresince şişirilmiş olan jelde oluşan hava su trompu vasıtası ile alındı ve jel paketleme tamponu ile afinite jeli süspansiyon edildi. Süspansiyon edilen afinite jeli kolona paketlendikten sonra yıkama ve dengeleme tamponu ile peristaltik pompa kullanılarak yıkandı. Daha sonra amonyum sülfat çöktürmesi ve diyaliz sonrası elde edilen homojenat kolona yüklendi ve kolon sırası ile 25 mL 0,1M KH₂PO₄ +0,1M K-asetat (pH= 6,0), 25 mL 0,1 M KH₂PO₄ +0,1M K-asetat (pH= 7,85) ve 25 mL 0,1M KH₂PO₄ + 0,1M KCl (pH= 7,85) çözeltileriyle yıkandı. Yıkama işlemi spektrofotometrede takip edilerek absorbans değerinin 0,05 olmasıyla sonlandırıldı. Ardından G6PD enzimi, elüsyon tamponu (80 mM KH₂PO₄ + 80 mM KCl + 0,5 mM NADP⁺ + 10 mM EDTA pH= 7,85) ile afinite kolonundan elüe edildi. Bu aşamadan sonra kolon 0,1 M Na-asetat, 0,5 M NaCl, pH=4,5 tamponu ve 0,1 M Tris/ HCl, 0,5 M NaCl, pH=8,5 tamponu ile rejenere edildi. Kolon rejenere edildikten sonra homojenat kolona yüklendi ve kolon dengelendi. Dengelenen kolon 25'er mL sırasıyla 0,1 M K-asetat / 0,1 M K-fosfat, (pH=6,0) tamponu, 0,1 M K-fosfat/0,1 M KCl, (pH=7,85) tamponu ve 50 mM KH₂PO₄ /1 mM EDTA (pH=7,0) tamponu ile yıkandı. Yıkama işleminden sonra GR enzimi, elüsyon tamponu (50 mM KH₂PO₄ /1 mM EDTA, 1mM GSH ve 0,5 mM NADPH, pH 7,3) ile elüe edildi (Bradford, 1976; Demir ve ark., 2006; Keha ve Küfrevioğlu, 2010; Temel ve ark., 2017b Temel ve Taysı, 2019; Temel ve ark., 2020).

SDS-PAGE ile Enzim Saflığının Kontrolü

Enzimlerin saflık kontrolü %3-8 kesikli sodyum dodesil sülfat poliakrilamid jel elektroforezi (SDS-PAGE) kullanılarak Laemmli metoduna göre yapıldı (Laemmli, 1970).

Protein Tayini

Enzim homojenatlarında, amonyum sülfat çökeltileri ve saf enzim numunelerinde ayrı ayrı Bradford Metodu kullanılarak proteini tayini gerçekleştirildi. Standart olarak sığır serum albümini (BSA) kullanıldı (Bradford, 1976).

Kinetik Çalışmalar

Kinetik çalışmalarda diklofenak sodyum ilacının hem GR hem de G6PD enzim aktiviteleri üzerine etkileri araştırıldı. İlacın her iki enzim aktivitesi üzerine inhibisyon etkisi, yapılan aktivite ölçümleriyle belirlendi ve farklı inhibitör konsantrasyonlarında ölçümler yapılarak % İnhibisyon - [I] grafikleri oluşturuldu ve bu grafikler yardımıyla IC₅₀ değerleri hesaplandı. Ayrıca beş farklı substrat ve üç farklı inhibitör konsantrasyonlarında ölçümler yapılarak Lineweaver-Burk grafikleri çizildi ve Ki sabitleri ile inhibisyon tipleri de tespit edildi (Keha ve Küfrevioğlu, 2010; Temel ve ark., 2017c).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada koyun dalak dokusundan G6PD ve GR enzimleri amonyum sülfat tuzu kullanılarak salting out metodu ve 2', 5'-ADP-Sepharose-4B afinite kromatografisi ile iki basamakta saflaştırıldı. Enzimlere ait saflaştırma basamakları Çizelge 1 ve Çizelge 2'de gösterildi.

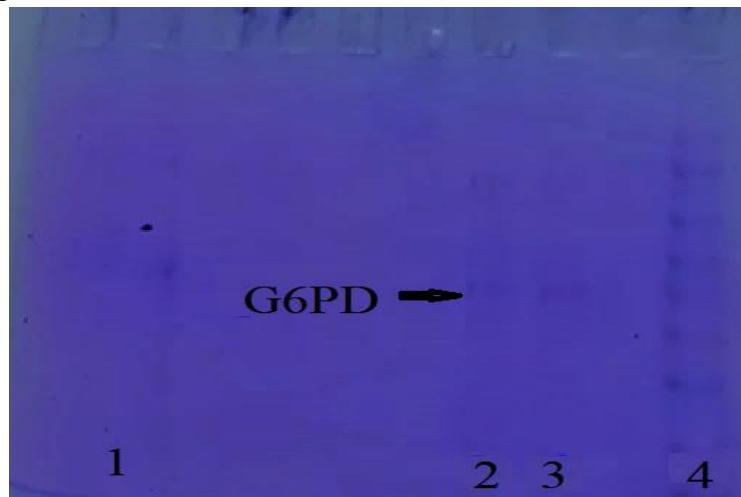
Çizelge 1. Koyun dalak dokusu G6PD enziminin saflaştırma basamakları.

Saflaştırma Basamağı	Toplam Hacim (mL)	Aktivite (EÜ mL ⁻¹)	Protein (mg mL ⁻¹)	Toplam Protein (mg)	Toplam Aktivite	Spesifik Aktivite (EÜ mg protein ⁻¹)	%Verim	Saflaştırma Kat sayısı
Homojenat Amonyum sülfat çöktürmesi (%40-70)	25	1.205	108.62	2715	30.125	0.0111	100	1
Afinite Kromatografisi	11	1.414	109.87	1208	15.554	0.013	51.63	1.171
	7.5	1.272	0.093	0.70	9.54	13.65	31.66	1052.2

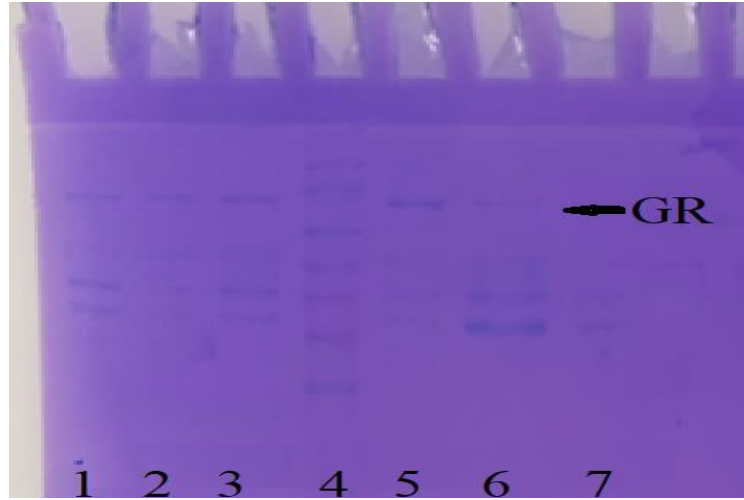
Çizelge 2. Koyun dalak dokusu GR enziminin saflaştırma basamakları

Saflaştırma Basamağı	Toplam Hacim (mL)	Aktivite (EÜ mL ⁻¹)	Protein (mg mL ⁻¹)	Toplam Protein (mg)	Toplam Aktivite	Spesifik Aktivite (EÜ mg protein ⁻¹)	% Verim	Saflaştırma kat sayısı
Homojenat Amonyum sülfat çöktürmesi % (20-70)	25	0.522	43.125	1078	13.05	0.0121	100	1
Afinite Kromatografisi	13	0.688	56.125	730	8.944	0.0123	68.53	1.02
	7.5	0.589	0.031	0.232	4.41	19.07	33.79	1589.1

Enzimlerin saflık dereceleri SDS-PAGE yöntemiyle kontrol edilerek SDS-PAGE fotoğrafları Şekil 1 ve Şekil 2'de gösterildi.



Şekil 1. 1. 2 ve 3. kuyu: afinite kolonundan elüe edilen saf G6PD enzimi. 4. kuyu: standart proteinler (14kDa - 175 kDa).

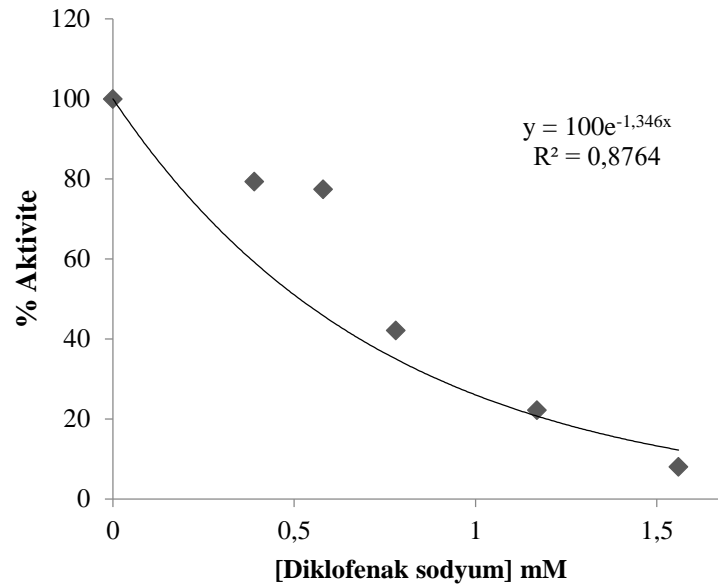


Şekil 2. 5. kuyu: afinite kolonundan elüe edilen saf GR enzimi. 4. kuyu: standart proteinler (14kDa - 175 kDa).

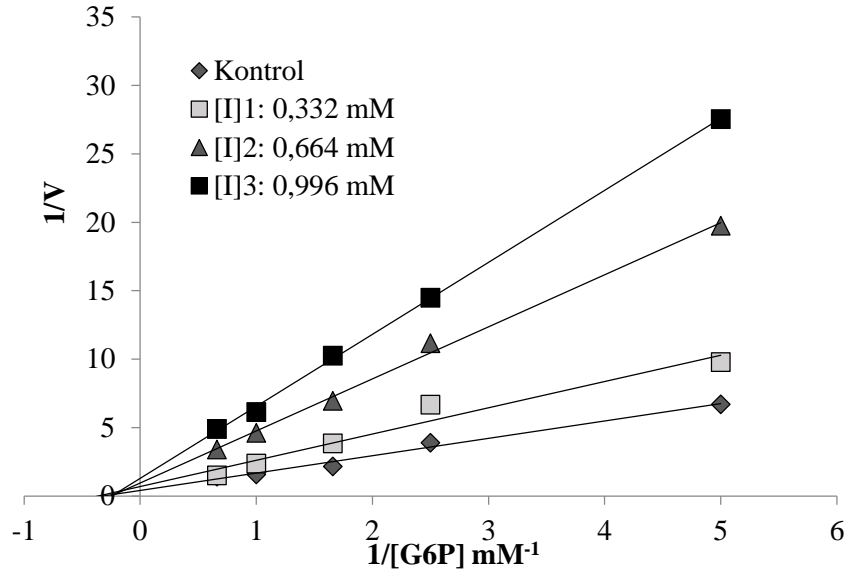
Kinetik çalışmalarda G6PD ve GR enzim aktiviteleri üzerine farklı konsantrasyonlarda diklofenak sodyumun etkileri araştırıldı. G6PD enzimi üzerine 0.39, 0.58, 0.78, 1.17 ve 1.56 mM; GR enzimi üzerine ise 0.39, 0.78, 1.56, 3.9, 7.8, 11.7 ve 15.6 mM derişimlerine sahip diklofenak sodyum kullanıldı ve % Aktivite-[I] grafikleri çizilerek IC_{50} değerleri bulundu. Ayrıca 3 farklı inhibitör (diklofenak sodyum) ve 5 farklı substrat konsantrasyonlarında her iki enzim için Linevaver-Burk grafikleri (Şekil. 4 ve 6) çizilerek diklofenak sodyum için K_i sabitleri ve inhibisyon tipleri belirlendi. Her iki enzim için elde edilen IC_{50} değerleri ve K_i sabitleri Tablo 3'te gösterildi.

Çizelge 3. Koyun dalak G6PD ve GR enzimlerini inhibe eden diklofenak sodyum için elde edilen IC_{50} değerleri ve K_i değerleri.

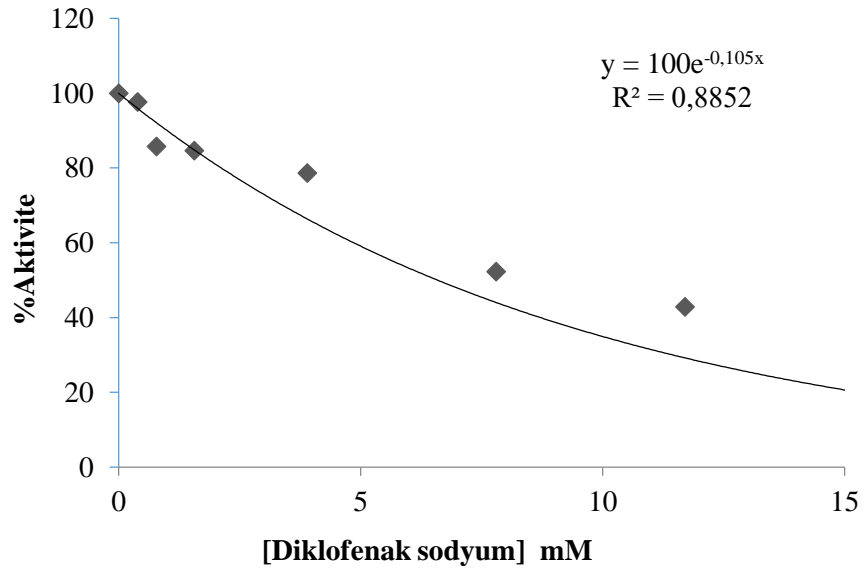
Enzim	IC_{50} (mM)	K_i	İnhibisyon Tipi
G6PD	0.51	0.481±0.015	Yarışmasız
GR	6.55	15.686±0.849	Yarışmasız



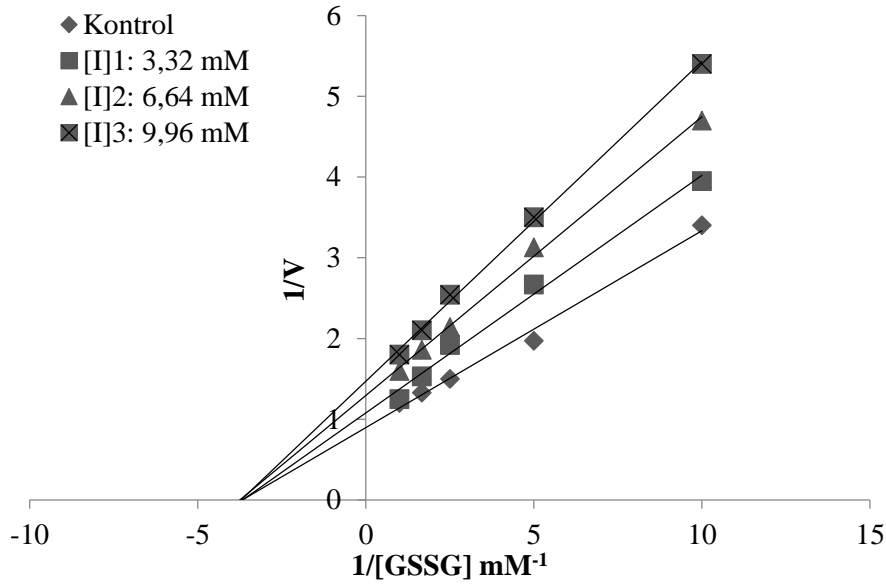
Şekil 3. Koyun dalak G6PD enzimi için 5 farklı diklofenak sodyum konsantrasyonunda çizilen [Diklofenak sodyum]-%Aktivite grafiği.



Şekil 4. Koyun dalak G6PD enzimi için 5 farklı substrat ve 3 farklı diklofenak sodyum konsantrasyonunda çizilen Lineweaver-Burk grafiği.



Şekil 5. Koyun dalak GR enzimi için 6 farklı diklofenak sodyum konsantrasyonunda çizilen [Diklofenak sodyum]-%Aktivite grafiği.



Şekil 6. Koyun dalak GR enzimi için 5 farklı substrat ve 3 farklı diklofenak sodyum konsantrasyonunda çizilen Lineweaver-Burk grafiği.

Hayvanların nesillerini tehdit eden nedenler arasında habitatın tahribatı, kontrolsüz avlanma, çevresel ısınma ve çevresel toksinler özellikle önemlidir. Çok yaygın olarak hayatiyetini sürdüren herhangi bir hayvan türü yukarıda sayılan nedenlerden dolayı kısa bir zaman dilimi içinde yok olma ile karşı karşıya kalabilir. Örneğin ABD'nin doğusundaki habitatın tahribatı burada yaşayan güvercinlerin yok olmasına sebep olmuştur. 1990 yılında önce Hindistan'da 40 milyon civarında bir popülasyona sahip olan akbabalara sayısı kısa sürede %99,9 oranında azalmasının ve sadece Bengal akbabalara hayatta kalabilmesinin diklofenak ilacı ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir (Beutler, 1971; Zhang et al., 2017).

Diklofenak dünyada reçeteli ve reçetesiz olarak en çok kullanılan, nonsteroidal analjezik, antipiretik ve antiinflamatuvar ilaçlardan biridir. Antiinflamatuvar ilaçlar dünyada en çok kullanılan ilaçlar arasında yer alır (Zhu and Zhang, 2012). Diklofenak ağrı kesici ve iltihap giderici olarak yaygın bir şekilde insanlarda ve hayvanlarda kullanılan bir ilaçtır. Diklofenak ve benzeri ilaçlar analjezik ve prostaglandin (PG) sentezinin baskılanması yoluyla ateş düşürücü etki yapar (Zhu and Zhang, 2012). Diklofenak sodyumun yan etkileri arasında gastrointestinal şikâyetler, kan oluşumundaki bozukluklar, baş dönmesi, yorgunluk, mide kanaması, karaciğer değerlerindeki artış, böbrek hasarları ve uzun süreli kullanımda kalp krizi gibi yan etkiler sayılabilir.

Bu çalışmada amonyum sülfat tuzu kullanılarak salting out metodu ve 2', 5'-ADP Sepharose-4B afinite kromatografisi kullanılarak, 13.65 EÜ mg⁻¹.protein spesifik aktivitesine sahip koyun dalak G6PD enzimi %31.66 verimle yaklaşık olarak 1052 kat (Tablo 1), 19.07 EÜ mg⁻¹.protein spesifik aktivitesine sahip koyun dalak GR enzimi %33 verimle yaklaşık olarak 1589 kat saflaştırılmış (Tablo 2) ve saflık dereceleri SDS-PAGE ile kontrol edilmiştir (Şekil 1 ve 2). Daha önce yapılan çalışmalarda G6PD ve GR enzimleri farklı hayvan dokularından ve insan dokularından saflaştırılmış ve diklofenak sodyumun ve diğer ilaçların çeşitli enzimler üzerine inhibisyon etkileri araştırılmıştır. Melatonin hormonunun insan alyuvarlar hücrelerinden saflaştırılan GR enzim aktivitesi üzerine etkilerinin incelendiği bir çalışmada GR enzimi insan alyuvarlarından % 24 verimle, 5.823 kat saflaştırılmıştır (Erat ve Çiftci, 2006). Farklı bir çalışmada hindi karaciğerinden GR enziminin %10.75 verimle ve 2476 kat saflaştırılması gerçekleştirilmiştir (Taşer ve Çiftci, 2012). Saflaştırma sonuçları literatür bilgileri ile karşılaştırıldıklarında önceki çalışmalara göre daha kısa bir zamanda ve yüksek saflıkta enzim elde edildiği belirlenmiştir (Danner et al., 1977; Keha ve Küfrevioğlu, 2010; Adem ve Ciftci, 2012).

Çalışmanın ikinci safhasında diklofenak sodyumun koyun dalak dokusu G6PD ve GR enzimleri üzerine inhibisyon etkisi araştırıldı (Tablo 3). Elde edilen sonuçlar IC₅₀ değerleri sırasıyla 0.51mM ve 6.55 mM, K_i sabitlerinin ise 0.481±0.015 mM ve 15.686±0.849 mM şeklinde olduğunu göstermektedir. Sıçanlarla yapılan bir çalışmada süperoksit dismutaz (SOD) ve katalaz (CAT) enzimlerinin diklofenak tarafından inhibe edildiği ve GSH miktarının önemli derecede azaldığı tespit edilmiştir (Zhu and Zhang, 2012). Farelerle yapılan diğer bir çalışmada da 50 mg kg⁻¹ dozundaki diklofenak sodyumun P450 redüktaz enzim aktivitelerinde çok önemli derecede inhibisyona neden olduğu tespit edilmiştir (Bayramoğlu Akkoyun et al., 2018). GR enziminin insan eritrosit hücrelerinden saflaştırıldığı bir çalışmada enzim üzerine bazı analjezik ve anestetik ilaçların etkileri araştırılmıştır. Bu ilaçlar diklofenak sodyum, tenoxicam, etomidat, ketoprofen, lornoxicam, morphine ve propofol'dur. Araştırma sonucunda propofol yarışmasız inhibisyon gösterirken diğerlerinin yarışmalı inhibisyon gösterdiği belirlenmiştir (Şentürk ve ark., 2009). Başka bir çalışmada G6PD, 6PGD ve GR enzimleri sıçan kalp ve akciğer dokularından saflaştırılarak aktiviteleri üzerine bazı ilaçların etkileri araştırılmıştır. Bu ilaçlar; sefuroksim, metilprednisol, teikoplanin furosemid, gentamisin, seftazidim, digoksin, dopamin, furosemidin, adrenalin, lidokain, metoprolol tartarat, verapamil HCl, levofloksasin, sefazolin ve kotin'dir. Sıçan akciğer dokusu GR enzimini bu ilaçlardan sefazolin, seftazidim, sefuroksim furosemid, gentamisin, levofloksasin, metilprednisol, teikoplanin inhibe etmiştir (Adem and Çiftci, 2016). Farklı bir çalışmada yeni sentezlenen rodanin türevlerinin rat eritrositlerinden saflaştırılan G6PD enzimini 6.57 ± 2.03 IC₅₀ ve 91.60 ± 9.25 µM Ki değerleriyle inhibe ettiği belirlenmiştir (Karaman et al., 2021). Çoban ve Çiftci tarafından yapılan bir çalışmada koyun dalak dokusundan saflaştırılan G6PD enzim aktivitesi üzerine iveral, linkomisin, gentamisin, amoksisilin, ampisilin, streptomisin sülfat, novamizol, ketojezik, sefuroksim, sefazolin sodyum ve tylosin ilaçlarının etkileri araştırılmıştır. Araştırma sonuçları, iveral, gentamisin, streptomisin sülfat ve linkomisin ilaçlarının sırasıyla 0.62 mM, 21.6 mM, 173.2 mM ve 231 mM IC₅₀ değerleri ile enzimi inhibe ettikleri belirlenmiştir (Çoban ve Çiftci, 2022).

SONUÇ

Bu çalışma sonuçları, tüm dünyada reçeteli ve reçetesiz olarak en çok kullanılan, nonsteroidal analjezik, antipiretik ve antiinflamatuvar ilaçlardan biri olan diklofenak sodyum'un her iki enzimin aktivitesini önemli derecede inhibe ettiğini, özellikle G6PD enzim aktivitesi üzerindeki inhibisyon derecesinin çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla tedavide diklofenak sodyum ilacının kullanılması durumunda bu değerlerin göz önünde bulundurularak doz ayarlamasının yapılmasının faydalı olacağı değerlendirilmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Adem S, Ciftci M, 2012. Purification of rat kidney glucose 6 phosphate dehydrogenase, 6-phosphogluconate dehydrogenase, and glutathione reductase enzymes using 2', 5'-ADP sepharose 4B affinity in a single chromatography step. *Protein Expression and Purification*, 81(1):1-4.
- Adem S, Ciftci M, 2016. Purification and biochemical characterization of glucose 6-phosphate dehydrogenase, 6-phosphogluconate dehydrogenase and glutathione reductase from rat lung and

- inhibition effects of some antibiotics. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 31(6); 1342-1348.
- Akkemik E, Şentürk M, Özgeriş FB, Taşer P, Çiftci M, 2011. In vitro effects of some drugs on human erythrocyte glutathione reductase, *Turkish Journal of Medical Sciences*, 41(2): 235-41.
- Bayramoğlu Akkoyun M, Bengü AŞ, Temel Y, Akkoyun HT, Ekin S, Ciftci M, 2018. The effect of astaxanthin and cadmium on rat erythrocyte G6PD, 6PGD, GR, and TrxR enzymes activities in vivo and on rat erythrocyte 6PGD enzyme activity in vitro. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 32(8), e22170.
- Beutler E, 1971. *Red Cell Metabolism Manual of Biochemical Methods*; Academic Press: London,
- Bradford MM, 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72(12): 248-254.
- Carlberg I, Mannervik B, 1981. Purification and characterization of glutathione reductase from calf liver. An improved procedure for affinity chromatography on 2', 5'-ADP-Sepharose 4B. *Analytical Biochemistry*, (116):531-536.
- Ciftci M, Kufreviöglu OI, Gundogdu M, Ozmen I, 2000. Effects of some antibiotics on enzyme activity of glucose-6-phosphate dehydrogenase from human erythrocytes. *Pharmacological Research*. 41(1):109-113.
- Çoban Ç, Çiftci M, 2022. Bazı ilaçların koyun dalak dokusundan saflılaştırılan glukoz-6-fosfat dehidrogenaz enzimi üzerine in vitro etkileri. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 11(1): 29-35.
- Danner J, Lenhoff HM, Heagy W, 1977. Affinity chromatography of glutathione reductase: Bound by immobilized GSSG, eluted by NADPH. *Analytical Biochemistry*, (82):586-590.
- Demir H, Erat M, Şakiroğlu H, 2006. In vitro effects of some antibiotics on glutathione reductase obtained from chicken liver. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, (30):513-519.
- Erat M, Ciftci M, 2006. effect of melatonin on enzyme activities of glutathione reductase from human erythrocytes in vitro and from rat erythrocytes in vivo *European journal of pharmacology*, 537: 59-63.
- Gill SS, Anjum NA, Hasanuzzaman M, Gill R, Trivedi DK, Ahmad I, Tuteja N, 2013. Glutathione and glutathione reductase: a boon in disguise for plant abiotic stress defense operations. *Plant Physiology and Biochemistry*, (70):204-212.
- Knapen MF, Zusterzeel PL, Peters WH, Steegers EA, 1999. Glutathione and glutathione- related enzymes in reproduction, *European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology*, (82):171-184.
- Karaman, M, Temel Y, Bayindir S, 2020. Inhibition effect of rhodanines containing benzene moieties on pentose phosphate pathway enzymes and molecular docking. *Journal of Molecular Structure*, 1220, 128700.
- Keha EE, Küfreviöglu Öİ. *Biyokimya, Aktif Yayınevi*, 6. Baskı, İstanbul, 2010.
- Laemmli UK. 1970 Nature Publishing Group. *Nat Publ Gr*. 1970;228:1979.
- Şentürk M, Kufreviöglu Öİ, Çiftci M, 2009. Effects of Some Analgesic Anaesthetic Drugs on Human Erythrocyte Glutathione Reductase: An In Vitro Study. *J. Enz. Inh. Med.Chem* 24(2): 420-424
- Taşer P, Ciftci M, 2012. Purification and characterization of glutathione reductase from turkey liver. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 36(5): 546-553.
- Temel Y, Bozkuş T, Karagözoğlu Y, Çiftçi M, 2017a. Glutasyon redüktaz (GR) enziminin japon bildircin (*Coturnix coturnix japonica*) eritrositlerinden saflılaştırılması ve karakterizasyonu. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 7.3: 143-150.

- Temel Y, Ayna A, Hamdi Shafeeq, I, Ciftci M, 2020. In vitro effects of some antibiotics on glucose-6-phosphate dehydrogenase from rat (*Rattus norvegicus*) erythrocyte. *Drug and chemical toxicology*, 43(2), 219-223.
- Temel Y, Kocyigit U M, 2017. Purification of glucose-6-phosphate dehydrogenase from rat (*Rattus norvegicus*) erythrocytes and inhibition effects of some metal ions on enzyme activity. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 31(9), e21927.
- Temel Y, Küfrevioğlu Öİ, Ciftci M, 2017b. Investigation of the effects of purification and characterization of turkey (*Meleagris gallopavo*) liver mitochondrial thioredoxin reductase enzyme and some metal ions on enzyme activity. *Turkish Journal of Chemistry*, 41(1), 48-60.
- Temel Y, Taysi MŞ, 2019. The effect of mercury chloride and boric acid on rat erythrocyte enzymes. *Biological Trace Element Research*, 191(1), 177-182.
- Temel Y, Bengü AŞ, Akkoyun HT, Akkoyun M, Ciftci M, 2017c. Effect of astaxanthin and aluminum chloride on erythrocyte G6PD and 6PGD enzyme activities in vivo and on erythrocyte G6PD in vitro in rats. *Journal of Biochemical And Molecular Toxicology*, 31(10), e21954.
- Temel Y, Taher SSM, Hamza MA, Shafeeq İH, Koçyiğit ÜM, Çiftçi M. 2018. Investigation of the inhibition effects of some metal ions on glutathione reductase enzyme from japanese quail (*Coturnix coturnix japonica*) liver. *Cumhuriyet Science Journal*, 39(3): 679-687.
- Unprasert P, Cheungpasitporn W, Crowson CS, Matteson EL, 2015. Individual Non-Steroidal Anti Inflammatory Drugs and Risk of Acute Kidney Injury: A Systematic Review and Meta-Analysis of Observational Studies. *European Journal International Medicine*, (26):285-291.
- Zhang X, Donnan PT, Bell S, Guthrie B, 2017. Non-Steroidal anti-inflammatory drug induced acute kidney injury in the community dwelling general population and people with chronic kidney disease: systematic review and meta-analysis. *BMC Nephrology*;(18):256.
- Zhu Y, Zhang QY, 2012. Role of intestinal cytochrome P450 enzymes in diclofenac-induced toxicity in the small intestine. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 343(2):362-370.

Atf İçin: Yılmaz B, 2022. Tavşan Plazmasında Naproksenin GC-MS Yöntemi ile Analizi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1635 - 1643.

To Cite: Yılmaz B, 2022. Analysis of Naproxen in Rabbit Plasma by GC-MS Method. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1635 - 1643.

Tavşan Plazmasında Naproksenin GC-MS Yöntemi ile Analizi

Bilal YILMAZ

ÖZET: Naproksen günümüzde en çok kullanılan ilaçlardan biridir. Bu nedenle, naproksen tayini için yeni ve basit yöntemlerin geliştirilmesi önemlidir. Bu çalışmanın amacı tavşan plazmasında naproksenin analizi için bir gaz kromatografisi-kütle spektrometri yöntem geliştirmek ve farmakokinetik çalışmaya uygulamaktır. Tavşan kan örnekleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Naproksenin ayırımı HP-5 MS kolon ile yapılmıştır. Yöntemin kalibrasyon eğrisi 0.1 ve 5.0 µg mL⁻¹ arasında çizildi. Tavşan plazmasında naproksenin kesinlik sonuçları %4.17'den küçüktü ve doğruluk sonuçları %2.18'den daha iyiydi. Yöntemin tavşan plazmasındaki tüm örnekler için geri kazanım değerleri >%94.2'tür. Ayrıca, tavşanlarda naproksenin farmakokinetiğini incelemek için valide edilen yöntem uygulanmıştır. Maksimum naproksen plazma konsantrasyonu 42.1±4.243 µg mL⁻¹ idi. Naproksenin maksimum konsantrasyona ulaşma süresi ve eğrinin altındaki alan (AUC_{0-16 h}) sırasıyla 1.50±0.196 h ve 566.3±41.72 µg mL⁻¹ idi.

Anahtar Kelimeler: GC-MS, ekstraksiyon, naproksen, farmakokinetik, tavşan

Analysis of Naproxen in Rabbit Plasma by GC-MS Method

ABSTRACT: Naproxen is one of the most used drugs today. Therefore, it is important to develop new and simple methods for the determination of naproxen. The goal of this research is to develop a gas chromatography-mass spectrometry method for analyzing naproxen levels in rabbit plasma and apply this method to the pharmacokinetic study. The liquid-liquid extraction technique was used to prepare blood samples from rabbits. Separation of naproxen was achieved on an HP-5 MS column. The method's calibration curve was plotted between 0.1 and 5.0 µg mL⁻¹. The accuracy results were better than 2.18% and the precision results were less than 4.17% in rabbit plasma for naproxen. The method had recovery values >94.2% for all samples in rabbit plasma. In addition, the validated method was used to study naproxen pharmacokinetics in rabbits. The maximum naproxen plasma concentration is 42.1±4.243 µg mL⁻¹. The duration to attain the greatest naproxen concentration and the area under the curve from (AUC_{0-16 h}) were 1.50±0.196 h and 566.3±41.72 µg mL⁻¹ h, respectively.

Keywords: GC-MS, extraction, naproxen, pharmacokinetic, rabbit

¹ Bilal YILMAZ ([Orcid ID: 0000-0002-8574-7570](https://orcid.org/0000-0002-8574-7570)), Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Ataturk University, 25240, Erzurum, Turkey

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Bilal YILMAZ, e-mail: yilmazb@atauni.edu.tr

Etik Kurul Onayı / Ethics Committee Approval: For the animal experiment in this article, Ethics Committee Approval was obtained with the decision of the "Atatürk University Rectorate Animal Experiments Local Ethics Committee" dated 25.12.2009 Meeting No 2019-9, File No: 2009-140 and Decision No: 2009-122.

INTRODUCTION

The chemical formula structure of naproxen is 2-(6-methoxynaphthalen-2-yl) propanoic acid). It is a type of non-steroidal anti-inflammatory medication. Therefore, it has been widely used to manage chronic and acute pain, swelling, fever and inflammation. In addition, it is used to treat inflammatory rheumatic and other rheumatoid arthritis diseases (Camilo and Foley, 2021; Muneer et al., 2017; Sondnara et al., 2018). Because, naproxen is rapidly absorbed from the gastrointestinal tract (Yuan et al., 2018).

In literature research, high-performance liquid chromatography (HPLC) (Vittal et al., 2019; Hamid and Elsaman, 2017; Pushpa and Sailaja, 2020; Satterwhite and Boudinot, 1988; Upton et al.; 1980; Vree et al., 1992; Aresta et al., 2005; Hirai et al., 1997; Shimek et al., 1982; Navalon et al., 1999; Westerlund et al., 1979; Hsu et al., 2006; Mikami et al., 2000), liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) (Sultan et al., 2005; Pietruk et al., 2021) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (Krokos et al., 2018; Goktas et al., 2020; Hlozek et al., 2014; Muthal and Snow, 2016) methods for determining naproxen in biological materials have been reached.

There are different chromatographic studies on the determination of naproxen in biological materials. Among these, the most used methods are usually HPLC (Vittal et al., 2019; Hamid and Elsaman, 2017; Pushpa and Sailaja, 2020; Satterwhite and Boudinot, 1988; Upton et al.; 1980; Vree et al., 1992; Aresta et al., 2005; Hirai et al., 1997; Shimek et al., 1982; Navalon et al., 1999; Westerlund et al., 1979; Hsu et al., 2006; Mikami et al., 2000), LC-MS/MS (Sultan et al., 2005; Pietruk et al., 2021) and GC-MS (Krokos et al., 2018; Goktas et al., 2020; Hlozek et al., 2014; Muthal and Snow, 2016).

In the previous research, two studies have been found that determine the naproxen level in human plasma by the LC-MS method (Sultan et al., 2005; Pietruk et al., 2021). The LOQ values of methods were $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ and $20 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectively. Moreover, the analysis time of the methods is more than 15 minutes.

Studies on the determination of naproxen in biological materials by LC-MS have been reached. However, the LC-MS method is not always accessible because it is a very expensive method. Therefore, the GC-MS method developed in this study is cheaper than the LC-MS method.

In the literature, naproxen was extracted with a solid-phase extraction method from human plasma in previous studies (Aresta et al., 2005; Hirai et al., 1997; Mikami et al., 2000; Muthal and Snow, 2016). The solid-phase extraction technique is an expensive method. In our technique, the liquid-liquid method in plasma from rabbits is used as the extraction method. In addition, the extraction technique was very simple, cheap and could be done in one step.

In addition, it is seen that the GC-MS method developed and validated by us has a better mountain range in plasma than previous studies (Vittal et al., 2019; Hamid and Elsaman, 2017; Pushpa and Sailaja, 2020; Aresta et al., 2005; Shimek et al., 1982; Navalon et al., 1999; Westerlund et al., 1979; Hsu et al., 2006; Sultan et al., 2005; Goktas et al., 2020; Hlozek et al., 2014; Muthal and Snow, 2016).

However, the GC-MS method was not available for detecting naproxen in rabbit plasma. Therefore, a new and easy GC-MS approach for the analysis of naproxen in rabbit plasma was devised in this study. For this, a derivatizing agent *N-Methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide* compound is used to increase sensitivity. The developed method was then validated with respect to the Center for Drug Evaluation and Research guidelines (CDER, 2001).

The presented method is based on a simple and single extraction step in a short time using inexpensive chemicals. At the same time, the approach was also used to examine naproxen levels in rabbit plasma. For this, Alev tablet containing naproxen was given to six rabbits. Blood was drawn from

the rabbits at different times. The analysis was performed after extraction. From the results obtained, the blood pharmacokinetic parameters of naproxen were calculated.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals and Reagents

The following ingredients were acquired from Sigma- Aldrich (St. Louis, MO, USA): Naproxen, ibuprofen, ethylacetate, *N-Methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide*, hexane and acetonitrile. From a pharmacy, Aleve tablet that included 220 mg naproxen was purchased.

GC-MS System and Chromatographic Conditions

GC-MS analyses were performed with the GC-MS system. In this work, an HP-5 MS column (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) was used. Splitless injection mode was selected for the analysis. Helium was employed as the carrier gas, with a flow rate of 1 mL /min⁻¹. For electron ionization, the MS detector was employed at 70 Ev. Fragment ions of naproxen and internal standard (IS) ibuprofen were selected as 185 and 73 (m/z), respectively.

Preparation of Standard and Quality Control Samples

Acetonitrile was used to make a 1.0 mg mL⁻¹ naproxen solution. Naproxen standard solutions were diluted with acetonitrile. Standard calibration samples were prepared 0.1-5.0 μg mL⁻¹ (0.10, 0.25, 0.50, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0 μg mL⁻¹). The naproxen solutions were all kept at 4 °C. Naproxen quality control standard solutions were produced 0.3, 1.5 and 4.5 μg mL⁻¹ together with 1.0 μg mL⁻¹ IS.

Extraction and Derivatization Procedure

The samples were extracted by solid phase extraction (SPE) cartridge (C₁₈, 3 mL, 500 mg, Bond-elut, Agilent). The cartridge was conditioned with 3 mL methanol and 3 mL water. The frozen plasma samples (0.5 mL) were thawed at a temperature of 25 °C (room temperature) and 0.75 mL water and IS (0.1 mL at 1.0 μg mL⁻¹ concentration) were added to the plasma. The mixture was vortexed and transferred to SPE cartridge. Then, the cartridge was washed with a mixture of acetonitrile-water (2 mL, 15/85) and 3 mL hexane. Eluate was collected from with 3 mL acetonitrile. The eluate was evaporated at 50°C under nitrogen. The residue was dissolved in acetonitrile and *MSTFA* (50:50, v/v), and 1 μL volume was injected into GC-MS system. The extraction recoveries of naproxen from rabbit plasma were between 52.7 and 67.9%.

Therefore, the extraction procedure in rabbit plasma samples was carried out using the liquid-liquid extraction method. Butanol, acetonitrile, hexane, dichloromethane, chloroform and ethylacetate were tried to find the most suitable extraction solvent. In the end, hexane and ethylacetate mixture (3:2, v/v) was chosen.

0.5 ml rabbit plasma was used in the study. 0.1 mL naproxen standard solution (0.10, 0.25, 0.50, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0 μg mL⁻¹), 0.1 mL of IS solution (1.0 μg mL⁻¹) and 0.5 mL H₃PO₄ solution were added. Vortex procedure was performed for 5 seconds. 4 mL of hexane and ethylacetate (3:2, v/v) was added in rabbit plasma. The rabbit plasma sample was vortexed for 30 seconds, and the plasma sample was then centrifuged for 10 minutes at 4500 × g.

The organic phase was transferred into another plastic tube. Under nitrogen gas, the organic phase was vaporized. 100 μL *MSTFA* and acetonitrile mixture (50:50, v/v) were used to dissolve the dry residue sample. Then, GC-MS was used to examine a 1 μL plasma sample.

Rabbits

Before starting the study, the ethics committee report was obtained from the Ethical Committee for Medical Experimental Research and Application Centre of Ataturk University (2009/122). Six rabbits were housed with free access to food and water, except for the final 2 h before experiment. After a single oral administration of 40 mg kg⁻¹ of naproxen, 2.0 mL of blood samples were collected from the marginal ear vein at 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10, 12 and 16 h time-points into EDTA collection tubes. The blood samples were centrifuged at 4500 rpm for 10 min and the plasma was taken and stored at -20 °C until analysis. After that, they are analyzed by the GC-MS system.

Statistical Analysis

The statistical analyses were done with SPSS V.15.0 version at computer program. Regression analyses were used in the preparation of the naproxen standard line and calculations. For statistical significance, the results were given with the mean ± standard deviation.

RESULTS AND DISCUSSION

Method Development and Optimization

In this work, the HP-5 MS column and derivatization procedure were used because naproxen is a polar molecule. For the sensitivity of the GC-MS method, *MSTFA* compound was used to derivatize naproxen and IS (Figure 1). The hydroxy (-OH) groups of naproxen and IS were transformed to the corresponding silyl (-O-TMS) groups and then analyzed.

In addition, different column temperature programs were tested in this study. The optimum column temperature schedule is as follows. The starting temperature was 150 °C, left for 1 minute. It is brought to 220 °C by 20 °C per minute, and finally increases 30 °C per minute to 300 °C and holds 1 minute.

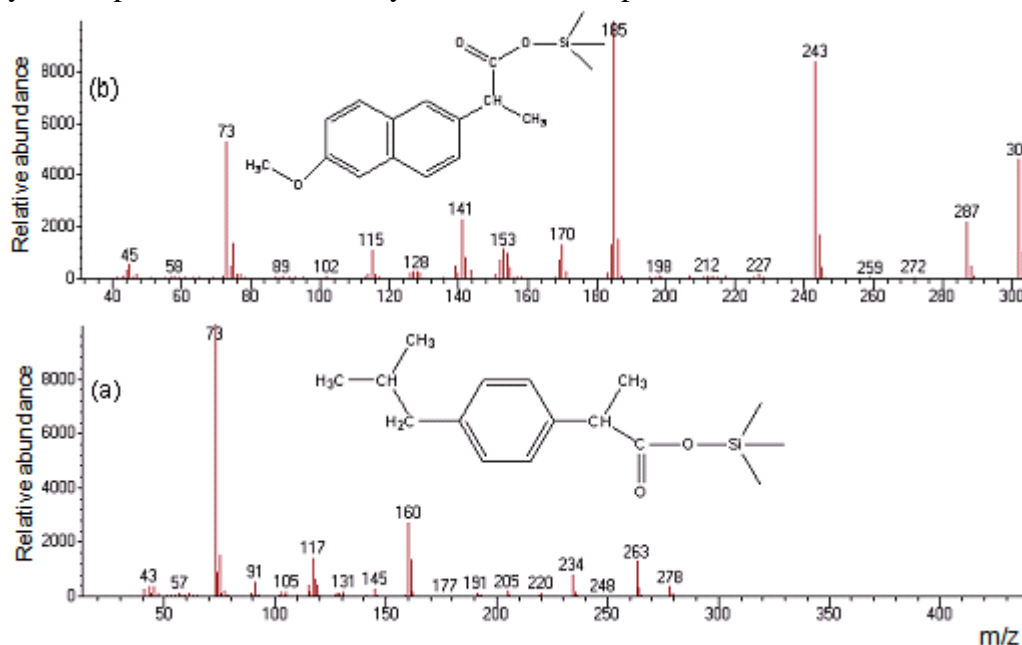


Figure.1. Mass spectra after naproxen (b) and ibuprofen (IS) derivatizations with MSTFA (a)

Validation of the Method

GC-MS method was validated with validation parameters according to CDER. These parameters were selectivity, linearity, precision, accuracy, recovery, limits of detection (LOD) and quantification (LOQ), stability and dilution integrity.

Selectivity

The selectivity of the developed technique was checked by comparing the chromatograms of spiked rabbit plasma with the blank rabbit plasma. Naproxen and IS retention times were approximately 7.4 and 5.6 min (Figure 2). The symmetry of the peaks and the short retention times are the advantages of the method. In addition, the blank plasma sample was analyzed. Endogenous interferences were not observed.

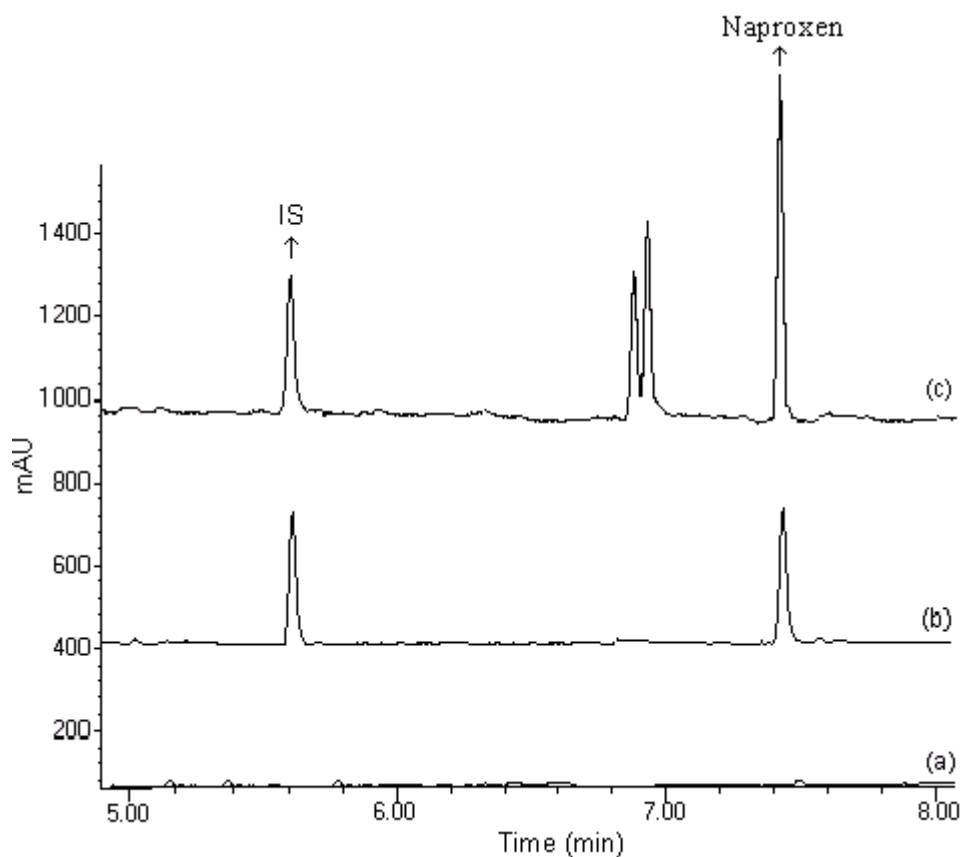


Figure.2. (a) Pre-drug rabbit plasma chromatogram, (b) rabbit plasma chromatogram spiked with $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ naproxen, (c) rabbit plasma chromatogram obtained 1 h after administration 40 mg kg^{-1} of naproxen

Linearity

Standards calibration curves were drawn according to peak area ratio (y) of naproxen and IS versus naproxen concentration. It was found to be linear over the $0.1\text{-}5.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ concentration range for naproxen (Figure 3). The mean calibration equation from three replicate experiments is $y=1.9503x+0.0379$. The correlation coefficient value was higher than 0.99 for the mean calibration curve.

Precision and Accuracy

Intra-day and inter-day precision were used to assess the proposed method's precision. Six replicates for each of three different concentrations were analyzed to determine intra-day precision. The same samples of plasma were analyzed in three successive days to measure the intermediate precision. The percent relative standard deviation (RSD %) was used to assess precision.

In addition, the percentage relative error was used to assess the method's accuracy. The precision and accuracy for naproxen from plasma samples were gratifying. RSD is obtained as lower than 4.17%. In addition to this, accuracy is detected to be within $\pm 2.18\%$ with relative error. From the results obtained, it is understood that both the precision and the accuracy of this method are good.

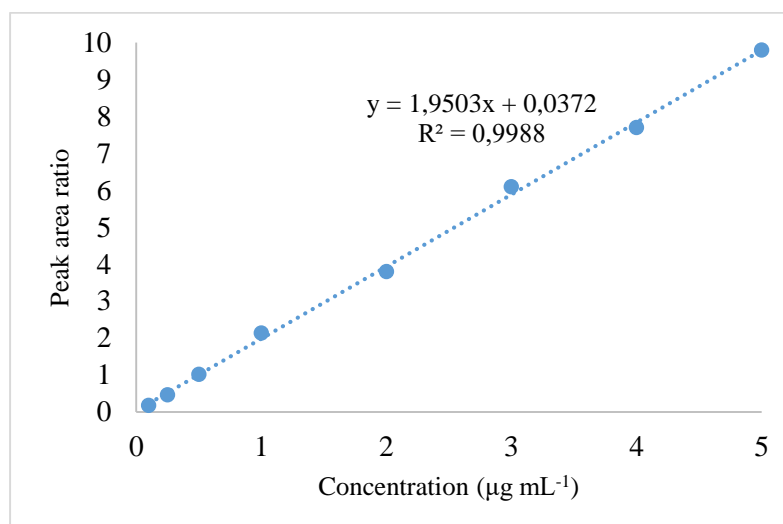


Figure.3. Standards calibration curve of naproxen in rabbit plasma

Recovery

In order to prepare the samples at rabbit plasma, the liquid-liquid extraction technique was used for this work. Therefore, ethylacetate, hexane, acetonitrile, dichloromethane, butanol and chloroform were tried. In the end, hexane and ethylacetate mixture (3:2, v/v) was decided to be used as the most suitable solvent for extraction. Naproxen recovery values of rabbit plasma are between 94.2 and 99.3%.

In addition, in this investigation, the extraction recovery values of naproxen are great (Shimek et al., 1982; Navalon et al., 1999; Pietruk et al., 2021), processes of extraction are quick ((Aresta et al., 2005; Hirai et al., 1997; Mikami et al., 2000), additionally, the analysis time is short (Vittal et al., 2019; Upton et al., 1980; Shimek et al., 1982; Westerlund et al., 1979; Sultan et al., 2005; Pietruk et al., 2021; Goktas et al., 2020).

Limits of Detection (LOD) and Quantification (LOQ)

The LOD value was evaluated as the minimum concentration in this work. The reason behind this is the fact that the signal-to-noise ratio of it is found to be 3 for naproxen at GC-MS chromatogram. In addition, the LOQ value was evaluated as the minimum concentration of the plasma spiked with naproxen. The LOD and LOQ values of the method were 0.03 and 0.10 µg mL⁻¹ in the work, respectively. However, if the LOQ value and retention time of the methods are compared with our study (Sultan et al., 2005; Pietruk et al., 2021). It is seen that the method we developed is more advantageous. Both precision and accuracy of the LOD and LOQ values were within the criteria (CDER, 2001).

Stability

Naproxen stock solution stability was evaluated for at least 72 hours at room temperature. In addition, the stabilities of naproxen in rabbits were investigated under various storage conditions. By analyzing the low and high concentrated samples, the method's short-term stability was determined. Therefore, at room temperature, the samples were thawed. They were stored in room condition for 24 h. The low and high concentration samples were analyzed at -20 °C for three days to determine long-term stability. No significant degradation product of naproxen in these conditions.

Dilution Integrity

The dilution integrity of the method was performed on higher naproxen concentrations above the upper LOQ. The accuracy and precision of naproxen were between 98.6 to 101.4 and 2.07 to 3.14 % for 1/5th and 1/10th dilution.

Pharmacokinetic Analysis

The maximum plasma concentration (C_{max}) and the time to reach maximum concentration (T_{max}) were directly determined from the plasma concentration versus time curves. The area under the curve from 0 to t (AUC_{0-t}) was calculated by the linear trapezoidal rule. The area under the curve from 0 h to infinity ($AUC_{0-\infty}$) was estimated by summing the area from 0 to t (AUC_{0-t}) and t to infinity ($AUC_{t-\infty}$), where $AUC_{t-\infty} = C_t/K_{el}$, with C_t defined as the last measured plasma concentration at time t , and k_{el} the slope of the terminal portion of the $\ln(\text{plasma concentration})$ versus time curve. The elimination half-life ($t_{1/2}$) was calculated using the pharmacokinetic relationship $t_{1/2} = \ln(2)/k_{el}$. Pharmacokinetic results of naproxen were calculated in rabbit plasma by the linear trapezoidal rule (Yilmaz et al., 2010). In addition, Figure 4 illustrates the average naproxen concentration-time curve for six rabbits.

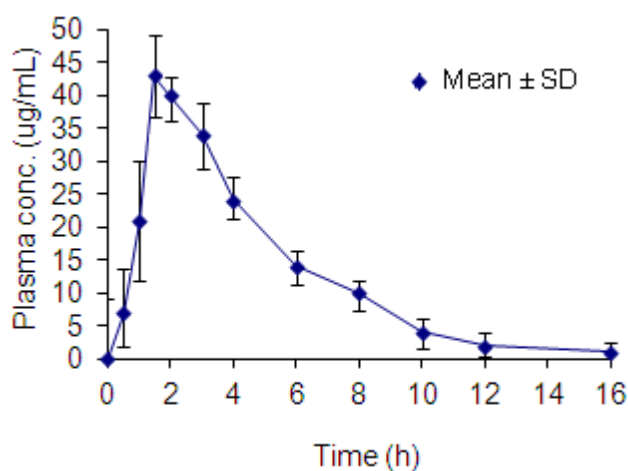


Figure.4. Naproxen concentration-time profile in rabbit plasma (n=6).

The mean AUC_{0-16h} , C_{max} , T_{max} and $t_{1/2}$ of naproxen obtained from six rabbits were $566.3 \pm 41.72 \mu\text{g mL}^{-1} \text{h}$, $42.1 \pm 4.243 \mu\text{g mL}^{-1}$, $1.50 \pm 0.196 \text{h}$ and $13.9 \pm 1.286 \text{h}$, respectively. Using this method, the obtained pharmacokinetics results are in agreement with the studies reported previously (Satterwhite and Boudinot, 1988).

CONCLUSION

The GC-MS method is a widely used chromatographic method for the analysis of volatile or volatile substances. In this study, naproxen, a polar compound, was volatilized by derivatization. In this way, the sensitivity of the study was increased. With this, it was possible to determine the amount of naproxen in rabbit plasma even at low concentrations.

In addition to this, a new and fast GC-MS technique has been completely developed in order to analyze naproxen in rabbit plasma. Furthermore, validation parameters were used to validate the procedure. The advantages of the method are that 0.5 ml of plasma is sufficient for the application of the method and that it has an easy extraction method. In addition, the proposed method was applied to six rabbits. Therefore, the proposed method can be easily used in the plasma of people using naproxen in the clinic.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank Vedat Akba (Criminal Police Laboratory, 25060, Erzurum, Turkey) for their help in GC-MS analyses. The author also wishes to thank Semih Yilmaz for expert advice on the use of English.

REFERENCES

- Aresta A, Palmisano F, Zambonin CG, 2005. Determination of naproxen in human urine by solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography. *J Pharm Biomed Anal* 39:643-647.
- Camilo K, Foley JP, 2021. Simultaneous achiral/chiral HPLC separation of ketoprofen, ibuprofen, flurbiprofen, and naproxen. *Chromatographia*, 84(7):1-9.
- Goktas EF, Kabil E, Ario F, 2020. Quantification and validation of nine nonsteroidal anti-inflammatory drugs in equine urine using gas chromatography-mass spectrometry for doping control. *Drug Test Anal*, 12:1065-1077.
- Guidance for Industry, Bioanalytical Method Validation, US Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Rockville, MD, 2001.
- Hamid MHM, Elsaman T, 2017. A stability-indicating RP-HPLC-UV method for determination and chemical hydrolysis study of a novel naproxen prodrug. *J Chem*, 1-10.
- Hirai T, Matsumoto S, Kishi I, 1997. Simultaneous analysis of several non-steroidal anti-inflammatory drugs in human urine by high-performance liquid chromatography with normal solid-phase extraction. *J Chromatogr Biomed Appl*, 692:375-388.
- Hlozek T, Bursova M, Cabala R, 2014. Fast ibuprofen, ketoprofen and naproxen simultaneous determination in human serum for clinical toxicology by GC-FID. *Clin Biochem*, 47(15):109-111.
- HsuYH, Liou YB, Lee JA, Chen CY, Wu AB, 2006. Assay of naproxen by high-performance liquid chromatography and identification of its photoproducts by LC-ESI MS. *Biomed Chromatogr*, 20(8):787-93.
- Krokos A, Tsakelidou E, Michopoulou E, Raikos N, Theodoridis G, Gika H, 2018. NSAIDs determination in human serum by GC-MS. *Separations*, 5(3):37-50.
- Mikami E, Goto T, Ohno T, Matsumoto H, Nishida M, 2000. Simultaneous analysis of naproxen, nabumetone and its major metabolite 6-methoxy-2-naphthylacetic acid in pharmaceuticals and human urine by high-performance liquid chromatography. *J Pharm Biomed Anal*, 23: 917-925.
- Muneer S, Muhammad IN, Abrar MA, Munir I, Kaukab I, Sagheer A, Zafar H, Sultana K, 2017. High performance liquid chromatographic determination of naproxen in prepared pharmaceutical dosage form and human plasma and its application to pharmacokinetic study. *J Chromatogr Sep Tech*, 8:369-374.
- Muthal AP, Snow NH, 2016. Solid-phase microextraction comprehensive two-dimensional gas chromatography time of flight-mass spectrometry (SPME-GC×GC-TOF-MS) of non-steroidal anti-inflammatory drugs from water. *Scientia Chromatographica*, 8(1):25-33.
- Navalon A, Blanc R, Del Olmo M, Vilchez JL, 1999. Simultaneous determination of naproxen, salicylic acid and acetylsalicylic acid by spectrofluorimetry using partial least-squares (PLS) multivariate calibration. *Talanta*, 48(2):469-75.
- Pietruk M, Jedziniak P, Olejnik M, 2021. LC-MS/MS Determination of 21 non-steroidal anti-inflammatory drugs residues in animal milk and muscles. *Molecules*, 26 (19): 5892-5602.
- Pushpa E, Sailaja B, 2020. Stability indicating RP-HPLC method development and validation for the determination of naproxen sodium in bulk drug and tablet dosage form. *Int J Pharm Qual Assur*, 11(4):525-529.
- Satterwhite JH, Boudinot FD, 1988. High-performance liquid chromatographic determination of ketoprofen and naproxen in rat plasma. *J Chromatogr Biomed Appl*, 431:444-449.

- Shimek JL, Rao NG, Khalil SK, 1982. An isocratic high-pressure liquid chromatographic determination of naproxen and desmethylnaproxen in human plasma. *J Pharm Sci*, 71:436-439.
- Sondnara N, Sawathee S, Atipairin A, 2018. Stability-indicating HPLC method for determination of naproxen in an extemporaneous suspension. *Research J Pharm and Tech*, 11(10):4332-4338.
- Sultan M, Stecher G, Stöggel WM, Bakry R, Zaborski P, Huck CW, El Kousy NM, Bonn GK, 2005. Sample pretreatment and determination of non steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in pharmaceutical formulations and biological samples (blood, plasma, erythrocytes) by HPLC-UV-MS and micro HPLC. *Curr Med Chem*, 12:573-588.
- Upton RA, Buskin JN, Guentert TW, Williams RL, Riegelman S, 1980. Convenient and sensitive high-performance liquid chromatography assay for ketoprofen, naproxen and other allied drugs in plasma or urine. *J Chromatogr*, 190:119-128.
- Vittal SP, Rao SV, Ramakrishna K, 2019. Stability indicating RP-HPLC method for simultaneous determination of potential impurities of sumatriptan and naproxen sodium in fixed dose combination. *Rasayan J Chem*, 12:1601-1612.
- Vree TB, Van Den Biggelaar-Marteau M, Verwey-van Wissen CP, 1992. Determination of naproxen and its metabolite O-desmethylnaproxen with their acyl glucuronides in human plasma and urine by means of direct gradient high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr Biomed Appl*, 578:239-249.
- Westerlund D, Theodorsen A, Jaksch Y, 1979. Bioanalysis of naproxen by high performance reversed phase liquid chromatography with photometric and fluorimetric detection. *J Liq Chromatogr Relat Technol*, 2:969-1001.
- Yilmaz B, Asci A, Palabiyik SS, 2010. Determination of ibuprofen in rabbit plasma by high-performance liquid chromatography. *Kafkas Univ Vet Fak Derg*, 16(6):1005-1010.
- Yuan X, Li X, Guo P, Zhao L, 2018. Simultaneous enantiomeric analysis of chiral non-steroidal anti-inflammatory drugs in water, river sediment and sludge by chiral liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal Methods*, 10:4404-4413.

Atf İçin: Özkan A, Eker Ç, Özkan V, 2022. Ham ve Genleştirilmiş Perlitin Su Bazlı Sondaj Çamuruna Etkisinin Karşılaştırılması. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1644 - 1656.

To Cite: Ozkan A, Eker C, Ozkan V, 2022. Comparison of The Effect of Raw and Expanded Perlite on Water Based Drilling Mud. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1644 - 1656.

Ham ve Genleştirilmiş Perlitin Su Bazlı Sondaj Çamuruna Etkisinin Karşılaştırılması

Abdullah ÖZKAN^{1*}, Çağlar EKER², Vildan ÖZKAN¹

ÖZET: Sondaj uygulamalarında başarılı bir operasyon gerçekleştirmek için kullanılan sondaj akışkanının performansı oldukça önemlidir. Son zamanlarda özellikle pahalı teknolojilerin kullanıldığı yatay ve derin deniz sondajlarındaki gelişmelerin yanı sıra sondaj çamuru teknolojisindeki gelişmeler de ekonomik anlam kazanmıştır.

Bu çalışmada, ham perlit ve genleştirilmiş perlitin su bazlı sondaj çamuruna etkisinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, su bazlı sondaj çamurları hazırlanmış ve hazırlanan çamur numunelerine farklı oranlarda (0.1 - 5 % k.h⁻¹) ham perlit ve genleştirilmiş perlit ikame edilmiştir. Hazırlanan sondaj çamurlarının plastik viskozitesi, görünür viskozitesi, kopma noktası, jel mukavemeti değerleri (10 saniye ve 10 dakika) gibi reolojik özellikleri FANN viskozimetresi, filtrasyon kaybı özellikleri de API Filter Press aracılığıyla tespit edilmiştir. Tüm ölçümler Amerikan Petrol Enstitüsü (API) standartlarına uygun bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Ham ve genleştirilmiş perlitin ayrı ayrı eklenmesi ile hazırlanan sondaj çamurlarının reolojik ve filtrasyon özellikleri ilk olarak katkısız sondaj çamuruyla daha sonra da kendi içlerinde karşılaştırılmıştır. Ham perlit ve genleştirilmiş perlitin su bazlı sondaj çamurunun reolojik özellikleri ile filtrasyon kaybı değerlerine olumlu yönde katkı sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca genleştirilmiş perlitin, ham perlite oranla daha iyi bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Su bazlı sondaj çamuru, ham perlit, genleştirilmiş perlit, reolojik ve filtrasyon özellikleri

Comparison of The Effect of Raw and Expanded Perlite on Water Based Drilling Mud

ABSTRACT: The performance of the drilling fluid used is very important for a successful operation in drilling applications. Recently, developments in drilling mud technology have gained economic significance as well as developments in horizontal and deep-sea drilling, where expensive technologies are used.

In this study, it is aimed to compare the effects of raw perlite and expanded perlite on water-based drilling mud. For this purpose, water-based drilling muds were prepared and raw perlite and expanded perlite was added to the prepared mud samples at different rates (0.1-5 % w.v⁻¹). Rheological properties such as plastic viscosity, apparent viscosity, breaking point, gel strength values (10 seconds and 10 minutes) of the prepared drilling mud were determined by FANN viscometer. Filtration properties were studied using API Filter Press. All measurements were performed according to American Petroleum Institute (API) standards.

The rheological and filtration properties of drilling mud prepared by adding raw and expanded perlite separately were compared with additive-free drilling mud and then among themselves. It has been determined that raw perlite and expanded perlite contribute positively to the rheological properties and filtration loss values of water-based drilling mud. In addition, it has been observed that expanded perlite has a better effect than raw perlite.

Keywords: Water based drilling mud, raw perlite, expanded perlite, rheological and filtration properties

¹ Abdullah ÖZKAN ([Orcid ID: 0000-0002-6799-2396](https://orcid.org/0000-0002-6799-2396)), Vildan ÖZKAN ([Orcid ID: 0000-0001-8719-9099](https://orcid.org/0000-0001-8719-9099)) İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Hatay, Türkiye

² Çağlar EKER ([Orcid ID: 0000-0003-1986-2017](https://orcid.org/0000-0003-1986-2017)), İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölümü, Hatay, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Abdullah ÖZKAN , e-mail: abdo.ozkan@gmail.com

Bu çalışma Çağlar EKER'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Kara ve deniz sondajlarında gereksinim duyulan, sirkülasyon sisteminde kullanılan ve belli başlı görevleri yerine getiren ve sondajın sağlıklı biçimde ilerlemesini sağlayan akışkanlara sondaj akışkanları denir. Sektörde bu akışkanlar “sondaj çamuru” veya sadece “çamur” olarak adlandırılır (Ersoy, 2008; Özkan ve ark., 2018a). Bir sondaj operasyonunun başarılı olabilmesi için kuyu içerisinde sirkülasyon halinde olan sondaj çamurunun performansı ve görevlerini yerine getirebilmesi oldukça önemlidir. Sondaj çamurunun en önemli görevlerinden bazıları şunlardır: Matkabin kestiği kayaç ve kırıntıların taşınması, kuyu cidarında geçirimsiz pasta oluşumu, formasyon basıncını dengeleme, matkabi soğutma ve yağlama, korozyonu önlemek, sondaj boruları ve muhafaza borularının ağırlığını hafifletmektir (Onat, 1971). Sondaj çamurunun bu görevleri yerine getirebilmesinin yanı sıra kolay uygulanabilir, çevre dostu ve ekonomik olması gerekmektedir. Sondaj çamurunun seçimi ve uygulanması, herhangi bir sondaj işleminin başarısında kilit faktörlerdendir. Hemen hemen her sondaj probleminin sondaj çamurunun performansı ile doğrudan veya dolaylı olarak bir bağlantısı vardır. Bu sebeple sondaj çamurunu, sadece sondaj işlemleri sırasında karşılaşılan tüm sorunların kaynağı olarak değil aynı zamanda zor bir sondaj operasyonunda durumu hafifletmek için sıklıkla kullanılacak bir araç olarak ifade etmek daha doğru olacaktır. Dolayısıyla sondaj çamurunun sondaj operasyonunun diğer yönlerini tamamlamak için üzerinde önemle durulması gereken parçası olarak görülmesi gerekmektedir (Awele, 2014). Bundan dolayı; sondaj çamurlarının plastik viskozitesi (PV), görünür viskozitesi (AV), akma noktası (YP) ve jel mukavemeti gibi reolojik özelliklerinin yanı sıra, sıvı kaybı ve kek kalınlığı gibi filtrasyon değerlerinin de çok iyi ayarlanması gerekmektedir. Son zamanlarda özellikle pahalı teknolojilerin kullanıldığı yatay ve derin deniz sondajlarındaki gelişmelerin yanı sıra sondaj çamuru teknolojisindeki gelişmeler de ekonomik anlam kazanmıştır. Sondaj çamurunun performansını arttırmak için farklı oranlarda ve farklı konsantrasyonlarda çeşitli katkı maddeleri eklenerek sondaj çamurunun reolojik özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik araştırmalar ve çalışmalar halen devam etmektedir. (Bicerano, 2009; Özkan, ve ark., 2018b; Özkan ve Özkan, 2019; Özkan ve Kaplan., 2019).

Literatürde bazı endüstriyel mineraller, sondaj sıvısının reolojik özelliklerini iyileştirmek için çamur katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Özkan ve ark. (2017), sondaj çamuruna üleksit eklemiş, eklenen üleksitin su bazlı sondaj çamurunun plastik viskozitesini (PV), görünür viskozitesini (AV), kopma noktasını (YP) ve jel mukavemeti özelliklerini iyileştirdiğini ayrıca sıvı kaybını da azalttığını tespit etmişlerdir. Bageri ve ark. (2020), sondajlarda kullanılan çamurun filtrasyon hacmini minimum seviyeye indirmek amacıyla ile farklı oranlarda perlit eklemiş ve çamurun filtrasyon özellikleri ile kek kalınlığı ölçümlerini yapmıştır. Sondaj çamuruna farklı konsantrasyonlarda eklenen perlit numuneleri ile sadece barit eklenen sondaj çamuru kıyaslanmış ve perlit eklenen sondaj çamurlarında kontrollü olarak filtrasyon kaybı olduğu gözlenmiştir. Mohamed ve ark. (2020), sondaj çamuruna 0-3.0 lb.bbl⁻¹ arasında değişen çeşitli konsantrasyonlarda perlit ilave edip 120-250 °F sıcaklıkta dinamik ve statik koşullar altında sondaj çamurunun stabilitesini değerlendirmek için çökme testi yapmışlardır. Daha sonra oda sıcaklığında yoğunluk ve pH değerleri ölçülerek perlitin sondaj çamurunun kimyasal özellikleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda perlitin dinamik ve statik çökme faktörlerini azaltarak sondaj çamurunun homojenliğini ve stabilitesini arttırdığı ve 3.0 lb.bbl⁻¹ perlit ilavesinin 250 °F'ye kadar bir sıcaklıkta barit çökmesini ortadan kaldırmak için yeterli olduğu gözlenmiştir. Özkan ve ark. (2017), boraks katkılanmış sondaj çamurunun reolojik ve filtrasyon özelliklerini incelemiş ve yapılan çalışma sonucunda borax'ın sondaj çamurunun reolojik ve filtrasyon özelliklerini geliştirdiğini tespit etmişlerdir. Özkan A. ve Özkan V. (2019), doğal zeolit türlerinden biri olan klinoptilotin (CZ) su bazlı sondaj çamurunun reolojik ve filtrasyon özelliklerine etkisini

incelemişlerdir. Spud çamur ve CZ katkılı sondaj çamurunun kimyasal bileşimi, kristallliği ve morfolojik özellikleri, X-ışını toz kırınımı (XRD), Fourier transform kızılötesi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak analiz edilmiştir. CZ eklenen sondaj çamurunun görünür viskozitesi, plastik viskozitesi, akma noktası ve jel mukavemeti gibi reolojik özelliklerinde artış ve filtrat kaybında azalma gözlemlenmiştir. CZ'nin sondaj çamur katkısı olarak kullanılabilir olduğunu yaptıkları çalışma sonucunda tespit etmişlerdir.

Bu çalışmada; sondaj operasyonlarında en yaygın olarak kullanılan çamur türü olan su bazlı sondaj çamurları hazırlanmış ve hazırlanan çamurlara ham perlit ve genleştirilmiş perlit 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1 ve 5 (% k.h⁻¹) oranlarında eklenmiştir. Elde edilen sondaj çamurlarının; plastik viskozite (PV), görünür viskozite (AV), kopma noktası (YP), jel mukavemeti (10 s ve 10 dk) gibi reolojik özellikleri FANN 35 Viskozimetre cihazı, sıvı kaybı ile sondaj çamuru kek kalınlığı ise Amerikan Petrol Enstitüsü (API) sıvı kaybı test ekipmanları kullanılarak, API standartlarına göre detaylı bir şekilde analiz edilmiştir (API 13B-1, 2009; API 13A, 2010).

MATERYAL ve METOT

Materyal

Bu çalışmada kullanılan bentonit ve barit Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı'ndan (TPAO), katkı maddesi olarak kullanılan ham perlit ve genleştirilmiş perlit ise GENPER firmasından temin edilmiştir.

Su Bazlı Sondaj Çamurlarının Hazırlanması (WBDM) ve Analiz Edilmesi

Çamurlar hazırlanırken; API standartlarına uygun bir şekilde 500 mL suyun içerisine 32.14 g bentonit, 14.25 g barit eklenip iyice karıştırılmıştır. Ardından ham perlit ve genleştirilmiş perlit 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1 ve 5 (% k.h⁻¹) oranlarında ayrı ayrı hazırlanan sondaj çamurlarına eklenmiş ve karıştırılarak iyice homojenize edilmiştir. Daha sonra hazırlanan sondaj çamurları 16 saat boyunca oda sıcaklığında atmosferik basınç altında bekletilerek yaşlandırma işlemine tabi tutulmuşlardır.

Yaşlandırma işleminden sonra sondaj çamurlarının PV, AV, YP, jel mukavemeti gibi reolojik özellikleri FANN 35 Viskozimetresiyle, su kaybı ile sondaj çamuru kek kalınlığı ise Amerikan Petrol Enstitüsü (API) sıvı kaybı test ekipmanları kullanılarak, API standartlarına göre detaylı bir şekilde analiz edilmiştir (API 13B-1, 2009; API 13A, 2010).

Ham Perlitin Ağırlıkça Su Emme Oranının Hesaplanması

Ham perlitin en önemli özelliklerinden biri içerisine aldığı suyu uzun süre tutmasıdır. Bu özelliği dikkate alınarak ham perlitin ağırlıkça su emme oranı şu şekilde hesaplandı;

- 100 g ham perlit numunesi, ağırlığı ölçülmüş bir kabın içine konuldu ve 24 saat etüvde bekletildi.
- Etüvden çıkarılan numunenin ağırlığı ölçüldü ve suya doymun hale gelmesi için üzerini geçecek şekilde su eklendi.

- 24 saat boyunca suda bekleyen numunenin suyu süzüldü ve ısıtıcı yardımıyla doymun kuru yüzey haline getirilerek ağırlığı ölçüldü.

Not edilen değerler ile aşağıdaki Eşitlik 1. kullanılarak ağırlıkça su emme oranı hesaplandı.

$$A_w(\%) = \frac{W_S - W_D}{W_D} * 100 \quad (1)$$

A_w = Ağırlıkça su emme oranı

W_S = Suda doymunmuş örnek ağırlığı (g)

W_D = Kuru örnek ağırlığı (g)

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ham Perlit ve Genleştirilmiş Perlitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kökene silisten oluşan volkanik bir kayaç türü olan perlit doğal yapıya sahip bir maddedir. Bilinen en önemli özelliği belirli sıcaklıklarda ısıtıldığı zaman genişleyerek gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır (Yıldız, 2014). Perlit, obsidiyenin hidrasyonu sonucu oluşan, nispeten yüksek su içeriğine sahip asidik karakterli volkanik bir camdır. Bir sondaj sıvısında perlitin varlığı, filtre keki oluşumunu kolaylaştırabilir ve sondaj sırasında (genişlemesi nedeniyle) sızdırmazlık özelliğini artırabilir (Şapıcı ve ark., 2021). Bu nedenle kullanılan ham perlit ve genleştirilmiş perlitin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1. ve Tablo 2.'de (Anonim, 2022) verildiği gibidir.

Tablo 1. Ham perlit ve genleştirilmiş perlitin fiziksel özellikleri

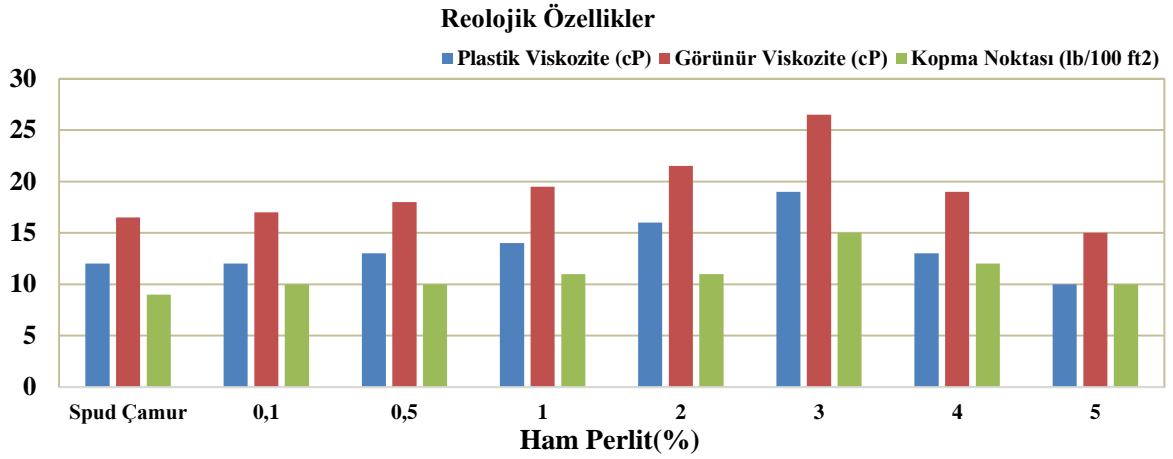
Fiziksel Özellik	Ham Perlit	Genleştirilmiş Perlit
Tanecik Boyutu	0.15 – 0.30 mm	0 – 300 mikron
Renk	Açık Gri	Beyaz
Hacimsel Yoğunluk	1000 – 1200 kg.m ³ ⁻¹	90 – 120 kg.m ³ ⁻¹
Özgül Ağırlık	2.0 – 2.4 gr.cm ³ ⁻¹	-
Nem	Max % 1	Max % 1
pH	6 – 8.5	6 – 8.5
Elek Analizi	+0.30 mm Max. 15 -0.15 mm Max.15	+ 250 mikron % 20-25 + 150 mikron % 10-15 + 74 mikron % 30-35

Tablo 2. Ham perlit ve genleştirilmiş perlitin kimyasal özellikleri

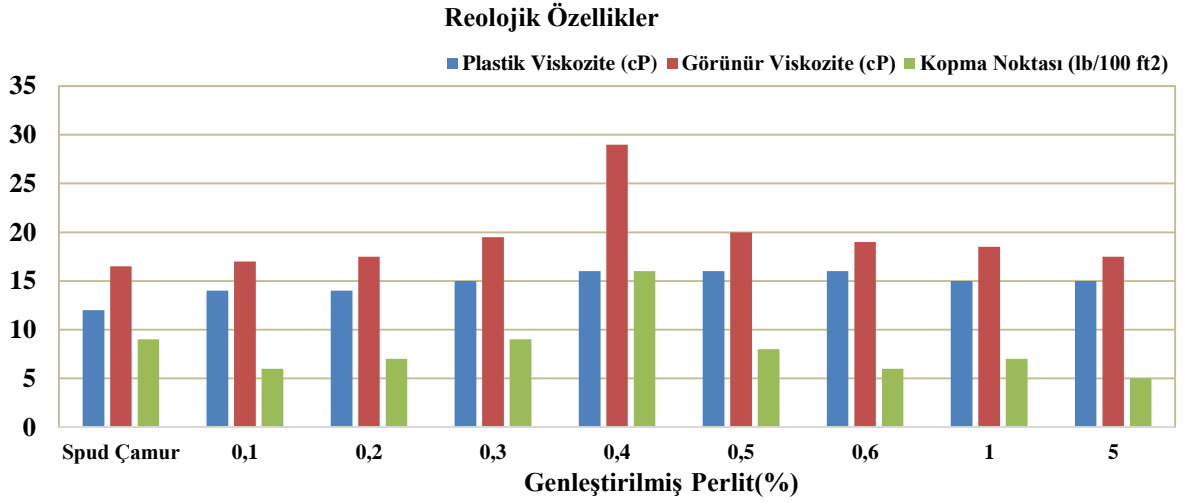
Kimyasal Bileşim	Ham Perlit (%)	Genleştirilmiş Perlit (%)
SiO ₂	71 - 74	71 - 74
Al ₂ O ₃	12 - 14	12 - 14
K ₂ O	5 - 6	5 - 6
Na ₂ O	3 - 4	3 - 4
MgO	0.10 – 0.20	0.10 – 0.20
CaO	0.8 – 1.0	0.8 – 1.0
Fe ₂ O ₃	0.5 - 1	0.5 – 1
TiO ₂	0.09 – 0.012	0.09 – 0.012
Tutuşma Kaybı	3 - 4	3 - 4

Ham Perlit ve Genleştirilmiş Perlit Katkılı Su Bazlı Sondaj Çamurlarının Reolojik Özellikleri

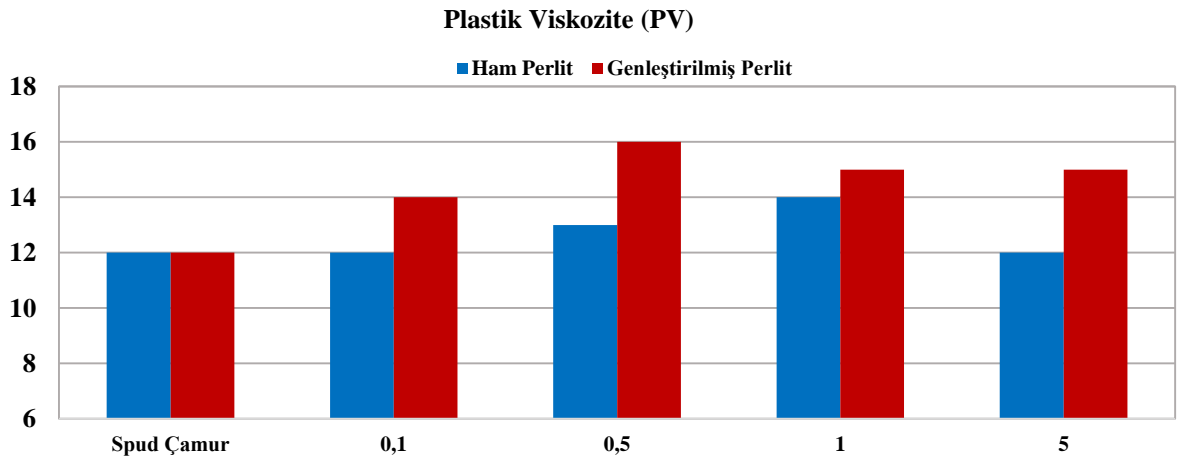
Sondaj çamurunun reolojik özellikleri, sondaj işlemlerinde herhangi bir sorun yaşamamak ve sondaj kuyusunun stabil olması açısından oldukça önemli bir özelliktir (Gamal ve ark., 2019). Bingham-plastik modeline göre reolojik özellikler, görünür viskozite (AV), plastik viskozite (PV) ve akma noktası (YP) olarak tanımlanır (Meng ve ark., 2012). Sondaj işlemleri sırasında bu özellikler sürekli olarak ölçülür ve hazırlanan çamur programını uygulayabilmek için çamur katkı maddeleri ile kontrol altında tutulmaya çalışılır. Ham perlit ve genleştirilmiş perlit katkılı su bazlı sondaj çamurunun reolojik özellikleri Fann viskozimetresi ile ölçülmüş ve PV, AV ve YP değerleri Şekil 1. ve Şekil 2. ile gösterilmiştir. Ayrıca ham ve genleştirilmiş perlitin sondaj çamuru reolojik özelliklerinin her biri üzerine etkisinin karşılaştırmalı şekilleri (Şekil 3-5) de aşağıda verilmiştir.



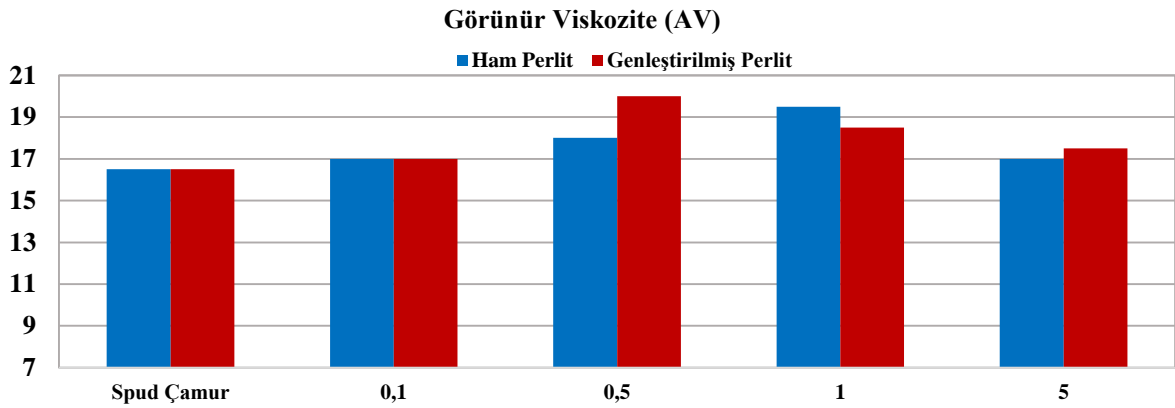
Şekil 1. Ham perlit katkılı su bazlı sondaj çamurunun PV, AV ve YP değerleri



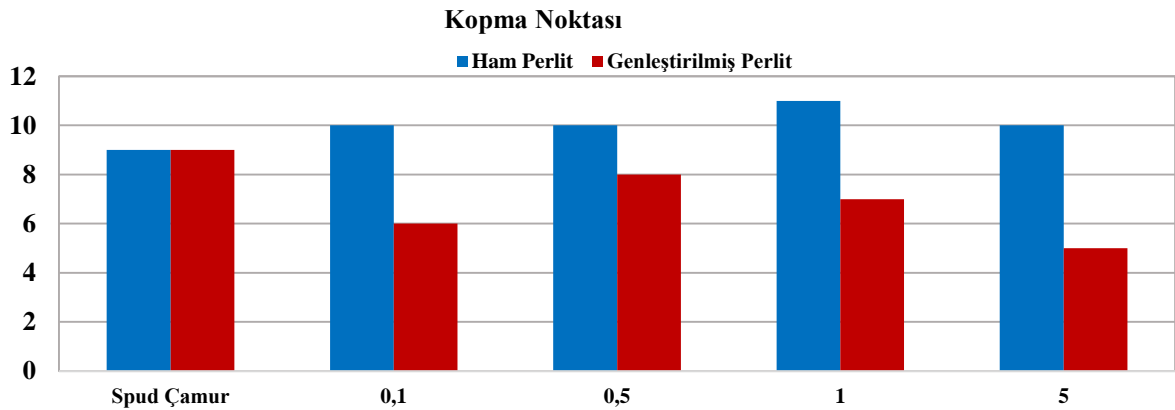
Şekil 2. Genleştirilmiş perlit katkılı su bazlı sondaj çamurunun PV, AV ve YP değerleri



Şekil 3. Ham perlit ve genleştirilmiş perlitin farklı konsantrasyonlarda sondaj çamuruna eklenmesi sonucu elde edilen PV değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 4. Ham perlit ve genleştirilmiş perlitin farklı konsantrasyonlarda sondaj çamuruna eklenmesi sonucu elde edilen AV değerlerinin karşılaştırılması



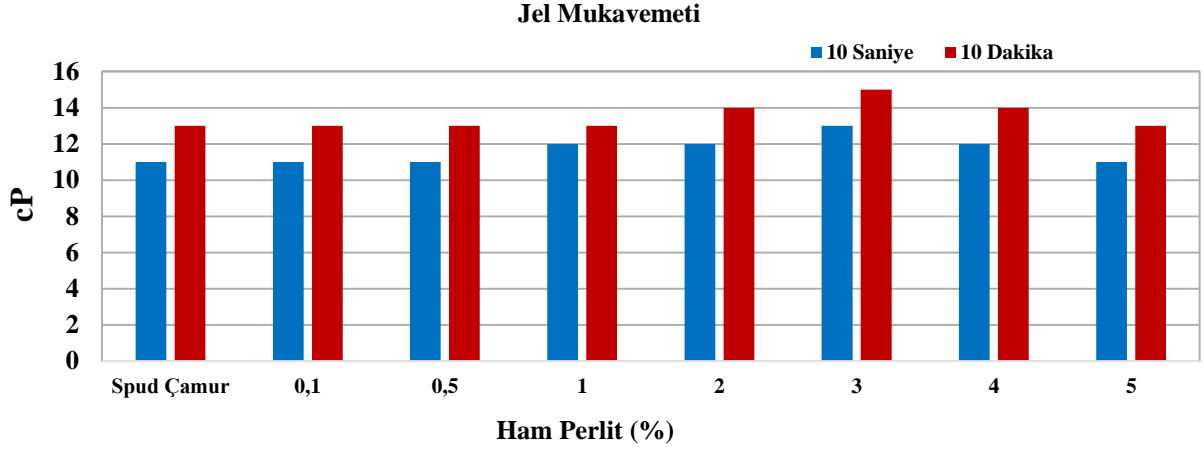
Şekil 5. Ham perlit ve genleştirilmiş perlitin farklı konsantrasyonlarda sondaj çamuruna eklenmesi sonucu elde edilen YP değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 1.'i incelediğimiz zaman; su bazlı sondaj çamuruna % 3'e kadar ilave edilen ham perlitin PV, AV ve YP değerlerinde, spud çamuruna oranla sırasıyla % 58,3, % 60,6 ve % 66,6 oranında bir iyileşmeye neden olduğu görülmüştür. Çamur viskozitesi ile doğrudan ilişkisi olan sondaj çamuru hidrostatik basıncını dengelemek için, sondaj çamurunun uygun bir viskozitede olması gerekmektedir. Aksi takdirde yüksek viskozite değerine sahip sondaj çamuru, çamur pompasında aşırı basınca, düşük viskoziteli sondaj çamuru ise derin sondajlar için düşük hidrostatik basınca neden olacağından dolayı tercih edilmemektedir (Piroozian ve ark., 2012; Bayat ve ark., 2019; Sebüktekin, 2019). Normal şartlardaki bir sondaj çamurunun API standartlarındaki referans değerleri göz önüne alınırsa çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçların bu tarz sıkıntıların giderilmesine yönelik yarar sağlayacağı tespit edilmiştir.

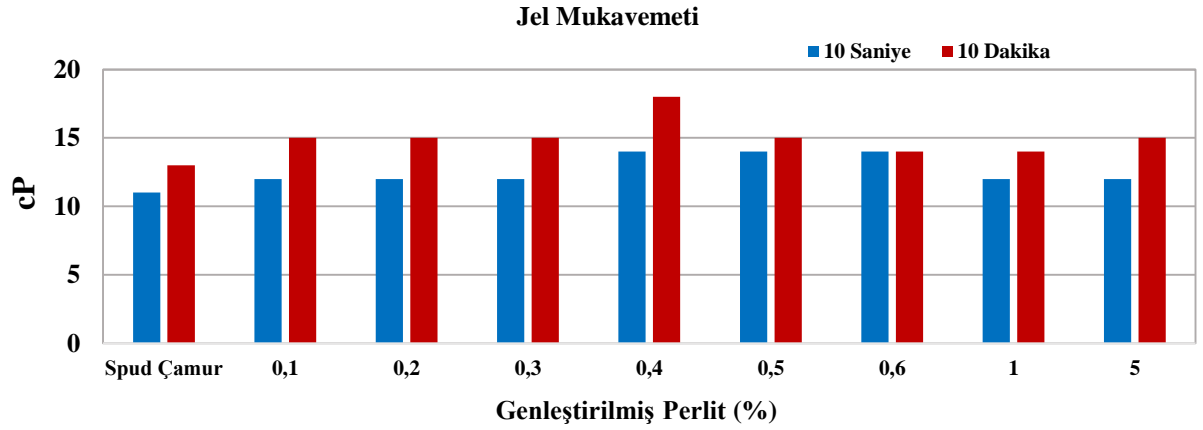
Şekil 2.'de su bazlı sondaj çamuruna % 0,4'e kadar eklenen genleştirilmiş perlitin PV, AV ve YP değerlerini arttırdığı görülmüştür. API standart değerleri ile kıyaslandığında, su bazlı sondaj çamuruna genleştirilmiş perlit ilavesi çamurun reolojik özelliklerine pozitif yönde katkı sağladığı tespit edilmiştir. Genleştirilmiş perlit ilavesinin; su bazlı sondaj çamurunun PV değerini % 33,3, AV değerini % 75,8 ve YP değerini ise % 77,8 oranında arttırdığı görülmüştür.

Jel mukavemeti belirli bir süre (10 sn ve 10 dk.) hareketsiz halde kalan bir sondaj çamurunda bulunan kırıntıları askıda tutma yeteneğidir. Çamur hareketsiz kaldığında jel kuvveti artar. Kopma noktasına benzer şekilde jel mukavemeti de, çamurun içindeki katı partiküller arasındaki elektrokimyasal çekim kuvvetinden kaynaklanmaktadır (Bayat ve ark., 2018). Farklı konsantrasyonlarda

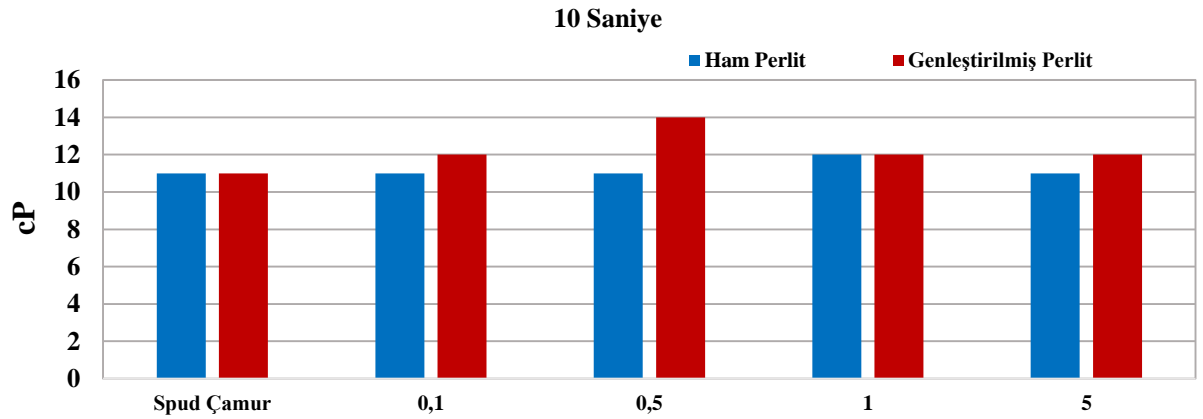
ham perlit ve genleştirilmiş perlit ilaveli su bazlı sondaj çamurunun jel mukavemeti değerleri Şekil 6. ve Şekil 7.'de gösterilmiştir.



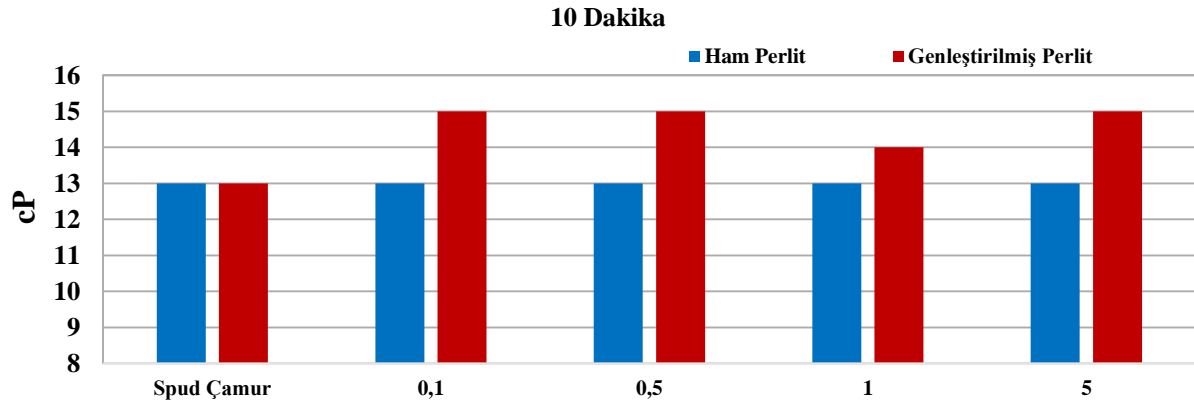
Şekil 6. Ham perlit katkılı su bazlı sondaj çamurunun jel mukavemeti değerleri



Şekil 7. Genleştirilmiş perlit katkılı su bazlı sondaj çamurunun jel mukavemeti değerleri



Şekil 8. Ham perlit ve genleştirilmiş perlitin farklı konsantrasyonlarda sondaj çamuruna eklenmesi sonucu elde edilen 10 s jel mukavemeti değerlerinin karşılaştırılması



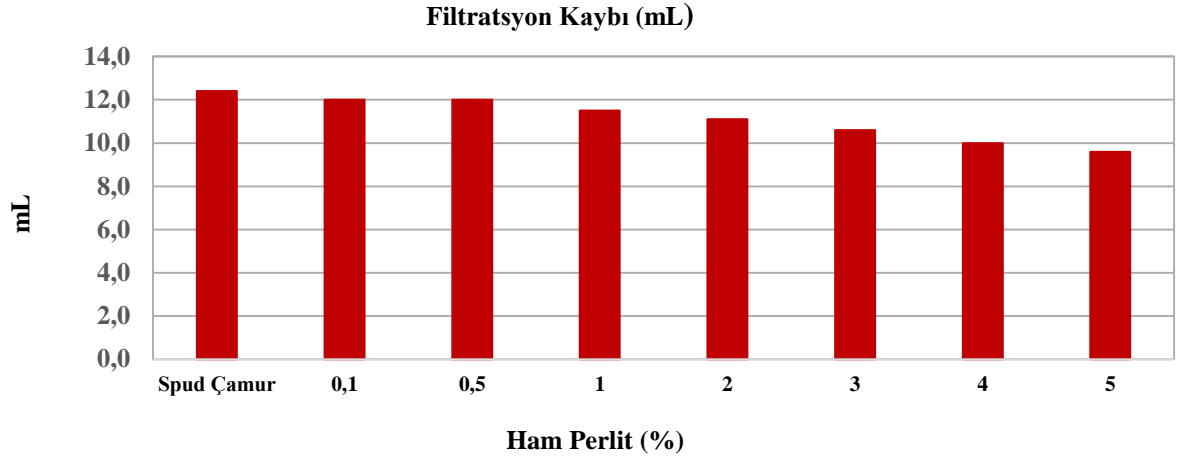
Şekil 9. Ham perlit ve genleştirilmiş perlitin farklı konsantrasyonlarda sondaj çamuruna eklenmesi sonucu elde edilen 10 dk jel mukavemeti değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 6. ve Şekil 7.'yi incelediğimizde su bazlı sondaj çamuruna % 3'e kadar ham perlit ve % 0.4'e kadar genleştirilmiş perlit ilavesinin sondaj çamurunun jel mukavemeti (10 saniye, 10 dakika) değerlerinde artışa neden olduğu görülmüştür. Genel olarak sondaj sırasında jel mukavemetinin artışı istenmeyecek bir durum olsa da elde edilen bu sonuçlar API standart değerlerinden (10 s için 15 ve 10 dk için 31) düşük olduğu için sondaj çamuruna olumsuz yönde bir etkisi olmayacağı tespit edilmiştir.

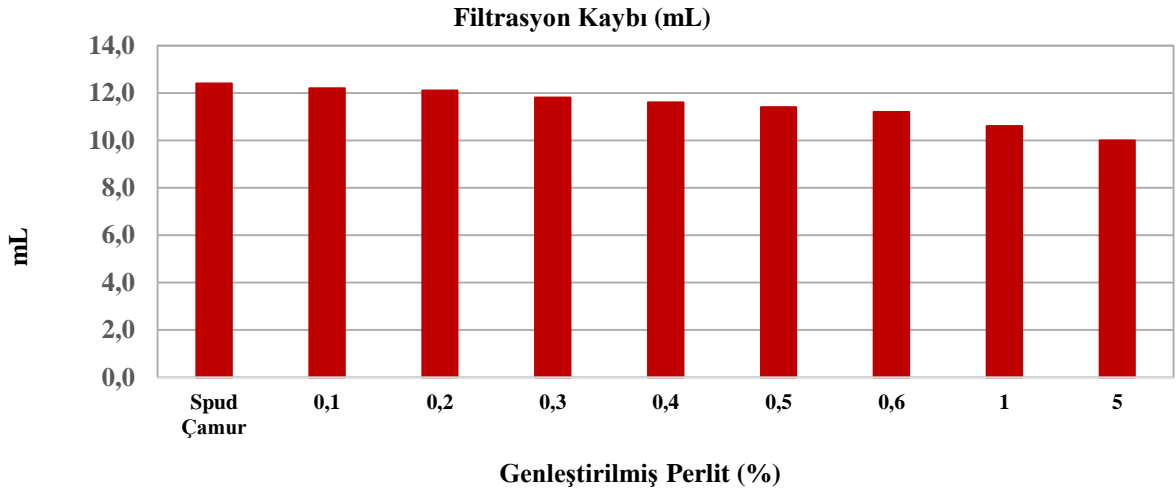
Şekil 8. incelendiğinde su bazlı sondaj çamuruna % 0.5'e kadar eklenen ham perlit ve genleştirilmiş perlitin su bazlı sondaj çamurunun 10 saniye jel mukavemeti değerinde olumlu yönde etki ettiği görülmüştür. Şekil 9. incelendiğinde ise % 0.1 genleştirilmiş perlit katkılı su bazlı sondaj çamurları spud çamur ile karşılaştırıldığında 10 dakika jel mukavemetinde olumlu yönde etki ettiği görülmüştür. Ham perlit katkılı sondaj çamurlarının 10 dakika jel mukavemeti değerlerinde ise herhangi bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

Ham Perlit ve Genleştirilmiş Perlit Katkılı Su Bazlı Sondaj Çamurlarının Filtrasyon Kaybı ve Kek Kalınlığı

Çamurun hidrostatik basıncı formasyon basıncından büyük olduğunda, çamur geçirgen zonlardan sıvı kısmını formasyona bırakırken katı kısmı geçirgen zon yüzeyinde birikerek çamur keki oluşur ve bu olaya filtrasyon denir. Genellikle formasyon yüzeyinde ince ve geçirimsiz bir kek oluşturmak istenir. Bu olay dizi sıkışmasının, kuyu stabilitesinin, üretken zonların kirlenmesinin ve kuyu logunun doğru değerlendirilmesi bakımından oldukça önemlidir (Saboori ve ark., 2012). Ham perlit ve genleştirilmiş perlit ilaveli su bazlı sondaj çamurunun filtrasyon kaybı değerleri Şekil 10. ve Şekil 11.'de, kek kalınlığı değerleri ise Şekil 12. ve Şekil 13.'de gösterilmiştir.

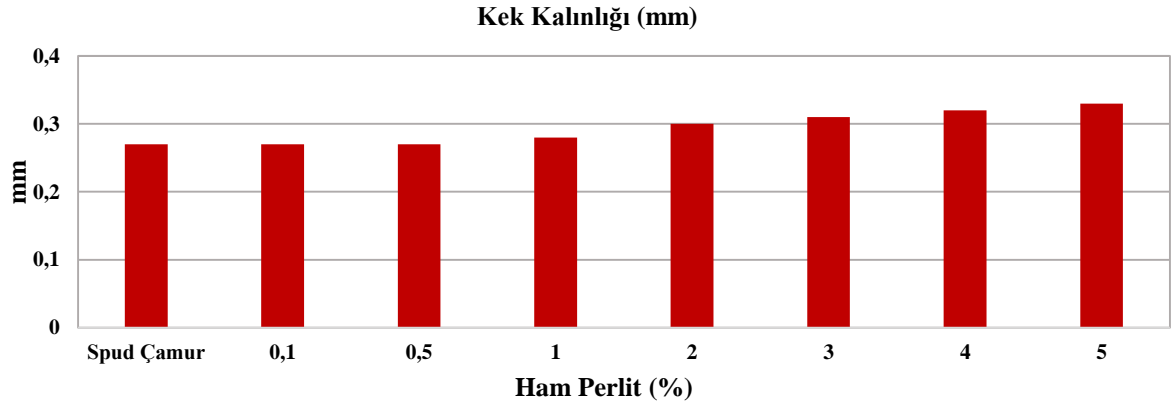


Şekil 10. Ham perlit katkıli su bazlı sondaj çamurunun sıvı kaybı değerleri

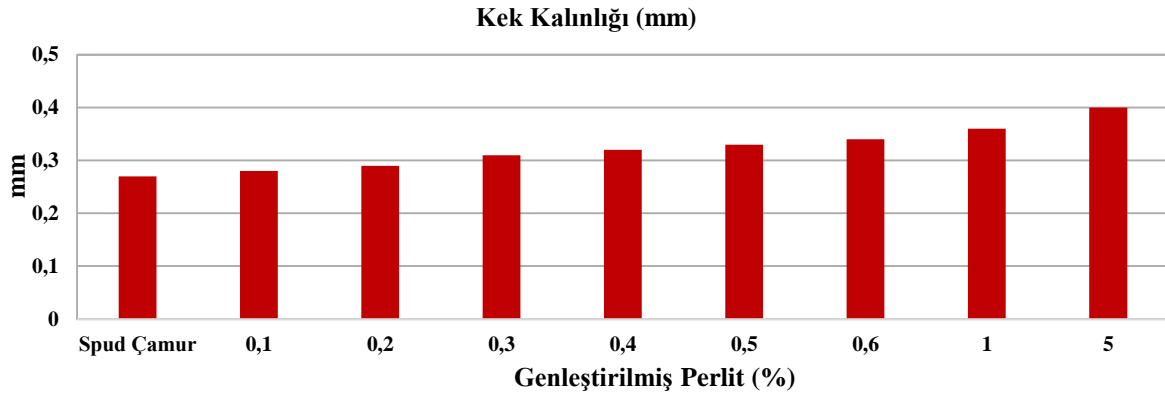


Şekil 11. Genleştirilmiş perlit katkıli su bazlı sondaj çamurunun sıvı kaybı değerleri

Şekil 10. ve Şekil 11. incelendiğinde ham perlit ve genleştirilmiş perlitin sondaj çamuruna eklenmesi ve eklenme oranlarının artması ile spud çamuruna oranla filtrasyon kaybında azalmalar olduğu gözlemlenmiştir. Genel olarak su bazlı sondaj çamuruna ham perlit ilavesi çamurun filtrasyon kaybını % 14,5, genleştirilmiş perlit ilavesi ise % 6,45 oranında azalttığı tespit edilmiştir.



Şekil 12. Ham perlit katkıli su bazlı sondaj çamurunun kek kalınlığı değerleri



Şekil 13. Genleştirilmiş perlit katkı su bazlı sondaj çamurunun kek kalınlığı değerleri

Şekil 12. ve Şekil 13.'de görüleceği üzere su bazlı sondaj çamuruna ilave edilen ham perlit ve genleştirilmiş perlit oranlarının artması ile kek kalınlığında da artış meydana gelmiştir. Su bazlı sondaj çamuruna ilave edilen ham perlit çamurun kek kalınlığını % 14,8, genleştirilmiş perlit ise % 18,5 oranında arttırmıştır. Ancak kek kalınlığındaki bu artış API referans maksimum değeri olan 4 mm'nin altında olduğundan çalışmamız açısından sorun yaratmamaktadır.

Ham Perlitin Ağırlıkça Su Emme Analizi

Ham perlitin ağırlıkça su emme analizi aşağıda belirtilen Eşitlik 2.'ye göre yapılmış olup, hesaplama sonucunda ağırlıkça su emme oranı %17,6 olarak bulunmuştur.

Suda doyurulmuş örnek ağırlığı (g) $W_S = 117,4$ g

Kuru örnek ağırlığı (g) $W_D = 99,8$ g

$$\text{Ağırlıkça su emme oranı (\%)} = \frac{117,4 - 99,8}{99,8} * 100 = 17,6 \quad (2)$$

Ham Perlit ve Genleştirilmiş Perlitin Su Bazlı Sondaj Çamuru Katkı Maddelerine Göre Maliyet Etkisi

Tablo 3. incelendiğinde; su bazlı sondaj çamuruna % 3 ham perlit ve % 0,4 genleştirilmiş perlit eklenerek elde edilen iyileştirmenin, olası katkı kimyasallarından biri olan karboksimetil selülozun (CMC) su bazlı sondaj çamuruna % 0,2 oranında eklenmesi ile elde edilebildiği yapılan deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir. Su bazlı sondaj çamurundaki bu iyileşmenin CMC eklenerek yapılması durumunda; ham perlite kıyasla % 350 ve genleştirilmiş perlite kıyasla da % 400 oranında ilave bir maliyet oluşturduğu yapılan hesaplamalar sonucunda tespit edilmiştir. Dolayısıyla gerek ham perlit ve gerekse genleştirilmiş perlitin kullanılmasının ekonomik açıdan çok daha yararlı olacağı tespit edilmiştir.

Tablo 3. Su bazlı sondaj çamuruna eklenen katkı maddelerinin reolojik özellikleri

	% 0,2 CMC	% 3 Ham Perlit	% 0,4 Genleştirilmiş Perlit
PV (cp)	20	19	26
YP (lb.100ft ⁻¹)	15	15	16
AV (cp)	27,5	26,5	29
10 s	14	13	14
10 dk	17	15	18

SONUÇ

Bu çalışmada; su bazlı sondaj çamuruna ham perlit 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4 ve 5, genleştirilmiş perlit ise 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 1 ve 5 % (k.h⁻¹) oranlarında eklenmiştir. Ardından eklenen ham perlit ve genleştirilmiş perlitin su bazlı sondaj çamurlarının reolojik ve filtrasyon özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar ve API standart değerleri Tablo 4. ve Tablo 5.'de verilmiştir.

Tablo 4. Ham Perlit Reolojik ve Filtrasyon Kaybı Analiz Sonuçları ve Referans (API) Değerleri

Ham Perlit	Referans Değer	Spud	0.1	0.5	1	2	3	4	5
pH	9.50 - 12.5	9.27	9.25	9.38	9.40	9.40	9.46	9.41	9.41
Yoğunluk (g.cm ³⁻¹)	1.035 - 1.15	1.05	1.055	1.055	1.055	1.06	1.06	1.065	1.065
PV (cp)	Min 7	12	12	13	14	16	19	13	10
YP (lb.100ft ²⁻¹)	Max 50	9	10	10	11	11	15	12	10
AV (cp)	Min 15	16.5	17	18	19.5	21.5	26.5	19	15
10 s	15	11	11	11	12	12	13	12	11
10 dk	31	13	13	13	13	14	15	14	13
Sıvı Kaybı (mL)	10-15	12.4	12	12	11.5	11.1	10.6	10	9.6
Kek Kalınlığı (mm)	Max 4	0.270	0.270	0.270	0.280	0.300	0.310	0.320	0.330

Tablo 5. Genleştirilmiş Perlit Reolojik ve Filtrasyon Kaybı Analiz Sonuçları ve Referans (API) Değerleri

Genleştirilmiş Perlit	Referans Değer	Spud	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	1	5
pH	8.50 - 12.5	9.27	9.30	9.30	9.20	9.20	9.20	9.30	9.27	9.30
Yoğunluk (g.cm ³⁻¹)	1.035 - 1.15	1.05	1.1	1.1	1.06	1.06	1.1	1.1	1.07	1.07
PV (cp)	Min 7	12	14	14	15	26	16	16	15	15
YP (lb.100ft ²⁻¹)	Max 50	9	6	7	9	16	8	6	7	5
AV (cp)	Min 15	16.5	17	18	19.5	29	20	19	18.5	17.5
10 s	15	11	12	12	12	14	12	12	12	12
10 dk	31	13	15	15	15	18	15	14	14	15
Sıvı Kaybı (mL)	10-15	12.4	12	12	11.8	11.6	11	11	10.6	10
Kek Kalınlığı (mm)	Max 4	0.270	0.300	0.300	0.310	0.320	0.300	0.300	0.360	0.400

Tablo 4.'de verilen değerler ışığında ham perlit ilaveli sondaj çamurunun spud çamura göre;

- Plastik viskozite değerinin % 58.3;
- Görünür viskozite değerinin % 60.6;
- Kopma noktası değerinin % 66.6;
- 10 s değerinin % 18.2;
- 10 dk değerinin % 15.4;
- Kek kalınlığı değerini % 14.8 oranında arttırdığı,
- Filtrasyon kaybı değerini ise % 14.5 oranında azalttığı görülmüştür.

Tablo 5.'de verilen değerler ışığında genleştirilmiş perlit ilaveli sondaj çamurunun spud çamura göre;

- Plastik viskozite değerinin % 33.3;
- Görünür viskozite değerinin % 75.8;
- Kopma noktası değerinin % 77.7;
- 10 s değerinin % 27.3;
- 10 dk değerinin % 38.5;
- Kek kalınlığı değerini % 18.5 oranında arttırdığı,
- Filtrasyon kaybı değerini ise % 6.45 oranında azalttığı görülmüştür.

Sonuç olarak yapılan bu çalışma ile; gerek ham perlitin gerekse de genleştirilmiş perlitin su bazlı sondaj çamuru katkı maddesi olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir. Ayrıca farklı oranlarda yapılan perlit ilavesinin de önemli bir değişken olduğu anlaşılmış olup, ilerde farklı tanecik boyutlu ve farklı türde perlit ile bu çalışmanın geliştirilmesinde yarar olabileceği kanısına varılmıştır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2022. Ham perlit ve genleştirilmiş perlitin fiziksel özellikleri, <https://tr.perlit.com/Assets/Documents/TDS-015-030-MM.pdf> (Erişim Tarihi: 28.01.2022).
- Anonim, 2022. Ham perlit ve genleştirilmiş perlitin kimyasal özellikleri. <https://tr.perlit.com/Assets/Documents/TDS-PERFIL-P0-P1-P2.pdf> (Erişim Tarihi: 28.01.2022).
- API RP 13B-1, 2009. Recommended practice for field testing water-based drilling fluids. 4th Edition: API.
- API SPEC 13A, 2010. Specification for drilling fluids – Specifications and testing, 18th ed, Purchasing Guidelines Handbook, American Petroleum Institute (API).
- Awele J, 2014. Investigation of additives on drilling mud performance with “tönder geothermal drilling” as a case study, Aalborg University Esbjerg, Master Thesis (Printed).
- Bageri BS, Adebayo AR, Al Jaber J, Patil S, 2020. Effect of perlite particles on the filtration properties of high-density barite weighted water-based drilling fluid. *Powder Technology*, 360: 1157-1166.
- Bayat AE, Moghanloo PJ, Piroozian A, Rafati R, 2018. Experimental investigation of rheological and filtration properties of water-based drilling fluids in presence of various nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555: 256-263.
- Bayat AE, Shams R, 2019. Appraising the impacts of SiO₂, ZnO and TiO₂ nanoparticles on rheological properties and shale inhibition of water-based drilling muds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 581: 123792.
- Bicerano J, 2009. U.S. Patent Application No. 12(178): 785.
- Ersoy A, 2008. Sondaj teknikleri ve uygulamaları. Nobel Kitabevi, Adana-Türkiye.
- Gamal H, Elkatatny S, Basfar S, Al-Majed A, 2019. Effect of pH on rheological and filtration properties of water-based drilling fluid based on bentonite. *Sustainability*, 11(23): 6714.
- Meng X, Zhang Y, Zhou F, Chu PK, 2012. Effects of carbon ash on rheological properties of water-based drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 100: 1-8.
- Mohamed A, Basfar S, Elkatatny S, Bageri B, 2020. Impact of perlite on the properties and stability of water-based mud in elevated-temperature applications. *ACS omega*, 5(50): 32573-32582.
- Onat N, 1971. Bentonitin petrol sondajlarına kullanılması. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 10(5): 30-36.
- Özkan A, Kaplan BM, 2019. Investigation of the effects on rheological and filtration properties of water-based drilling mud of boron minerals: An experimental study. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 25(7): 884-888.
- Özkan A, Kaplan BM, Özkan V, Turan SE, 2018b. Effect of micro-sized colemanite on the rheological properties of the water based drilling fluid. *Cukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*, 33(4): 83-88.
- Özkan A, Özkan V, 2019. Effect of clinoptilolite-rich zeolite on the properties of water based drilling fluid, *Fresenius Environmental Bulletin*, 28(3): 2232-2237.
- Özkan A, Turan SE, Kaplan BM, 2018a. Investigation of fly ash effect on rheological and filtration properties of drilling muds. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27(12A): 9189-9194.
- Özkan A, Kaplan BM, Özkan V, Turan SE, Eker Ç, 2017. Investigation of the effect of borax on the rheological and chemical properties of drilling mud. *International Conference on Engineering Technologies*, Konya, December 07-09, pp:85.

- Özkan A, Kaplan BM, Özkan V, Turan SE, Eker Ç, 2017. Rheological properties of ulexite added drilling fluids. International Conference on Engineering Technologies, Konya, December 07-09, pp:75.
- Piroozian A, Ismail I, Yaacob Z, Babakhani P, Ismail ASI, 2012. Impact of drilling fluid viscosity, velocity and hole inclination on cuttings transport in horizontal and highly deviated wells. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2(3): 149-156.
- Saboori R, Sabbaghi S, Mowla D, Soltani A, 2012. Decreasing of water loss and mud cake thickness by CMC nanoparticles in mud drilling. International Journal of Nano Dimension, 3(2): 101-104.
- Sebüktekin BM, 2019. Bor türevleri katkılanmış sondaj çamurunun reolojik ve filtrasyon özelliklerinin incelenmesi İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi(Basılmış).
- Şapcı N, Ceylan H, 2021. Perlit agregalarının farklı sıcaklıklarda genleştirilmesi üzerine teknik bir analiz. Teknik Bilimler Dergisi, 11(2): 32-40.
- Yıldız N, 2014. Yalıtımda doğal çözüm: Perlit. Madencilik Türkiye Dergisi, 39.

Atf İçin: Avcı Hansu T, Özarslan S, 2022. Katalizör Olarak PtAu/CNT Nanokompozit Kullanılarak Sodyum Borhidrür ve Potasyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi kalenin Türkçe Başlığı. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1657 - 1664.

To Cite: Avcı Hansu T, Özarslan S, 2022. Hydrogen Production from Hydrolysis of Sodium Borohydride and Potassium Borohydride Using PtAu/CNT Nanocomposite as Catalyst. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1657 - 1664.

Katalizör Olarak PtAu/CNT Nanokompozit Kullanılarak Sodyum Borhidrür ve Potasyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi

Tülin AVCI HANSU^{1*}, Saliha ÖZARSLAN²

ÖZET: Yenilenebilir enerji tükenme tehlikesi ile karşı karşıya olan fosil kaynakların yerine kullanılabilir güçlü bir adaydır. Bu bağlamda yenilenebilir enerji ve temiz enerji kaynağı olarak hidrojen dikkat çekmektedir. Bu çalışmada hidrojen deposu olan metal hidritlerden sodyum bor hidrür (NaBH_4) ve potasyum bor hidrürün (KBH_4) hidrolizi sonucu hidrojen üretimi incelendi. Hidroliz reaksiyonlarında kullanılacak olan monometalik ve bimetalik katalizörler sentezlendi. Sentezlenen bu katalizörlerin yüzey karakterizasyonu X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD) ve yüzey alanı analizi (BET) analizleri kullanılarak yapıldı. Yapılan hidroliz deneyleri sonucunda NaBH_4 ortamında %10 $\text{Pt}_{80}\text{Au}_{20}/\text{CNT}$ katalizörü KBH_4 ortamında %10 $\text{Pt}_{60}\text{Au}_{40}/\text{CNT}$ katalizörü monometalik %10 Pt/CNT katalizörüne göre daha iyi katalitik aktivite göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen, sodyum borhidrür, potasyum borhidrür, katalizör

Hydrogen Production from Hydrolysis of Sodium Borohydride and Potassium Borohydride Using PtAu/CNT Nanocomposite as Catalyst

ABSTRACT: Renewable energy is a strong candidate that can be used instead of fossil resources that are in danger of extinction. In this context, hydrogen draws attention as a renewable energy and clean energy source. In this study, hydrogen production as a result of hydrolysis of sodium borohydride (NaBH_4) and potassium borohydride (KBH_4) from metal hydrides, which are hydrogen storage, was investigated. Monometallic and bimetallic catalysts to be used in hydrolysis reactions were synthesized. Surface characterization of these synthesized catalysts was performed using X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and surface area analysis (BET) analyses. As a result of hydrolysis experiments, 10% $\text{Pt}_{80}\text{Au}_{20}/\text{CNT}$ catalyst in NaBH_4 environment showed better catalytic activity than 10% $\text{Pt}_{60}\text{Au}_{40}/\text{CNT}$ catalyst in KBH_4 environment compared to monometallic 10% Pt/CNT catalyst.

Keywords: Hydrogen, sodium borohydride, potassium borohydride, catalyst

¹ Tülin AVCI HANSU ([Orcid ID: 0000-0001-5441-4696](https://orcid.org/0000-0001-5441-4696)), Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye

² Saliha ÖZARSLAN ([Orcid ID: 0000-0001-5696-9644](https://orcid.org/0000-0001-5696-9644)), Amasya Üniversitesi, Amasya Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Amasya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tülin AVCI HANSU, e-mail: tulinn_avci@hotmail.com, tulinn.hansu@siirt.edu.tr

GİRİŞ

Ekonomik büyümeye paralel olarak ülkelerin enerji ihtiyacı artmaktadır. Sanayileşme yaşayan, gelişmekte olan çoğu ülke, artan endüstriyel enerji girdilerini ve elektrik üretimi talebini karşılamak için veya ulaşımda kullanılmak üzere petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil kaynaklı enerji ithalatına bağımlıdır (ATELGE, 2021). Geleneksel fosil yakıtların kullanımı, dışa bağımlılığın yanı sıra sera gazı emisyonlarının çevresel zararları ve öngörülemeyen, yüksek ve dalgalı enerji fiyatları gibi birçok dezavantaj barındırmaktadır. Bu sebeple fosil yakıtların yerine temiz ve sürdürülebilir yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı giderek daha popüler hale gelmektedir (Polat, 2021; Rahman & Velayutham, 2020). Araştırmacılar tükenmekte olan fosil kaynakların yerini alabilecek potansiyeli yüksek, temiz ve bol bulunabilen enerji kaynakları arayışı içindedir. Biyokütle, güneş enerjisi ve hidrojen, iyi bilinen yenilenebilir enerji türlerindedir. Bu yenilenebilir enerji türleri arasında hidrojen en yüksek kalorifik değere sahiptir ve dünyadaki en yaygın element olması nedeniyle hidrojen enerjisi, fosil yakıtların yerini alabilecek en umut verici enerji çözümü olarak kabul edilmektedir. Bu gibi nedenlerle yenilenebilir bir yakıt olan hidrojene olan ilgi son zamanlarda büyük ölçüde artmıştır. Çevre dostu bir yakıt olarak hidrojenin tercih edilmesi, birçok enerji kaynağından farklı yöntemlerle elde edilebilir olması, temiz yanma nitelikleri, yerli üretim potansiyeli ve yüksek verimlilik özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Kaya, 2019; Pareek et al., 2020). Ancak hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının önünde büyük bir engel vardır: H₂ gazının depolanması. Hidrojeni depolamak için birçok yöntem önerilmiştir. En doğrudan yol, hidrojeni sıvı veya yüksek basınçlı gaz olarak depolamaktır (Jena, 2011). Ancak bu yaklaşımda, çok düşük kaynama sıcaklığına ve kritik sıcaklığa sahip olan H₂ gazının sıvılaştırılması veya basınçlandırılması için önemli miktarda enerji gerekir ve ayrıca aşırı düşük sıcaklık ve yüksek basınç nedeniyle birçok güvenlik endişesi oluşur (Cousins & Zhang, 2019). Alternatif olarak, kimyasal hidrürler yüksek atomik hidrojen yoğunlukları nedeniyle hidrojen depolanması için ideal bir aday olarak kabul edilmiştir. Diğer hidrojen depolama yöntemleriyle karşılaştırıldığında, kimyasal hidrürlerde depolama, yüksek hacimsel yoğunluğun yanı sıra, sıvı hidrojen depolamada olduğu gibi kriyojenik soğutmanın gerekli olmaması ve potansiyel sızıntıların olduğu yüksek basınçlı depolamadan daha güvenli olması gibi avantajlara sahiptir (Bannenberg et al., 2020). Sodyum bor hidrür (NaBH₄) ve potasyum bor hidrür (KBH₄) güvenli ve pratik hidrojen üretimi için kullanılan, hidrojen içeriği yüksek bor hidrür türlerindedir. NaBH₄ ve KBH₄ gibi bor hidrür bileşiklerinden hidrojen üretim oranlarını artırmak için bir katalizör kullanılması gerekir. Literatürde katalizör kullanılarak hidrojen üretimi ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Bunlara örnek verecek olursak F. Hansu Co-Cr-B katalizörü varlığında (F. Hansu, 2015), M. Kaya çalışmalarında kullanılmış kahve atığından ve mikroalge NiB yükleyerek katalizörler kullanarak hidrojen üretmiştir (Kaya, 2019, 2020). T. Hansu ve arkadaşları da Ru temelli katalizörler varlığında (Akdemir, Avcı Hansu, Çağlar, Kaya, & Kivrak; Avcı Hansu, Çağlar, Demir Kivrak, & Sahin; Avcı Hansu, Sahin, Çağlar, & Demir Kivrak, 2021; T. A. Hansu, Sahin, Çağlar, & Kivrak, 2020) hidrojen üretimi çalışmaları yapmıştır. Katalizör kullanımı, hidroliz reaksiyonunda hidrojen üretiminin kontrol edilmesinde önemli bir rol oynar. Genel olarak, bazı metal türleri, bu tür hidroliz reaksiyonları için iyi bir katalitik performans sergiler (Balbay & Saka, 2018). Denklem 1-2'de NaBH₄ ve KBH₄ hidroliz reaksiyonları görülmektedir.



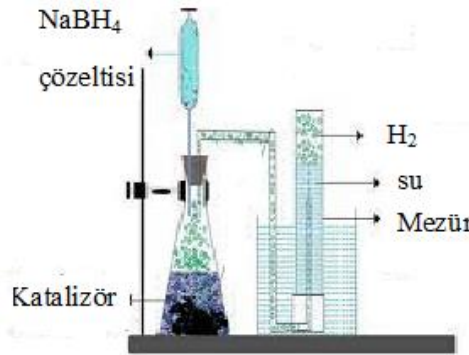
Bu çalışmada Pt ve Au metallerinin CNT destekli katalizörlerinin sodyum borhidrür hidrolizi incelenmiştir. Daha sonra Pt ve Au metalleri farklı atomik oranlarda CNT destekli sentezlenerek katalitik

aktiviteleri incelenmiştir. Hidroliz deneyleri sodyum borhidrür ve potasyum borhidrür çözeltilerine bimetalik katalizörler ilave edilerek yapılmıştır.

MATERYAL ve METOT

PtAu/CNT Nanokatalizörlerinin Sentezi

Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich'ten satın alındı. Değişken Pt:Au atomik oranlarında ağırlıkça %10 PtAu/CNT katalizörleri NaBH₄ indirgeme yöntemi ile sentezlendi. Metal öncüleri olarak PtCl₂ ve AuCl₃ tuzları kullanılmış ve deiyonize su içinde dağıtılmıştır. Daha sonra bu karışıma 0.1 g CNT ve NaBH₄ eklenmiş ve 60 dakika karıştırılmıştır. Monometalik katalizörlerde aynı yöntemle sentezlendi. Elde edilen çökelti filtre kağıdı ile süzüldü. Daha sonra vakumlu etüvde 85 oC'de 12-13 saat kurutuldu. Sentezlenen katalizörler deneylerde kullanılmak üzere saklandı. Şekil 1'de hidrojen üretiminin şematik gösterimi verilmiştir. Deneyler bu sistem kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 1. Hidrojen Üretimi İçin Kullanılan Deney Sisteminin Şematik Gösterimi

Yüzey Karakterizasyonu

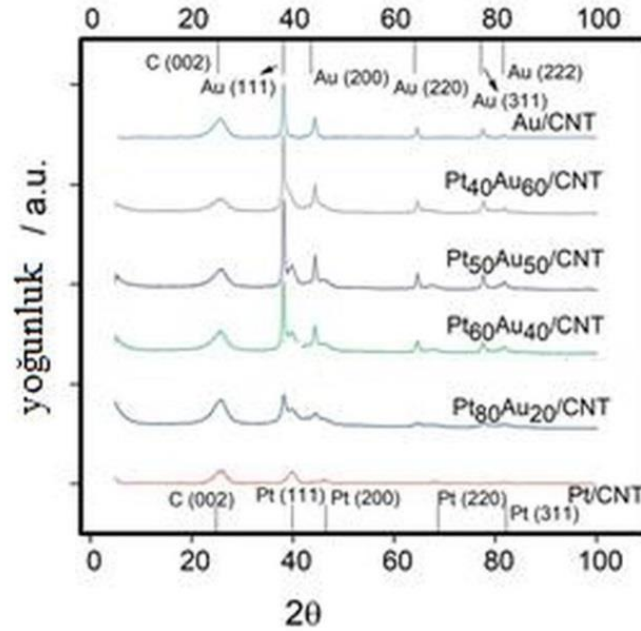
Sentezlenen katalizörler, yapısal özellikler hakkında bilgi elde etmek için XRD (Persee XD Serisi X-ışını difraktometresi, Cu Ka) kullanılarak karakterize edildi ve ortalama parçacık boyutlarını hesaplamak için Scherrer denklemi (El-Nagar, Mohammad, El-Deab, & El-Anadouli, 2017) kullanıldı. Hazırlanan katalizörlerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizleri Micromeritics Tristar II 3020 kullanılarak yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Karakterizasyon Sonuçları

Şekil 1'de XRD desenleri Pt/CNT, Au/CNT ve PtAu/CNT'ye ait katalizörlerin kristallliğini göstermek için verilmiştir. Bütün katalizörlerin yaklaşık 26°deki kırınım tepe noktaları, desteklenen karbonun altıgen yapısının (0 0 2) düzlemi ile ilgilidir. Şekil 2'den görülebileceği gibi, 40.1°, 46.5°, 67.9° ve 81.8°deki piklerin özellikleri, sırasıyla yüz merkezi kübik (fcc) Pt'nin (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine atfedilmektedir. 38.2°, 44.3°, 64.6°, 77.7° ve 81.7°deki kırınım tepe noktaları Au (111),(200), (220), (311) ve (222) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Tüm fcc Pt ve Au pikleri, bimetalik katalizörlerden elde edilen XRD modellerinde gözlemlendi. Pt/CNT'nin XRD modelinden görülebileceği gibi, Pt (220) ve Pt (311) piklerinin yoğunlukları nispeten düşüktü ve bu pikler Au ilavesiyle hemen hemen kayboldu. Başka bir deyişle, bimetalik katalizörlerin XRD modeli, Au/CNT'ninkine benzerdir. Bu sonuç, Pt'nin Au (Liao et al., 2017) üzerine birikmesiyle açıklanabilir. Ayrıca (111) kırınım piklerinin iki ayrı Au ve Pt pikinden oluşması metallerin kısmi alaşımlandığını gösterir (Han et al., 2016). Artan Au oranı ile PtAu/CNT katalizörlerinin piklerinde

negatif kaymalar gözlemlendi. Bu durum, Pt ve Au'dan oluşan yeni bir fazın oluşumunu yani metaller arasında alaşım oluşumunu doğrular (Liu, Ding, Zhang, & Lei, 2012). Debye-Scherrer denklemi kullanılarak katalizörün partikül boyutu 10 ± 3 nm olarak bulunmuştur (Holzwarth & Gibson, 2011).



Şekil 2. Pt/CNT, Au/CNT ve PtAu/CNT'lerin XRD Desenleri

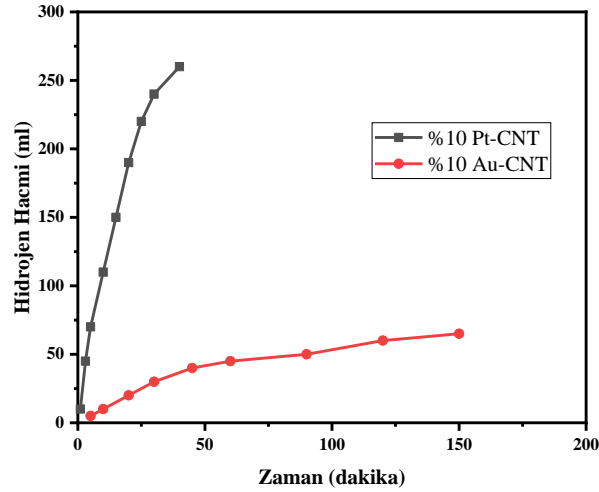
Ortalama gözenek çapları ve BET yüzey alanları monometalik ve bimetalik katalizörler Tablo 1'de verilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin BJH yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama gözenek çapları 13 ile 29 nm arasında değişmiş ve bu sonuçlar katalizörlerin mezogözenekli yapısını desteklemiştir. Tablo 1'den, Au'nun Pt/CNT'ye eklenmesiyle BET yüzey alanının azaldığı görülebilir.

Tablo 1. Katalizörlerin BET yüzey alanları

Katalizör	BET yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	Por Hacmi (ml g ⁻¹)	Por Boyutu (nm)
Pt/CNT	265.2	1	14.1
Pt80Au20/CNT	256.4	0.93	13.4
Pt60Au40/CNT	206.6	1.1	22.3
Pt50Au50/CNT	197.4	1	26.6
Pt40Au60/CNT	166.0	0.83	28.7

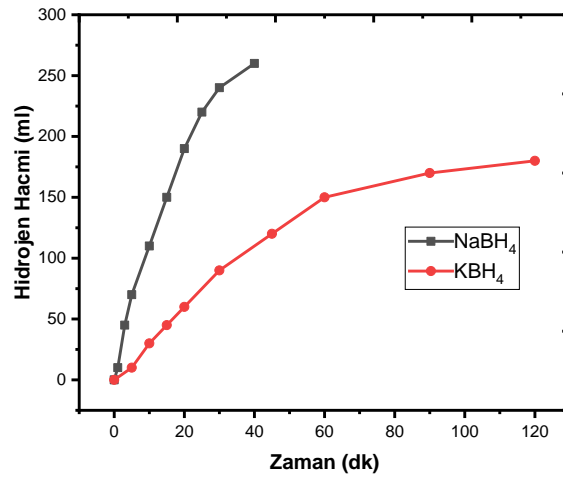
Hidroliz Deneyleri

%10 Pt/CNT ve %10 Au/CNT katalizörlerinin hidroliz reaksiyonundaki performansını incelemek için deneyler yapıldı. 30 °C'de, %1 NaBH₄ çözeltisine 5 mg katalizör (%10 Pt/CNT ve %10 Au/CNT) ilave edilerek hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. Üretilen hidrojen hacmine bağlı zaman grafiği şekil 2'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere %10 Pt/CNT katalizörü %10 Au/CNT katalizöründen daha iyi katalitik aktivite göstermiştir. Şekilde görüldüğü gibi %10 Pt/CNT katalizörü hidroliz reaksiyonu 40 dk gibi bir sürede tamamlarken %10 Au/CNT katalizörü hidroliz reaksiyonunu 150 dk gibi bir sürede tamamlayamamıştır. %10 Pt/CNT ve %10 Au/CNT katalizörlerinin ilk hızları sırası ile 27823.98 mlH₂gkat.dk⁻¹ ve 2115.072 mlH₂gkat.dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yapılan hidroliz deneyleri ve ilk hız hesaplamalarına bakılarak bimetalik katalizörler sentezlenmiştir. Birinci metal Pt ikinci metal olarak Au tercih edilmiş ve sentezlenen katalizörlerin KBH₄, NaBH₄ hidroliz reaksiyonları incelenmiştir.



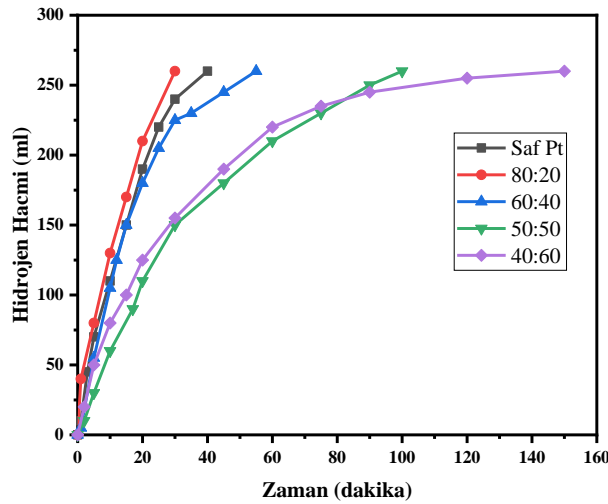
Şekil 3. Monometalik katalizörlerin NaBH₄ hidroliz Reaksiyonu (Reaksiyon koşulları; T=30 °C, %1 NaBH₄, 5 mg katalizör)

Şekil 4'te %10 Pt/CNT katalizörünün aynı koşullarda NaBH₄ ve KBH₄ hidroliz reaksiyonları sonucu hidrojen üretimine bağlı zaman grafiği verilmiştir. KBH₄ NaBH₄'e göre daha yavaş hidroliz olmaktadır.



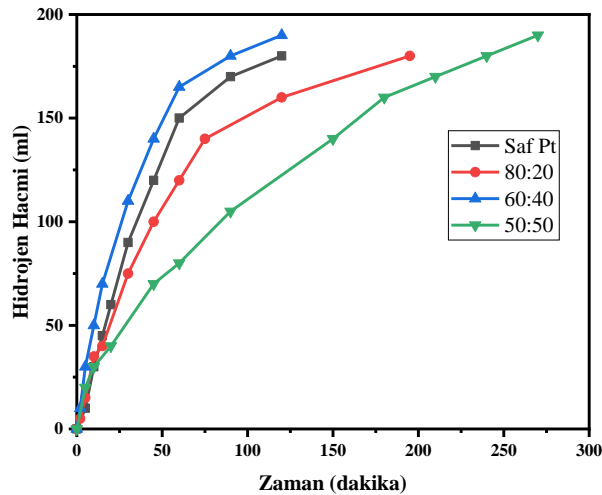
Şekil 4. %10 Pt/CNT Katalizörünün NaBH₄ ve KBH₄ hidroliz reaksiyonu (Reaksiyon koşulları; T=30 °C, %1 NaBH₄/KBH₄, 5 mg katalizör)

Farklı atomik oranlardaki %10 PtAu/CNT (80:20, 60:40, 50:50, 40:60) ve %10 Pt/CNT katalizörlerinin NaBH₄ hidroliz deneyleri yapıldı. 30 °C'de %1 NaBH₄ çözeltisi ortamına 5 mg katalizör ilave edilerek hidroliz deneyleri yapıldı. Üretilen hidrojen hacmine bağlı zaman grafiği Şekil 5'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere %10 Pt/CNT katalizörü hidroliz reaksiyonunu 40 dk'da tamamlarken %10 PtAu/CNT (80:20) katalizörü aynı koşullarda hidroliz reaksiyonunu 22 dk gibi bir sürede tamamlamaktadır. Buradan anlaşıldığı üzere Pt ve Au metalleri kendi aralarında alaşım oluşturduğu için katalitik aktivitesi artmaktadır. Bu davranış literatürdeki çalışmalarla doğrulanmıştır (Avcı Hansu et al., 2021; T. A. Hansu et al., 2020). Ayrıca alaşım oluşturduğu XRD desenlerinde de görülmüştür.



Şekil 5. Monometalik ve bimetalik katalizörlerin hidroliz reaksiyonu (Reaksiyon koşulları; T=30 °C, %1 NaBH₄, 5 mg katalizör)

Farklı atomik oranlardaki %10 PtAu/CNT (80:20, 60:40, 50:50) ve %10 Pt/CNT katalizörlerinin KBH₄ hidroliz deneyleri yapıldı. 30 °C'de %KBH₄ çözeltisi ortamına 5 mg katalizör ilave edilerek hidroliz deneyleri yapıldı. Üretilen hidrojen hacmine bağlı zaman grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere %10 Pt/CNT ve %10 PtAu/CNT (60:40) katalizörleri reaksiyonu hemen hemen aynı sürede tamamlamaktadır. Fakat grafiğe bakıldığında Pt₆₀Au₄₀/CNT katalizörü reaksiyonun başladığı ilk zamanlarda daha hızlı reaksiyonu tamamlama eğilimindedir. Ayrıca KBH₄ tamamen hidroliz olduğunda 180 ml hidrojen hacmi beklenmektedir. Şekil 6'ya bakıldığında Pt₆₀Au₄₀/CNT katalizörü 190 ml kadar hidrojen hacmi üretmiştir. Bu KBH₄ tartımı yapılırken hatadan kaynaklanmaktadır. 180 ml hidrojen hacmine 90 dk da ulaşmıştır. %10 Pt/CNT ve %10 Pt₆₀Au₄₀/CNT katalizörlerinin KBH₄ hidrolizi için ilk hızları sırasıyla 2198.824 ve 4696.114 mlH₂gkat.dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. Monometalik ve bimetalik katalizörlerin hidroliz reaksiyonu (Reaksiyon koşulları; T=30 °C, %1 KBH₄, 5 mg katalizör)

SONUÇ

Bu çalışmada monometalik ve bimetalik katalizörlerin KBH₄ ve NaBH₄ hidroliz performansı incelenmiştir. KBH₄, NaBH₄'e göre daha yavaş hidroliz olmaktadır. Bundan dolayı potasyum borhidrürün hidrolizi ile ilgili az sayıda çalışma mevcuttur. Yapılan deneylerden de bunu göstermiş olduk. Aynı koşullarda monometalik katalizör NaBH₄'te daha hızlı hidroliz olmuştur. %10 Pt/CNT ve

% 10 Pt₆₀Au₄₀/CNT katalizörlerinin KBH₄ hidrolizi için ilk hızları sırasıyla 2198.824 ve 4696.114 mlH₂gkat.dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bimetalik katalizörün ilk hızı monometalik katalizöre göre 2 kat artmıştır. Monometalik katalizöre ikinci metal eklenerek oluşan bimetalik katalizör daha iyi katalitik aktivite göstermiştir. Bunun temel nedeni metaller arasında alaşım fazı oluşmasıdır. Ayrıca ikinci metal kullanılarak katalizör daha kararlı hale gelmiştir. Bu çalışma; elde ettiği sonuçlar doğrultusunda başka çalışmalara da öncülük etmektedir. Çünkü ikinci metalin katalitik aktiviteyi arttırdığı deney ve karakterizasyonlarla ispat edilmiştir. Buradan yola çıkarak üçüncü metal eklenerek trimetalik katalizörler sentezlenebilir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Akdemir, M., Avcı Hansu, T., Çağlar, A., Kaya, M., & Kivrak, H.(2021) Ruthenium Modified Defatted Spent Coffee Catalysts For Supercapacitor And Hydrolysis Application. *Energy Storage*, 3(4), e243.
- ATELGE, R. (2021) Kısmi Yük Koşullarında Dizel-Biyogaz Kullanılarak Çift Yakıtlı Dizel Motorun Enerji ve Ekserji Analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*(27), 334-346.
- ATELGE, R. (2021). Türkiye'de Sığır Gübresinden Biyoyakıt Olarak Biyogaz Üretiminin Potansiyeli ve 2030 ve 2053 Yıllarında Karbon Emisyonlarının Azaltılmasına Öngörülen Etkisi. *International Journal of Innovative Engineering Applications*, 5(1), 56-64.
- Avcı Hansu, T., Çağlar, A., Demir Kivrak, H., & Sahin, O. Structure of ruthenium nanocatalysts of bismuth, investigation of its effect on hydrolysis performance and kinetic studies. *Energy Storage*, e267.
- Avcı Hansu, T., Sahin, O., Çağlar, A., & Demir Kivrak, H. (2021). Untangling the cobalt promotion role for ruthenium in sodium borohydride dehydrogenation with multiwalled carbon nanotube-supported binary ruthenium cobalt catalyst. *International Journal of Energy Research*, 45(4), 6054-6066.
- Balbay, A., & Saka, C. (2018). Semi-methanolysis reaction of potassium borohydride with phosphoric acid for effective hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(46), 21299-21306.
- Bannenber, L., Heere, M., Benzidi, H., Montero, J., Dematteis, E., Suwarno, S., . . . Wegner, W. (2020). Metal (boro-) hydrides for high energy density storage and relevant emerging technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Cousins, K., & Zhang, R. (2019). Highly Porous Organic Polymers for Hydrogen Fuel Storage. *Polymers*, 11(4), 690.
- El-Nagar, G. A., Mohammad, A. M., El-Deab, M. S., & El-Anadouli, B. E. (2017). Propitious dendritic Cu₂O–Pt nanostructured anodes for direct formic acid fuel cells. *ACS applied materials & interfaces*, 9(23), 19766-19772.
- Han, Y., Ouyang, Y., Xie, Z., Chen, J., Chang, F., & Yu, G. (2016). Controlled growth of Pt–Au alloy nanowires and their performance for formic acid electrooxidation. *Journal of Materials Science & Technology*, 32(7), 639-645.

- Hansu, F. (2015). The effect of dielectric barrier discharge cold plasmas on the electrochemical activity of Co–Cr–B based catalysts. *Journal of the Energy Institute*, 88(3), 266-274.
- Hansu, T. A., Sahin, O., Caglar, A., & Kivrak, H. (2020). A remarkable Mo doped Ru catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride: the effect of Mo addition and estimation of kinetic parameters. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 131(2), 661-676.
- Holzwarth, U., & Gibson, N. (2011). The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature nanotechnology*, 6(9), 534-534.
- Jena, P. (2011). Materials for hydrogen storage: past, present, and future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3), 206-211.
- Kaya, M. (2019). NiB loaded acetic acid treated microalgae strain (*Spirulina Platensis*) to use as a catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride methanolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 41(20), 2549-2560.
- Kaya, M. (2020). Evaluating organic waste sources (spent coffee ground) as metal-free catalyst for hydrogen generation by the methanolysis of sodium borohydride. *International journal of hydrogen energy*, 45(23), 12743-12754.
- Liao, M., Li, W., Xi, X., Luo, C., Gui, S., Jiang, C., . . . Chen, B. H. (2017). Highly active Au@Pt cluster catalyst for formic acid electrooxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 791, 124-130.
- Liu, Y., Ding, Y., Zhang, Y., & Lei, Y. (2012). Pt–Au nanocorals, Pt nanofibers and Au microparticles prepared by electrospinning and calcination for nonenzymatic glucose sensing in neutral and alkaline environment. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171, 954-961.
- Pareek, A., Dom, R., Gupta, J., Chandran, J., Adepu, V., & Borse, P. H. (2020). Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 319-327.
- Polat, B. (2021). The impact of renewable and nonrenewable energy consumption on economic growth: a dynamic panel data approach. *Asia-Pacific Journal of Accounting & Economics*, 28(5), 592-603.
- Rahman, M. M., & Velayutham, E. (2020). Renewable and non-renewable energy consumption-economic growth nexus: new evidence from South Asia. *Renewable Energy*, 147, 399-408.

Atf İçin: Atik B, Demetgül C, 2022. Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS) Bileşiklerinin Schiff Bazları ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1665 - 1676.

To Cite: Çakran H S, Demetgül C, 2022. Synthesis and Characterization of Schiff Bases and Cu(II) and Ni(II) Complexes of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Compounds. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1665 - 1676.

Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS) Bileşiklerinin Schiff Bazları ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bestami ATİK¹, Cahit DEMETGÜL^{2*}

ÖZET: Bu çalışmada, 3-aminopropiltrioksasilan (APTES) ve N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksasilan (AEPTMS) kullanılarak iki farklı polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) sentezlenmiştir. Elde edilen bu POSS bileşikleri, salisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehit ile kondenzasyon tepkimesi sonucu POSS Schiff bazları sentezlenmiştir. POSS ve ligand özelliğindeki türevlerinin yapıları spektroskopik (Elementel analiz (C, H, N), ¹H-NMR, ²⁹Si NMR, FT-IR) yöntemlerle aydınlatılmıştır. Schiff Bazlarının Cu(II) ve Ni(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. İzole edilen POSS Schiff bazı metal komplekslerinin yapıları FT-IR, Magnetik duyarlılık terazisi ve ICP-OES ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sonuçlar, metal iyonlarının Schiff bazlarına fenolik oksijen ve azometin azotu üzerinden bağlandığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: POSS, Schiff bazı, metal kompleksleri

Synthesis and Characterization of Schiff Bases and Cu(II) and Ni(II) Complexes of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Compounds

ABSTRACT: In this study, two different polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) were synthesized using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (AEPTMS). POSS Schiff bases were synthesized as a result of the condensation reaction of POSS compounds with salicylaldehyde and 5-bromosalicylaldehyde. The structures of POSS and its ligand derivatives were by spectroscopic (Elemental analysis (C, H, N), ¹H-NMR, ²⁹Si-NMR, FT-IR) methods. Cu(II) and Ni(II) metal complexes of Schiff Bases were also synthesized. The structures of the isolated POSS Schiff base metal complexes were tried to be clarified with FT-IR, Magnetic susceptibility balance and ICP-OES. The results showed that metal ions bind to Schiff bases via phenolic oxygen and azomethine nitrogen.

Keywords: POSS, Schiff base, metal complexes

¹ Bestami ATİK ([Orcid ID: 0000-0003-2346-955X](https://orcid.org/0000-0003-2346-955X)), İskenderun Bilim ve Sanat Merkezi, Hatay, Türkiye.

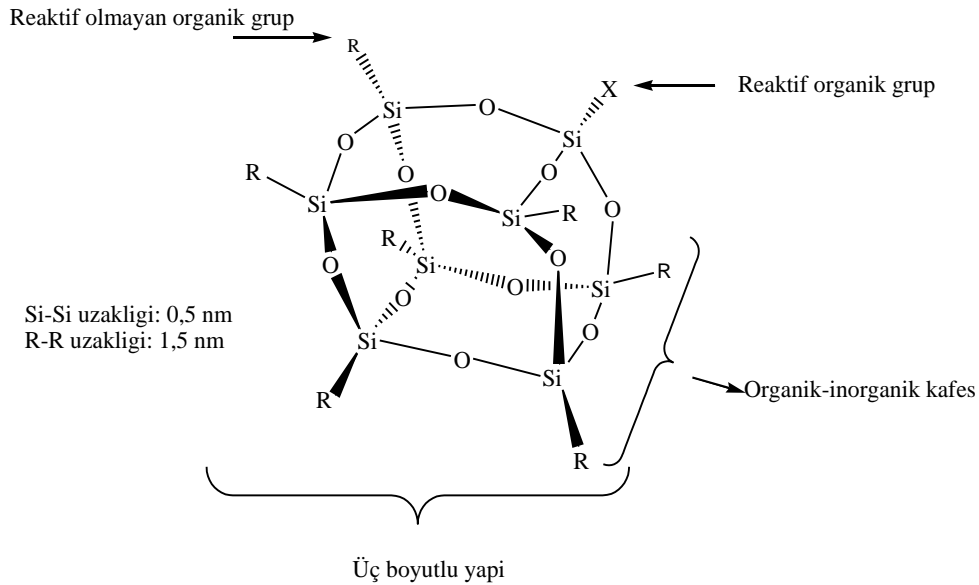
² Cahit DEMETGÜL ([Orcid ID: 0000-0003-1559-7279](https://orcid.org/0000-0003-1559-7279)), Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Hatay, Türkiye.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Cahit DEMETGÜL, e-mail: cdemetgul@hotmail.com.tr

GİRİŞ

Genel olarak yapılarında C=N grubu bulunan bileşiklere “azometin ya da imin bileşikleri” ve C=N bağından oluşan fonksiyonel gruba da “azometin grubu” denir. Schiff bazları ilk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan sentezlenmiştir. Schiff bazlarının en karakteristik özelliği C=N gruplarının metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. İmin bağındaki azot atomu eşleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron vericidir. Onun için zayıf bazik özelliklidirler. C=N bağındaki azot atomu Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunların metal kompleksleri renklidir ve boya endüstrisinde; özellikle de tekstil sektöründe kullanılmaktadırlar (Serin, 1980). Anti kanser aktivite gösterme potansiyelinden dolayı tıpta önemi giderek artan Schiff bazı metal komplekslerinin kanserle mücadelede reaktif olarak da kullanılması araştırılmaktadır (Scovill, 1982). Bazı Schiff bazı komplekslerinin özellikle kemoterapi alanında ve bazı kimyasal tepkimelerde belli başlı substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılabildiği rapor edilmiştir (Tarafder ve Miah, 1986). Ayrıca bazı kompleksleri polimer teknolojisinde ve polimerler için anti-statik madde olarak da kullanılmaktadır.

Organofonksiyonel silseskioksanların kimyası modern nano teknolojiye etkileyici yeni bir alanı ortaya çıkarmıştır. (Harrison, 1997). Nano yapıları polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) bileşikler, değişik yeni nanokompozitlerde ve değişik uygulamalarda kullanılmaktadır. Polihedral oligomerik siloksanlar iyi tanımlanmış 3 boyutlu yapılardır (Şekil 1) (Gündüz, 1994.).



Şekil 1. POSS'in üç boyutlu yapısı

POSS bileşikler silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında gerçek bir organik-inorganik hibrit yapıdır. İnorganik yapı silisyum ve oksijenden oluşmuştur ($\text{SiO}_{1,5}$). Polihedral oligomerik siloksanların sentezinde genelde ortak bir yol kullanılmaktadır ve bu, R'nin kimyasal kararlı organik değişken ve X'in Cl, alkoksi ve etoksi gibi oldukça reaktif değişken olduğu RSiX_3 tipli trifonksiyonel monomerlerin hidrolitik kondenzasyonudur. Çoğu silikonların ve doldurucuların aksine, POSS molekülleri dış yüzeyde organik değişkenler içerir ve çoğu polimerle uyumludur veya karışabilir. POSS moleküllerinin yaklaşık olarak (1-3) nm çapında olması çok büyük bir avantajdır. Bu büyüklükteki POSS molekülleri, moleküler boyutta tüm polimerik yapıların ve zincirlerinin arasına çok rahat girebilmekte ve polimer matrisi buna bağlı olarak güçlendirmektedir (Lichtenhan ve ark., 1999). POSS kimyasalları seçimli olarak değişik kombinasyonlarda; reaktif olmayan değişkenler veya reaktif fonksiyoneller olarak yapılabilir. Böylece POSS nanoyapılı kimyasallar kopolimerizasyon, aşılama veya karıştırma ile ortak plastiklerin içerisine

kolayca birleştirilebilir (Xie ve ark., 2010). POSS türevleri kalıcı (uçucu olmayan), kokusuz ve çevreyle dosttur. Polimerik madde içine birleşen POSS parçaları, polimerlere dayanıklılık, katılık gibi mekanik özellikler ve ayrıca yanıcılıkta azalma, ısı evrimi, viskozluk verir. Bu artışlar termoplastik ve termoset polimerlerde genişçe uygulanabilir (Allan ve ark., 1992). POSS ile fonksiyonelize edilmiş reaktif organik gruplar fiilen herhangi mevcut polimer sistemlerine aşılama, kopolimerizasyon veya karıştırma ile birleştirilebilir. Literatürde POSS türevi metal komplekslerinin polimerizasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılabildikleri rapor edilmiştir (Mehta ve ark., 2012).

MATERYAL ve METOT

Metanol, etanol, bütanol, izopropil alkol (İPA), tolüen, ksilen ve tetrahidrofuran Merck firmasından temin edilmiştir. Salisilaldehit (2-hidroksibenzaldehit) ve 5-bromosalisilaldehit (5-bromo-2-hidroksibenzaldehit), Cu(CH₃COO)₂·H₂O ve Ni(NO₃)₂·6H₂O Merck firmasından temin edilmiştir. 3-aminopropiltrioksilan (APTES) ve N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksilan (AEPTMS) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

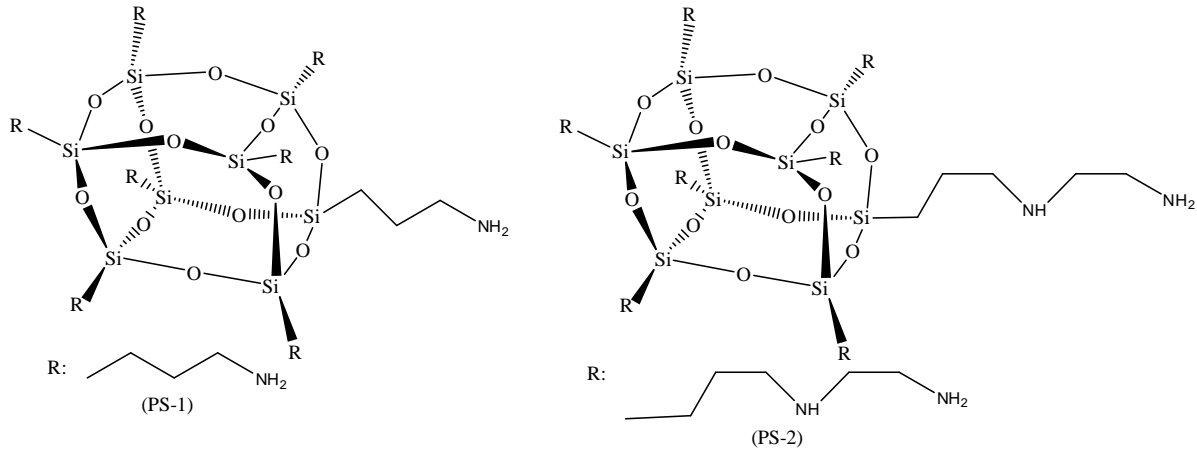
Cihazlar

FT-IR analizleri Perkin Elmer Spektrum Two (U-ATR) Infrared (IR) spektrofotometresi, ¹H-NMR analizleri Bruker Biospin 300 MHz spectrometer, USA, ²⁹Si-NMR analizi CP/MAS Bruker 300 MHz spectrometer, USA, Elementel (C,H,N) analizleri LECO-CHNS-932, Magnetik moment analizleri Sherwood Model MK1 Magnetik Suseptibilite cihazı, Metal tayini ICP-OES Agilent 4000 ve Termal analizler TG-DTA DuPont 951 termal analizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Polihebraloligomeriksiloksanların sentezleri

Literatürdeki yöntem modifiye edilerek, aminopropilizobütil POSS (PS-1); 6 mL su, 3 mL bütanol, 0.7 mL asetonitril ve 0.15 mL trietilamin çift boyunlu, düz dipli balon içine aktarılıp ve 50 °C'de 15 dk. boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Gravel ve ark., 1999). Daha sonra 15 mL 3-aminopropiltrioksilan (APTES) karışım üzerine 10 dk. boyunca damla damla eklenmiştir. 2 gün karıştırılan karışım behere alınıp 100 °C'de 1 saat boyunca ısıtılmıştır. Çözücüsü uçurulan madde alınarak 3 defa THF ile yıkanmıştır. Renksiz ve jölemsi kıvamda madde elde edilmiştir. Süzülen madde 100 °C'de etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

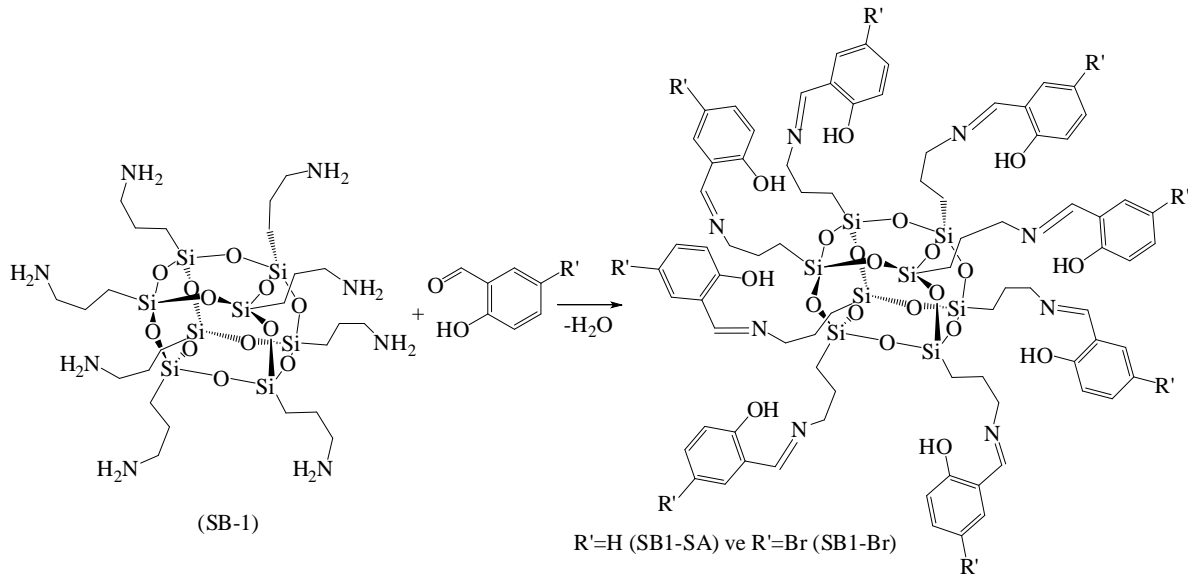
Aminoetilaminopropilizobütil POSS(PS-2); 60 mL izopropilalkol(IPA), 0.17 g trietilamin, 3.24 mL su çift boyunlu, düz dipli balon içine aktarılıp oda sıcaklığında 15 dk.boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 17 mL N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksilan (AEPTMS) ve 22.5 mL IPA karışımı 30 dakikada damla damla balondaki karışım üzerine eklenmiştir. Daha sonra PS-1 ile benzer işlemler sonucunda PS-2 elde edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Aminopropilizobütül POSS (PS-1) ve Aminoetilaminopropilizobütül POSS (PS-2)

POSS Schiff bazlarının sentezi

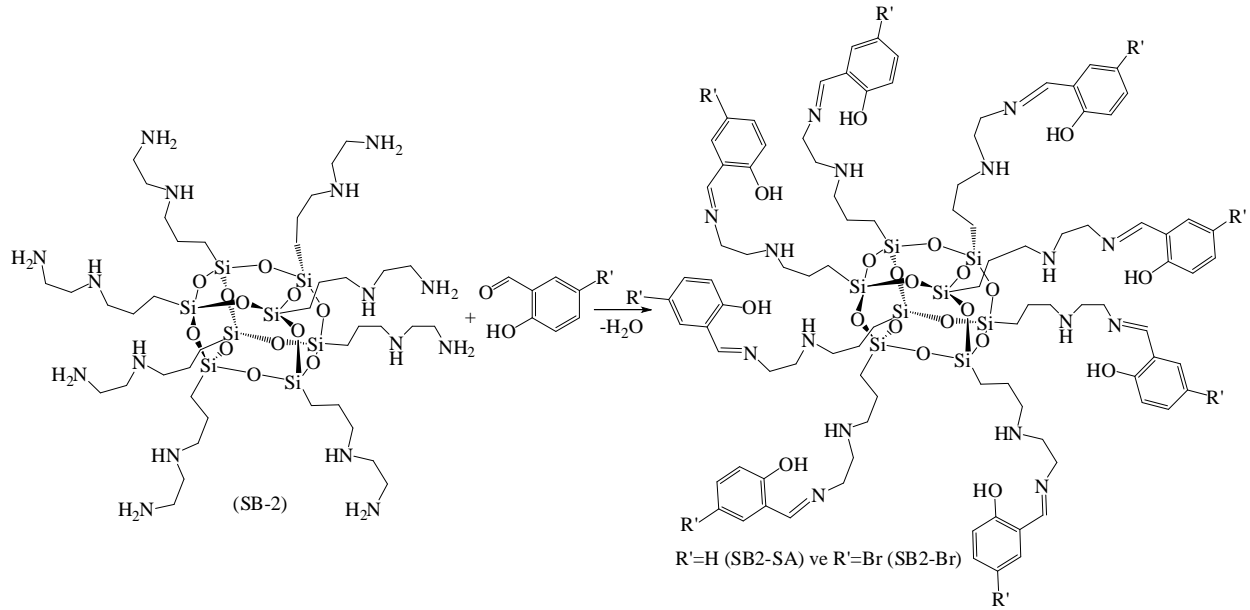
SB1-SA Sentezi; 1.5 g PS-1 (1.7 mmol) tartılarak çift boyunlu, düz dipli balon içerisine aktarılır ve 45 mL metanol ve 45 mL su karışımında, magnetik karıştırıcıda 100 °C’ de 45 dk. boyunca geri soğutucu altında karıştırılarak çözülmüştür. 3.6 mmol salisilaldehit (2-hidroksibenzaldehit) 30 mL metanol içinde çözünerek damlatma hunisine alınıp 30 dakikada PS-1 çözeltisine damla damla ilave edilmiştir (İspir, 2014). Sarı renkli ve kıvamlı bir madde elde edilmiştir. Benzer bir yöntem ile 3.6 mmol 5-bromo salisilaldehit ve çözücüsü olarak 80 mL metanol kullanılarak SB1-Br sentezi yapılmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. SB1-SA ve SB1-Br Schiff bazları sentez şeması

SB2-SA Sentezi; 1.4 g PS-2 (1.1 mmol) tartılarak SB1-SA sentez yöntemine benzer bir şekilde 9 mmol salisilaldehit kullanılarak koyu sarı renkli ve jelimsi SB2-SA maddesi elde edilmiştir.

SB2-SA sentez yöntemine benzer şekilde 9 mmol 5-bromosalisilaldehit ve çözücüsü olarak 80 mL metanol kullanılarak SB2-Br sentezi yapılmıştır (Şekil 4).

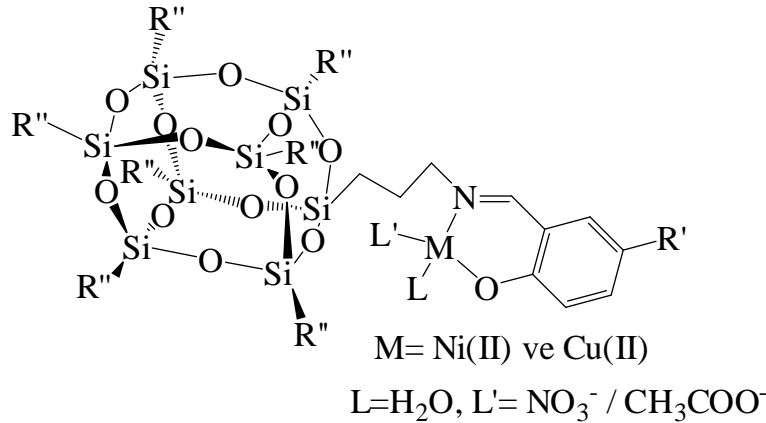


Şekil 4. SB2-SA ve SB2-Br Schiff bazları sentez şeması

POSS Schiff bazları (SB1-SA ve SB1-Br) Metal (Cu^{2+} ve Ni^{2+}) komplekslerinin sentezi

SB1-SA'nın Cu(II) kompleksi; 0.5g (0.3 mmol) SB1-SA ligandı alınıp iki boyunlu düz dipli balon içerisinde 130 mL DMF yardımı ile magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılarak çözülmüştür. Ayrı bir beher içerisinde 0.43 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 130 ml metanol yardımıyla çözülmüştür (Timur ve Demetgül, 2017). Bakır çözeltisi balon içerisine aktarıldığında koyu yeşil renkli karışım elde edilmiştir. Karışım geri soğutucu altında 24 saat $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmaya devam edilmiştir. Karıştırma işlemi sonunda karışım behere alınıp ve çözücüsünün bir kısmı uçurulmuştur. Oluşan çökelek süzgeç kağıdından süzülüp, metanol ile birkaç defa yıkanmış ve vakum etüvünde 24 saat $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Aynı şekilde 0.67 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 35 mL su kullanılarak SB1-SA'nın Ni(II) kompleksi de sentezlenmiştir.

SB1-Br'nin Cu(II) kompleksi için 0.5g (0.2 mmol) SB1-Br ligandı ve 0.34 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kullanılmıştır. Aynı şekilde 0.49 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve çözücüsü olarak 25 mL su kullanılarak SB1-Br'nin Ni(II) kompleksi de sentezlenmiştir (Şekil 5).



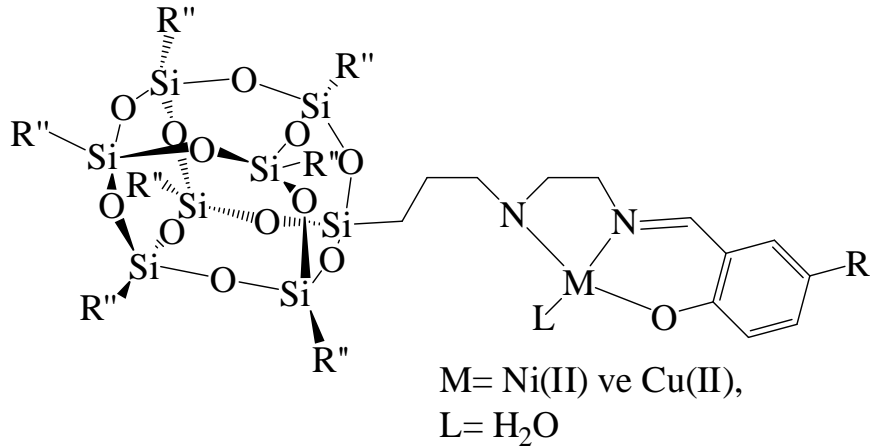
Şekil 5. [Cu(SB1-SA)], [Ni(SB1-SA)] ve [Cu(SB1-Br)], [Ni(SB1-Br)] komplekslerinin sentezi

POSS Schiff Bazları (SB2-SA ve SB2-Br) Metal (Cu^{2+} ve Ni^{2+}) komplekslerinin sentezi

SB2-SA'nın Cu(II) kompleksi [Cu(SB2-SA)]; 0.5g (0.25 mmol) SB2-SA ligandı alınarak iki boyunlu düz dipli balon içerisinde 150 mL DMF yardımı ile magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılarak çözülmüştür. Ayrı bir beher içerisinde 0.38 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

100 mL metanolde çözülmüştür. Bakır çözeltisi balon içerisine aktarılıp geri soğutucu altında 24 saat 200 °C'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda karışım behere alınıp çözücüsü yarıya kadar uçurulmuştur. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülüp birkaç defa metanol ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 50 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Aynı şekilde 0.3g (0.15 mmol) SB2-SA ligandı, 120 mL DMF ve 0.33 g Ni(NO₃)₂.6H₂O ve 50 ml su kullanılarak SB2-SA'nın Ni(II) kompleksi de sentezlenmiştir.

SB2-Br'nin Cu(II) kompleksi için 0.5g (0.18mmol) SB2-Br ligandı ve 0.3 g Cu(CH₃COO)₂.H₂O, kullanılmıştır. Benzer yöntem ile 0.3g (0.1 mmol) SB2-Br ligandı ve 0.25 g Ni(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak SB2-Br'nin Ni(II) kompleksi de sentezlenmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. [Cu(SB2-SA)], [Ni(SB2-SA)] ve [Cu(SB2-Br)], [Ni(SB2-Br)] komplekslerinin sentezi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada literatürde olmayan 4 yeni tip POSS-Schiff bazı ve 8 yeni metal kompleksi olmak üzere 12 yeni sentez gerçekleştirilmiştir. 3-aminopropiltrimetoksisisilan (APTES) ve N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisisilan (AEPTMS) ayrı ayrı kullanılarak POSS sentezlenmiş ve bu bileşikler, salisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehit bileşikleri kullanılarak kondenzasyon reaksiyonu ile Schiff bazı ligandları elde edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen Schiff bazları kullanılarak Cu(II) ve Ni(II) metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir. POSS Schiff bazı ligandlarının yapıları, FT-IR, ¹H-NMR, ²⁹Si-NMR gibi spektroskopik yöntemler ve elementel analiz (C, H, N) teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. İzole edilen metal komplekslerin yapıları ise FT-IR ve ICP-OES, magnetik duyarlılık yöntemi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak Schiff bazları ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

Sentezlenen 14 bileşiğin renkleri ve verim değerleri Çizelge 1' de verilmiştir: Sentezlenen PS-1 bileşiğinin beyaz renkli olması ve bu POSS bileşiğinden sentezlenen Schiff bazlarındaki rengin sarı olması burada Schiff bazı ligandı oluştuğuna dair önemli sayılabilecek bir değişim olarak değerlendirilmiştir. PS-1 ligandlarının metal komplekslerine bakıldığında ise yine renk değişimi gözlenmiştir. Aynı şekilde PS-2 bileşiğinin Schiff bazlarının turuncu renkte olması ve metal iyonları ile koordine olması sonucu renklerinin değişmesi bir kompleks oluştuğu tespitini desteklemektedir. Ayrıca Çizelge 1'de görüldüğü üzere sentez verimlerinin dağılımı % 40-70 aralığında gerçekleşmiştir.

Sentezlenen POSS bileşikleri ve bunların Schiff bazı ligandlarının % C, H ve N elementlerinin bulunan ve hesaplanan değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. PS-1 bileşiğinin elementel analiz sonuçları değerlendirildiğinde sentezlenen POSS bileşiğinin bulunan değerlerinin hesaplanan değerlere yakın olduğu görülmektedir. Bu bileşiğin hidrojen ve azot yüzdelerinin Schiff bazı oluşumunda düştüğü, karbon yüzdesinin arttığı görülmektedir. SB1-Br ligandındaki karbon, hidrojen ve azot yüzdesinin SB1-SA ligandındaki karbon, hidrojen ve azot yüzdesine göre daha düşük olması SB1-Br ligandında benzen

Polihebral Oligomerik Silseskioksan (POSS) Bileşiklerinin Schiff Bazları ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

halkasına bağlı bulunan ve kütle numarası 79.9 g mol⁻¹ olan Br (brom) atomudur.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin renkleri ve verim değerleri

Bileşik	Renk	Verim
PS-1	Beyaz	%40
SB1-SA	Sarı	%55
SB1-Br	Sarı	%53
[Cu(SB1-SA)]	Koyu yeşil	%62
[Ni(SB1-SA)]	Koyu yeşil	%60
[Cu(SB1-Br)]	Koyu mavi	%65
[Ni(SB1-Br)]	Koyu yeşil	%55
PS-2	Krem rengi	%70
SB2-SA	Turuncu	%50
SB2-Br	Turuncu	%55
[Cu(SB2-SA)]	Koyu yeşil	%63
[Ni(SB2-SA)]	Toprak rengi	%68
[Cu(SB2-Br)]	Koyu yeşil	%52
[Ni(SB2-Br)]	Kiremit kırmızısı	%48

PS-2 bileşiğinde ise elementel analiz değerleri hesaplanan değerlerden az da olsa daha düşük bulunmuştur. Bileşiklerin azot yüzdeleri dikkate alındığında Schiff bazı oluşumunda düştüğü görülmüştür. Bu da öngörülen yapıyı destekler niteliktedir. Ayrıca karbon ve hidrojen yüzdelerinin değişmesi de yapıyı desteklemektedir (Grigoropoulou ve ark., 2008). SB2-SA ligandındaki karbon yüzdesinin artışının SB2-Br ligandındaki artışa göre daha fazla olmasının sebebinin brom atomundan ileri geldiği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 2. Sentezlenen POSS bileşikleri ve ligandların elementel analiz sonuçları

Bileşik	Bulunan (%)			Hesaplanan (%)		
	C	H	N	C	H	N
PS-1	31.68	7.23	11.92	32.70	7.32	12.71
SB1-SA	55.25	6.23	6.36	56.05	5.64	6.54
SB1-Br	38.81	3.83	4.51	40.97	3.78	4.78
PS-2	38.35	7.39	17.33	39.19	8.55	18.28
SB2-SA	55.40	7.20	10.09	56.00	6.66	10.88
SB2-Br	39.68	5.14	7.61	42.86	4.80	8.33

Sentezlenen metal komplekslerinin ICP-OES sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir. Metal komplekslerinin muhtemel yapıları ICP-OES sonuçları dikkate alınarak önerilmiştir. Kompleks yapılarının hesaplanan metal içeriği analiz sonucunda bulunan değerler ile uyum göstermiştir.

Çizelge 3. Sentezlenen metal komplekslerinin ICP-OES sonuçları

Bileşik	Sentezlenen metal (%)	Teorik metal (%)
[Cu(SB1-SA)]	11.23	12.97
[Ni(SB1-SA)]	6.10	12.10
[Cu(SB1-Br)]	9.20	9.81
[Ni(SB1-Br)]	3.70	9.13
[Cu(SB2-SA)]	10.10	11.07
[Ni(SB2-SA)]	7.44	10.31
[Cu(SB2-Br)]	7.21	8.68
[Ni(SB2-Br)]	6.50	8.07

Sentezlenen POSS türevleri, Schiff bazları ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarındaki bazı titreşim değerleri Çizelge 4'de verilmiştir. PS-1 için; Si-O-Si gerilmesi 1001 cm⁻¹, alifatik amin 3290 cm⁻¹, C-H gerilmesi 2929 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir (Tingaut ve ark., 2011). SB1-SA Schiff bazı için; alifatik -NH₂ pikinin kaybolduğu görülmektedir. Si-O-Si gerilmesi 1007 cm⁻¹, C-H gerilmesi 2923 cm⁻¹, C=N gerilmesi 1630 cm⁻¹, Ar(C-H) gerilmesi 3040-3600 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir. Aynı şekilde SB1-Br ligandı içinde alifatik -NH₂ pikinin kaybolduğu görülmektedir. Si-O-Si gerilmesi

1011 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2926 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1632 cm^{-1} , Ar(C-H) gerilmesi 3040 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir (Arshadi ve Ghiaci, 2011).

[Cu(SB1-SA)] metal kompleksi için farklı pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler merkez Cu(II) iyonuna Schiff bazı ile birlikte koordine olan ligandların (H_2O) bağ titreşimlerini gösterir niteliktedir. Si-O-Si gerilmesi 1123 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2924 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1620 cm^{-1} , Ar(C-H) gerilmesi 3346-3437 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. [Ni(SB1-SA)] metal kompleksi için Si-O-Si gerilmesi 1120 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2923 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1612 cm^{-1} ve Ar(C-H) gerilmesi 3300 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenmiştir.

[Cu(SB1-Br)] metal kompleksi için Si-O-Si gerilmesi 1101 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2922 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1620 cm^{-1} , Ar(C-H) gerilmesi 3200 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. [Ni(SB1-Br)] metal kompleksi için Si-O-Si gerilmesi 1099 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2924 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1614 cm^{-1} , Ar(C-H) gerilmesi 3500 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

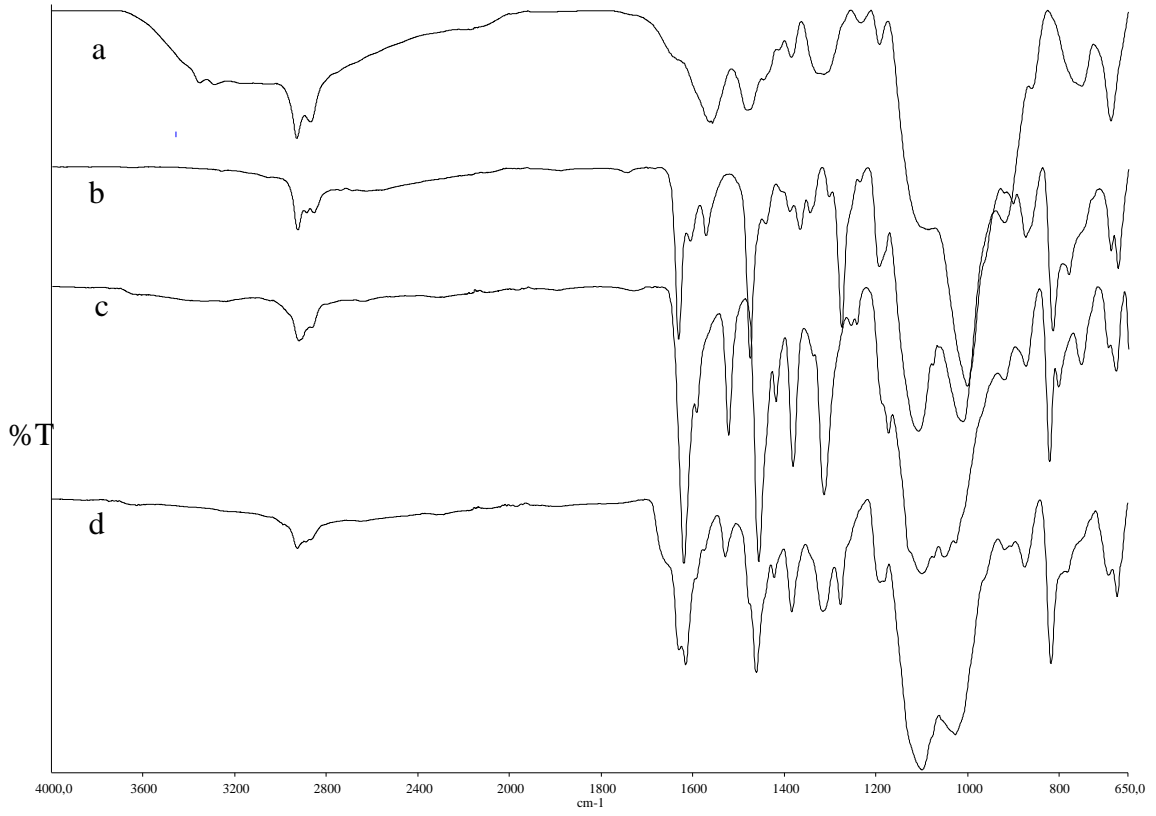
Çizelge 4. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum sonuçları (cm^{-1})

Bileşik	Si-O-Si	Alifatik NH_2	C-H	C=N	Ar(C-H)
S-1	1001	3290	2929	---	---
PS-2	1013	3250	2926	---	---
SB1-SA	1007	---	2923	1630	3040-3060
SB1-Br	1011	---	2926	1632	3040
SB2-SA	1102	---	2928	1630	
SB2-Br	1102	---	2924	1633	
[Cu(SB1-SA)]	1123	---	2924	1620	3346-3437
[Ni(SB1-SA)]	1120	---	2923	1612	3300
[Cu(SB1-Br)]	1101	---	2922	1620	3200
[Ni(SB1-Br)]	1099	---	2924	1614	3500
[Cu(SB2-SA)]	1088	---	2925	1626	
[Ni(SB2-SA)]	1077	---	2931	1642	
[Cu(SB2-Br)]	1051	---	2926	1631	
[Ni(SB2-Br)]	1086	---	2925	1642	

PS-1, SB1-Br, [Cu(SB1-Br)] ve [Ni(SB1-Br)] bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 6'da verilmiştir. SB1-SA ve SB1-Br Schiff bazlarındaki C=N gerilmesi 1630 cm^{-1} ve 1632 cm^{-1} arasında görülmüştür (Durak ve ark., 2013). Metal komplekslerinde ise C=N gerilmesinde bir kayma olduğu görülmektedir. Bu durum N atomlarının metal iyonlarıyla koordinasyona girdiğini gösterir niteliktedir.

PS-1, ligandları ve metal komplekslerinin FT-IR spektrum sonuçlarına benzer şekilde gözlemlenen titreşim bandlarının önerilen yapıları destekler nitelikte olduğu görülmüştür.

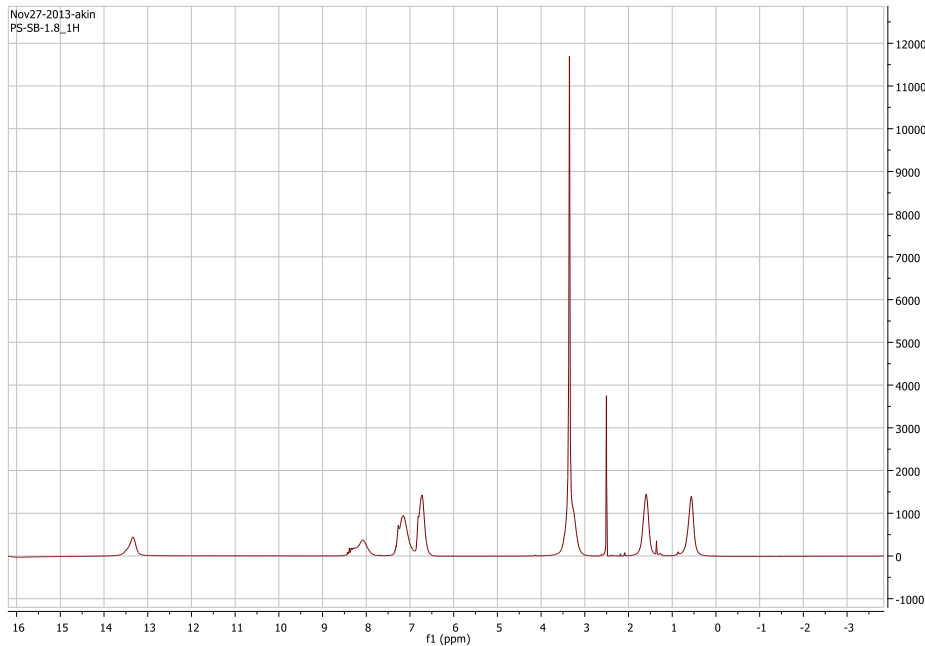
Çalışmada sentezlenen bazı bileşiklerin ^1H NMR spektrumları DMSO'da çözülerek alınmış ve sonuçlar Çizelge 5'te verilmiştir. PS-1 için beklenildiği gibi 3 tane $-\text{CH}_2$ ve $-\text{NH}_2$ piki olmak üzere 4 tane pik görülmüştür (Wheeler, ve ark., 2006). En önemli bulgulardan olan aromatik halkaya (6.5-7.5 ppm) ve $-\text{CH}=\text{N}'\text{e}$ (8.5 ppm) ait piklerin net bir şekilde gözlemlenmiş olması hedeflenen yapıların sentezlendiği tespitini desteklemiştir (Şekil 7) (Berber ve Arslan, 2020).



Şekil 6. PS-1 (a), SB1-Br (b), [Cu(SB1-Br)] (c) ve [Ni(SB1-Br)] (d) bileşiklerinin FT-IR spektrumları

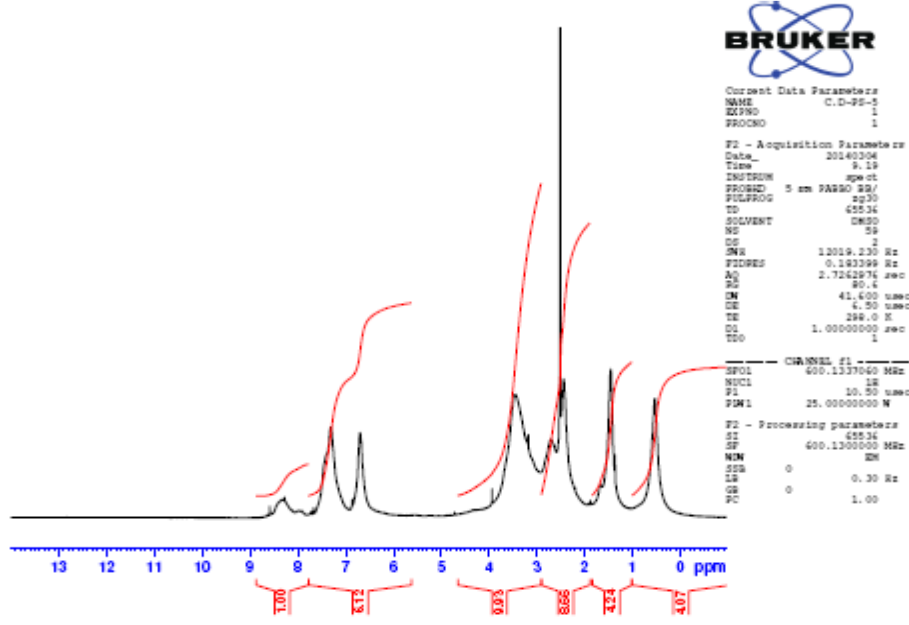
Çizelge 5. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum sonuçları (ppm)

Bileşik	NH ₂	CH ₂ (1)	CH ₂ (2)	CH ₂ (3)	CH ₂ (4)	CH ₂ (5)	Ar-H	CH=N
PS-1	8.2	0.5	1.5	2.5	---	---	---	---
SB1-SA	---	0.5	1.5	3.5	---	---	6.5-7.5	8.5
SB1-Br	---	0.5	1.5	3.5	---	---	6.5-7.5	8.5
SB2-SA	---	0.5	1.5	2.5	3	3.5	6.5-7.5	8.5
SB2-Br	---	0.5	1.5	2.5	3	3.5	6.5-7.5	8.5



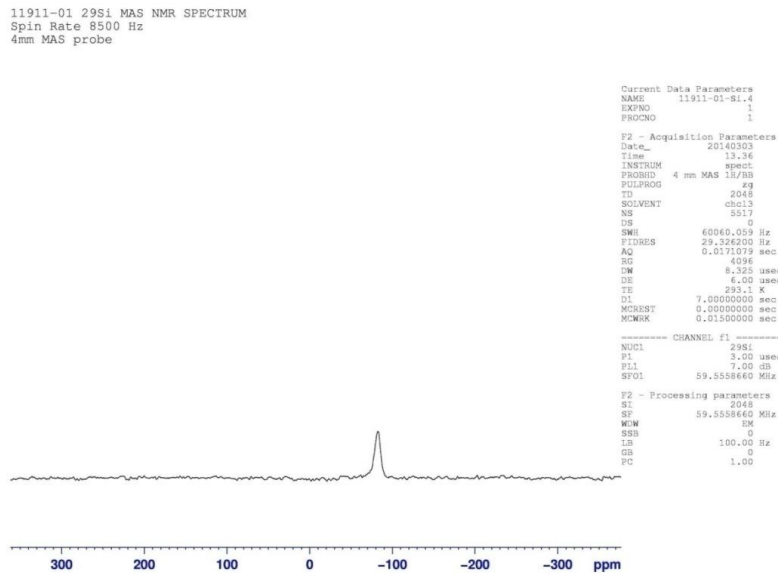
Şekil 7. SB1-SA Ligandının ¹H-NMR Spektrumu

SB2-Br ligandında 2.5 ve 3 ppm noktasına bakıldığında bir pikin omuz verdiği görülmektedir. Bu da 0-5 ppm aralığında 5 tane pik olduğunu göstermektedir (Şekil 8). PS-1 ve ligandlarına benzer şekilde PS-2'nin de Schiff bazı ligandlarının sentezlendiğini gösteren aromatik hidrojenlere ait 6.5-7.5 ppm aralığındaki pikler ve CH=N'e ait 8.5 ppm pikleridir.



Şekil 8. SB2-Br ligandının ¹H-NMR Spektrumu

SB1-Br ligandı için katı faz ²⁹Si NMR'ı alınmıştır. NMR sonuçlarında 110-120 ppm aralığında tek bir pik olduğu görülmektedir (Şekil 9). Kafes formun birbiriyle tam olarak kapandığı ve açıkta bir Si ucunun kalmadığı anlaşılmaktadır (Hill ve Fink, 2008).



Şekil 9. SB1-Br Ligandının ²⁹Si-NMR Spektrumu

Metal komplekslerin geometrik yapıları ile ilgili bilgi edinmek amacıyla gerçekleştirilen magnetik duyarlılık ölçümleri sonucu Çizelge 6'da verilmiştir. Magnetik moment değerleri hesaplamalarında komplekste bulunan metal yüzdeleri dikkate alınmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde

sentezlenen Cu (II) komplekslerinin geometrileri hakkında kesin bir kanaate ulaşılamasa da bileşikte Cu(II) varlığını ispatlamış olması açısından önemli bulunmuştur.

Çizelge 6. Sentezlenen metal komplekslerinin magnetik moment verileri

Bileşikler	Magnetik moment (BM)
[Cu(SB1-SA)]	1.75
[Ni(SB1-SA)]	2.79
[Cu(SB1-Br)]	1.88
[Ni(SB1-Br)]	2.70
[Cu(SB2-SA)]	1.40
[Ni(SB2-SA)]	2.75
[Cu(SB2-Br)]	2.39
[Ni(SB2-Br)]	2.76

Elde edilen veriler ışığında Cu(II) komplekslerinin en olası geometrilerinin tetrahedral olabileceği sonucuna varılmıştır. Sentezlenen Ni(II) komplekslerinin magnetik moment değerlerinin de tetrahedral geometrileri doğrulayabilecek aralıklarda olduğu görülmüştür (Tümer ve ark., 1997).

SONUÇ

Çalışma sonuçlarına göre; Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi önemli sayılabilecek değerdeki verimle ve saflıkta yapılmıştır. POSS türevi olarak sentezlenmiş Schiff bazlarının Cu²⁺ ve Ni²⁺ geçiş metalleri ile kompleksleri elde edilmiş, yapı ve özellikleri belirlenmiştir. Çok geniş kullanım alanı olan POSS türevlerinin yenilerinin sentezlenmesi hem akademik hem de endüstriyel açıdan önemli olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen bileşiklerin gelecek çalışmalarda kullanılma potansiyelinin yüksek olacağı düşünülmektedir. Üç boyutlu yapılar sahip olmalarından dolayı bu sentezlenen POSS türevi metal komplekslerinin katalitik sistemlerde kullanım alanını genişletebileceği düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Allan JR, Gardner AR, McCloy B, Smith WE, 1992. Structural and thermal studies of the chlorocomplexes of cobalt, nickel and copper with 2,6- diaminopyridine and an assessment of their suitability as antistatic additives for polyethylene. *Thermochimica Acta*, 208: 125-131.
- Arshadi M, Ghiaci M, 2011. Highly efficient solvent free oxidation of ethylbenzene using some recyclable catalysts: The role of linker in competency of manganese nanocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 399: 75-86.
- Berber N, Arslan M, 2020. Preparation and characterization of some Schiff base compounds. *Adıyaman University Journal of Science*, 10(1):179-188.
- Durak D, Delikanlı A, Demetgül C, Kani İ, Serin S, 2013. Crystal structure of an unsymmetrical Schiff base, immobilization of its cobalt and manganese complexes on a silica support, and catalytic studies. *Transition Metal Chemistry*, 38:199-206.
- Gravel MC, Zhang C, Dinderman M, Laine RM, 1999. Octa(3-chloroammoniumpropyl) octasilsesquioxane. *Applied Organometallic Chemistry* 13: 329-336.
- Grigoropoulou G, Stathi P, Karakassides MA, Louloudi M, Deligiannakis Y, 2008. Functionalized SiO₂ with N-, S-containing ligands for Pb(II) and Cd(II) adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 320(1-3): 25-35.

- Gündüz T, 1994. Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara.
- Harrison PG, 1997. Silicate cages:precursors to new materials. *Journal of Organometallic Chemistry*, 542:141.
- Hill A, Fink MJ, 2008. *Advances in Organometallic Chemistry*. Academic Press, Volume 57, pp 50-52, USA.
- İspir E. 2014. Synthesis and characterization of silica-supported Schiff base ligands and their metal complexes: applications as catalysts for the oxidation of alkanes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 189:1644–1655.
- Lichtenhan JD, Schwab JJ, Feher FJ, Soulivong D, 1999. U.S. Patent 5942638.
- Mehta A, Tembe G, Białek M, Parikh P, Mehta G, 2012. Synthesis and catalytic studies of Ti-anchored disilanol isobutyl-POSS/alkylaluminum system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 361-362: 17-28.
- Scovill JP, 1982. 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones 3. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, 25(10): 1261-1264.
- Serin S, 1980. 1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, geometrik izomerleri, geçiş metalleri ile kompleks formasyonları. K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon (Basılmış).
- Tarafder MTH, Mial LMA, 1986. Novel peroxo complexes of zirconium containing organicligants, *Inorganic Chemistry*, 25(13): 2265-2268.
- Timur M, Demetgül C, 2017. Synthesis and metal ion uptake studies of silica gel -immobilized schiff base derivatives and catalytic behaviors of their Cu(II) complexes. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 36(4): 111-122.
- Tingaut P, Hauert R, Zimmermann T, 2011. Highly efficient and straightforward functionalization of cellulose films with thiol-ene click chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 2011(21): 16066–16076.
- Tümer M, Köksal H, Serin S. Patat Ş, 1997. Synthesis and characterization of some cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes with Schiff bases derived from the reaction of 4-hydroxysalicylaldehyde and o-vanillin with 3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxyaniline. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 27(1): 59-68.
- Wheeler PA, Fu BX, Lichtenhan JD, Weitao J, Mathias LJ, 2006. Incorporation of metallic POSS, POSS copolymers, and new functionalized poss compounds into commercial dental resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 2856–2862.
- Xie K, Yanli Z, Si C, 2010. Synthesis and characterization of reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes (R-POSS) containing multi-N-methylol groups. *Journal of Organometallic Chemistry*. 695(5): 687-691.

Atf İçin: Gören K, Bağlan M, Çakmak İ, 2022. Diethanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanının ¹H ve ¹³C NMR Spektrumlarının Teorik İncelenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1677 - 1689.

To Cite: Gören K, Bağlan M, Çakmak İ, 2022. Theoretical Investigation of ¹H and ¹³C NMR Spectra of Diethanol Amine Dithiocarbamate RAFT Agent. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1677 - 1689.

Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanının ¹H ve ¹³C NMR Spektrumlarının Teorik İncelenmesi

Kenan GÖREN¹, Mehmet BAĞLAN^{2*}, İsmail ÇAKMAK³

ÖZET: Bu çalışmada, dietanolamin ditiyokarbamat RAFT bileşiğinin quantum kimyasal çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, bileşik DFT / B3LYP metodunun 6-311G ve B3PW91 metodunun SDD temel seti kullanılarak optimize edildi. GIAO yöntemine göre elde edilen optimize yapı kullanılarak gaz fazında ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre teorik verilerin deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca çalışmanın teorik kısmında aynı yöntemler ve temel set kullanılarak sentezlenen bileşiğin FT-IR frekans değerleri deneysel ve teorik olarak karşılaştırılmıştır. Ayrıca moleküler yapı detayları ve analizi, HOMO ve LUMO enerjileri gibi elektronik özellikler, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) ve termodinamik özellikler gerçekleştirilmiştir. İncelenen molekülün elektrik dipol momenti (μ) ve ilk hiperpolarize edilebilirliği (β), ab initio kuantum mekanik hesaplamalar kullanılarak tahmin edildi. Ayrıca hesaplanan sonuçlar dietanol amin dithiocarbamate (DADC) molekülünün sıfır olmayan değerlerle doğrusal olmayan optik (NLO) davranışa sahip olabileceğini göstermektedir. DADC Mulliken atomik yükleri hesaplandı. Nötral Band Orbital (NBO) analysis DFT / B3PW91/SDD temel seti hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: GIAO, DFT, NLO, DADC, ab-initio

Theoretical Investigation of ¹H and ¹³C NMR Spectra of Diethanol Amine Dithiocarbamate RAFT Agent

ABSTRACT: In this study, quantum chemical studies of diethanolamine dithiocarbamate (DADC) RAFT compound were carried out. For this purpose, the composite was optimized by using the DFT / B3LYP method 6-311G and the B3PW91 method SDD basis set. By using the optimized structure obtained according to the GIAO method, ¹H and ¹³C NMR chemical shift values in the gas phase were calculated. According to the results obtained, it was seen that the theoretical data were coherent with the experimental data. In addition, in the theoretical part of the study, the FT-IR frequency values of the compound synthesized by using the same methods and basic set were compared experimentally and theoretically. In addition, the structure details and analysis of molecules, electronic properties such as HOMO and LUMO energies, molecular electrostatic potential (MEP) and thermodynamic properties have been performed. The electric dipole moment (μ) and the initial hyperpolarizability (β) values of the studied molecule were calculated by using ab initio quantum mechanical calculations. In addition, the calculated results show that the (DADC) molecule can have nonlinear optical (NLO) behavior with nonzero values. Neutral Band Orbital (NBO) analysis has been calculated with DFT / B3PW91/SDD basis set.

Keywords: GIAO, DFT, NLO, DADC, ab-initio

¹Kenan GÖREN ([Orcid ID: 0000-0001-5068-1762](https://orcid.org/0000-0001-5068-1762)), Kafkas University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Organic Chemistry, Kars, Türkiye

²Mehmet BAĞLAN ([Orcid ID: 0000-0002-7089-7111](https://orcid.org/0000-0002-7089-7111)), Kafkas University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Organic Chemistry, Kars, Türkiye

³İsmail ÇAKMAK ([Orcid ID:0000-0002-3191-7570](https://orcid.org/0000-0002-3191-7570)), Kafkas University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physical Chemistry, Kars, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Mehmet BAĞLAN, e-mail: mehmetbaglan36@gmail.com

This study was produced from Kenan GÖREN's Master thesis.

INTRODUCTION

The radical polymerization process of a wide variety of monomers can be controlled by using RAFT (Opiyo and Jin 2021; Corrigan et al. 2020). Basically, the RAFT technique can regulate most of the monomers that can be polymerized by radical polymerization (Kartal et al. 2014). The type of monomers used in RAFT polymerization determines the RAFT agent to be used (Yildiko, Ata, and Cakmak 2020). Monomer polymerization can be controlled with dithioesters and trithiocarbonates (Baglan et al. 2018). In molecular chemistry, many properties such as band structure and bond energy calculation of solids can be determined by using density functional theory (DFT), which is one of the most successful theories in finding properties of matter (Yildiko et al. 2021).

Calculations made using DFT can be used to support experimental studies as well as to pioneer studies that have not been done experimentally (Obot, Macdonald, and Gasem 2015; Janeoo et al. 2022). While a compound has not been synthesized yet, many of its properties can lead to experimental studies and engineering studies by calculating theoretically whether it is structurally stable or not (Sherin and Manojkumar 2020; Lohith et al. 2022). Another advantage of density functional theory calculations is that it makes it easier to carry out costly studies and also allows research under extraordinary conditions such as high pressure (Nageswari et al. 2018; Sucheta et al. 2022). Nowadays, the density functional theory (DFT) method is broadly utilized to supply data around the electronic and geometric structure of molecules (Shukla and Yadava 2022; Jin et al. 2022). The vital feature of polymer DFT is its chain configuration, which is not considered in other DFTs, illuminating the free energy function of the polymer DFT is an important issue in the appropriate relationship between the cross-section density profile and the overall potential (Zahedi and Farzi 2022; Rahman et al. 2022). With this strategy, the structural properties of the particles, dipole moment, etc. computable.

In this study, the theoretical spectroscopic properties of the DADC molecule have been examined by using the DFT / B3LYP / 6-311G and B3PW91/SDD basis sets and have been compared with the experimentally found values (Sert et al. 2020; Tarchouna, Chaabane, and Rahaiem 2016).

MATERIALS AND METHODS

Calculation Methods

In this study, the Gaussian 09W package program, which is a computer-aided computing program with a wide variety of basic set options such as ab-initio, molecular mechanics and quasi-experimental methods, was used. DFT methods are widely used in GIAO NMR methods. There are similarities with the starting methods. It has some computational advantages over NMR such as DFT/B3LYP/6-311G and B3PW91/SDD.

RESULTS AND DISCUSSION

^1H NMR Spectrum

In this study, experimental values of DADC ^1H and ^{13}C NMR spectra have been compared by examining their theoretical spectroscopic properties. After the DADC structure was minimized with the Gaussian 09W program and the DFT / B3LYP / 6-311G and B3PW91/SDD method, ^1H shift values were calculated according to the GIAO method (Fizer et al. 2021; Gancheff and Denis 2015). MS has been taken as reference in the calculations. The calculated ^1H values have been compared with the experimental data as shown in Table 1 and figure 1. It has been observed that there is a correlation between experimental data and theoretical data as $Y_{\text{experimental}} = 0.92 X_{\text{theoretical}} + 0.78$. Here, the correlation coefficient $R = 0.966$ shows a good coherence.

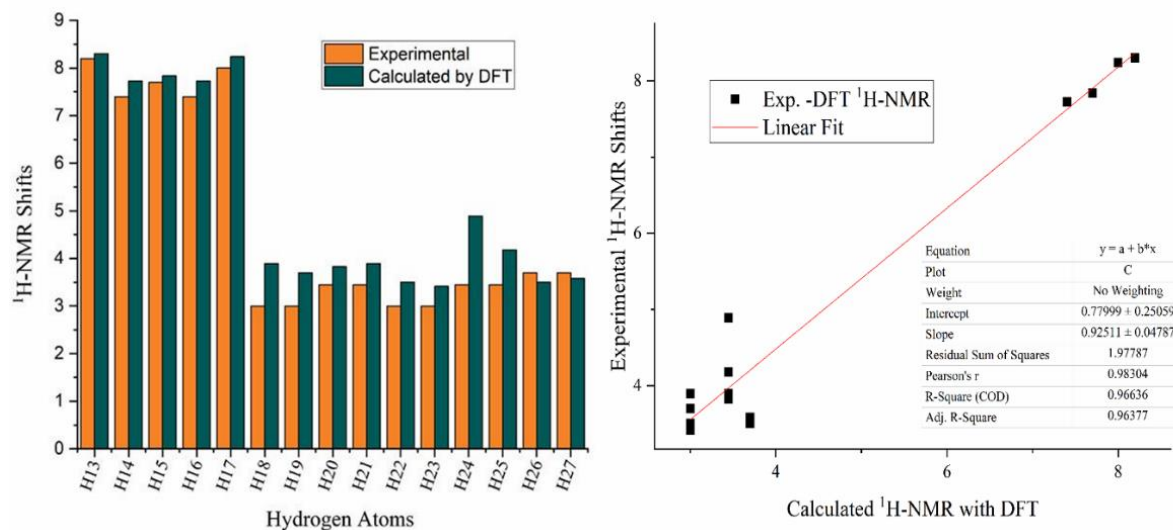


Figure 1. Comparison of DADC ^1H NMR experimental and DFT theoretical values

Table 1. DADC ^1H NMR Experimental and Theoretical Values

Hydrogen No	Experimental	B3LYP/6-31G8(dp)/DFT	Difference
^{13}H	8.20	8.30	-0.1
^{14}H	7.40	7.73	-0.33
^{15}H	7.70	7.84	-0.14
^{16}H	7.40	7.73	-0.33
^{17}H	8.00	8.24	-0.24
^{18}H	3.00	3.90	0.90
^{19}H	3.00	3.70	-0.70
^{20}H	3.45	3.83	-0.38
^{21}H	3.45	3.89	0.44
^{22}H	3.00	3.51	-0.51
^{23}H	3.00	3.41	0.41
^{24}H	3.45	4.90	-1.44
^{25}H	3.45	4.18	-0.73
^{26}H	3.7	3.51	0.19
^{27}H	3.7	3.58	0.12

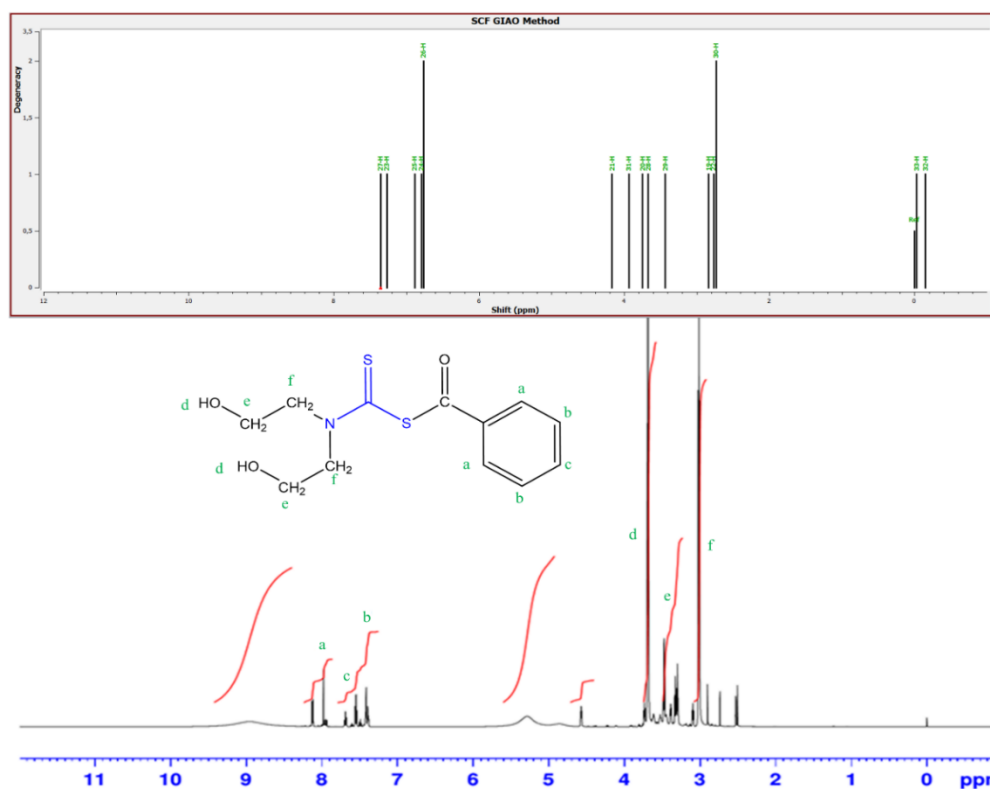


Figure 2. DADC RAFT Ajam ^1H NMR Spektrumu ve Theoretical DFT with TMS B3LYP/6-311G GIAO

The studied molecule also has eight hydrogen atoms (ring, OH and CH_2 group). Experimental ^1H NMR is seen at 8.07 for a, 7.7 for c, 7.5 for b, 3.7 for d, 3.5 for e, 3.0 ppm for f. All predicted chemical shift values are in good coherence with the experimental values.

Theoretical Calculation of ^{13}C NMR Spectra

After the DADC structure was minimized with the Gaussian 09W program and the DFT/B3LYP/6-311G and B3PW91/SDD methods, the ^{13}C shift values were calculated according to the GIAO method (Onchoke 2021). TMS was taken as reference in the calculations. The calculated ^{13}C values were compared with the experimental data as shown in Table 2 and Figure 2. It has been observed that there is a relationship such as $Y_{\text{experimental}} = 0.95 X_{\text{theoretical}} + 19.17$. While here, the slope should be 0.95, it has been seen that the values were compatible with each other.

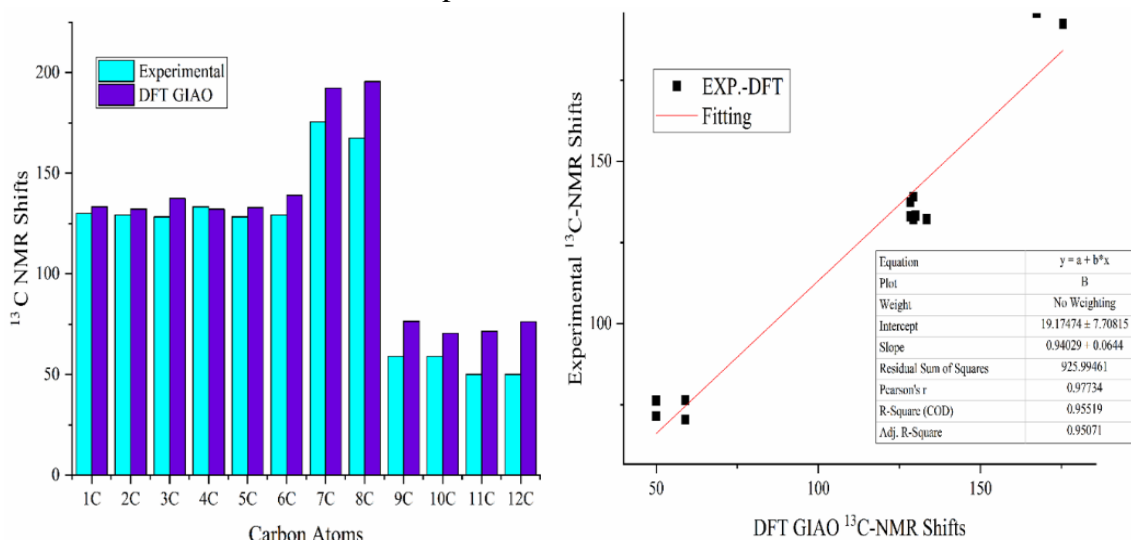


Figure 3. Comparison of DADC experimental and DFT GIAO ^{13}C NMR shift values

Table 2. Experimental and theoretical ^{13}C NMR DFT/B3LYP/6-311G chemical shift values (ppm) of DADC according to TMS

Carbon No	Experimental	B3LYP/6-31G(dp)/DFT	Difference
1C	130.00	133.29	-3.29
2C	129.31	132.23	-2.92
3C	128.40	137.42	-9.02
4C	133.40	132.23	1.17
5C	128.40	133.02	-4.62
6C	129.31	139.10	-9.79
7C	175.50	192.29	-16.79
8C	167.40	195.59	-28.19
9C	59.00	76.42	-17.46
10C	59.00	70.46	-11.46
11C	50.00	71.49	-21.49
12C	50.00	76.28	-26.28

There are eight carbon atoms in the DADC molecule (ring). The result in Table 3 appears that the extent of carbon ^{13}C NMR chemical shifts of the normal natural molecule is for the most part > 100 ppm. In this study, aromatic carbons between 125 and 135 ppm have been observed in the carbon ^{13}C NMR spectrum for the DADC molecule. The high electronegative nature of the oxygen (O) and nitrogen (N) atoms polarizes the electron distribution in the bond of the DADC molecule to the adjacent carbon atom, reducing the electron density in the bridge for the cap molecule. Therefore, the chemical shift value appears to be moderately high for the DMSO- d_6 solvent cap molecule under investigation at 172 and 162 ppm (C(a), C(b)). The calculated ^{13}C NMR chemical shift values are in good coherence with the experimental values.

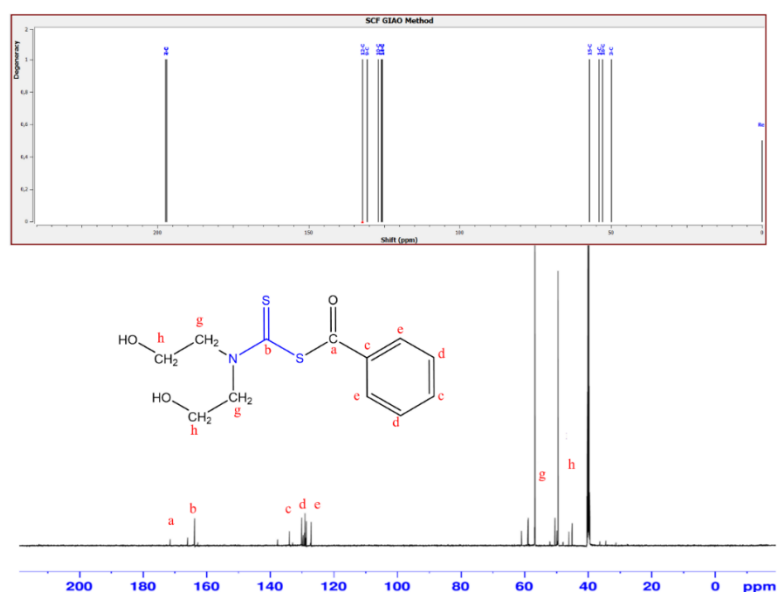


Figure 4. DADC ^{13}C NMR Spektrumu ve Theoretical with TMS B3LYP/6-311G GIAO

FT-IR spectroscopy

The experimental IR values of the DADC molecule are in the range of OH, 3307, ArC-H, 2834 C=O, 1720, C=S, 1649, C-N, 1060, with little difference between theoretical values. This is because it is in the gas phase.

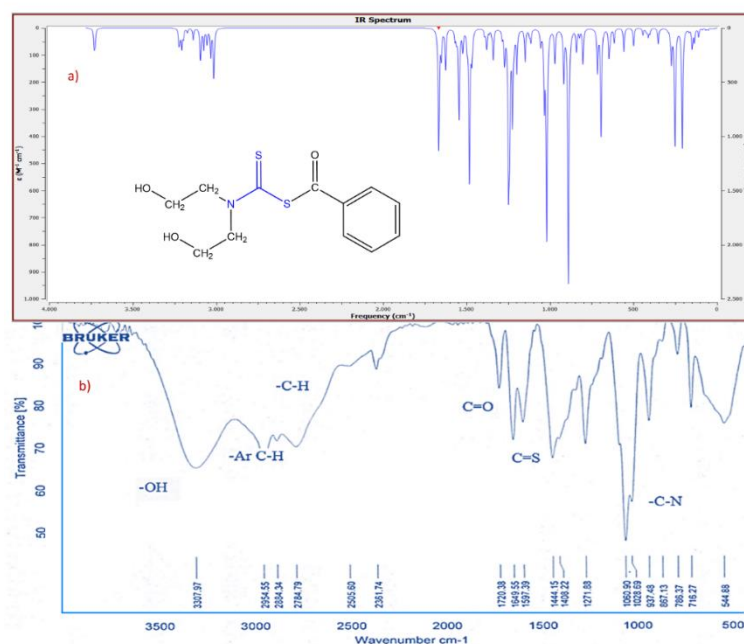


Figure 5. Theoretical DFT FT IR Spectrum of DADC Compound

Structure Details and Analysis

Optimized structural parameters calculated with the DFT/B3LYP/6-311G and B3PW91/SDD basis set (Solğun et al. 2020; Cabir et al. 2020). The optimized molecular, bond lengths and bond angles between particles were compared with each other utilizing the two strategies are listed in Table 3. When the two methods were compared, the bond lengths of S-C atoms in the DADC nuclei have been calculated as 1.89 Å in B3LYP/6-311G and 1.69 Å in B3PW91/SDD. It has been observed that the bond

lengths were shorter in the second method. In aromatic and aliphatic structures, bond lengths are congruous with both strategies. The slight differences between them are due to the affectability of the strategies. Both methods are compatible.

Table 3. Theoretically obtained some bond lengths (Å) and bond angles (°) of the molecule

Bond Lengths	B3LYP/6-311G	B3PW91/SDD	Bond Lengths	B3LYP/6-311G	B3PW91/SDD
S6-C4	1.89	1.88	C14-H27	1.08	1.09
S5-C4	1.71	1.69	C12-H25	1.09	1.09
N2-C1	1.48	1.48	C10-H23	1.09	1.09
N2-C4	1.49	1.36	C16-H30	1.10	1.10
S6-C7	1.88	1.86	C15-H28	1.10	1.10
C7-C9	1.49	1.49	C3-H21	1.09	1.09
C1-C15	1.54	1.53	C1-H19	1.10	1.10
C3-C16	1.54	1.53	C7-O8	1.24	1.24
C9-C14	1.42	1.41	C15-O17	1.46	1.46
C9-C10	1.41	1.41	C16-O18	1.46	1.46
Bond Angles	B3LYP/6-311G	B3PW91/SDD	Bond Angles	B3LYP/6-311G	B3PW91/SDD
C9-C7-S6	114.98	114.58	H20-C1-N2	110.10	109.91
C7-C9-C14	117.23	117.25	C3-N2-C4	118.98	118.72
C7-C9-C10	123.17	123.10	C3-C16-O18	104.60	104.76
S6-C7-O8	121.23	121.45	N2-C3-C16	113.11	113.18
C9-C7-O8	123.78	123.97	H28-C15-H29	109.75	109.50
Bond Angles	B3LYP/6-311G	B3PW91/SDD	Bond Angles	B3LYP/6-311G	B3PW91/SDD
C11-C10-C9-C7	-179.81	-179.83	H20-C1-N2-C3	170.58	170.70
C10-C9-C7-O8	-170.62	-170.04	C4-N2-C1-C15	116.70	116.87
C1-C15-O17-H32	175.62	176.20	C3-C16-O18-H33	-157.99	-158.05

HOMO and LUMO Analysis

The fundamental electronic parameters related to orbitals in a particle are the most elevated and possessed atomic orbital (HOMO) and the least abandoned atomic orbital (LUMO) and their energy gap (Janeoo et al. 2022). HOMO are electrons within the furthest (most noteworthy vitality) orbital that can act as an electron donor (Ağırtaş et al. 2020). The LUMO is the deepest (least vitality) orbital that has sufficient space to acknowledge electrons and can act as an electron acceptor (Solğun, Yıldiko, and Ağırtaş 2021).

In addition to these, E_{LUMO} and E_{HOMO} graphics have been also taken. $E_{HOMO} = -5.78$ eV for the DFT/B3LYP/6-311G method of the molecule, $E_{HOMO} = -5.87$ eV for the DFT/ B3PW91/SDD method, $E_{LUMO} = -2.30$ eV for the B3PW91/SDD method have been calculated as $E_{LUMO} = -2.32$ eV values. For other orbitals; $E_{HOMO} = -6.34$ eV for the DFT/B3LYP/6-311G method, $E_{HOMO} = -6.44$ eV for the B3PW91/SDD method, and $E_{LUMO} = -1.54$ eV for the DFT/B3LYP/6-311G method, $E_{LUMO} = -1.53$ eV for the B3PW91/SDD method The eV value has been calculated.

Table 4. Comparison of HOMO, LUMO and chemical reactivity descriptors by DFT/B3LYP/6-311G-DFT/ B3PW91/SDD levels methods at 298.15 K in ground state

Molecules Energy	DFT/B3LYP/6-311G	DFT/ B3PW91/SDD
E_{LUMO}	-2.30	-2.32
E_{HOMO}	-5.78	-5.87
E_{LUMO+1}	-1.54	-1.53
E_{HOMO-1}	-6.34	-6.44
Energy Gap (Δ) $ E_{HOMO} - E_{LUMO} $	3.48	3.55
Electron Affinity ($A = -E_{LUMO}$)	2.30	2.32
Ionization Potential ($I = -E_{HOMO}$)	5.78	5.87
Chemical Potential (μ) = $(E_{HOMO} + E_{LUMO}) / 2$	-4.04	-4.09
Electronegativity (χ) = $-(E_{HOMO} + E_{LUMO}) / 2$	4.04	4.09
Chemical hardness (η) = $(E_{HOMO} - E_{LUMO}) / 2$	1.74	1.77
Global softness ($s = 1/2 \eta$)	0.29	0.28
Global electrophilicity ($\omega = \mu^2 / 2 \eta$)	4.69	4.72

The calculated comes about and their comparison with the two strategies have been displayed in Table 4. LUMO and HOMO plots of the DADC compound has been also taken. Figures 7, 8, The HOMO and LUMO orbitals show how the particle interacts between atoms with other species. It also to aids

distinguish to recognize band gap, chemical reactivity and active stability. This is due to the computational accuracy from different parameters of these two methods.

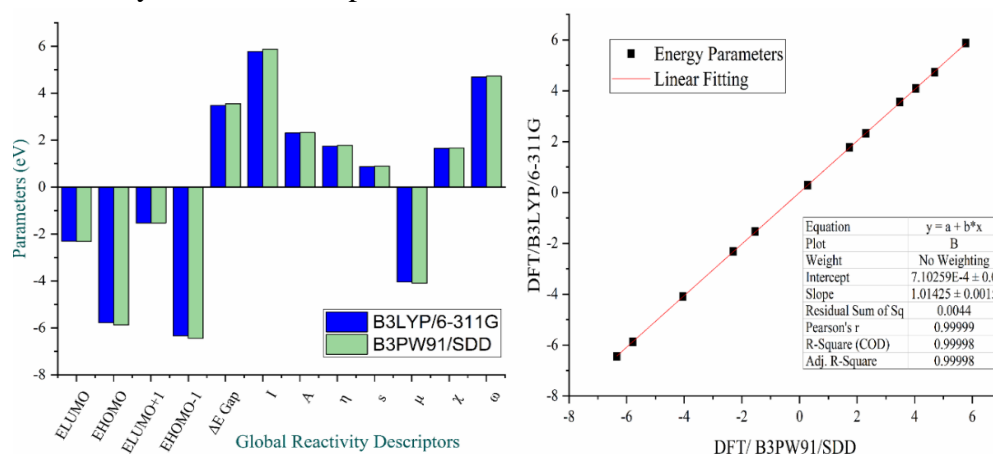


Figure 6. Comparison of parameters and chemical reactivity descriptors and correlation graphs between DFT / B3LYP/ 6-311G and DFT/ B3PW91/SDD methods

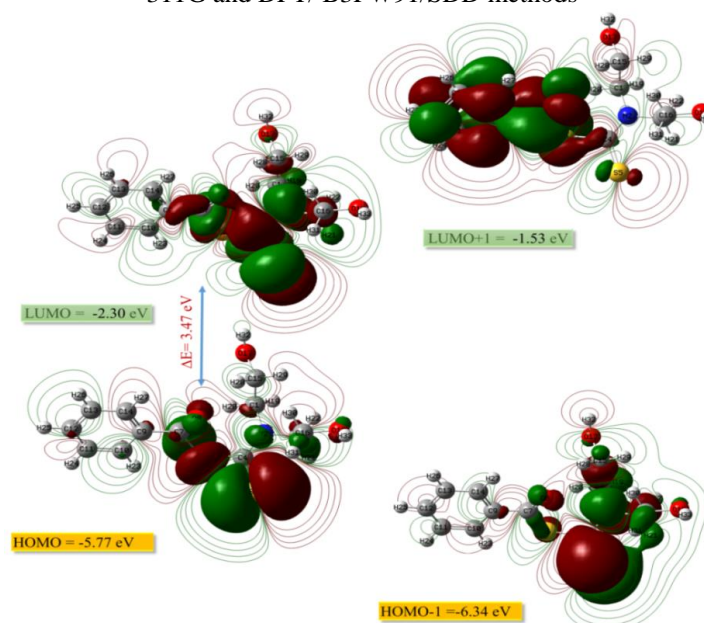


Figure 7. Boundary molecular orbitals of DADC compound according to DFT/B3LYP/6-311G level

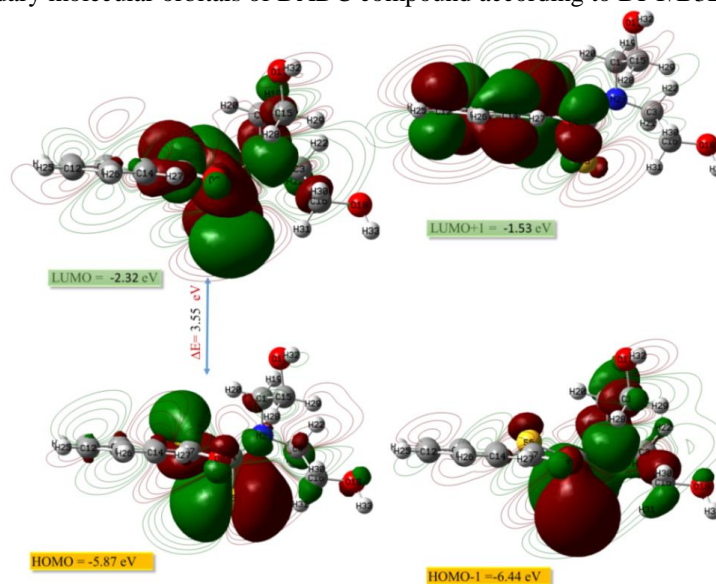


Figure 8. Boundary molecular orbitals of DADC compound according to DFT/B3PW91/SDD level

Non-Linear Optical Properties (NLO)

The first derivative of an important attribute, the dipole moment, is defined as the energy associated with an applied electric field in a molecule, fundamentally etc. Van der Waals type dipole dipole forces are used to analyze intermolecular interactions; the bigger the dipole moment, the stronger the intermolecular attraction (Akman et al. 2020). The dipole moment, molecular polarization and hyperpolarizability values are important in determining the Nonlinear Optical (NLO) properties. Parameters for the DFT/B3LYP/6-311G method were determined as $\mu = 4.73$ D, $\alpha = 720.93$ au, $\beta = 1.087 \times 10^{-28}$ esu and for the B3PW91/SDD method $\mu = 4.77$ D, $\alpha = 724.83$ au, $\beta = 1.074 \times 10^{-28}$ esu in the gas phase. These results for the molecule under investigation imply that these are NLO materials.

Table 5. DFT/B3LYP- B3PW91 belong to 6-311G and SDD basis set calculated dipole moments (Debye), (au) polarizability, β components, and β tot Zn-Pc value.

Parameters	B3LYP/6-311G	B3PW91/SDD	Parameters	B3LYP/6-311G	B3PW91/SDD
μ_x	-2.73	-2.74	β_{xxx}	-129.09	-133.92
μ_y	3.45	3.46	β_{xxy}	-2.53	-0.12
μ_z	1.73	1.82	β_{xyy}	5.04	4.36
μ (D)	4.73	4.77	β_{yyy}	80.35	87.70
α_{xx}	-99.79	-100.35	β_{xxz}	37.71	39.34
α_{yy}	-123.55	-124.02	β_{xyz}	-20.86	-21.81
α_{zz}	-116.35	-117.26	β_{yyz}	26.01	27.07
α_{xy}	3.42	3.48	β_{xzz}	44.01	43.38
α_{xz}	5.48	5.62	β_{yzz}	-7.37	-4.62
α_{yz}	7.30	7.44	β_{zzz}	27.44	30.33
α (au)	720.93	724.83	β (esu)	1.087×10^{-28}	1.074×10^{-28}

Mulliken Atomic Charges (B3LYP/6-311G- B3PW91/SDD)

Mulliken atom charges the atom for the DADC compound calculated with the PM6 set of the B3LYP/6-311G - B3PW91/SDD method (Dwivedi and Kumar 2021). Data obtained from Mulliken load distribution are presented in Figure 9 and Table 6. The Mulliken charge distribution shows that the amine group nitrogen atom is N2(-0.03) by the B3LYP/6-311G method and N2(0.01) by the B3PW91/SDD method for the SM method. These have been calculated as C1(- 0.34) with B3LYP/6-311G method, C1(-0.35) with B3PW91/SDD method, C9(0.38) with B3LYP/6-311G method, C9(0.39) with B3PW91/SDD method.

Table 6. Mulliken atomic charges calculated for by DFT / B3LYP and B3PW91 methods with 6-311G and SDD base set.

	B3LYP/6-311G	B3PW91/SDD		B3LYP/6-311G	B3PW91/SDD
C1	-0.34	-0.35	O17	-0.48	-0.51
N2	-0.03	0.01	O18	-0.47	-0.51
C3	-0.36	-0.35	H19	0.22	0.25
C4	-0.49	-0.53	H20	0.26	0.26
S5	0.16	0.05	H21	0.28	0.27
S6	0.23	0.17	H22	0.23	0.24
C7	-0.17	-0.15	H23	0.25	0.25
C8	-0.19	-0.23	H24	0.23	0.23
C9	0.38	0.39	H25	0.23	0.23
C10	-0.28	-0.30	H26	0.23	0.23
C11	-0.22	-0.23	H27	0.28	0.26
C12	-0.22	-0.21	H28	0.21	0.25
C13	-0.22	-0.22	H29	0.20	0.20
C14	-0.37	-0.33	H30	0.20	0.23
C15	-0.33	-0.28	H31	0.21	0.23
C16	-0.32	-0.27	H32	0.35	0.37

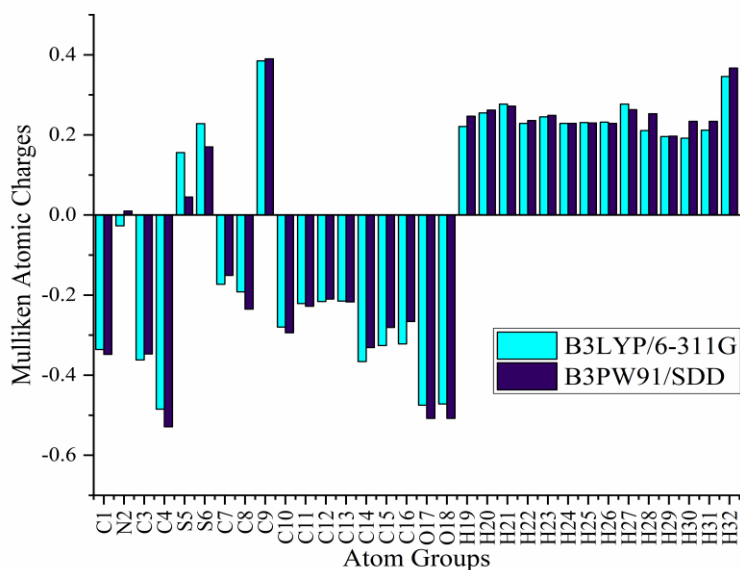


Figure 9. Mulliken population analysis chart of DADC compound by DFT / B3LYP and DFT/B3PW91 methods with 6-311G and SDD base set.

The calculated Mulliken atomic charges have an vital part within the application of quantum chemical computation on the atomic system, since atomic charges influence dipole moment, molecular polarization, electronic structure, and numerous properties of molecular systems. The charge dissemination on the particle demonstrates the arrangement of the giver and acceptor pair, including charge exchange within the particle. Mulliken charge particle was calculated for the DFT / B3LYP / 6-311G and B3PW91/SDD basis set. It was observed that a few C atoms were positive and of a few were negative.

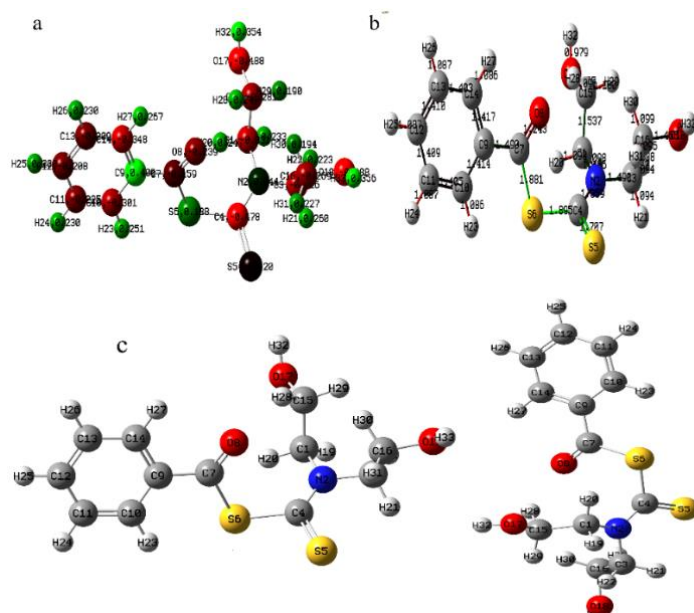


Figure 10. DADC molecule with B3LYP/6-311G set a) mulliken b) bond length c) structure optimization

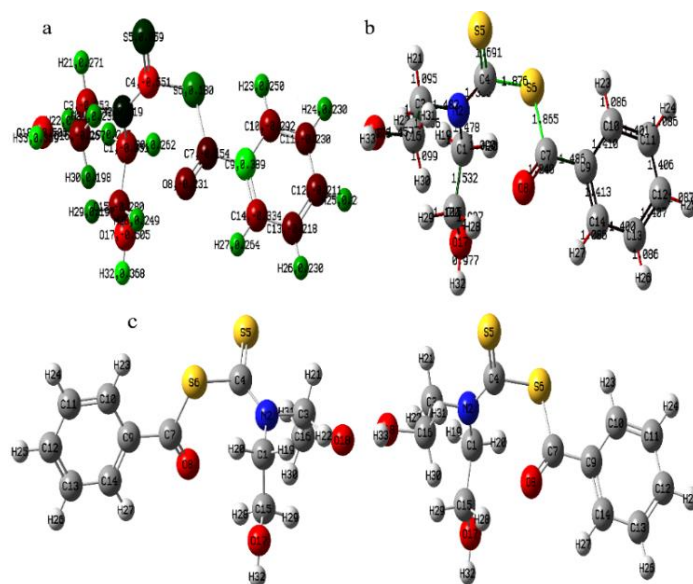


Figure 11. DADC molecule with B3PW91/SDD set a) mulliken b) bond length c) structure optimization

Molecular electrostatic potential (MEP)

In our study, to discover reactive regions of electrophilic or nucleophilic assaults of the DADC molecule we are considering, With the DFT/B3LYP/6-311G and B3PW91/SDD set, the optimized geometry was calculated by MEP (Altun et al. 2021). In Figure 12, regions with negative (red) electrostatic potential values on the MEP surface indicate electrophilic reactivity, while positive (blue) regions indicate nucleophilic reactivity and neutral (green) electrostatic potential regions.

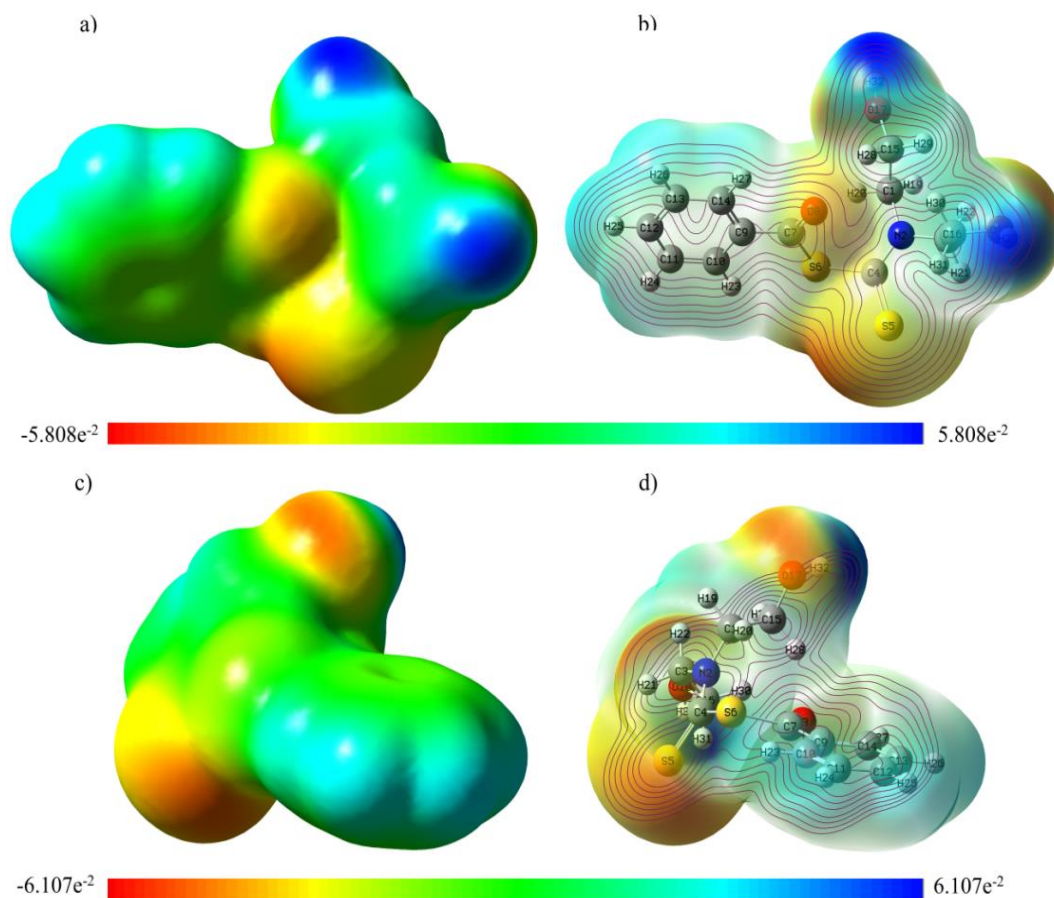


Figure 12. Molecular electrostatic potential surface by DFT / B3LYP and B3PW91 methods with 6-311G and SDD basis set

NBO Analysis

In the NBO analysis, the donor-recipient interactions were concluded with the second-order Fock matrix method. The interaction between occupancy losses from an idealized Lewis structure to an empty non-Lewis orbital is due to second-order distortion (Isravel et al. 2021). The following equation related to the stabilization energy $E(2)$, donor (i) and acceptor (j), i and j delocalization terms has been benefited from the following equation.

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{(E_{i,j})^2}{(E_j - E_i)} \quad (1)$$

E_i and E_j are diagonal elements, q_i is donor orbital occupancy, and $F_{i,j}$ are non-diagonal NBO Fock matrix elements. The bigger the $E(2)$ esteem, the more strongly the interaction between electron givers and electron acceptors, that's the more prominent the propensity to give from electron from the transmitters to electron acceptors and the more noteworthy the conjugation of the whole system. To explain the conjugation, hyperconjugation and delocalization of electron thickness inside the particle (Buvaneswari et al. 2021), NBO investigation has been performed on the particle at the DFT/B3PW91/SDD level. The intramolecular hyperconjugative interaction of the distribution to σ (C7-O8) σ electrons in the ring causes stabilization of a portion of the ring, as clearly seen in Table 7. The intramolecular hyperconjugative interaction of the σ^* (C4-S5) and anti σ^* (C15-H29) bond on the ring causes a stabilization of 280.64-91.26 kcal/mol. These values increased conjugation resulting in strong localization.

Table 7. Selected NBO results to show the formation of Lewis and non-Lewis orbitals for DADC using the DFT/B3PW91/SDD theory level

NBO(i)	Type	ED/e	NBO(j)	Type	ED/e	E(2) ^a (Kcal/mol)	E(j)-E(i) ^b (a.u.)	F(i,j) ^c (a.u.)
C1-N2	σ	1.97402	C4-S5	π^*	0.14643	4.03	1.15	0.063
C1-N2	σ	1.97402	C15-O17	σ^*	0.01954	2.07	0.98	0.040
C1-C15	σ	1.97916	N2-C4	σ^*	0.10052	4.22	0.89	0.056
C1-H20	σ	1.97625	N2-C3	σ^*	0.02242	4.31	0.83	0.053
N2-C3	σ	1.97125	C4-S6	σ^*	0.10813	4.86	1.00	0.063
N2-C3	σ	1.97125	C16-O18	σ^*	0.02010	2.03	0.99	0.040
C7-C9	σ	1.97645	C13-C14	σ^*	0.02080	4.28	1.05	0.060
C9-C14	π	1.75613	C7-O8	π^*	0.24610	21.40	0.23	0.063
C9-C14	π	1.75613	C10-C11	π^*	0.16355	11.46	0.31	0.055
C9-C14	π	1.75613	C12-C13	π^*	0.17040	10.12	0.31	0.051
C10-C11	π	1.80955	C9-C14	π^*	0.21564	11.89	0.31	0.055
C10-C11	π	1.80955	C12-C13	π^*	0.17040	11.88	0.31	0.054
C15-H29	σ	1.87789	C16-H30	σ^*	0.12335	90.02	1.25	0.299
C16-H30	σ	1.87696	C15-H29	σ^*	0.12473	91.26	1.25	0.301
C16-H30	σ	1.87696	C16-H30	σ^*	0.12335	5.92	1.25	0.077
C16-H30	σ	1.87696	C15-O17	σ^*	0.01954	5.40	0.76	0.059
N2-C4	σ	1.97914	C1-N2	σ^*	0.02460	6.24	0.01	0.031
N2-C4	σ	1.97914	N2-C3	σ^*	0.02242	5.69	0.02	0.035
C4-S5	σ	1.97781	N2-C3	σ^*	0.02242	32.19	0.02	0.058
C4-S5	σ	1.97781	C4-S5	σ^*	0.21690	280.64	0.15	0.429

CONCLUSION

The main subject of our study is the comparison of experimental and theoretical spectroscopic values of molecular modeling of DADC. As it is known, the purpose of computational chemistry programs is to clarify the properties of molecules with the help of computers without the need for experiments. To determine the molecular structure and spectroscopic values of the RAFT agent we synthesized, the Gaussian 09W program was calculated with the 6-311G and SDD base set using the density functional method (DFT/B3LYP/B3PW91). NMR spectroscopy has been successfully and widely used in molecular structure elucidation. The results of the experimental studies are controlled by ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic techniques, which are the NMR spectrum series. NMR and ¹³C-NMR spectroscopic values obtained by theoretical calculations with the experimental data of the DADC.

As a result, the obtained data showed the reliability of the method used. In this study, the harmony in the comparison of the experimental theoretical information obtained about the structure and chemical properties of DADC, which was synthesized for use in controlled radical polymerization, has been followed.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Ağırtaş, Mehmet Salih, Derya Güngördü Solğun, Ümit Yildiko, and Abdullah Özkartal. 2020. 'Design of novel substituted phthalocyanines; synthesis and fluorescence, DFT, photovoltaic properties', *Turkish journal of chemistry*, 44: 1574-86.
- Akman, Murat, Ahmet Cagri Ata, Umit Yildiko, and İsmail Çakmak. 2020. 'Molecular structure, frontier molecular orbitals, NBO, MESP and thermodynamic properties of 5,12-dibromo perylene with DFT calculation methods', *International Journal of Chemistry and Technology*, 4: 49-59.
- Altun, Kenan, Ümit Yildiko, Aslihan Aycan Tanriverdi, and Ismail Cakmak. 2021. 'Structural and spectral properties of 4-(4-(1-(4-Hydroxyphenyl)-1-phenylethyl)phenoxy)phthalonitrile: Analysis by TD-DFT method, ADME analysis and docking studies', *International Journal of Chemistry and Technology*, 2: 147-55.
- Baglan, Mehmet, Ümit Yildiko, İsmail Çakmak, and Ahmet Turan Tekeş. 2018. 'Synthesis of PMMA-b-PEG-b- PMMA by controlled Polymerization Using Macro-RAFT Agents', *Journal of the Institute of Science and Technology*, 8: 243-54.
- Buvaneswari, M., R. Santhakumari, C. Usha, R. Jayasree, and Suresh Sagadevan. 2021. 'Synthesis, growth, structural, spectroscopic, optical, thermal, DFT, HOMO–LUMO, MEP, NBO analysis and thermodynamic properties of vanillin isonicotinic hydrazide single crystal', *Journal of Molecular Structure*, 1243: 130856.
- Cabir, Beyza, Umit Yildiko, Mehmet Salih Ağırtaş, and Sabit Horoz. 2020. 'Computational DFT calculations, photovoltaic properties and synthesis of (2R, 3S)-2, 3, 4-trihydroxybutoxy substituted phthalocyanines', *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 50: 816-27.
- Corrigan, Nathaniel, Kenward Jung, Graeme Moad, Craig J. Hawker, Krzysztof Matyjaszewski, and Cyrille Boyer. 2020. 'Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications', *Progress in Polymer Science*, 111: 101311.
- Dwivedi, Apoorva, and Abhishek Kumar. 2021. 'Molecular Docking and Comparative Vibrational Spectroscopic Analysis, HOMO-LUMO, Polarizabilities, and Hyperpolarizabilities of N-(4-Bromophenyl)-4-Nitrobenzamide by Different DFT (B3LYP, B3PW91, and MPW1PW91) Methods', *Polycyclic Aromatic Compounds*, 41: 387-99.
- Fizer, Maksym, Mikhailo Slivka, Nataliya Korol, and Oksana Fizer. 2021. 'Identifying and explaining the regioselectivity of alkylation of 1,2,4-triazole-3-thiones using NMR, GIAO and DFT methods', *Journal of Molecular Structure*, 1223: 128973.
- Gancheff, Jorge S., and Pablo A. Denis. 2015. 'Relative affinity of bambus[6]juril towards halide ions: A DFT/GIAO approach in the gas phase, and in the presence of the solvent employing discrete and discrete-continuum models', *Computational and Theoretical Chemistry*, 1064: 35-44.
- Isravel, Antony Danish, Jebasingh Kores Jeyaraj, Sasitha Thangasamy, and Winfred Jebaraj John. 2021. 'DFT, NBO, HOMO-LUMO, NCI, stability, Fukui function and hole – Electron analyses of tolcapone', *Computational and Theoretical Chemistry*, 1202: 113296.
- Janeoo, Shashi, Reenu, Amandeep Saroa, Rakesh Kumar, and Harminder Kaur. 2022. 'Computational investigation of bioactive 2,3-diaryl quinolines using DFT method: FT- IR, NMR spectra, NBO, NLO, HOMO-LUMO transitions, and quantum-chemical properties', *Journal of Molecular Structure*, 1253: 132285.
- Jin, Huixin, Jianxin Zhang, Wenyang Zhang, Youjian Zhang, Shiyu Ma, Yiqun Du, Jingyu Qin, and Qi Wang. 2022. 'Experimental studies and DFT calculations to predict atomic arrangements at twin boundaries and distribution behaviors of different solutes in complex intermetallics', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 161: 110453.

- Kartal, Baris, Umit Yildiko, Soner Ozturk, Ahmet C. Ata, and Ismail Cakmak. 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.
- Lohith, T. N., S. Shamanth, M. A. Sridhar, K. Mantelingu, and N. K. Lokanath. 2022. 'Synthesis, molecular structure, Hirshfeld surface, energy framework and DFT studies of 1,3,4 oxadiazole derivative', *Journal of Molecular Structure*, 1252: 132203.
- Nageswari, G., Gene George, S. Ramalingam, and M. Govindarajan. 2018. 'Electronic and vibrational spectroscopic (FT-IR and FT-Raman) investigation using ab initio (HF) and DFT (B3LYP and B3PW91) and HOMO/LUMO/MEP analysis on the structure of l-serine methyl ester hydrogen chloride', *Journal of Molecular Structure*, 1166: 422-41.
- Obot, I. B., D. D. Macdonald, and Z. M. Gasem. 2015. 'Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview', *Corrosion Science*, 99: 1-30.
- Onchoke, Kefa K. 2021. '¹³C NMR chemical shift assignments of nitrated benzo[a]pyrenes based on two-dimensional techniques and DFT/GIAO calculations', *Results in Chemistry*, 3: 100099.
- Opiyo, George, and Jianyong Jin. 2021. 'Recent progress in switchable RAFT agents: Design, synthesis and application', *European Polymer Journal*, 159: 110713.
- Rahman, Sharifur, Malik Abdul Rub, Shamim Mahbub, Md Tuhinur R. Joy, Shahed Rana, and Md Anamul Hoque. 2022. 'Spectroscopic and DFT studies of the charge transfer complexation of iodine with aniline and its derivatives in carbon tetrachloride medium', *Journal of Molecular Liquids*, 351: 118667.
- Sert, Yusuf, Sanae Lahmidi, Mohamed El Hafi, Halil Gökce, El Mokhtar Essassi, Abdelaziz Ejjoumamy, and Joel T. Mague. 2020. 'Spectral, DFT/B3LYP and molecular docking analyses on ethyl 2-(5-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)pent-4-enoate', *Journal of Molecular Structure*, 1206: 127680.
- Sherin, D. R., and T. K. Manojkumar. 2020. 'Significance of five membered heterocycles in fine tuning of HOMO-LUMO gap of simple donor-acceptor system as organic solar cell material: A DFT approach', *Materials Today: Proceedings*, 33: 1229-33.
- Shukla, Bindesh Kumar, and Umesh Yadava. 2022. 'DFT calculations on molecular structure, MEP and HOMO-LUMO study of 3-phenyl-1-(methyl-sulfonyl)-1H-pyrazolo[3,4-d]pyrimidine-4-amine', *Materials Today: Proceedings*, 49: 3056-60.
- Solğun, Derya Güngördü, Mehmet Salih Keskin, Ümit Yıldiko, and Mehmet Salih Ağırtaş. 2020. 'DFT analysis and electronic properties, and synthesis of tetra (9-phenyl-9H-xanthen-9-yl) oxy peripheral-substituted zinc phthalocyanine', *Chemical Papers*, 74: 2389-401.
- Solğun, Derya Güngördü, Ümit Yıldiko, and Mehmet Salih Ağırtaş. 2021. 'Synthesis, DFT Calculations, Photophysical, Photochemical Properties of Peripherally Metallophthalocyanines Bearing (2-(Benzo[d] [1,3] Dioxol-5-Yl)methoxy) Phenoxy Substituents', *Polycyclic Aromatic Compounds*: 1-19.
- Sucheta, M., A. G. Pramod, Mohamed Zikriya, K. Mohammed Salma, N. Venugopal, R. Chaithra, D. Harshitha, S. Amudan, C. G. Renuka, and Shiva Murthy. 2022. 'Frontier molecular orbital, molecular structure and Thermal properties of 2,4,6,8-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-s-indacene-1,5-dione using DFT calculation', *Materials Today: Proceedings*.
- Tarchouna, S., I. Chaabane, and A. Ben Rahaiem. 2016. 'FT-IR and Raman spectra and vibrational investigation of bis (4-acetylanilinium) hexachlorostannate using DFT (B3LYP) calculation', *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 83: 186-94.
- Yildiko, Umit, Ahmet Çağrı Ata, Aslihan Aycan Tanriverdi, and İsmail Çakmak. 2021. 'Investigation of novel diethanolamine dithiocarbamate agent for RAFT polymerization: DFT computational study of the oligomer molecules', *Bulletin of Materials Science*, 44: 186.
- Yildiko, Ümit, Ahmet Cagri Ata, and İsmail Cakmak. 2020. 'Synthesis, spectral characterization and DFT calculations of novel macro MADIX agent: mechanism of addition-fragmentation reaction of xanthate compound', *SN Applied Sciences*, 2: 1691.
- Zahedi, Hamid, and Nahid Farzi. 2022. 'The simulation of a green room-temperature ternary solution of water, methanol and 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride by all-atom Monte Carlo and DFT computational approaches', *Journal of Molecular Liquids*, 356: 118903.

Atf İçin: Koçak R, 2022. Benzonorbornadien Oksit'in Mikrodalga Destekli ve Montmorillonite-K10 Katalizli Alkolizi: Wagner–Meerwein Düzenlenmesi ile Regioseçici Yeni Alkoksi Alkollerin Sentezi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1690 - 1702.

To Cite: Koçak R, 2022. Microwave Assisted and Montmorillonite-K10 Catalyzed Alcoholysis of Benzonorbornadiene Oxide: Synthesis of Regioselective New Alkoxy Alcohols by Wagner–Meerwein Rearrangement, Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1690 - 1702.

Benzonorbornadien Oksit'in Mikrodalga Destekli ve Montmorillonite-K10 Katalizli Alkolizi: Wagner–Meerwein Düzenlenmesi ile Regioseçici Yeni Alkoksi Alkollerin Sentezi

Ramazan KOÇAK^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, benzonorbornadien epoksitinin alkollerle mikrodalga destekli halka açılma tepkimeleri incelendi. Ucuz ve çevreci heterojen montmorillonite-K10 katalizörü eşliğinde yüksek verim ile kısa reaksiyon süresinde (10 dakikaya kadar) Wagner–Meerwein düzenlenmesi ile regioseçici olarak yeni alkoksi alkoller sentezlendi. Ürünler sadece süzme ile saflaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Benzonorbornadien oksit, alkoksi alkol, montmorillonite-K10, Wagner–Meerwein düzenlenmesi, mikrodalga

Microwave Assisted and Montmorillonite-K10 Catalyzed Alcoholysis of Benzonorbornadiene Oxide: Synthesis of Regioselective New Alkoxy Alcohols by Wagner–Meerwein Rearrangement

ABSTRACT: In this study, microwave assisted ring opening of benzonorbornadiene epoxide with alcohols was investigated. New alkoxy alcohols were synthesized regioselectively by Wagner–Meerwein rearrangement in short reaction times (up to 10 minutes) with high yield in the presence of a cheap and environmentally friendly heterogeneous montmorillonite-K10 catalyst. The products were purified by filtration only.

Keywords: Benzonorbornadiene oxide, alkoxy alcohol, montmorillonite-K10, Wagner–Meerwein rearrangement, microwave

¹ Ramazan KOÇAK([Orcid ID: 0000-0002-5016-2767](https://orcid.org/0000-0002-5016-2767)), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ramazan KOÇAK, e-mail: rmz.kocak44@gmail.com

GİRİŞ

Nornadien ve benzonornadien türevi bisiklik bileşikler, olağandışı geometrileri ve yüksek reaktiviteleri nedeniyle araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedirler (Nişancı ve ark., 2009). Bu moleküllerin polimer, güneş enerjisi depolayan malzemeler, supramoleküler ve biyoaktif bileşikler gibi farklı uygulama sahalarında yapı taşı olarak kullanılmaları bunların önemini her geçen gün daha da arttırmaktadır (Hermann ve ark., 2013; Kocak ve ark., 2014; Kocak ve ark., 2016; Khan ve ark., 2020).

Epoksitler; farmasötik, zirai ve polimer kimya endüstrilerinde çok çeşitli sentetik uygulamalara sahip moleküllerdir (Bonini ve ark., 1994; Bhuyan ve ark., 2014; Dutta ve ark., 2016; Yan ve ark., 2021). Halka gerilimleri ve yüksek reaktivitelerinden dolayı alkol, amin, tiyol, azit ve su gibi çeşitli nükleofillerle regio ve stereoseçici halka açılma ürünlerine dönüşmektedirler (Ch Ghosh ve ark., 2018).

Epoksitlerin alkollerle açılması sonucu meydana gelen alkoksit alkoller çok çeşitli farmasötikler ve değerli emtia kimyasallarının üretimi için öncü maddeler olarak kullanışlılığı nedeniyle önemli bileşiklerdir (Arrowsmith ve ark., 1986; Kino ve ark., 1987; Vilotijevic ve Jamison, 2009; Cao ve ark., 2006; Rahmatpour ve ark., 2021). Alkoller zayıf nükleofiller oldukları için epoksitlerin alkollerle halka açılması asidik veya bazik koşullar gerektirir. Literatürde bu tarz açılmalar için $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{TiO}(\text{TFA})_2$, $\text{Al}(\text{OTf})_3$, $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{R})_3$ vb. homojen katalizörler ve silika üzerine desteklenen FeCl_3 , polimer destekli demir klorür, $\text{K}_5[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]\text{H}_2\text{O}$, mezogözenekli alümina-silikat ve zirkonyum katkılı mezogözenekli silika gibi heterojen katalizörler kullanılmaktadır. (Iranpoor ve ark., 1996; Iranpoor ve ark., 1999; Likhar ve ark., 2001; Barluenga ve ark., 2002; Salehi ve ark., 2003; Williams ve ark., 2003; Yarapathi ve ark., 2005; Tangestaninejad ve ark., 2006; Barreca ve ark., 2006; Robinson ve ark., 2007; Li ve ark., 2010). Homojen katalizörlerin genellikle, neme duyarlılık, yetersiz seçicilik, yüksek toksisite, kataliz sırasında kısa ömür, polar olmayan organik çözücülerde düşük çözünürlük, ürünün ayrılması ve katalizör geri dönüşümü gibi bazı dezavantajları vardır (Rahmatpour ve ark., 2021). Homojen katalizörlere kıyasla heterojen katalizörler her ne kadar daha avantajlı gözükse de bunların birçoğunun hazırlanmasındaki zorluklar, pahalı olmaları, reaksiyon sürelerinin uzun olması, ekstraksiyon ve kolon kromatografisi vb. ekstra saflaştırma yöntemlerini gerektirmeleri gibi farklı sıkıntıları mevcuttur. Kil temelli heterojen katalizörler temel olarak ürünlerin ayrılma kolaylığı, basit çalışma, hafif reaksiyon koşulları, yüksek verim ve seçicilik, çok daha iyi reaksiyon hızları ve katalizörün geri dönüştürülebilirliği nedeniyle organik sentezlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2009). Sülfürik asitle muamele edilmiş smektit bir kil olan montmorillonit K-10 ticari olarak temin edilebilen oldukça ucuz ve çevreci bir katalizördür (Wallis ve ark., 2007). Bu yönüyle organik sentezlerde oldukça kullanışlı heterojen bir katalizördür.

Mikrodalga ışıması ile ısıtma; reaksiyon hızını arttırması, enerji kullanımını azaltması, çok çeşitli sentetik dönüşümler için daha yüksek ürün verimi ve seçiciliği sağlaması açısından konvansiyonel ısıtmaya göre oldukça pratik avantajlara sahiptir (Kureshy ve ark., 2010; Zuo ve ark., 2011).

Bu çalışmada, mikrodalga destekli ve montmorillonite-K10 katalizörü eşliğinde benzonornadien epoksitinin alkollerle açılması sonucu yeni alkoksit alkoller yüksek verimler ile elde edilmiştir.

MATERYAL ve METOT

Materyaller ve Cihazlar

Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasallar ticari olarak temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemine maruz bırakılmamıştır. ^1H NMR (400) ve ^{13}C NMR spektrumları (100) MHz Bruker Avance II

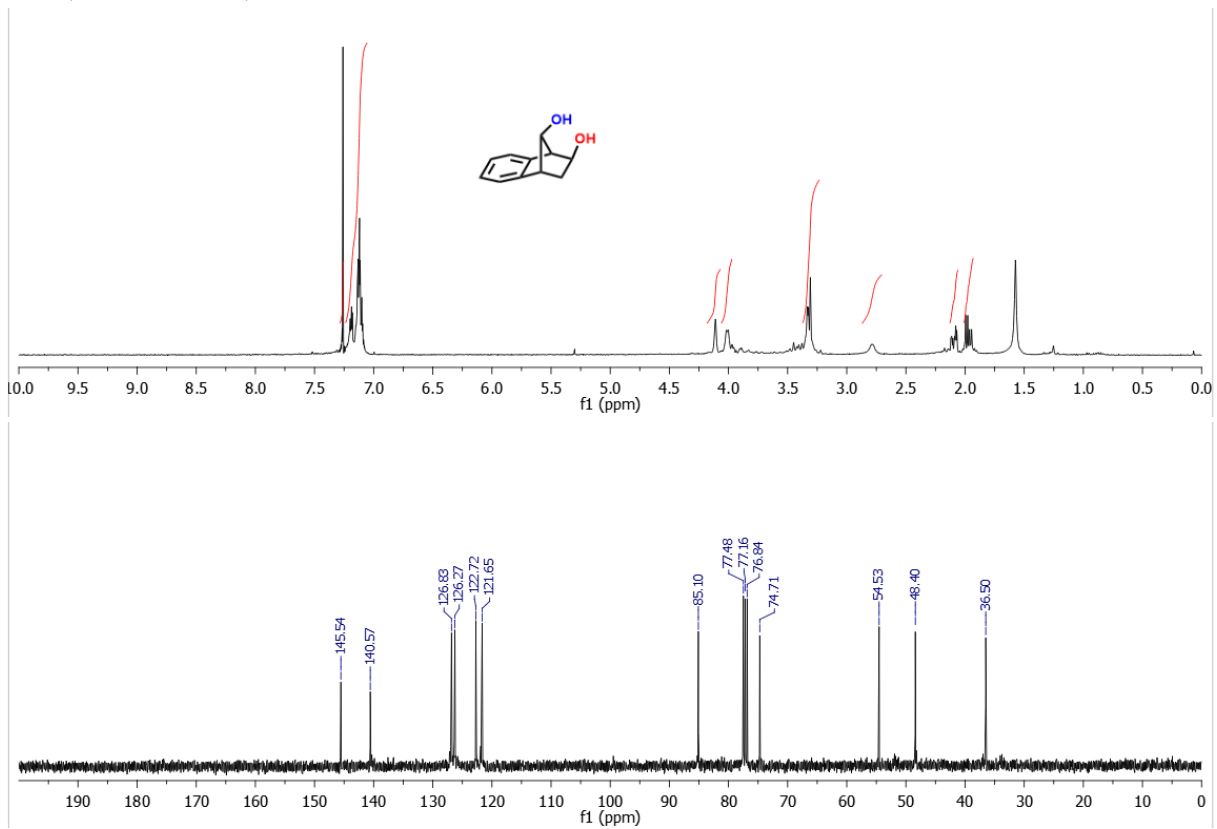
cihazı ile alınmış ve internal standart olarak SiMe₄ ile δ biriminde rapor edilmiştir. Mikrodalga reaksiyonları, CEM Discover mikrodalga reaktöründe gerçekleştirilmiştir.

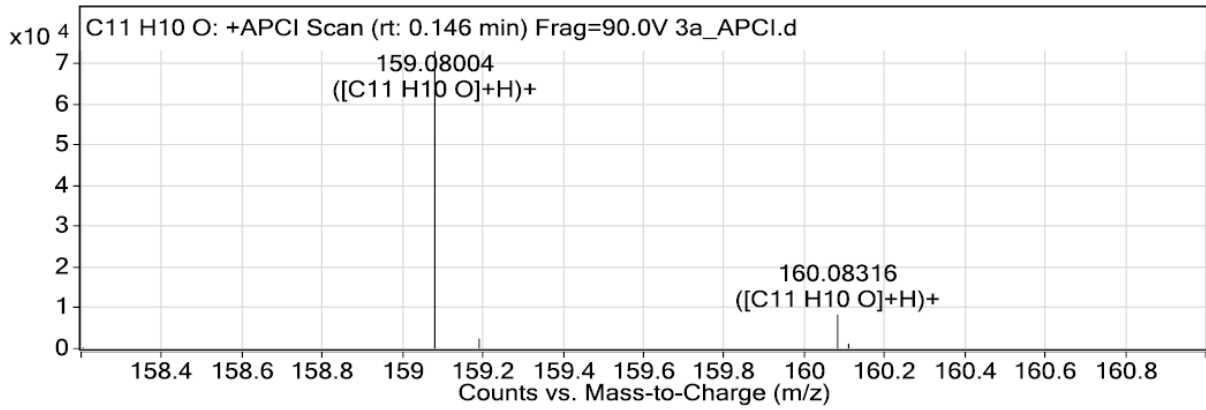
Benzonorbornadien Oksit'in Alkoliz Tepkimeleri İçin Genel Prosedür

Benzonorbornadien oksit (**1**) (150 mg, 1.05 mmol) 10 mL'lik mikrodalga tüpüne alınarak 1 mL alkol veya su içerisinde çözüldü. Çözeltiye kütlece %5 montmorillonite-K10 ilave edildi ve mikrodalga cihazına yerleştirildi. 200 watt ve 50 °C'de reaksiyona tabi tutuldu. TLC ile birer dakikalık periyotlar ile reaksiyonlar takip edildi. Reaksiyon bittikten sonra karışım süzgeç kağıdı üzerinden süzülde. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı.

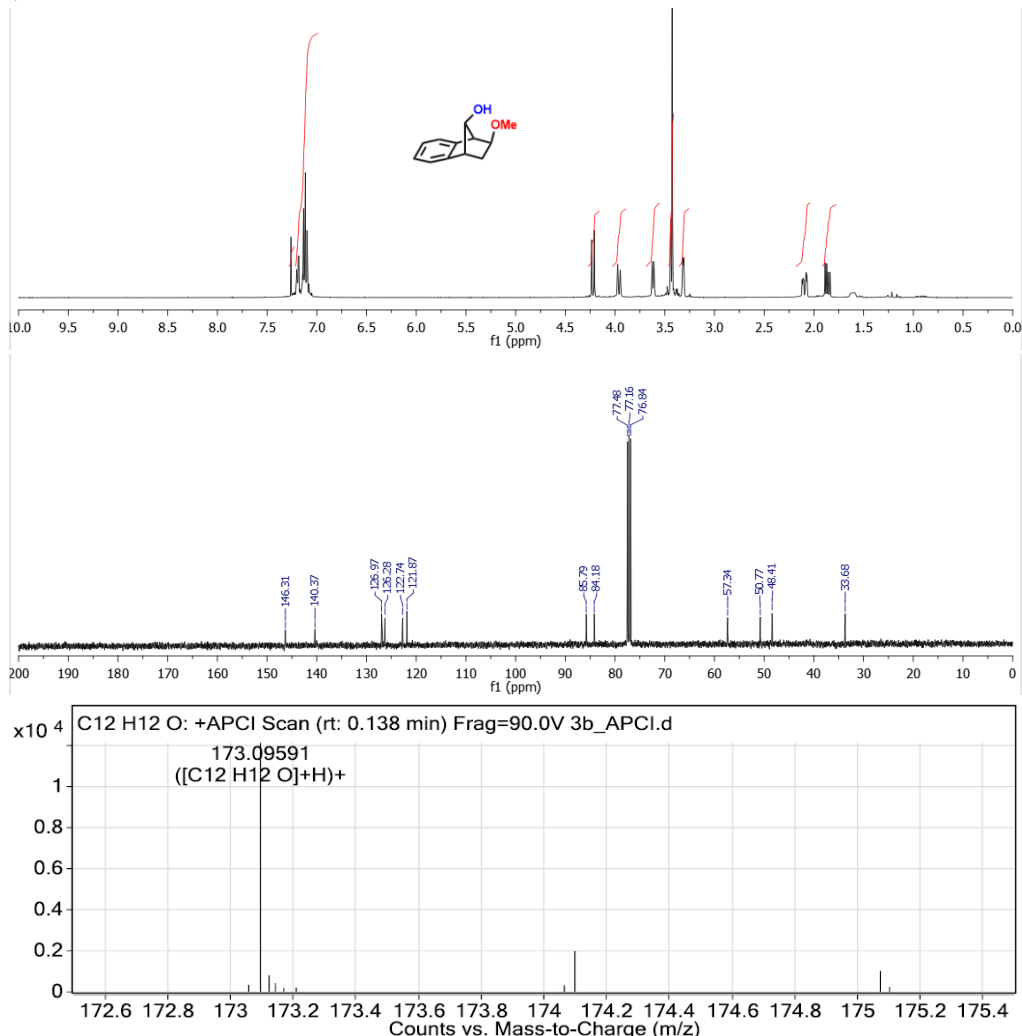
(1*R*(*S*),2*S*(*R*),4*R*(*S*),9*R*(*S*))-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-2,9-diol (**3a**):

Genel prosedüre göre benzonornbornadien oksit (**1**)'in su ile 10 dakika reaksiyonu sonucu %84 verimle (140 mg) renksiz viskoz diol **3a** elde edildi. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 – 6.97 (m, 4H), 4.11 (bs, 1H), 4.05 – 3.98 (m, 1H), 3.36 – 3.27 (m, 3H), 2.78 (bs, 1H), 2.10 (ddd, *J* = 13.1, 3.8, 2.6 Hz, 1H), 1.97 (dd, *J* = 13.1, 7.1 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.5, 140.6, 126.8, 126.3, 122.7, 121.7, 85.1, 74.7, 54.5, 48.4, 36.5. HRMS (APCI) *m/z*: [M - H₂O + H]⁺ C₁₁H₁₁O için hesaplanan 159,0810; bulunan 159,0800.



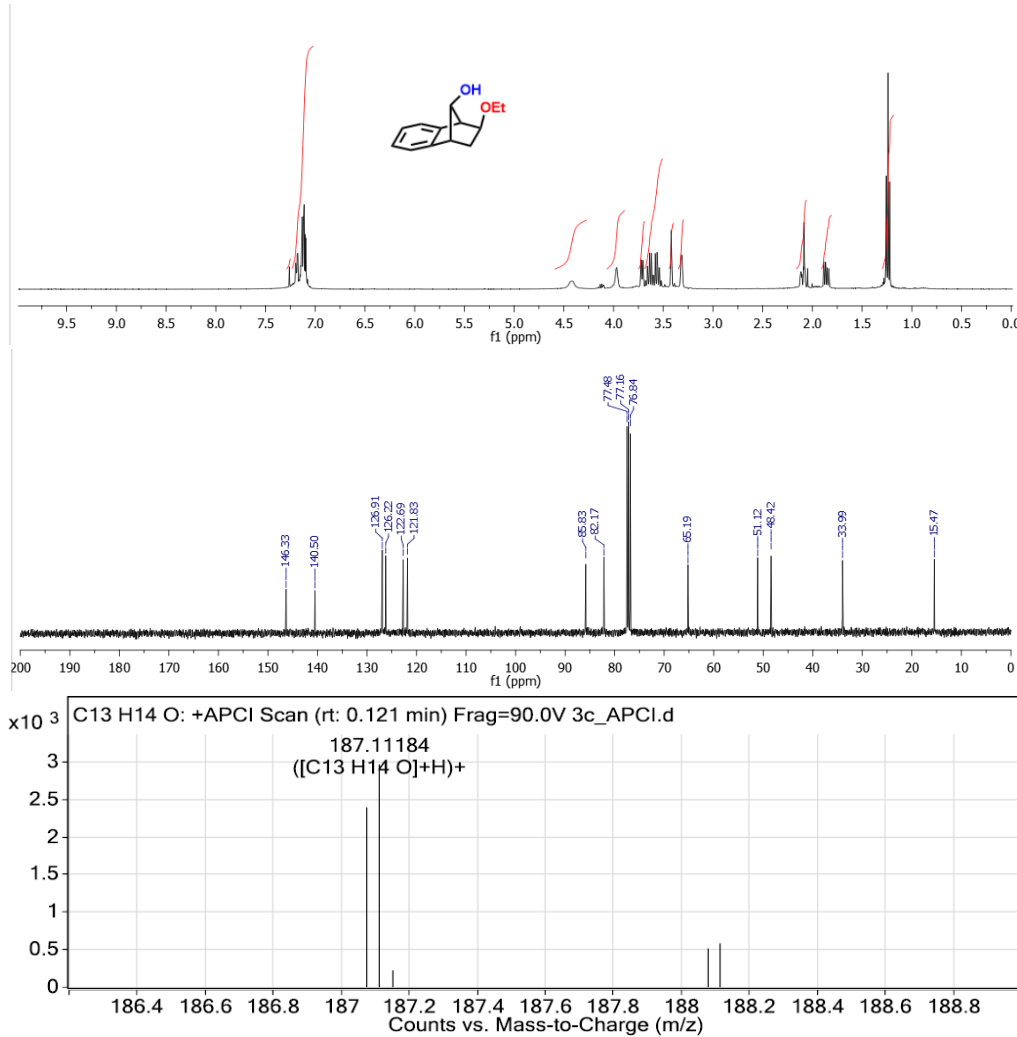
Şekil 1. Diol **3a**'nın 400 MHz ^1H NMR (CDCl_3), 100 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) ve HRMS spektrumları**(1*S*(*R*),2*S*(*R*),4*R*(*S*),9*R*(*S*))-2-metoksi-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-9-ol (3b):**

Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (**1**)'in metanol ile 2 dakika reaksiyonu sonucu renksiz viskoz alkoksikol **3b** %99 verimle (180.6 mg) elde edildi. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.22 – 7.05 (m, 4H), 4.22 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 3.96 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 3.62 (bd, J = 6.9 Hz, 1H), 3.46 – 3.43 (m, 1H), 3.43 (s, 3H), 3.34 – 3.30 (m, 1H), 2.09 (ddd, J = 13.2, 4.0, 2.4 Hz, 1H), 1.86 (dd, J = 13.2, 6.9 Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 146.3, 140.4, 127.0, 126.3, 122.7, 121.9, 85.8, 84.2, 57.3, 50.8, 48.4, 33.7. HRMS (APCI) m/z : $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}$ için hesaplanan 173,0966; bulunan 173,0956.

Şekil 2. Alkoksikol **3b**'nin 400 MHz ^1H NMR (CDCl_3), 100 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) ve HRMS spektrumları

(1*S*(*R*),2*S*(*R*),4*R*(*S*),9*R*(*S*))-2-etoksi-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-9-ol (3c):

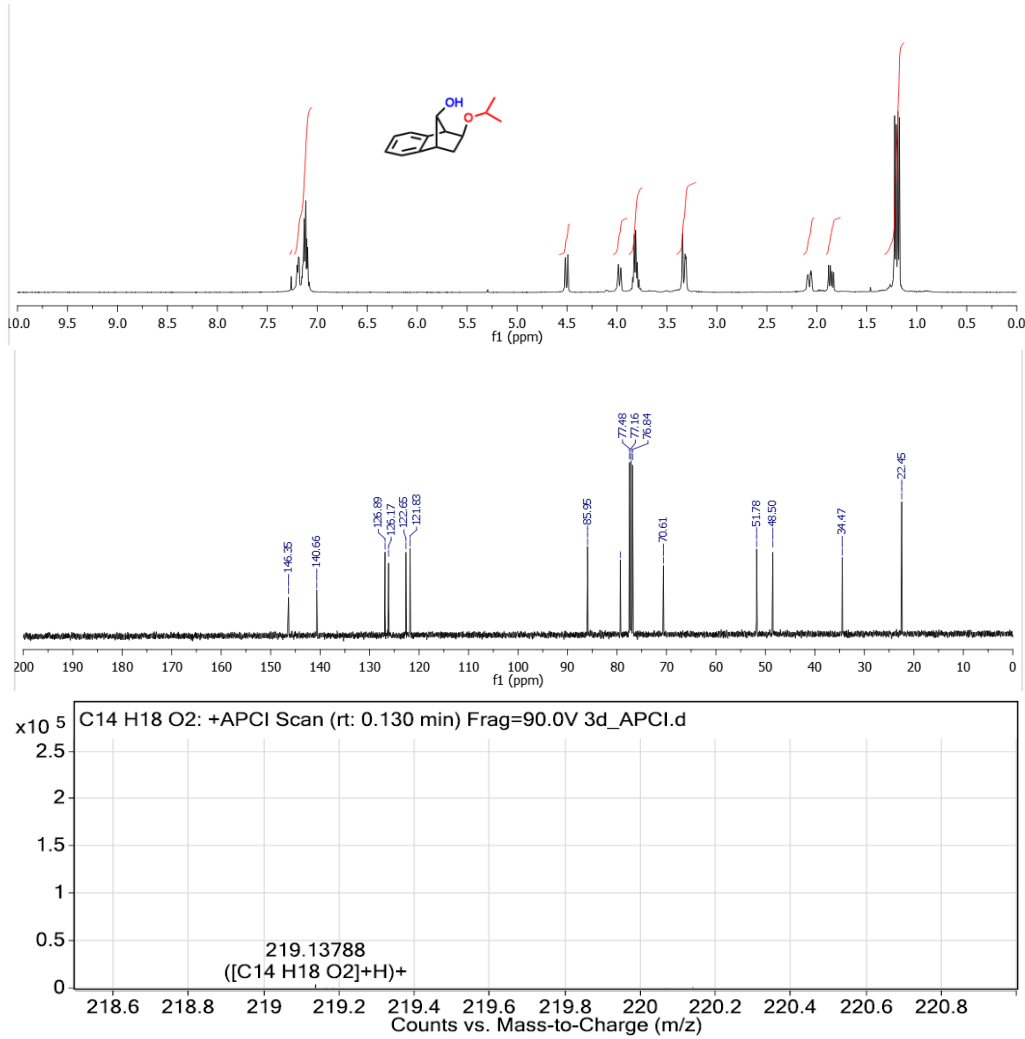
Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (**1**)'in etanol ile 2 dakika reaksiyonu sonucu %97 verimle (189 mg) renksiz viskoz diol **3c** elde edildi. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 – 7.04 (m, 4H), 4.42 (bs, 1H), 3.97 (bs, 1H), 3.71 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 3.64 (dq, *J* = 9.1, 7.0 Hz, 1H), 3.56 (dq, *J* = 9.1, 7.0 Hz, 1H), 3.42 (s, 1H), 3.36 – 3.27 (m, 1H), 2.11 (ddd, *J* = 13.1, 4.0, 2,3 Hz, 1H), 1.86 (dd, *J* = 13.1, 6.9 Hz, 1H), 1.24 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 146.3, 140.5, 126.9, 126.2, 122.7, 121.8, 85.8, 82.2, 65.2, 51.1, 48.4, 34.0, 15.5. HRMS (APCI) *m/z*: [M - H₂O + H]⁺ C₁₃H₁₅O için hesaplanan 187,1123; bulunan 187,1118.



Şekil 3. Alkoksil alkol **3c**'nin 400 MHz ¹H NMR (CDCl₃), 100 MHz ¹³C NMR (CDCl₃) ve HRMS spektrumları

(1*S*(*R*),2*S*(*R*),4*R*(*S*),9*R*(*S*))-2-izopropoksi-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-9-ol (3d):

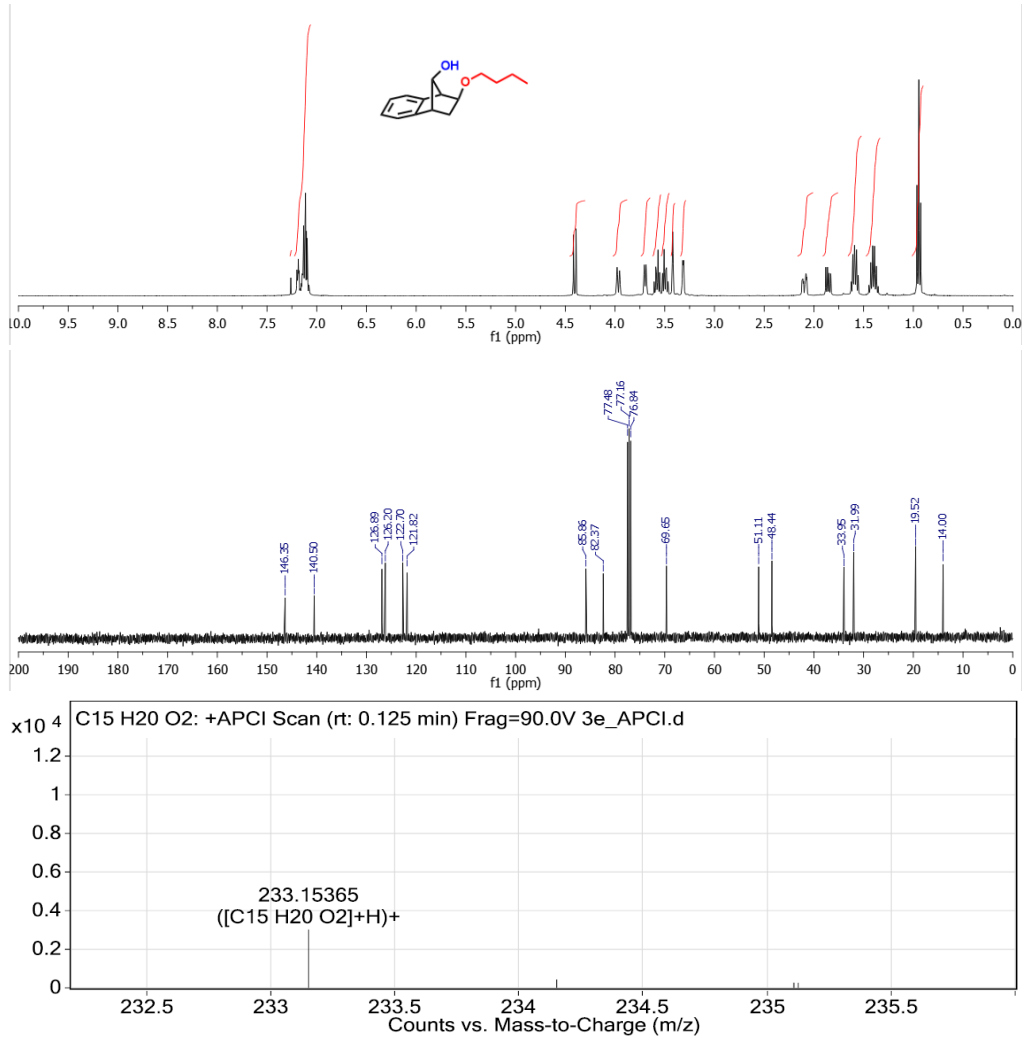
Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (**1**)'in 2-propanol ile 3 dakika reaksiyonu sonucu %94 verimle (196 mg) renksiz viskoz diol **3d** elde edildi. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.23 – 7.05 (m, 4H), 4.51 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H), 3.97 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H), 3.87 – 3.76 (m, 2H), 3.39 – 3.26 (m, 2H), 2.07 (ddd, *J* = 13.1, 3.8, 2.2 Hz, 1H), 1.86 (dd, *J* = 13.1, 6.9 Hz, 1H), 1.20 (d, *J* = 13.4, 3H), 1.19 (d, *J* = 13.4, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 146.4, 140.7, 126.99, 126.2, 122.7, 121.8, 86.0, 79.3, 70.6, 51.8, 48.5, 34.5, 22.5. HRMS (APCI) *m/z*: [M + H]⁺ C₁₄H₁₉O₂ için hesaplanan 219,1385; bulunan 219,1379.



Şekil 4. Alkoksi alkol **3d**'nin 400 MHz ^1H NMR (CDCl_3), 100 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) ve HRMS spektrumları

(1S(R),2S(R),4R(S),9R(S))-2-bütoksi-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-9-ol (3e):

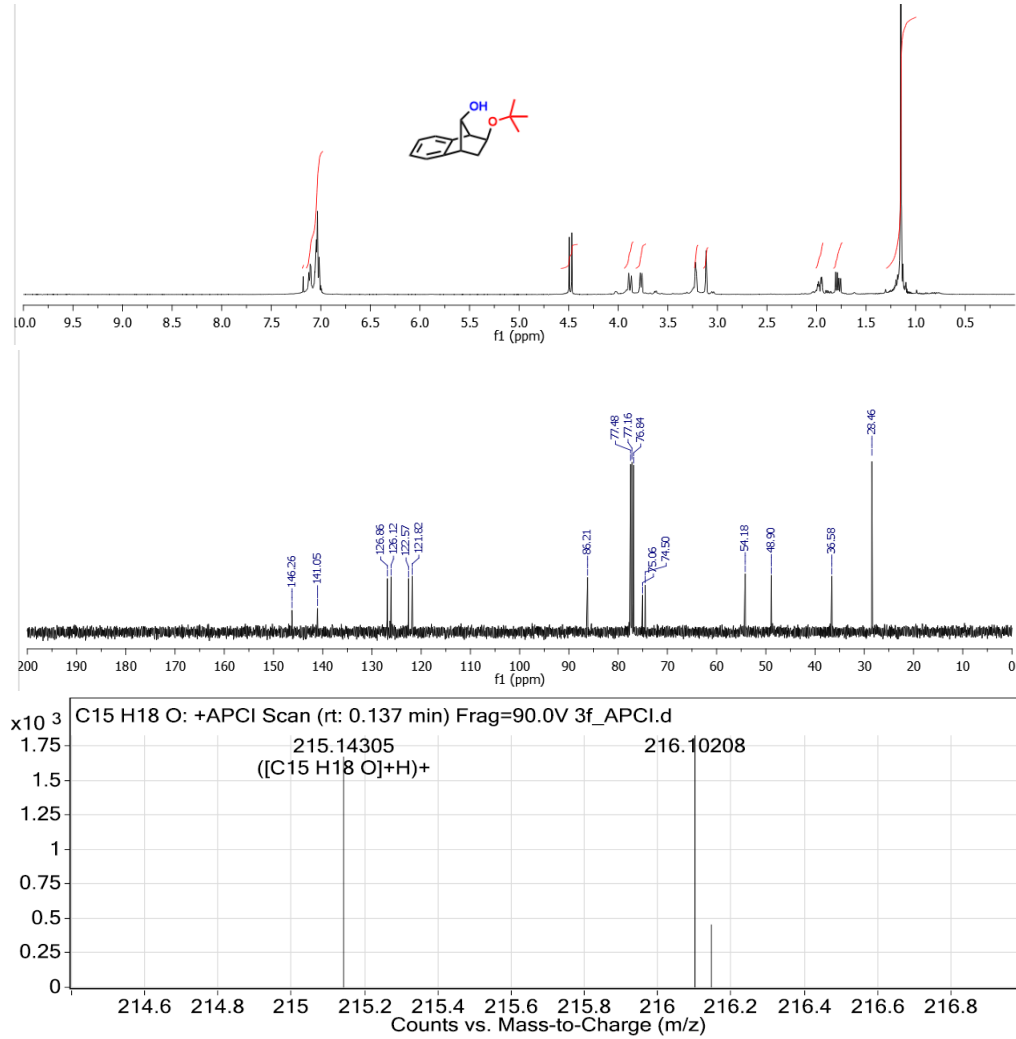
Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (**1**)'in *n*-bütanol ile 5 dakika reaksiyonu sonucu %98 verimle (215 mg) renksiz viskoz diol **3e** elde edildi. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.21 – 7.06 (m, 4H), 4.41 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 3.97 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 3.70 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 3.58 (dt, J = 9.1, 6.5 Hz, 1H), 3.49 (dt, J = 9.1, 6.5 Hz, 1H), 3.42 (s, 1H), 3.34 – 3.27 (m, 1H), 2.10 (ddd, J = 13.1, 3.9, 2.3 Hz, 1H), 1.85 (dd, J = 13.1, 6.9 Hz, 1H), 1.59 (dt, J = 14.7, 6.6 Hz, 2H), 1.40 (dq, J = 14.5, 7.3 Hz, 2H), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 146.4, 140.5, 126.9, 126.2, 122.7, 121.8, 85.9, 82.4, 69.7, 51.1, 48.4, 34.0, 32.0, 19.5, 14.0. HRMS (APCI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2$ için hesaplanan 233,1542, bulunan 233,1537.



Şekil 5. Alkoksi alkol 3e'nin 400 MHz ^1H NMR (CDCl_3), 100 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) ve HRMS spektrumları

(1*S*(*R*),2*S*(*R*),4*R*(*S*),9*R*(*S*))-2-(*tert*-bütoksi)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-9-ol (3f):

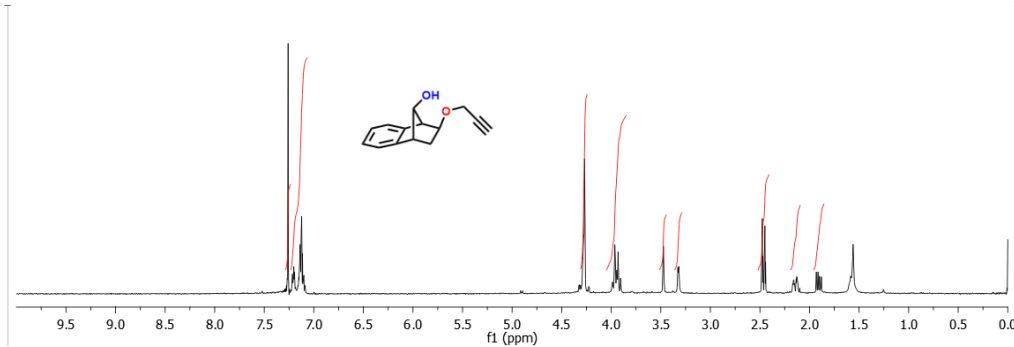
Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (**1**)'in *tert*-bütanol ile 5 dakika reaksiyonu sonucu %88 verimle (194 mg) renksiz viskoz diol **3f** elde edildi. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.14 - 6.97$ (m, 4H), 4.48 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H), 3.88 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H), 3.77 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 3.28 – 3.17 (m, 1H), 3.11 (bs, 1H), 1.96 (ddd, $J = 13.0, 4.1, 2.4$ Hz, 1H), 1.78 (dd, $J = 13.0, 7.0$ Hz, 1H), 1.15 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.3, 141.1, 126.9, 126.1, 122.6, 121.8, 86.2, 75.1, 74.5, 54.2, 48.9, 36.6, 28.5$. HRMS (APCI) m/z : $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}$ için hesaplanan 215,1436; bulunan 215,1430.

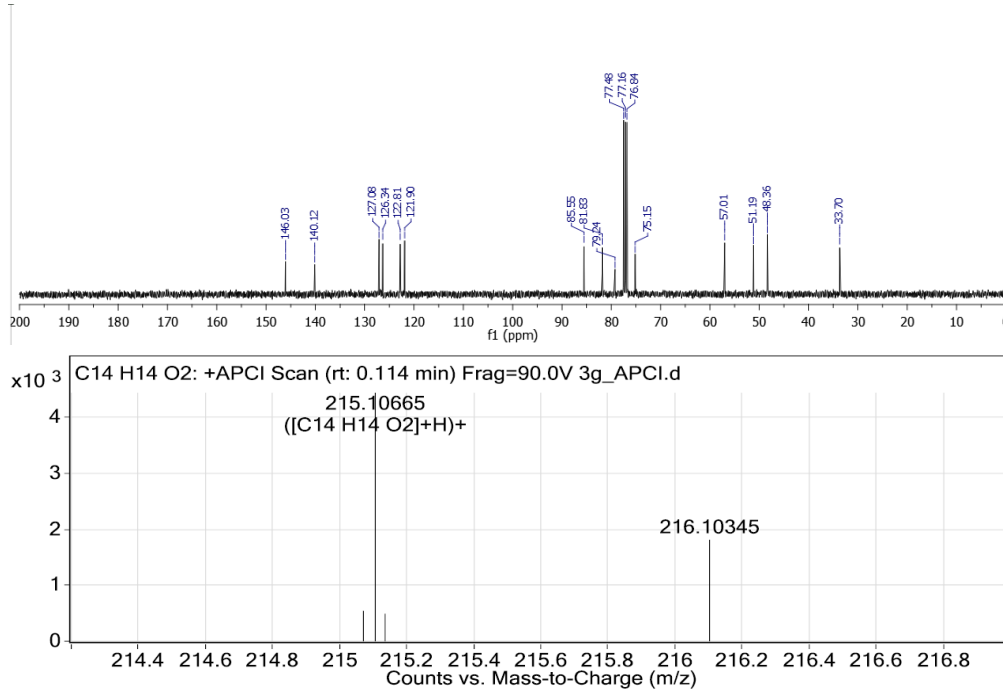


Şekil 6. Alkoksi alkol **3f**'nin 400 MHz ^1H NMR (CDCl_3), 100 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) ve HRMS spektrumları

(1S(R),2S(R),4R(S),9R(S))-2-(prop-2-in-1-iloksi)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-9-ol (3g):

Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (**1**)'in propargil alkol ile 1 dakika reaksiyonu sonucu %97 verimle (214 mg) renksiz viskoz diol **3g** elde edildi. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.24 – 7.04 (m, 4H), 4.30 – 4.24 (m, 2H), 4.01 – 3.88 (m, 2H), 3.47 (bs, 1H), 3.34 – 3.30 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 2.46 (dt, J = 10.5, 2.4 Hz, 1H), 2.14 (ddd, J = 13.2, 3.9, 2.4 Hz, 1H), 1.91 (dd, J = 13.2, 7.1 Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 146.0, 140.1, 127.1, 126.3, 122.8, 121.9, 85.6, 81.8, 79.2, 75.2, 57.0, 51.2, 48.4, 33.7. HRMS (APCI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2$ için hesaplanan 215,1072; bulunan 215,1067.



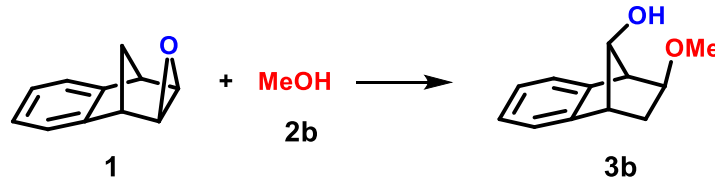


Şekil 7. Alkoksı alkol **3g**'nin 400 MHz ^1H NMR (CDCl_3), 100 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) ve HRMS spektrumları

BULGULAR VE TARTIŞMA

Reaksiyon şartlarını optimize etmek için; literatürde verilen yönteme göre (Demir ve ark., 2020) sentezlenen benzonorbornadien oksit (**1**)'in metanol ile tepkimesi farklı şartlarda incelendi. Oda sıcaklığında ve 50 °C'de 60 dakikada tepkimenin katalizörsüz gerçekleşmediği görülmüştür. Montmorillonite-K10 katalizörünün kütlece %1 ve %5 varlığında oda sıcaklığında 60 dakikada sırasıyla %20.7 ve %62.5 dönüşüm olmuştur. Montmorillonite-K10 katalizörünün kütlece %5 varlığında 50 °C'de 20 dakikada >%99 dönüşüm meydana gelmiştir. Yine kütlece %5 montmorillonite-K10 katalizörü varlığında mikrodalga ışınması ile yapılan ısıtma ile 2 dakikada >%99 dönüşüm meydana geldiği tespit edildi (Çizelge 1). Bu sonuçlar özetle tepkimenin Çizelge 1'de verilen şartlara göre katalizörsüz gerçekleşmediği, sıcaklığın ve mikrodalga ışınma ile ısıtmanın reaksiyon hızını ciddi oranda arttırdığını göstermektedir.

Çizelge 1. Benzonorbornadien oksit (**1**)'in metanol ile reaksiyon şartlarının belirlenmesi.^a



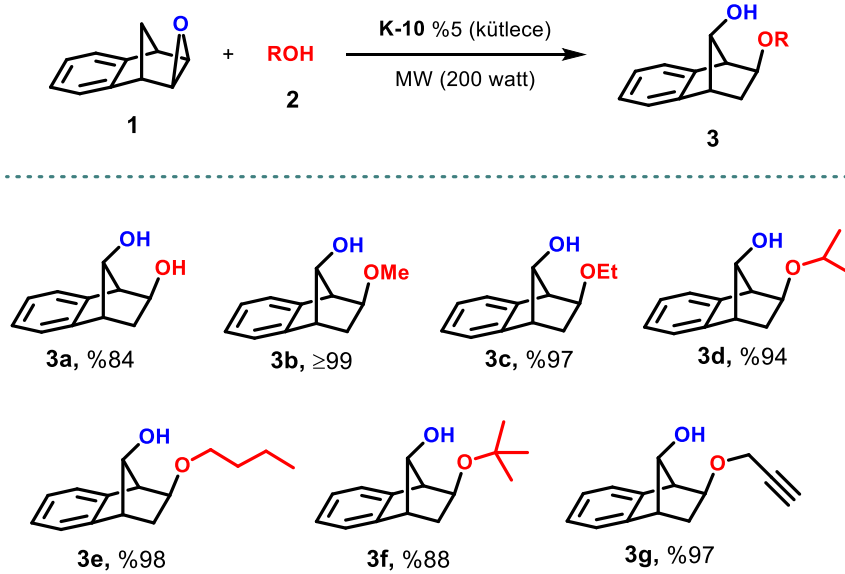
	Mikrodalga	Katalizör	Sıcaklık	Süre (dk)	Dönüşüm
1	-	-	Oda sıcaklığı	60	-
2	-	-	50 °C	60	-
3	-	%1 K-10	Oda sıcaklığı	60	%20,7
4	-	%5 K-10	Oda sıcaklığı	60	%62,5
5	-	%5 K-10	50 °C	20	≥%99
6	+	%5 K-10	50 °C	2	≥%99

^aReaksiyon Şartları: Benzonorbornadien oksit (**1**) (150 mg, 1.05 mmol), 1 mL metanol.

Optimizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra geliştirilen bu yöntem ile Benzonorbornadien Oksit (**1**)'in farklı alkoller ile tepkimeleri gerçekleştirildi. Yüksek verimler ile regioseçici olarak Çizelge 2'de detayları verilen alkoksı alkoller elde edildi (Çizelge 2). Elde edilen ürünlerden **3a** ve **3d**'nin sentezi

literatürde farklı yöntemlerle bilinmektedir (Sonawane ark., 1984; Dastan ve ark., 1994). Diğer alkoksil alkollerin sentezi ilk defa bu çalışma ile gerçekleştirildi.

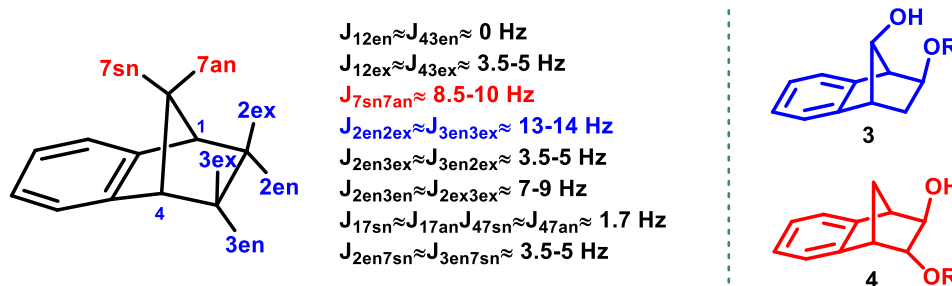
Çizelge 1. Benzonorbornadien oksit (**1**)'in farklı alkoller ile alkoliz tepkimeleri.^a



^aReaksiyon Şartları: Benzonorbornadien oksit (**1**) (150 mg, 1.05 mmol), 1 mL alkol. Süre: **3a**= 10 dk, **3b**= 2 dk, **3c**= 2 dk, **3d**= 3 dk, **3e**= 5 dk, **3f**= 5 dk, **3g**= 1 dk.

Yapı karakterizasyonu:

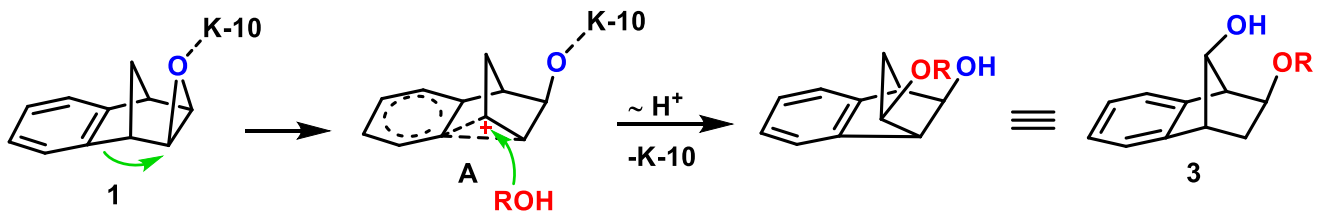
Benzonorbornan iskeletindeki protonlara ait etkileşim sabitleri sübstitüentlerin yönünü belirlemek için oldukça fazla bilgi vermektedir. Bu etkileşim sabitlerine bakılarak sübstitüentlerin *endo*, *exo*, *syn* ve *anti* pozisyonlarının hangisinde oldukları belirlenebilir (Dastan A, 1995). Eğer molekülde metano köprüsündeki *7syn* ve *7anti* protonları arasında 8.5-10 Hz geminal etkileşim varsa bu ürün normal katılma ürünü **4**'tür. Eğer etano köprüsündeki *2exo2endo* veya *3exo3endo* protonları arasında 13-14 Hz geminal etkileşim varsa molekül Wagner–Meerwein düzenlenme ürünü **3**'tür (Dastan A, 1995). Bu çalışmadaki alkoksil alkollerin ¹H NMR spektrumları incelendiğinde etano köprüsündeki *exo* ve *endo* protonlarına ait ≥13 Hz geminal etkileşim olduğu görülmüştür. Bu da oluşan ürünlerin Wagner–Meerwein Düzenlenme ürünü **3** olduğunu göstermektedir. Diğer visinal ve uzak mesafe etkileşimleri de yapının doğruluğunu ayrıca desteklemektedir (Şekil 8).



Şekil 8. Benzonorbornan iskeletindeki protonlara ait etkileşim sabitleri ile yapı karakterizasyonu

Önerilen Mekanizma:

Benzonorbornadien oksit **1**'in montmorillonite-K10 katalize Wagner–Meerwein düzenlenmesi sonucu **A** yapısındaki karbokatyon oluşmaktadır. Karbokatyon **A**'ya alkolün saldırması ve devamında yapıdan montmorillonite-K10'nun ayrılmasıyla **3** yapısında alkoksil alkol meydana gelmektedir (Şekil 9).



Şekil 9. Alkoksil alkol 3'ün oluşumu için önerilen mekanizma

SONUÇ

Bu çalışma ile literatüre benzonorbornadien türevi yeni alkoksil alkoller kazandırılmıştır. Bu tepkimelerde i) kullanılan katalizörün çevreci ii) oluşan ürünlerin regioseçici iii) ürün veriminin yüksek iv) mikrodalga ışınma ısıtması ile reaksiyon sürelerinin düşük ve buna bağlı olarak v) enerji tüketiminin düşük vi) süzme ile heterojen katalizörün ayrılması dışında ekstra bir saflaştırma yöntemine ihtiyaç olmaması bu yöntemi oldukça avantajlı kılmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya katkılarından dolayı, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Arrowsmith JE, Campbell SF, Cross PE, Stubbs JK, Burges RA, Gardiner DG, Blackburn KJ, 1986. Long-acting dihydropyridine calcium antagonists. 1. 2-Alkoxyethyl derivatives incorporating basic substituents. *Journal of medicinal chemistry*, 29 (9): 1696-1702.
- Barluenga J, Vázquez-Villa H, Ballesteros A, González JM, 2002. Copper (II) tetrafluoroborate catalyzed ring-opening reaction of epoxides with alcohols at room temperature. *Organic Letters*, 4 (17), 2817-2819.
- Barreca D, Copley MP, Graham AE, Holmes JD, Morris MA, Seraglia R, Tondello E, 2006. Methanolysis of styrene oxide catalysed by a highly efficient zirconium-doped mesoporous silica. *Applied Catalysis A: General*, 304, 14-20.
- Bhuyan D, Saikia L, Dutta DK, 2014. Modified Montmorillonite clay catalyzed regioselective ring opening of epoxide with amines and alcohols under solvent free conditions. *Applied Catalysis A: General*, 487, 195-201.
- Bonini C, Righi G, 1994. Regio- and chemoselective synthesis of halohydrins by cleavage of oxiranes with metal halides. *Synthesis*, 1994 (03): 225-238.
- Cao L, Lee J, Chen W, Wood TK, 2006. Enantioconvergent production of (R)-1-phenyl-1, 2-ethanediol from styrene oxide by combining the *Solanum tuberosum* and an evolved *Agrobacterium radiobacter* AD1 epoxide hydrolases. *Biotechnology and bioengineering*, 94 (3): 522-529.
- Ch Ghosh K, Banerjee I, Sinha S, 2018. Montmorillonite K10 catalyzed highly regioselective azidolysis of epoxides: A short and efficient synthesis of phenylglycine. *Synthetic Communications*, 48 (22): 2923-2934.
- Dastan A, 1995. Hidrokarbonların Yüksek Sıcaklık Brominasyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Dastan A, Demir U, Balci M, 1994. Functionalization of benzonorbornadiene: high-temperature bromination and electrochemical oxidation. *The Journal of Organic Chemistry*, 59 (22): 6534-6538.
- Demir E, Sari O, Çetinkaya Y, Atmaca U, Erdem SS, Çelik M, 2020. One-pot synthesis of oxazolidinones and five-membered cyclic carbonates from epoxides and chlorosulfonyl isocyanate: theoretical evidence for an asynchronous concerted pathway. *Beilstein journal of organic chemistry*, 16 (1): 1805-1819.
- Dutta P, Kalita P, Baruah PK, 2016. Room temperature ring opening of epoxides over triflic acid functionalized cage like mesoporous materials. *ChemistrySelect*, 1 (8): 1650-1657.

- Hermann K, Nakhla M, Gallucci J, Dalkilic E, Dastan A, Badjić JD, 2013. A molecular claw: a dynamic cavitand host. *Angewandte Chemie*, 125 (43): 11523-11526.
- Iranpoor N, Tarrian T, Movahedi Z, 1996. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ supported on SiO_2 catalysed ring opening of epoxides with alcohols, acetic Acid, water, chloride, bromide and nitrate ions. *Synthesis*, 1996 (12): 1473-1476.
- Iranpoor N, Zeynizadeh B, 1999. $\text{TiCl}_3(\text{OTf})$ and $\text{TiO}(\text{TFA})_2$ Efficient catalysts for ring opening of epoxides with alcohols, acetic acid and water. *Synthetic communications*, 29 (6): 1017-1024.
- Khan R, Chen J, Fan B, 2020. Versatile Catalytic Reactions of Norbornadiene Derivatives with Alkynes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 362 (8): 1564-1601.
- Kino T, Hatanaka H, Hashimoto M, Nishiyama M, Goto T, Okuhara M, Imanaka H, 1987. FK-506, a novel immunosuppressant isolated from a *Streptomyces* I. Fermentation, isolation, and physico-chemical and biological characteristics. *The Journal of antibiotics*, 40 (9): 1249-1255.
- Kocak R, Akın ET, Kalın P, Talaz O, Saracoglu N, Dastan A, Durdagi S, 2016. Synthesis of some novel norbornene-fused pyridazines as potent inhibitors of carbonic anhydrase and acetylcholinesterase. *Journal of heterocyclic chemistry*, 53 (6): 2049-2056.
- Kocak R, Borsato G, De Lucchi O, Daştan A, 2014. Norbornanoid chiral ketones by desymmetrization of dibromoalkenes. *Helvetica Chimica Acta*, 97 (4): 537-545.
- Kureshy RI, Agrawal S, Kumar M, Khan NUH, Abdi SH, Bajaj HC, 2010. H β zeolite: An efficient and reusable catalyst for ring-opening of epoxides with amines under microwave irradiation. *Catalysis letters*, 134 (3): 318-323.
- Li Y, Tan Y, Herdtweck E, Cokoja M, Kühn FE, 2010. Synthesis of nitrile coordinated Lewis acids $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{R})_3$ and their application in catalytic epoxide ring-opening reactions. *Applied Catalysis A: General*, 384 (1-2): 171-176.
- Likhar PR, Kumar MP, Bandyopadhyay AK, 2001. Ytterbium trifluoromethanesulfonate $\text{Yb}(\text{OTf})_3$: an efficient, reusable catalyst for highly selective formation of β -alkoxy alcohols via ring-opening of 1, 2-epoxides with alcohols. *Synlett*, 2001 (06): 0836-0838.
- Liu YH, Liu QS, Zhang ZH, 2009. An efficient Friedel–Crafts alkylation of nitrogen heterocycles catalyzed by antimony trichloride/montmorillonite K-10. *Tetrahedron Letters*, 50 (8): 916-921.
- Nişancı B, Dalkılıç E, Güney M, Daştan A, 2009. Synthesis and Diels–Alder cycloaddition reaction of norbornadiene and benzonorbornadiene dimers. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 5 (1): 39.
- Rahmatpour A, Sajjadinezhad SM, 2021. Cross-linked poly (N-vinylpyrrolidone)-titanium tetrachloride complex: A novel stable solid TiCl_4 equivalent as a recyclable polymeric Lewis acid catalyst for regioselective ring-opening alcoholysis of epoxides. *Applied Organometallic Chemistry*, 35 (11): e6385.
- Robinson MW, Buckle R, Mabbett I, Grant GM, Graham AE, 2007. Mesoporous aluminosilicate promoted alcoholysis of epoxides. *Tetrahedron letters*, 48 (27): 4723-4725.
- Salehi P, Khodaei MM, Zolfigol MA, Keyvan A, 2003. Magnesium hydrogensulfate: a cheap and efficient catalyst for the conversion of epoxides into β -alkoxy alcohols, vicinal-diols, and thiiranes. *Synthetic communications*, 33 (17): 3041-3048.
- Sonawane HR, Sethi SC, Merchant SN, 1984. Photo-induced reactions of some epoxides in isopropanol: effect of structural parameters on photoreduction and photosolvolysis. *Indian Journal of Chemistry*, 23B, 934-939.
- Tangestaninejad S, Moghadam M, Mirkhani V, Yadollahi B, Mirmohammadi SMR, 2006. Mild and efficient ring opening of epoxides catalyzed by potassium dodecatungstocobaltate (III). *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 137 (2): 235-242.
- Vilotijevic I, Jamison TF, 2009. Epoxide-opening cascades in the synthesis of polycyclic polyether natural products. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(29), 5250-5281.
- Wallis PJ, Gates WP, Patti AF, Scott JL, Teoh E, 2007. Assessing and improving the catalytic activity of K-10 montmorillonite. *Green Chemistry*, 9 (9): 980-986.
- Williams DBG, Lawton M, 2005. Aluminium triflate: a remarkable Lewis acid catalyst for the ring opening of epoxides by alcohols. *Organic & biomolecular chemistry*, 3 (18): 3269-3272.

- Yan Z, Tian J, Wang K, Nigam KD, Luo G, 2021. Microreaction processes for synthesis and utilization of epoxides: A review. *Chemical Engineering Science*, 229, 116071.
- Yarapathi RV, Reddy SM, Tammishetti S, 2005. Polymer supported ferric chloride: Regiospecific nucleophilic ring opening of epoxides. *Reactive and Functional Polymers*, 64 (3): 157-161.
- Zuo H, Li ZB, Zhao BX, Miao JY, Meng LJ, Jang KW, Shin DS, 2011. Highly efficient microwave-assisted aminolysis of epoxides in water. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32(spc8), 2965-2969.

To Cite: Aras A, 2022. Determination of Trace Elements in *Rumex nepalensis*, *Inula discoidea*, *Tripleurospermum callosum*, and *Thymus migricus* Plants Using ICP-MS Application. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1703 - 1710.

Determination of Trace Elements in *Rumex nepalensis*, *Inula discoidea*, *Tripleurospermum callosum*, and *Thymus migricus* Plants Using ICP-MS Application

Abdülmelik ARAS^{1*}

ABSTRACT: The form and distribution of trace elements in tissues and fluids of the body have become key details in life sciences and medicine, and they may be used to discover disease biomarkers. In the current study, concentrations of twelve elements in *Rumex nepalensis*, *Inula Discoidea*, *Tripleurospermum callosum*, and *Thymus migricus* plants samples were detected by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). All elements the range of correlation coefficient (R) obtained from 0.993 to 1. For *R. nepalensis* plant extract Zn (45.457 $\mu\text{g ml}^{-1}$), Mn (41.357 $\mu\text{g ml}^{-1}$), and Cu (13.628 $\mu\text{g ml}^{-1}$); for *I. Discoidea* plant extract Zn (62.175 $\mu\text{g ml}^{-1}$), Mn (53.288 $\mu\text{g ml}^{-1}$), and Cr (16.904 $\mu\text{g ml}^{-1}$); for *T. callosum* plant extract Mn (50.594 $\mu\text{g ml}^{-1}$), Cu (12.712 $\mu\text{g ml}^{-1}$), and Cr (2.662 $\mu\text{g ml}^{-1}$); for *T. migricus* plant extract Mn (53.893 $\mu\text{g ml}^{-1}$), Zn (23.768 $\mu\text{g ml}^{-1}$), and Cu (9.568 $\mu\text{g ml}^{-1}$) were identified as the most intensive elements. These plants extracts could be a novel source of mineral constituents in various industries and pharmaceutical industries.

Keywords: Trace element, ICP-MS, *R. nepalensis*, *I. discoidea*, *T. callosum*, *T. Migricus*

¹ Abdülmelik ARAS ([Orcid ID: 0000-0001-7711-3298](https://orcid.org/0000-0001-7711-3298)), Department of Biochemistry, Faculty of Science and Arts, İğdır University, İğdır, Türkiye

*Corresponding Author: Abdülmelik ARAS, e-mail: abdulmelik.aras@igdir.edu.tr

INTRODUCTION

The trace elements such as manganese, copper, zinc, and selenium act as cofactors of antioxidant enzymes to defend the body from free oxygen radicals that are made during oxidative stress (F. Y. Leung, 1998). Essential elements zinc (Zn), copper (Cu), manganese (Mn), and selenium (Se) also called micronutrients to have significant effects in the processing of some critical enzyme system for the living organism (Nuapia et al., 2018). These antioxidant response elements, regulate the network of genes, offer cytoprotection under various stress conditions (Hayes, Dinkova-Kostova, 2014), and play a critical role in redox homeostasis (Raghunath et al., 2018). Plant micronutrients and secondary metabolites such as flavonoids, phenolic- compounds are AChE inhibitors (AChEIs) and thought to have a therapeutic effect in the treatment of Alzheimer's disease (AD) (Türkan et al., 2020).

Approximately 60% of the plants have medicinal value (Hao, Xiao, 2018). Medicinal plants are defined to possess chemical components that could be used for therapeutic purposes (Köksal et al., 2017). The aromatic and pharmacological properties of the medicinal plants allow them to be used for several medical purposes (S Takshak, SB Agrawal, 2019). These natural properties such as anthocyanins, vitamins, carotenoids, flavonoids, tannins, and volatile compounds are broadly used in cosmetics. They have antioxidant, wound-healing, anti-inflammatory, and anti-aging activities (Donglikar, Deore, 2016; Saewan, Jimtaisong, 2013; S Takshak, S Agrawal, 2019; Traverso *et al.*, 2013). According to the World Health Organization (WHO) 2011 data (Salhi et al., 2019), approximately of 70% of the world population in developing countries still consuming the traditional medicines for their primary health care and about 25% part of current modern medicines we use is from natural sources (De Luca et al., 2012; Lee et al., 2019).

MATERIALS AND METHODS

Plant sample and extract preparation

Rumex nepalensis spreng. was collected between Bingöl - Sancak 10. km, opening *quercus* forests, scrub, on 04.05.2018, at an altitude of 1650-1850 m., by Omer Kilic, collected number 5896 (Davis, 1967). *Thymus migricus* was collected between Adaklı (Bingöl) and Bağlarpınarı village, steppe areas and slopes on 01.07.2017, at an altitude of 1500-1600 m., collected number 5923. *Tripleurospermum callosum* plant was collected from Bingöl; Karlıova, vicinity of Göynük village, steppe, slopes and damaged *Quercus* forest, 1850-2000 m, 19.06.2017, with collected number 5197. *I. discoidea* was collected from the mountain slopes in Karlıova Bingöl district, on July 10th 2017, at an altitude of 1850-1950 m. The identification of plant sample was made by Dr. Omer Kilic according to volume 5 of the Flora of Turkey (Davis, 1970).

ICP-MS analysis

The determination of elements was done by an inductively coupled plasma tandem mass spectrometer (Agilent 7800 ICP-MS). The multi-element calibration standard was prepared using a matrix of 5% HNO₃. The element standard was calibrated 1.25 to 500 ng ml⁻¹. For standards, different concentrations were prepared with distilled water. For all elements the range of correlation coefficient (R) obtained from 0.993 to 1. *R. nepalensis*, *T. migricus*, *T. callosum*, and *I. discoidea* plant samples were homogenized and blended before they eliminate with sieves (4 mm – 20 µm of mesh sizes). 3 mL HCl and 1 mL HNO₃ were added to 0.2 g of plant samples were digested with Ethos UP Microwave Digestion System using the program that given pressure (10 bar), hold time (15 min), temperature (200°C), and energy (1500w) (Gray et al., 2015). The mixture was then filtered with 4-7

µm filter papers. By adding 50 ml of pure water volume of the sample completed (Millipore Simplicity instrument (Millipore)).

RESULTS AND DISCUSSION

ICP-MS analysis

Trace elements such as Mn, Cu, Zn, and Se were determined to have effects in human cell defense mechanisms against reactive oxygen species. These elements function as cofactors of some antioxidant enzymes. For instance, by interaction with selenium-glutathione peroxidase eliminates H₂O₂ (Negi *et al.*, 2012; Spears, Weiss, 2008). Also, Zn has protective property against the lipid peroxidation and oxidative damage in the cellular environment (Cikim *et al.*, 2003; Ngamdee *et al.*, 2016). Zinc accumulation in edible plant parts grown in Zn-rich soils have crucial exceptional importance due to the human body has no private Zn storage system (Rink, 2000; Sofu *et al.*, 2018). The essential elements in proper amount have beneficial effects on the antioxidant defense system. Micronutrients such as manganese (Mn), selenium (Se), copper (Cu), and zinc (Zn) have substantial importance in the functioning of some crucial enzyme system (Nuapia *et al.*, 2018) but, at the excess concentrations, they have phytotoxic effects (Tokalioğlu *et al.*, 2019). Heavy metal in high concentrations in food can cause harm to many biochemical processes such as nervous, liver, kidney, bones, brain and cardiovascular problems (Pena-Bautista *et al.*, 2019). Mn, Cu, Mo, Fe, and Zn are transition element that presents in plants (Samreen *et al.*, 2017).

Elemental analysis of the plant samples using ICP-MS method has become a very interesting technique because by using ICP-MS, the analysis of the elements in the environmental samples can be performed at lower limits and faster. In this way, the concentrations of twelve elements in *R. nepalensis*, *I. discoidea*, *T. callosum*, and *T. migricus* samples were analyzed by ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer). Digestion of the plant sample was performed in a microwave system.

Antioxidant potential and enzyme inhibitory properties of *R. nepalensis* were reported previously. In that study, it is demonstrated that plant methanol and water extract had remarkable inhibition and antioxidant results (Bursal, *et al.*, 2021). These biological activities are may due to trace elements (Fred Y Leung, 1998). The decreasing sequence of the average element concentrations (µg ml⁻¹) was as follows: for *R. nepalensis* Zn (45.457 µg ml⁻¹) > Mn (41.357 µg ml⁻¹) > Cu (13.628 µg ml⁻¹) > Cr (3.796 µg ml⁻¹) > Ni (1.062 µg ml⁻¹) > As (0.549 µg ml⁻¹) > Co (0.229 µg ml⁻¹) > Cd (0.074 µg ml⁻¹) > Se (0.045 µg ml⁻¹) > Be (0.044 µg ml⁻¹) as shown in figure 1. The elements in *R. nepalensis* plant which is investigated were quite good sources of Zn, Cu, and Mn, while other elements were low of levels of concentration. But, the most significant problem concerning elements is the amounts of the toxic elements such as As, Cd, and Pb, whose dietary excess may be injurious to health. Some elements' permissible levels of medicinal plants are as follows (Stanojkovic-Sebic *et al.*, 2012). In terms of elemental content, *R. nepalensis* is in the permissible range except for Cr. Mean cadmium exposure for adults ranged from 2.2 to 12 µg/kg body weight per month, for Pb mean exposures ranged from 0.02 to 3 µg kg⁻¹ body weight per and for the arsenic lower limit was determined from epidemiological studies to be 2–7 µg kg⁻¹ body weight per day (Joint *et al.*, 1997).

Determination of Trace Elements in *Rumex nepalensis*, *Inula discoidea*, *Tripleurospermum callosum*, and *Thymus migricus* Plants Using ICP-MS Application

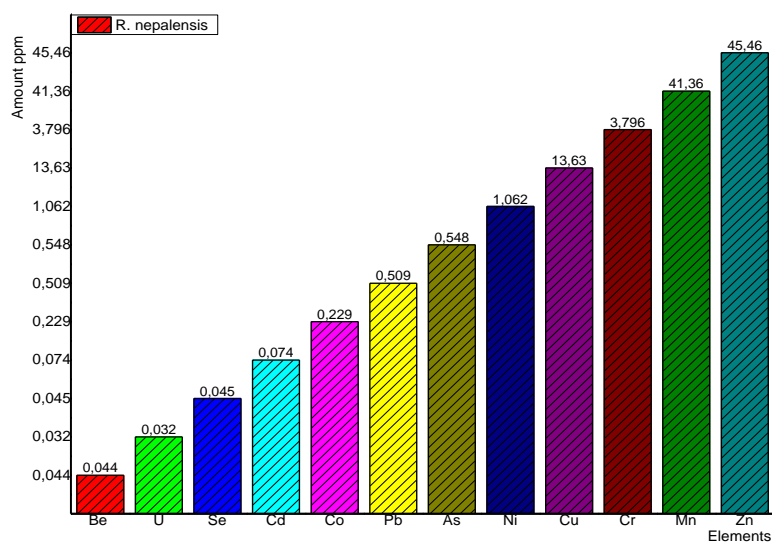


Figure 1. Trace elements and their amounts in *R. nepalensis*

We previously studied the *I. discoidea* plant aqueous and methanol extracts enzyme inhibitory and antioxidant activities. Results demonstrated sufficient enzyme inhibition of the methanol extract against acetylcholinesterase (AChE), butyrylcholinesterase (BChE), and glutathione S-transferase (GST), and α -glycosidase (α -Gly) enzymes and effective antioxidant activities (Bursal et al., 2021). For *I. discoidea* was Zn ($62.175 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Mn ($53.288 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Cr ($16.904 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Cu ($10.695 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Ni ($3.0134 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Co ($0.422 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Se ($0.317 \mu\text{g ml}^{-1}$) > As ($0.297 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Cd ($0.074 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Be ($0.034 \mu\text{g ml}^{-1}$) as shown in figure 2.

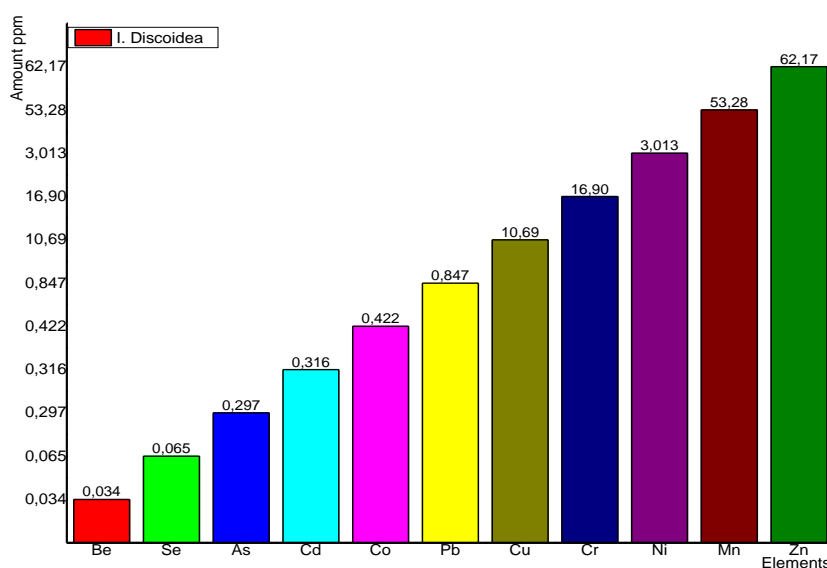


Figure 2. Trace elements and their amounts in *I. discoidea*

For *T. callosum* Mn ($50.594 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Zn ($22.962 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Cu ($12.712 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Cr ($2.662 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Ni ($0.957 \mu\text{g ml}^{-1}$) > As ($0.295 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Co ($0.106 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Cd ($0.086 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Se ($0.036 \mu\text{g ml}^{-1}$) > Be ($0.0221 \mu\text{g ml}^{-1}$) as shown in figure 3. Besides, uranium, selenium, and beryllium elements have been identified in trace amounts. Mn is a necessary element during the initial development periods (Lima et al., 2008), acts as an activator or enzyme cofactor for many reactions of metabolism, but excessive Mn effect toxic accumulation in brain tissue and resulting extrapyramidal symptoms as seen in Parkinson's patients (Martin et al., 2008). Zn is an essential trace element that acts

Determination of Trace Elements in *Rumex nepalensis*, *Inula discoidea*, *Tripleurospermum callosum*, and *Thymus migricus* Plants Using ICP-MS Application

as a cofactor in many enzyme systems (Jiang et al., 2016) and functions for the linkage of these enzymes to their corresponding substrates (Samreen et al., 2017).

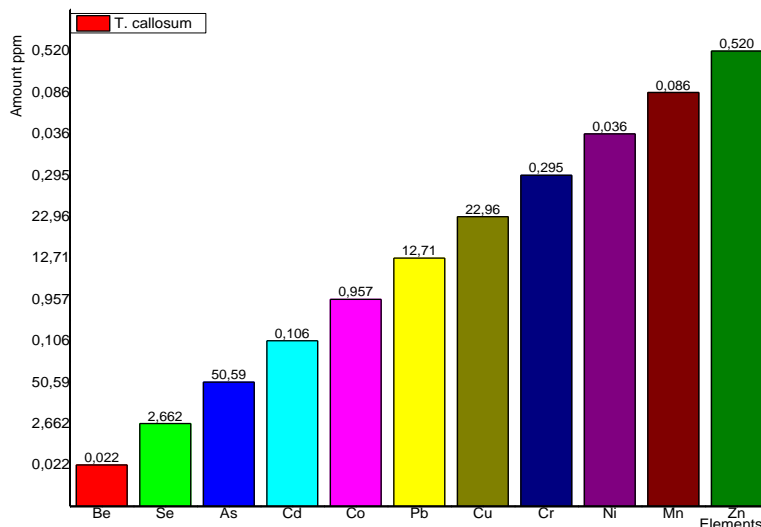


Figure 3. Trace elements and their amounts in *T. callosum*

In our previous work, we tested the antioxidant activity and enzyme inhibition of the *T. migricus* plant. Results values showed that methanol and water extract had inhibition effects against the glutathione S-transferase (GST), α -glycosidase (α -Gly), acetylcholinesterase, and butyrylcholinesterase enzymes that are linked with certain metabolic diseases. Also, had potent antioxidant effects (Aras et al., 2021). For *T. migricus* plant extract Mn (50.59 $\mu\text{g ml}^{-1}$) > Zn (22.962 $\mu\text{g ml}^{-1}$) > Cu (12.712 $\mu\text{g ml}^{-1}$) Cr (2.662 $\mu\text{g ml}^{-1}$) > Ni (0.957 $\mu\text{g ml}^{-1}$) > As (0.295 $\mu\text{g ml}^{-1}$) > Co (0.106 $\mu\text{g ml}^{-1}$) > Se (.036 $\mu\text{g ml}^{-1}$) > Cd (0.086 $\mu\text{g ml}^{-1}$) > Be (0.020 $\mu\text{g ml}^{-1}$) as shown in figure 4. The content of metals can be toxic to human's health if higher than certain limits. Some elements' permissible limits of medicinal plants are as follows (Stanojkovic-Sebic et al., 2012; Stanojkovic-Sebic et al., 2015). They are 15-100 mg kg^{-1} , 15-150 mg kg^{-1} , 3-15 mg kg^{-1} , 0.1-1 mg kg^{-1} , 0.1-5 mg kg^{-1} , 10-60 mg kg^{-1} , 1-5 mg kg^{-1} , and 0.05-0.5 mg kg^{-1} for: Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, As, Pb, and Co respectively, versus 53.893 mg kg^{-1} , 23.768 mg kg^{-1} , 9.568 mg kg^{-1} , 4.321 mg kg^{-1} , 3.602 mg kg^{-1} , 1.065 mg kg^{-1} , 0.971 mg kg^{-1} , 0.565 mg kg^{-1} in the studied *T. migricus* samples. Thus, in terms of elemental content, *T. migricus* is in the permissible range except for Co.

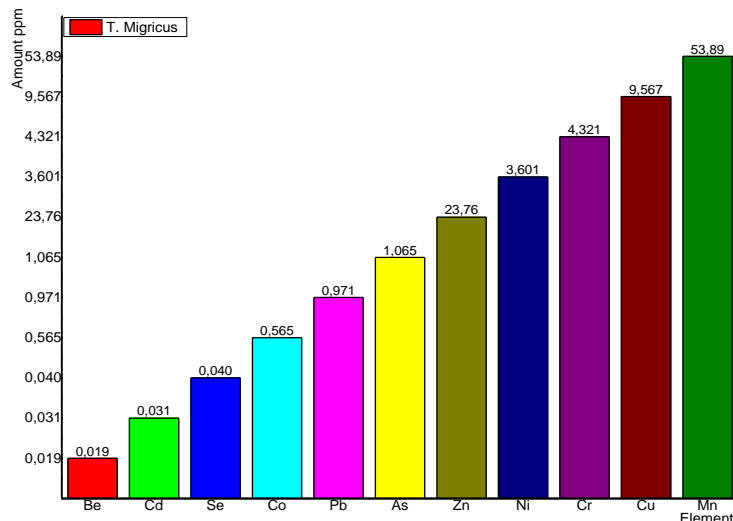


Figure 4. Trace elements and their amounts in *T. migricus*

Determination of Trace Elements in *Rumex nepalensis*, *Inula discoidea*, *Tripleurospermum callosum*, and *Thymus migricus* Plants Using ICP-MS Application

Table 1. Trace element analysis of *I. discoidea*, *R. nepalensis*, *T. migricus*, and *T. callosum* plants by ICP-MS

	Be ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	As ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Se ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	U ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
<i>I. discoidea</i>	0.0337	16.904	53.288	0.4221	3.0134	10.695	62.175	0.2974	0.06538	0.31692	0.8475	0.0382
<i>R. nepalensis</i>	0.0442	3.7963	41.357	0.2291	1.0623	13.628	45.457	0.5485	0.04526	0.07416	0.5091	0.0323
<i>T. migricus</i>	0.0197	4.3218	53.893	0.5655	3.6015	9.5678	23.768	1.0651	0.04071	0.03156	0.9714	0.03046
<i>T. callosum</i>	0.02214	2.6621	50.594	0.1063	0.9573	12.712	22.962	0.2954	0.03644	0.08612	0.5201	0.02135

Zinc (Zn) is an essential trace element that acts as a cofactor in many enzyme systems (Jiang et al., 2016). Zn, Cu, and Co have biologic activities such as antitumor (Alexander et al., 2019). A number of these elements play a primary role in the body's antioxidant process, protecting the tissues from harmful oxygen-free radicals (OFRs) (Fred Y Leung, 1998). Copper and zinc are a trace element found in the organism and in the structure of some enzymes (Mehmetoğlu et al., 2019). Also, Zn acts as a divalent cation in, metalloenzymes and function linkage of these enzymes to their corresponding substrates. Organic compounds Zn links to S and also forms tetrahedral complexes with O and N (Samreen et al., 2017). Mn is necessary as an enzyme cofactor or activator for many reactions, but excessive Mn exposure can effect in toxic accumulation in brain tissue and resulting extrapyramidal symptoms as seen in Parkinson's patients (Martin et al., 2008). Manganese dioxide (MnO_2) has catalytic activity on the oxidation of the different substrates, in particular, one including O_2 as the electron acceptor (Wu et al., 2019). Cu acts as a cofactor and is necessary for catalytic and structural properties of some important enzymes, including dopamine beta-hydroxylase, tyrosinase, cytochrome c oxidase, p-hydroxyphenyl pyruvate hydrolase and Cu-zinc superoxidase dismutase (Cu, Zn-SOD) (Gaetke,Chow, 2003).

CONCLUSION

In this paper, we investigated the elemental content of four mentioned plant using ICP-MS. To the best of our knowledge, the plants used in this study were not analyzed in regards to the trace element content so far. It was observed that the four plants used were quite rich in terms of element contents. Manganese, zinc, copper, and chromium were found to be the most abundant elements in all plants. These plants extracts could be a novel source of mineral constituents in various industries and pharmaceutical industries.

ACKNOWLEDGEMENTS

I gratefully thank Dr. Ömer Kılıç for his help identification and collection of plants used.

REFERENCES

- Alexander TC, Han FX, Arslan Z, Tchounwou PB, 2019. Toxicity of As in *Crassostrea virginica* (Gmelin, 1791) from the Northern Gulf of Mexico at the presence of Zn and its antioxidant defense mechanisms. *Ecotoxicol Environ Safety* 172: 514-522.
- Aras, A, Türkan, F, Yildiko, U, Atalar, MN, Kılıç, Ö, Alma, MH, Bursal, E. 2021. Biochemical constituent, enzyme inhibitory activity, and molecular docking analysis of an endemic plant species, *Thymus migricus*. *Chemical Papers*, 75(3), 1133-1146.
- Bursal, E, Yılmaz, MA, Aras, A, Türkan, F, Yildiko, Ü, Kılıç, Ö, Dey, A. 2021. Determination of phenolic content, biological activity, and enzyme inhibitory properties with molecular docking studies of *Rumex nepalensis*, an endemic medicinal plant. *Journal of Food and Nutrition Research*, 9(3), 114-123.

Determination of Trace Elements in *Rumex nepalensis*, *Inula discoidea*, *Tripleurospermum callosum*, and *Thymus migricus* Plants Using ICP-MS Application

- Bursal, E, Yılmaz, MA, İzol, E, Türkan, F, Atalar, MN, Murahari, M, Aras, A, Ahmad, M. 2021. Enzyme inhibitory function and phytochemical profile of *Inula discoidea* using in vitro and in silico methods. *Biophysical Chemistry*, 277, 106629.
- Cikim G, Canatan H, Gursu MF, Gulcu F, Baydas G, Kilicoglu AE, 2003. Levels of zinc and lipid peroxidation in acute coronary syndrome. *Biological Trace Element Research* 96(1-3), 61-69.
- De Luca V, Salim V, Atsumi SM, Yu F, 2012. Mining the biodiversity of plants: a revolution in the making. *Science* 336(6089): 1658-1661.
- Donglikar MM, Deore SL, 2016. Sunscreens: A review. *Pharmacognosy Journals* 8(3).
- Gaetke LM, Chow CK, 2003. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology* 189(1-2): 147-163.
- Gray PJ, Mindak W, Cheng J, 2015. Inductively coupled plasma-mass spectrometric determination of arsenic, cadmium, chromium, lead, mercury, and other elements in food using microwave assisted digestion version 1.1. *Elemental Analysis Manual*, US Food and Drug Administration.
- Davis, PH. (1970). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Vol. 3. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Vol. 3.
- Hao D-C, Xiao P-G, 2018. Deep in shadows: Epigenetic and epigenomic regulations of medicinal plants. *Chinese Herbal Medicines* 10(3): 239-248.
- Hayes JD, Dinkova-Kostova AT, 2014. The Nrf2 regulatory network provides an interface between redox and intermediary metabolism. *Trends in Biochemical Sciences* 39(4): 199-218.
- Jiang M, Wu, F, Huang F, Wen H, Liu W, Tian J, Yang C, Wang W, 2016. Effects of dietary Zn on growth performance, antioxidant responses, and sperm motility of adult blunt snout bream, *Megalobrama amblycephala*. *Aquaculture* 464: 121-128.
- Joint F, Additives, WECof, Organization, WH, 1997. Evaluation of certain food additives and contaminants: forty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.
- Lee C, Kim S-Y, Eum S, Paik J-H, Bach TT, Darshetkar AM, Choudhary RK, Quang BH, Thanh NT, Choi S, 2019. Ethnobotanical study on medicinal plants used by local Van Kieu ethnic people of Bac Huong Hoa nature reserve, Vietnam. *Journal of ethnopharmacology* 231: 283-294.
- Leung FY, 1998. Trace elements that act as antioxidants in parenteral micronutrition. *Journal of Nutritional Biochemistry* 9(6):304-307.
- Lima PD, Vasconcellos MC, Bahia MO, Montenegro RC, Pessoa CO, Costa-Lotufu LV, Moraes MO, Burbano RR, 2008. Genotoxic and cytotoxic effects of manganese chloride in cultured human lymphocytes treated in different phases of cell cycle. *Toxicol In Vitro* 22(4): 1032-1037.
- Martin K, Huggins T, King C, Carroll MA, Catapane EJ, 2008. The neurotoxic effects of manganese on the dopaminergic innervation of the gill of the bivalve mollusc, *Crassostrea virginica*. *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol* 148(2): 152-159.
- Mehmetoğlu İ, Çelik M, Atalar MN, Mehmetoğlu Z, Aygün A, Şen F, 2019. Investigation of Asymmetric Dimethylarginine, Adiponectin, Zn, and Cu Levels in Obese Subjects. *BioNanoScience* 1-8.
- Negi R, Pande D, Karki K, Kumar A, Khanna RS, Khanna HD, 2012. Trace elements and antioxidant enzymes associated with oxidative stress in the pre-eclamptic/eclamptic mothers during fetal circulation. *Clinical Nutrition* 31(6): 946-950.
- Ngamdee P, Wichai U, Jiamyangyuen S, 2016. Correlation Between Phytochemical and Mineral Contents and Antioxidant Activity of Black Glutinous Rice Bran, and Its Potential Chemopreventive Property. *Food Technology and Biotechnology* 54(3): 282-289.
- Nuapia Y, Chimuka L, Cukrowska E, 2018. Assessment of heavy metals in raw food samples from open markets in two African cities. *Chemosphere* 196: 339-346.
- Pena-Bautista, C, Baquero M, Vento M, Chafer-Pericas C, 2019. Free radicals in Alzheimer's disease: Lipid peroxidation biomarkers. *Clin Chim Acta* 491: 85-90.

Determination of Trace Elements in *Rumex nepalensis*, *Inula discoidea*, *Tripleurospermum callosum*, and *Thymus migricus* Plants Using ICP-MS Application

- Raghunath A, Sundarraj K, Nagarajan R, Arfuso F, Bian JS, Kumar AP, Sethi G, Perumal E, 2018. Antioxidant response elements: Discovery, classes, regulation and potential applications. *Redox Biology* 17: 297-314.
- Rink L, 2000. Zinc and the immune system. *Proceedings of the Nutrition Society* 59(4): 541-552.
- Saewan N, Jimtaisong A, 2013. Photoprotection of natural flavonoids. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 3(9): 129-141.
- Salhi N, Bouyahya A, Fettach S, Zellou A, Cherrah Y, 2019. Ethnopharmacological study of medicinal plants used in the treatment of skin burns in occidental Morocco (area of Rabat). *South African Journal of Botany* 121: 128-142.
- Samreen T, Humaira Shah HU, Ullah S, Javid M, 2017. Zinc effect on growth rate, chlorophyll, protein and mineral contents of hydroponically grown mungbeans plant (*Vigna radiata*). *Arabian Journal of Chemistry* 10: S1802-S1807.
- Sofo A, Moreira I, Gattullo CE, Martins LL, Mourato M, 2018. Antioxidant responses of edible and model plant species subjected to subtoxic zinc concentrations. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 49: 261-268.
- Spears JW, Weiss WP, 2008). Role of antioxidants and trace elements in health and immunity of transition dairy cows. *Veterinary Journal* 176(1): 70-76.
- Stanojkovic-Sebic A, Maksimovic S, Pivic R, Dinic Z, Maksimovic J, 2012. Evaluation of heavy metals content in selected medicinal plants commonly used as components for herbal formulations. Belgrade.
- Stanojkovic-Sebic A, Pivic R, Josic D, Dinic Z, Stanojkovic A, 2015). Heavy Metals Content in Selected Medicinal Plants Commonly Used as Components for Herbal Formulations. *Tarim Bilimleri Dergisi- Journal of Agricultural Sciences* 21(3): 317-325.
- Takshak S, Agrawal S, 2019. Defense potential of secondary metabolites in medicinal plants under UV-B stress. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 193: 51-88.
- Takshak S, Agrawal SB, 2019). Defense potential of secondary metabolites in medicinal plants under UV-B stress. *J Photochem Photobiol B* 193: 51-88.
- Tokaloğlu Ş, Dokan FK, Köprü S, 2019. ICP-MS multi-element analysis for determining the origin by multivariate analysis of red pepper flakes from three different regions of Turkey. *Lwt* 103: 301-307
- Traverso N, Ricciarelli R, Nitti M, Marengo B, Furfaro AL, Pronzato MA, Marinari UM, Domenicotti C, 2013). Role of glutathione in cancer progression and chemoresistance. *Oxidative medicine and cellular longevity* 2013.
- Türkan F, Atalar MN, Aras A, Gülçin İ, Bursal E, 2020. ICP-MS and HPLC analyses, enzyme inhibition and antioxidant potential of *Achillea schischkinii* Sosn. *Bioorganic Chemistry* 94: 103333.
- Wu C-W, Unnikrishnan B, Tseng YT, Wei SC, Chang HT, Huang CC, 2019. Mesoporous manganese oxide/manganese ferrite nanopopcorns with dual enzyme mimic activities: A cascade reaction for selective detection of ketoses. *Journal of colloid and interface science*. 541: 75-85.

Natural Compounds Targeting VEGFRs in Kidney Cancer: An *In silico* Prediction

Burak KUZU^{1*}, Fuat KARAKUŞ²

ABSTRACT: Vascular endothelial growth factor receptor-tyrosine kinase inhibitors (VEGFR-TKIs), which target angiogenesis by blocking VEGF signaling, are used in the treatment of many cancers including kidney cancer. Despite their efficacy in cancer, serious adverse effects such as hypertension and cardiovascular toxicities remain a clinical challenge. Natural non-toxic compounds targeting VEGFRs might be an alternative to VEGFR-TKIs. In the current study, we screened databases and literature which recommend natural compounds for kidney cancer and found approximately five hundred natural compounds. After screening for toxicity and drug-likeness properties, fifteen of these compounds remained. Subsequently, we performed molecular docking studies against VEGFR-1 and VEGFR-2 with Lenvatinib, reported to be the most toxic of TKIs, and the fifteen natural compounds. As a result, Polydatin and Plakortide M gave the closest results to Lenvatinib in the interactions of the compounds with VEGFR-1 and VEGFR-2, respectively.

Keywords: VEGFR-TKIs, natural compounds, kidney cancer, VEGFR-1 and VEGFR-2, ADMET, *in silico* analysis

¹ Burak KUZU ([Orcid ID: 0000-0002-7305-7177](https://orcid.org/0000-0002-7305-7177)), Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Chemistry, 65080, Van, Turkey

² Fuat KARAKUŞ ([Orcid ID: 0000-0002-5260-3650](https://orcid.org/0000-0002-5260-3650)), Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Toxicology, 65080, Van, Turkey

*Corresponding Author: Burak KUZU, e-mail: burakkuzu@yyu.edu.tr

INTRODUCTION

Worldwide, kidney or renal cancer (including renal pelvis) ranked 16th among all cancers with 431288 new cases (2.2% of all sites) and 14th with 179368 new deaths (1.8% of all sites) according to GLOBOCAN 2020 data (Sung et al., 2021). There are several types of kidney cancer including renal cell carcinoma (RCC; the most common type with 85%), urothelial carcinoma, sarcoma, Wilms tumor (the most common type in children), and lymphoma. The treatment of kidney cancers varies according to the type and grade of cancer as with other cancers. One of these treatment options is targeting vascular endothelial growth factor receptors (VEGFRs), types of tyrosine kinase, that belong to the receptor tyrosine kinase family.

There are three VEGFRs in humans including VEGFR-1, VEGFR-2, and VEGFR-3 and they bind vascular endothelial growth factors [(VEGFs; VEGF-A, VEGF-B, VEGF-C, VEGF-D, and PlGF (placental growth factor))] (Table 1). They play a role in many biological processes such as angiogenesis, cell survival and migration, cancer cell invasion, macrophage function, chemotaxis, and differentiation (Jia et al., 2004; Lesslie et al., 2006; Simons et al., 2016; Vural, 2018).

Table 1. VEGFRs in Humans

Protein Name	Approved Gene Symbol and Name	Ligands for VEGFRs
VEGFR-1	FLT1 (fms related receptor tyrosine kinase 1)	VEGFA, VEGFB, and PGF
VEGFR-2	KDR (kinase insert domain receptor)	VEGFA, VEGFC and VEGFD
VEGFR-3	FLT4 (fms related receptor tyrosine kinase 4)	VEGFC and VEGFD

The anti-angiogenic treatment is an important option in many tumors including RCC; therefore, the VEGFRs, especially VEGFR-1 and VEGFR-2, are important drug targets for cancer therapy because they are highly expressed in many tumors (Yan et al, 2015; Vural, 2018; Lian et al, 2019; Fogli et al, 2020; Kinget et al., 2021). As of April 2022, there are a total of ten approved VEGFR-tyrosine kinase inhibitors (VEGFR-TKIs) in clinical use for various cancer, and seven of these are approved by FDA for kidney cancers (Table 2).

Table 2. FDA approved VEGFR-TKIs for Kidney Cancers (Jeong et al., 2013; Roskoski, 2022)

VEGFR-TKIs	Approved for kidney cancers	Years of approval by FDA for kidney cancers
Lenvatinib	RCC (in combination with Everolimus)	2016
Axitinib	Advanced RCC	2012
Cabozantinib	RCC	2016
Pazopanib	RCC	2009
Sorafenib	RCC	2005
Sunitinib	RCC	2006
Tivozanib	Advanced RCC	2021

RCC: Renal Cell Carcinoma

VEGFR-TKIs block VEGFR activation (mediated by VEGFs) and thus they inhibit angiogenesis and tumor cell growth. Although good results have been obtained in the treatment of RCC and other tumors with VEGFR-TKIs, adverse effects caused by them such as hypertension and cardiovascular damage and the development of drug resistance remain serious clinical problems (Pandey et al., 2018; Erman et al., 2021; Hou et al., 2021; Sharma et al., 2021). Hou et al (2021) reported that the degree of cardiotoxic risk differed between VEGFR-TKIs, and Lenvatinib has been associated with the highest probability of producing all degrees of cardiovascular injury and hypertension. Natural non-toxic compounds targeting VEGFRs might be an alternative to VEGFR-TKIs to reduce such adverse effects.

In the current study, we aimed to find non-toxic natural compounds that target VEGFR-1 and VEGFR-2, which are prognostic biomarkers in kidney cancer. For this purpose, we searched natural compounds for kidney cancer from both various databases and the literature. Afterward, we conducted *in silico* studies with the compounds remaining after being eliminated according to their toxicity profiles and drug-likeness properties.

MATERIALS AND METHODS

Screening and selection of natural compounds for kidney cancer

After two of the three VEGFRs (VEGFR-1 and VEGFR-2) were found to be prominent targets for VEGFR-TKIs in kidney cancer, the natural compounds as an alternative to these inhibitors were screened.

The compounds recommended for kidney cancer were searched both in some databases such as NPACT (Naturally occurring Plant-based Anticancerous Compound-Activity-Target DataBase), CTD (The Comparative Toxicogenomics Database), and in the literature (Haque et al., 2017; Prša et al., 2020; Kang et al., 2021; Molaei et al., 2021; Wang et al., 2021). From the search, about five hundred natural compounds were found against kidney damage and cancer. The selection of compounds for *in silico* studies was done according to their drug-likeness and ADMET (Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion, and Toxicity) properties.

The SwissADME (<http://www.swissadme.ch>), ADMETLab 2.0 (Xiong et al., 2021), and pkCSM (Pires et al., 2015) web servers were used to evaluate the drug-likeness parameters (Lipinski's rule of five, Ghose, Veber, Egan and Muegge filters) and ADMET values [Absorption parameters: Caco-2 and MDCK permeability, P-glycoprotein substrate or inhibitor, Human Intestinal Absorption (HIA). Distribution parameters: Plasma protein binding, Steady-state volume of distribution (VD_{ss}), blood-brain barrier (BBB) penetration, Fraction unbound (Fu). Metabolism parameters: CYP inhibitor or substrate Excretion parameters: Total clearance (Total C), renal OCT2 substrate, half-life (T_{1/2}). Toxicity parameters: Human Maximum Tolerated Dose (HMTD), hERG I and II inhibitor, Hepatotoxicity, Carcinogenicity, Respiratory Toxicity] of the candidate compounds. The SMILE of each natural compound was obtained from PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>).

Molecular docking studies with human VEGFR-1 and VEGFR-2

Molecular docking studies were conducted using AutoDock 4.2 software to identify the interactions of fifteen natural compounds and Lenvatinib with VEGFR-1 and VEGFR-2. Crystal structures of human VEGFR-1 (PDB ID:3HNG) and VEGFR-2 (PDB ID:2XIR) were obtained from the RCSB Protein Data Bank (www.rcsb.org). The molecular structure of the compounds was drawn using Gaussview 5.0 and then optimized using the DFT method with the help of the Gaussian 03 package based on the theoretical level of the B3LYP method and the 6–31G basis set.

To find potential binding sites between VEGFRs of the optimized molecular structures, active sites were determined from the interaction map of the ligands, which the enzymes made complexes in the crystal structure and docking studies were performed for the identified active regions.

In the molecular docking studies, the cluster RMSD (Root-Mean-Square Deviation) value was calculated for the validation of the targeted active site of both VEGFR-1 and VEGFR-2. For the docking studies to be valid, this value is required to be in the range of 0–2 Å°.

In the validation of molecular docking of VEGFR-1; N-(4-Chlorophenyl)-2-((pyridin-4-ylmethyl) amino)benzamide co-ligand with PDB ID: 3HNG code obtained from the protein data bank. The re-docking was done in the grid box created for the target region. It was determined that the cluster RMSD value of the ligand molecule, which was tested with 8 different conformations, was 1.15 Å°. For VEGFR-2 validation, PF-00337210 (N,2-dimethyl-6-(7-(2-morpholinoethoxy) quinolin-4-yl)oxy)

benzofuran-3-carboxamide) co-ligand with PDB ID: 2XIR code obtained from the protein data bank and the re-docking was done in the grid box created for the target region. The cluster RMSD value of the ligand molecule, which was tested with 10 different conformations, was determined as 1.69 Å. It was found that the ligand compounds docked for the determined target region of both targets had compatible RMSD values. The clustering histogram and RMSD tables were added to supplementary information (Suppl. Table 1 and 2).

In docking studies x: 7.217; y: 21.488; z: 30.462 for VEGFR-1, and x: 21.22; y: 25.101; z: 40.255 for VEGFR-2 were determined as coordinate centers. Then, using a grid box with 50×50×50 points at the center of the predicted locations and a grid point spacing of 0.375 Å, the lowest placed conformations were selected for further studies. Water molecules were removed with AutoDock tools and subsequently, polar hydrogen atoms, Gasteiger partial charges, and Kollman charges were added to the targets. Additionally, the rotatable bonds of the compounds were adjusted. Lamarckian genetic algorithm approach was applied in both simulations. The interactions of VEGFR-1 and VEGFR-2 with the compounds were analyzed using the Discovery Studio Client 4.1 program.

RESULTS AND DISCUSSION

The non-toxic and drug-likeness natural hit compounds for kidney cancer

The compounds with zero violations with drug-likeness and toxicity were considered for *in silico* studies. Skin sensitization and eye irritation were excluded for these compounds in the toxicity screenings.

After selection according to drug-likeness and ADMET criteria, fifteen hit compounds remained out of the five hundred natural compounds. The PubChem IDs and synonyms of these fifteen compounds and the control (Lenvatinib) were given in Table 3.

Table 3. The hit compounds after drug-likeness and ADMET results

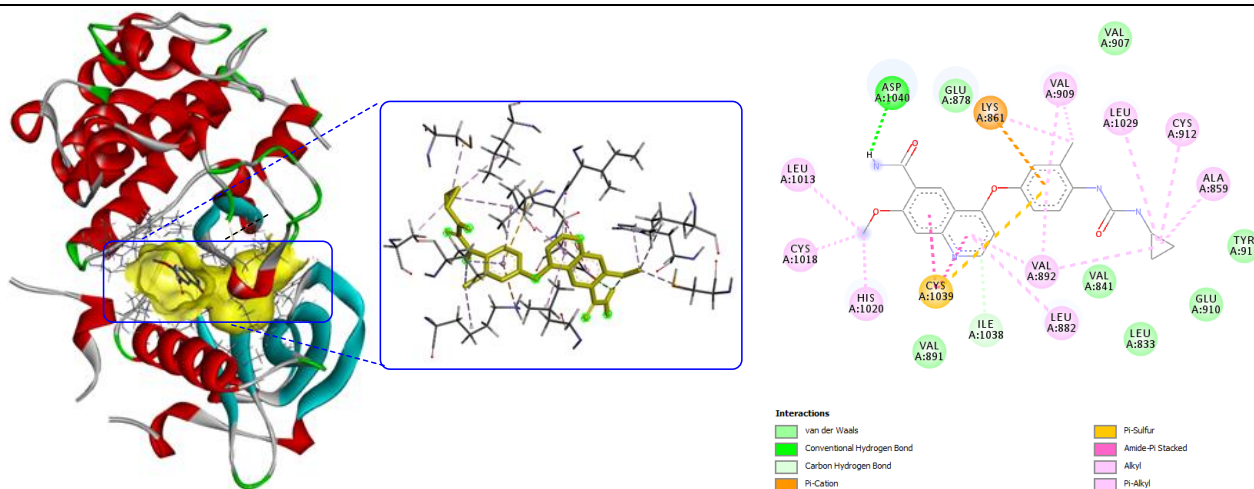
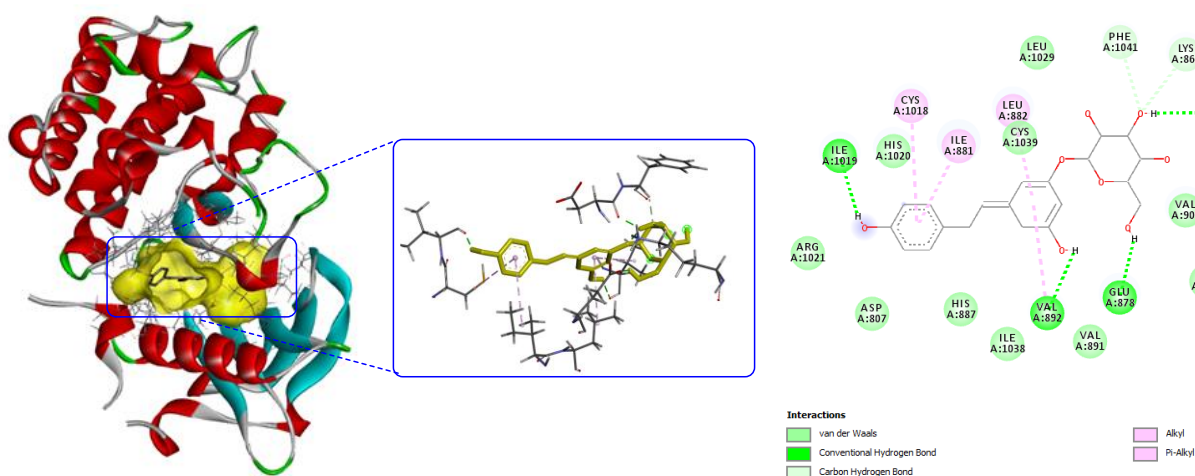
The Compounds	Synonyms	PubChem IDs
Lenvatinib	Lenvima	9823820
(+)-3-Carene	Isodiprene	443156
1,2,4-Nonadecanetriol	1,2,4-trihydroxynonadecane	10567452
Avocadene	heptadec-16-ene-1,2,4-triol	158573
Beta-Caryophyllene	L-Caryophyllene	5281515
Beta-Elementene	Levo-beta-elementene	6918391
Chlorogenic acid	Heriguard	1794427
D-Pinitol	Methylinositol	164619
Embelin	Embelic acid, Emberine	3218
Ethyl gallate	Phyllembin	13250
Honokiol	5,3'-Diallyl-2,4'-dihydroxybiphenyl	72303
Linalool	Linalol, Linalyl alcohol	6549
Paeonol	Peonol	11092
Plakortide M	-	11724719
Polydatin	Piceid	5281718
Schisandrin	Schizandrol A, Schizandrin	23915

The docking results with VEGFR-1 and VEGFR-2 of the hit compounds

Results for docking studies of the fifteen compounds and Lenvatinib against human VEGFR-1 are shown in Table 4. According to the results, the natural compounds closest to Lenvatinib are Polydatin > Beta-Caryophyllene > Plakortide M. The results indicated that Polydatin has the highest binding affinity for VEGFR-1 after Lenvatinib. The 3D and 2D interactions of Lenvatinib and Polydatin with the VEGFR-1 active site are shown in figures 1 and 2, respectively.

Table 4. The docking scores of the hit compounds against human VEGFR-1

The Compounds	Binding Energy (kcal/mol)	Ligand Efficiency	Inhibitory Conc. (μ M)
Lenvatinib	-9.22	-0.31	0.175
(+)-3-Carene	-5.33	-0.53	124.2
1,2,4-Nonadecanetriol	-5.00	-0.23	217.8
Avocadene	-4.62	-0.23	412.1
Beta-Caryophyllene	-7.88	-0.53	1.69
Beta-Elemene	-7.39	-0.49	3.81
Chlorogenic acid	-6.98	-0.28	7.62
D-Pinitol	-3.79	-0.29	1660
Embelin	-6.35	-0.30	22.3
Ethyl gallate	-5.32	-0.38	125.6
Honokiol	-7.06	-0.35	6.72
Linalool	-5.20	-0.47	155.4
Paeonol	-5.36	-0.45	116.98
Plakortide M	-7.68	-0.32	2.34
Polydatin	-8.56	-0.31	0.528
Schisandrin	-6.44	-0.21	19.18

**Figure 1.** 3D and 2D ligand-protein interactions of VEGFR-1 active site with Lenvatinib**Figure 2.** 3D and 2D ligand-protein interactions of VEGFR-1 active site with Polydatin

In addition, the 2D interaction of the compounds with the active site in the targets was analyzed to elucidate their interactions. The hydrogen bonding and other non-covalent interactions of the most potent compounds with VEGFR-1 were shown in Table 5. Lenvatinib interacted with ASP1040 and ILE1038 in the VEGFR-1 to form hydrogen bonds. Similarly, Polydatin formed H-bonds with ASP1040 and also

interacted non-covalently with CYS1018 and VAL892 in common with Lenvatinib. The other compounds (Beta-Caryophyllene and Plakortide M) did not establish H-bond interactions in the target region, but it was observed that they have high docking scores by establishing other non-covalent interactions similar to the interactions of Lenvatinib.

Table 5. The docking interactions of the most potent compounds with human VEGFR-1

Compounds	VEGFR-1 (PDB ID : 3HNG)	
	H-bonding	Other non-covalent interactions
Lenvatinib	ASP1040, ILE1038	LEU1013, CYS1018, HIS1020, CYS1039, LYS861, LEU882, VAL909, VAL892
Polydatin	ILE1019, VAL892, GLU878, ASP1040	CYS1018 , ILE881, VAL892 , ILE881, PHE1041
Beta-Caryophyllene	None	LEU882 , CYS1039 , VAL841, LYS861 , ALA861, VAL909 , ALA859, VAL907
Plakortide M	ARG1021, ILE1019	CYS1018 , VAL909 , CYS1039 , VAL892 , LEU882 , LEU1013 , ILE881, HIS1020

Lenvatinib and Polydatin targeting VEGFR-1 were also examined for Structure-Activity Relationship (SAR). The structure of Lenvatinib can be divided into four regions for VEGFR-1 interaction, including an H bond and a lipophilic tail, a trisubstituted benzene ring, an ether bridge, and a cyclopropyl-substituted urea structure. In the structure of Polydatin, the regions corresponding with these four parts in Lenvatinib are the saccharide group capable of H bond and lipophilic interaction, a trisubstituted benzene ring, an ether bridge, and a conjugated phenol structure (Figure 3). It was already stated above that Polydatin can form hydrogen bonding and non-covalent interactions similar to those of Lenvatinib (Table 5). The structural similarity of Polydatin with Lenvatinib can be explained as the reason for having a higher docking score compared to other natural compounds by interacting with the amino acids responsible for the activity.

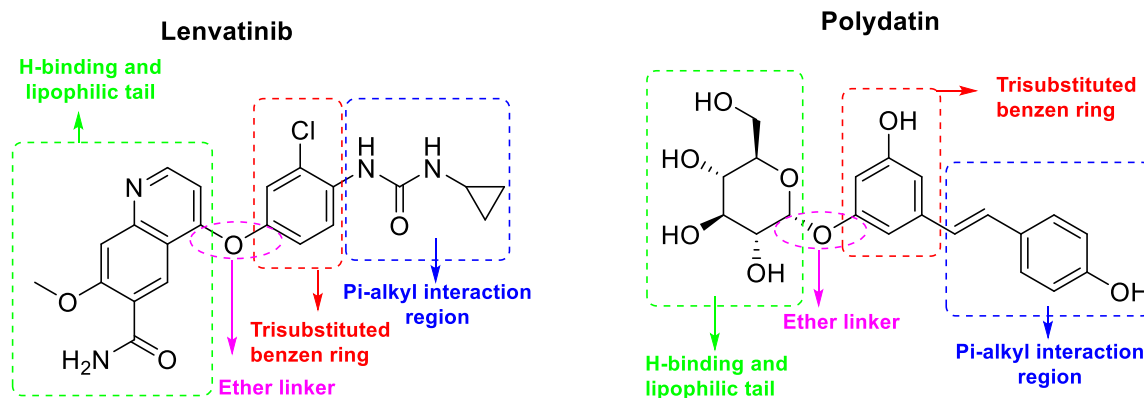


Figure 3. Structure-Activity Relationship of Lenvatinib and Polydatin for VEGFR-1

Polydatin, which was determined as the most potent *in silico* inhibitor for VEGFR-1 after Lenvatinib, is a monocrystalline compound found in the root and rhizome of *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc. It was also detected in grape, peanut, hop cones and pellets, cocoa-containing products, and many daily diets (Du et al., 2013). Apart from its protective role against sepsis-induced acute kidney injury (Gao et al., 2020), many *in vitro* and *in vivo* studies were suggested that Polydatin is hepatoprotective (Wu et al., 2012; Zhang et al., 2012), neuroprotective (Rivière et al., 2010; Ji et al., 2012), and lung-protective (Shiyu et al., 2011). It was also reported to have anti-inflammatory activity (Lanzilli et al., 2012), anti-tumor activity (Liu et al., 2011), and antioxidant properties (Wang et al., 2015). In addition, Polydatin showed a protective effect for cardiomyocytes after myocardial infarction model in mice (Zhang et al., 2017).

According to our *in silico* ADMET results, Polydatin did not cardiotoxic (not hERG inhibitor), hepatotoxic, carcinogenic, or respiratory toxicant (Table 8). Its HMTD was 0.569 log(mg/kg/day), thus it can only produce toxicity in large doses (the threshold toxic dose is considered high in pkCSM if the HMTD is greater than 0.477) and its theoretical inhibition concentration for VEGFR-1 was 0.528 μ M (Table 4). In addition, Polydatin was Caco-2 impermeable (- 0.077; low permeability if < 0.9) however, it can be sufficiently absorbed (51.1%) from the human intestine (less than 30% is considered to be poorly absorbed). Log VDss of Polydatin was relatively high (0.125) which means that it can leave the plasma and distribute to other tissue compartments (VDss is considered low if log VDss < -0.15 and high if > 0.45), except brain (LogBB: -1.029; a logBB < -1 considered to be poorly distributed to the brain) (Table 8).

The docking results of VEGFR-2 with the hit compounds and Lenvatinib were shown in Table 6. The compounds that gave results close to Lenvatinib were Plakortide M > Honokiol > Polydatin. The results indicated that Plakortide M has the highest binding affinity for VEGFR-2 after Lenvatinib. The 3D and 2D interactions of Lenvatinib and Plakortide M with the VEGFR-2 active site were shown in figures 4 and 5, respectively.

Table 6. The docking scores of the hit compounds against human VEGFR-2

The Compounds	Binding Energy (kcal/mol)	Ligand Efficiency	Inhibitory Conc. (μ M)
Lenvatinib	-10.86	-0.36	0.11
(+)-3-Carene	-5.19	-0.52	156.66
1,2,4-Nonadecanetriol	-5.11	-0.23	180.03
Avocadene	-5.28	-0.26	134.13
Beta-Caryophyllene	-7.44	-0.50	3.54
Beta-Elemene	-7.47	-0.50	3.36
Chlorogenic acid	-7.42	-0.30	3.64
D-Pinitol	-3.41	-0.26	3.17
Embelin	-7.23	-0.34	5.02
Ethyl gallate	-5.07	-0.36	192.78
Honokiol	-8.03	-0.40	1.31
Linalool	-5.15	-0.47	166.94
Paeonol	-5.37	-0.45	116.29
Plakortide M	-8.07	-0.34	1.22
Polydatin	-7.87	-0.28	1.7
Schisandrin	-4.50	-0.15	503.81

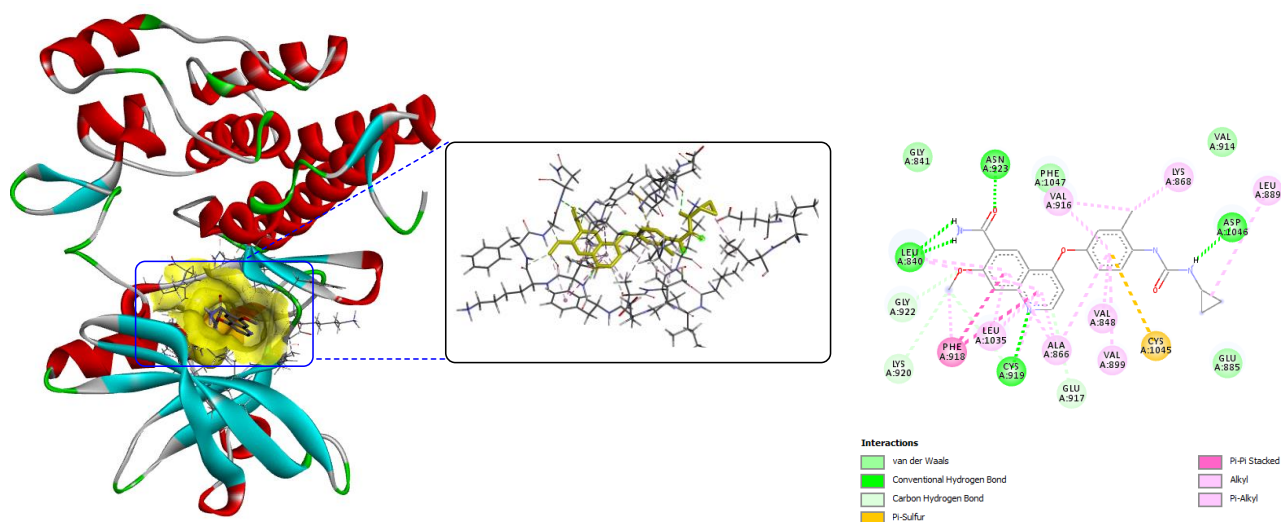


Figure 4. 3D and 2D ligand-protein interactions of VEGFR-2 active site with Lenvatinib

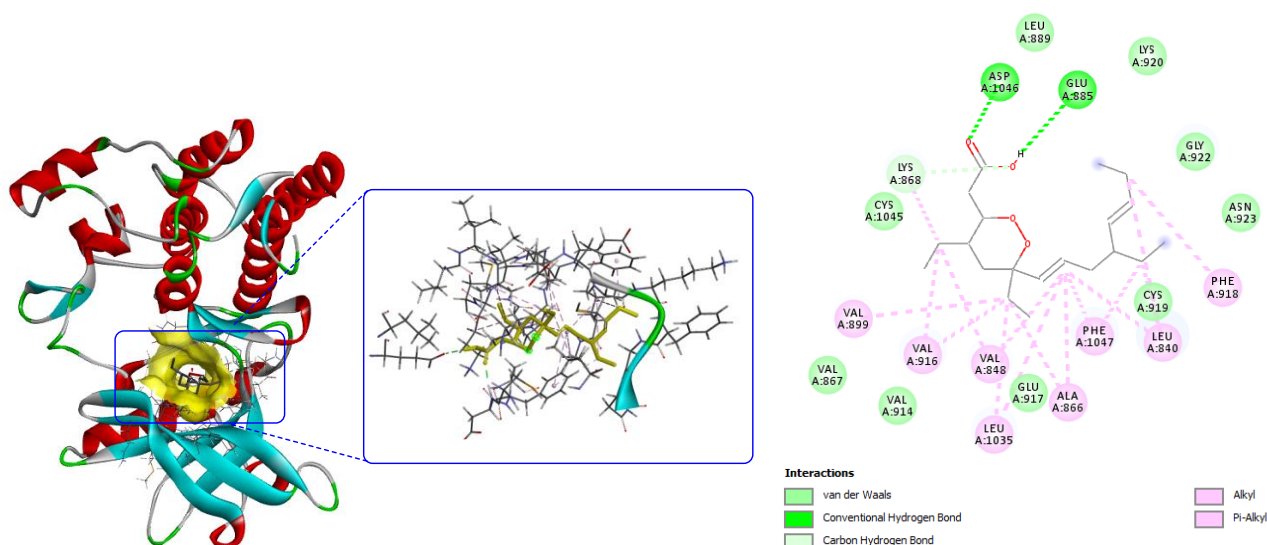


Figure 5. 3D and 2D ligand-protein interactions of VEGFR-2 active site with Plakortide M

In addition, the docking interactions of the compounds with VEGFR-2 were given in Table 7. Plakortide M, the most potent *in silico* inhibitor for the VEGFR-2 after Lenvatinib, formed H-bond interaction with ASP1046 as with Lenvatinib and interacted non-covalently with VAL899, VAL916, VAL848, ALA866, and LYS868. Honokiol, which had the second strongest binding energy for VEGFR-2, did not form H-bonds similar to those of Lenvatinib, however it interacted non-covalently with VAL848, ALA866, and VAL916. Polydatin had closed docking scores to Plakortide M and Honokiol. It was formed three hydrogen bonds responsible for the activity such as CYS919, LEU840, and ASN923 and also established a similar non-covalent interaction with the residues that Lenvatinib interacted with the active site.

In the SAR analysis with docking interactions found for VEGFR-2, it can be said that the Lenvatinib and Plakortide M structures consist of an H-bond group, a cyclic group for non-covalent interactions, and a tail that provides pi-alkyl interaction (Figure 6). The structural similarity of Plakortide M to Lenvatinib can be explained as the reason why it has a higher docking score for VEGFR-2 compared to other natural compounds by interacting with the amino acids responsible for the activity.

Table 7. The docking interactions of the most potent compounds with human VEGFR-2

Compounds	VEGFR-2 (PDB ID : 2XIR)	
	H-bonding	Other non-covalent interactions
Lenvatinib	LEU840, ASN923, CYS919, ASP1046	PHE918, CYS1045, ALA866, VAL848, LYS868, VAL916, LEU889, VAL899
Plakortide M	ASP1046, GLU885	VAL899, VAL916, VAL848, LEU1035, ALA866, PHE918, LEU840, LYS868
Honokiol	GLU917	LEU840, PHE918, CYS1045, VAL848, ALA866, VAL916, LEU1035
Polydatin	CYS919, LEU840, ASN923, GLU885	VAL848, ALA866, VAL899, LYS868, VAL916, GLY922, LEU1035, CYS1045

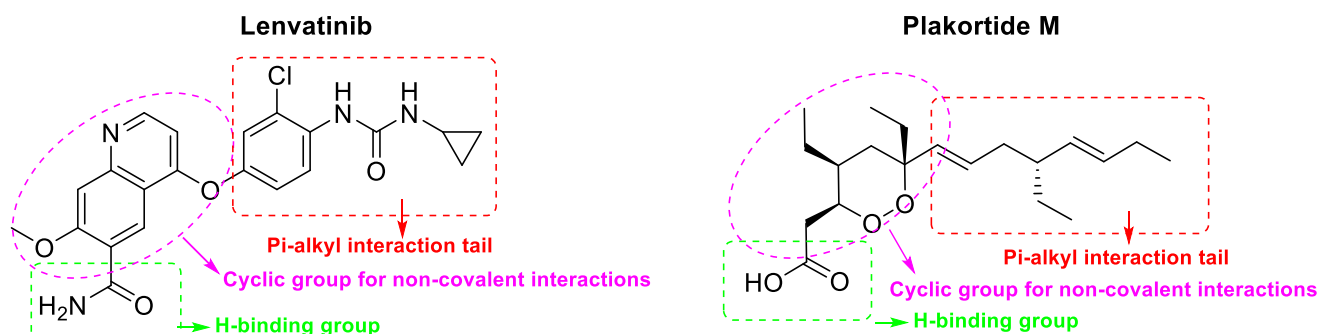


Figure 6. Structure-Activity Relationship of Lenvatinib and Plakortide M for VEGFR-2

Plakortide M, which was determined as the most potent *in silico* inhibitor for VEGFR-2 after Lenvatinib, is a bioactive product found in a marine sponge *Plakortis halichondrioides* Wilson, 1902. There is only one study in the literature on Plakortide M and it was reported that Plakortide M showed cytotoxic activity against central nervous system tumor cells, but its activity was lower than Plakortide N (del Sol Jiménez et al., 2003). On the other hand, according to our *in silico* ADMET results, Plakortide M did not cardiotoxic (not hERG inhibitor), hepatotoxic, carcinogenic, or respiratory toxicant (Table 8). Its HMTD was 0.46 log(mg/kg/day) thus it can produce toxicity in small doses (the threshold toxic dose is considered low in pkCSM if the HMTD is less than or equal to 0.477) and its theoretical inhibition concentration for VEGFR-2 was 1.22 μ M (Table 6). In addition, Plakortide M was Caco-2 permeable (high permeability if > 0.9) and highly absorbed from the intestine (90.9%). Log VDss of Plakortide M was low (-0.33) which means that it has a propensity to remain in the plasma (VDss is considered low if log VDss < -0.15). A lower dose of Plakortide M is required to achieve a given plasma concentration when considering that it can be used as a medicine and it can readily cross the blood-brain barrier (LogBB: 0.36. a logBB > 0.3 considered to readily cross the barrier).

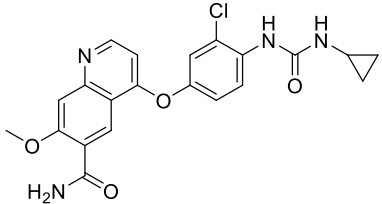
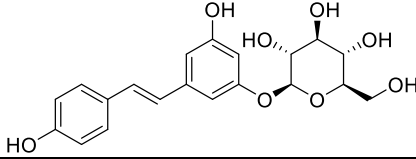
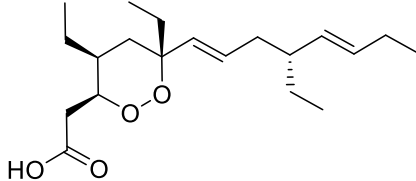
Table 8. ADMET results for Lenvatinib, Polydatin, and Plakortide M

Compounds	Important ADME Parameters						Important Toxicity Parameters				
	Caco-2 perm.	Human Intest. Abs. (%)	Log VDss	Log BBB perm.	CYP substrate or inhibitor	Total C (log ml/min/kg)	HMTD (log mg/kg/day)	hERG I-II inhibitor	Hepato-toxicity	Carcino-genicity	Respiratory toxicity
Lenvatinib	0.031	88.9	0.304	-	S: CYP3A4 I: CYP2C9 I: CYP3A4	0.213	0.426	No-Yes	Yes	+	--
Polydatin	-0.077	51.1	0.125	-	No	0.057	0.569	No	No	-	---
Plakortide M	1.561	90.9	-0.33	0.36	No	1.91	0.46	No	No	--	-

Substrate (S) of which CYPs: CYP2D6, CYP3A4. Inhibitor (I) of which CYPs: CYP2D6, CYP3A4, CYP1A2, CYP2C9, CYP2C19. The classification of toxicity endpoints : 0-0.1 (- - -), 0.1-0.3 (- -), 0.3-0.5 (-), 0.5-0.7 (+). The output value is the probability of being toxic, within the range of 0 to 1 (0 = non-toxic, 1 = toxic).

The physicochemical properties of Lenvatinib, Polydatin, and Plakortide M were indicated in Table 9. Lenvatinib and Plakortide M have a high Log P value, while Polydatin is very low at 0.447. However, it can be interpreted that the hydroxyl groups in the compound interact with the residues in the active site of the enzyme as acceptor and donor and cause an increase in the inhibitory activity. In addition, the hydroxyl groups in Polydatin caused the polar surface area to expand. This shows that the potent *in silico* inhibitory activities of Polydatin and Plakortide M, which are determined as lead compounds, are related to their properties with LogP, Rotatable Bonds, Hydrogen bond acceptor and donor, and polar surface area.

Table 9. Molecular properties and depictions of Lenvatinib, Polydatin, and Plakortide M

Compounds	Molecular weight	LogP	Rotatable Bonds	Acceptors	Donors	Surface Area	Depictions
Lenvatinib	426.86	4.072	6	5	3	176.867	
Polydatin	390.388	0.447	5	8	6	160.705	
Plakortide M	338.488	5.295	10	3	1	146.4	

In conclusion, while Lenvatinib was reported to have the most potential adverse effects such as cardiotoxicity and hypertension among VEGFR-TKIs (Hou et al., 2021), neither Polydatin nor Plakortide M showed toxicity according to our results. Supporting the results, the cardioprotective effect (Zhang et al., 2017) and many other pharmacological effects of Polydatin were reported in the literature (Rivière et al., 2010; Shiyu et al., 2011; Liu et al., 2011; Lanzilli et al., 2012; Ji et al., 2012; Wu et al., 2012; Zhang et al., 2012; Wang et al., 2015; Gao et al., 2020), but only one study stated that Plakortide M has antitumor activity (del Sol Jiménez et al., 2003). The results suggested that Polydatin and Plakortide M can act like Lenvatinib at the active site of VEGFR-1 and VEGFR-2, respectively and they may be potential inhibitors for these targets.

CONCLUSION

Due to the serious toxicity of VEGFR-TKIs, mainly Lenvatinib, used in cancer therapy, the search for natural and non-toxic compounds targeting VEGFRs continues. The present study identified Polydatin and Plakortide M as *in silico* inhibitors of VEGFR-1 and VEGFR-2, respectively which are important drug targets in kidney cancer. Also, the designated compounds do not show toxicity according to both our results and the literature. *In vitro* and *in vivo* studies are needed to find the inhibitory potential and toxicity profiles of Polydatin and Plakortide M against VEGFRs.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- del Sol Jiménez M, Garzón SP, Rodríguez AD, 2003. Plakortides M and N, bioactive polyketide endoperoxides from the Caribbean marine sponge Plakortis halichondrioides. *J Nat Prod.* 66(5):655-661.
- Du QH, Peng C, Zhang H, 2013. Polydatin: a review of pharmacology and pharmacokinetics. *Pharmaceutical biology*, 51(11):1347–1354.

- Erman M, Biswas B, Danchaivijitr P, Chen L, Wong YF, Hashem T, Lim CS, Karabulut B, Chung HJ, Chikatapu C, Ingles S, Slimane K, Kanesvaran R, 2021. Prospective observational study on Pazopanib in patients treated for advanced or metastatic renal cell carcinoma in countries in Asia Pacific, North Africa, and Middle East regions: PARACHUTE study. *BMC Cancer*. 21(1):1021.
- Fogli S, Porta C, Del Re M, Crucitta S, Gianfilippo G, Danesi R, Rini BI, Schmidinger M, 2020. Optimizing treatment of renal cell carcinoma with VEGFR-TKIs: a comparison of clinical pharmacology and drug-drug interactions of anti-angiogenic drugs. *Cancer Treat Rev*. 84:101966.
- Gao Y, Dai X, Li Y, Li G, Lin X, Ai C, Cao Y, Li T, Lin B, 2020. Role of Parkin-mediated mitophagy in the protective effect of polydatin in sepsis-induced acute kidney injury. *Journal of translational medicine*, 18(1):114.
- Haque I, Subramanian A, Huang CH, Godwin AK, Van Veldhuizen PJ, Banerjee S, Banerjee SK, 2017. The Role of Compounds Derived from Natural Supplement as Anticancer Agents in Renal Cell Carcinoma: A Review. *Int J Mol Sci*. 19(1):107.
- Hou W, Ding M, Li X, Zhou X, Zhu Q, Varela-Ramirez A, Yi C, 2021. Comparative evaluation of cardiovascular risks among nine FDA-approved VEGFR-TKIs in patients with solid tumors: a Bayesian network analysis of randomized controlled trials. *J Cancer Res Clin Oncol*. 147(8):2407-2420.
- Jeong W, Doroshow JH, Kummar S, 2013. United States Food and Drug Administration approved oral kinase inhibitors for the treatment of malignancies. *Curr Probl Cancer*. 37(3):110-144.
- Ji H, Zhang X, Du Y, Liu H, Li S, Li L, 2012. Polydatin modulates inflammation by decreasing NF- κ B activation and oxidative stress by increasing Gli1, Ptch1, SOD1 expression and ameliorates blood-brain barrier permeability for its neuroprotective effect in pMCAO rat brain. *Brain Res Bull*. 87(1):50-59.
- Jia H, Bagherzadeh A, Bicknell R, Duchon MR, Liu D, Zachary I, 2004. Vascular endothelial growth factor (VEGF)-D and VEGF-A differentially regulate KDR-mediated signaling and biological function in vascular endothelial cells. *J Biol Chem*. 279(34):36148-57.
- Kang HG, Lee HK, Cho KB, Park SI, 2021. A Review of Natural Products for Prevention of Acute Kidney Injury. *Medicina (Kaunas)*. 57(11):1266.
- Kinget L, Roussel E, Verbiest A, Albersen M, Rodríguez-Antona C, Graña-Castro O, Inglada-Pérez L, Zucman-Rossi J, Couchy G, Job S, de Reyniès A, Laenen A, Baldewijns M, Beuselinck B, 2021. MicroRNAs Targeting HIF-2 α , VEGFR1 and/or VEGFR2 as Potential Predictive Biomarkers for VEGFR Tyrosine Kinase and HIF-2 α Inhibitors in Metastatic Clear-Cell Renal Cell Carcinoma. *Cancers (Basel)*. 13(12):3099.
- Lesslie DP, Summy JM, Parikh NU, Fan F, Trevino JG, Sawyer TK, Metcalf CA, Shakespeare WC, Hicklin DJ, Ellis LM, Gallick GE, 2006. Vascular endothelial growth factor receptor-1 mediates migration of human colorectal carcinoma cells by activation of Src family kinases. *Br J Cancer*. 94(11):1710-7.
- Lian L, Li XL, Xu MD, Li XM, Wu MY, Zhang Y, Tao M, Li W, Shen XM, Zhou C, Jiang M, 2019. VEGFR2 promotes tumorigenesis and metastasis in a pro-angiogenic-independent way in gastric cancer. *BMC Cancer*. 28;19(1):183.
- Liu H, Zhao S, Zhang Y, Wu J, Peng H, Fan J, Liao J, 2011. Reactive oxygen species-mediated endoplasmic reticulum stress and mitochondrial dysfunction contribute to polydatin-induced apoptosis in human nasopharyngeal carcinoma CNE cells. *J Cell Biochem*. 112(12):3695-3703.
- Molaei E, Molaei A, Abedi F, Hayes AW, Karimi G, 2021. Nephroprotective activity of natural products against chemical toxicants: The role of Nrf2/ARE signaling pathway. *Food Sci Nutr*. 9(6):3362-3384.
- Pandey AK, Singhi EK, Arroyo JP, Ikizler TA, Gould ER, Brown J, Beckman JA, Harrison DG, Moslehi J, 2018. Mechanisms of VEGF (Vascular Endothelial Growth Factor) Inhibitor-Associated Hypertension and Vascular Disease. *Hypertension* 71(2):e1-e8.
- Pires DE, Blundell TL, Ascher DB, 2015. pkCSM: Predicting Small-Molecule Pharmacokinetic and Toxicity Properties Using Graph-Based Signatures. *J Med Chem*. 58(9):4066-4072.

- Prša P, Karademir B, Biçim G, Mahmoud H, Dahan I, Yalçın AS, Mahajna J, Milisav I, 2020. The potential use of natural products to negate hepatic, renal and neuronal toxicity induced by cancer therapeutics. *Biochem Pharmacol.* 173:113551.
- Rivière C, Papastamoulis Y, Fortin PY, Delchier N, Andriamanarivo S, Waffo-Teguo P, Kapche GD, Amira-Guebalia H, Delaunay JC, Mérillon JM, Richard T, Monti JP, 2010. New stilbene dimers against amyloid fibril formation. *Bioorg Med Chem Lett.* 20(11):3441-3443.
- Roskoski R Jr., 2022. Properties of FDA-approved small molecule protein kinase inhibitors: A 2022 update. *Pharmacol Res.* 175:106037.
- Sharma R, Kadife E, Myers M, Kannourakis G, Prithviraj P, Ahmed N, 2021. Determinants of resistance to VEGF-TKI and immune checkpoint inhibitors in metastatic renal cell carcinoma. *J Exp Clin Cancer Res.* 40(1):186.
- Shiyu S, Zhiyu L, Mao Y, Lin B, Lijia W, Tianbao Z, Jie C, Tingyu L, 2011. Polydatin up-regulates Clara cell secretory protein to suppress phospholipase A2 of lung induced by LPS in vivo and in vitro. *BMC Cell Biol.* 12:31.
- Simons M, Gordon E, Claesson-Welsh L, 2016. Mechanisms and regulation of endothelial VEGF receptor signalling. *Nat Rev Mol Cell Biol.* 17(10):611-625.
- Sung H, Ferlay J, Siegel RL, Laversanne M, Soerjomataram I, Jemal A, Bray F, 2021. Global Cancer Statistics 2020: GLOBOCAN Estimates of Incidence and Mortality Worldwide for 36 Cancers in 185 Countries. *CA Cancer J Clin.* 71(3):209-249.
- Vural P, 2018. Fizyolojik ve Patolojik Anjiogenezde Vasküler Endotelial Büyüme Faktörünün Rolü. *Türk Klinik Biyokimya Derg.* 16(1): 53-62.
- Wang HL, Gao JP, Han YL, Xu X, Wu R, Gao Y, Cui XH, 2015. Comparative studies of polydatin and resveratrol on mutual transformation and antioxidative effect in vivo. *Phytomedicine.* 22(5):553-559.
- Wang X, Xie Z, Lou Z, Chen Y, Huang S, Ren Y, Weng G, Zhang S, 2021. Regulation of the PTEN/PI3K/AKT pathway in RCC using the active compounds of natural products in vitro. *Mol Med Rep.* 24(5):766.
- Wu MJ, Gong X, Jiang R, Zhang L, Li XH, Wan JY, 2012. Polydatin protects against lipopolysaccharide-induced fulminant hepatic failure in D-galactosamine-sensitized mice. *International journal of immunopathology and pharmacology.* 25(4):923-934.
- Xiong G, Wu Z, Yi J, Fu L, Yang Z, Hsieh C, Yin M, Zeng X, Wu C, Lu A, Chen X, Hou T, Cao D, 2021. ADMETlab 2.0: an integrated online platform for accurate and comprehensive predictions of ADMET properties. *Nucleic Acids Res.* 49(W1):W5-W14.
- Yan JD, Liu Y, Zhang ZY, Liu GY, Xu JH, Liu LY, Hu YM, 2015. Expression and prognostic significance of VEGFR-2 in breast cancer. *Pathol Res Pract.* 211(7):539-543.
- Zhang H, Yu CH, Jiang YP, Peng C, He K, Tang JY, Xin HL, 2012. Protective effects of polydatin from *Polygonum cuspidatum* against carbon tetrachloride-induced liver injury in mice. *PLoS One.* 7(9):e46574.
- Zhang M, Zhao Z, Shen M, Zhang Y, Duan J, Guo Y, Zhang D, Hu J, Lin J, Man W, Hou L, Wang H, Sun D, 2017. Polydatin protects cardiomyocytes against myocardial infarction injury by activating Sirt3. *Biochim Biophys Acta Mol Basis Dis.* 1863(8):1962-1972.

Atf İçin: Büyükkonuk Özkılıç R, Sogukomerogullari HG, Sönmez M, 2022. Sülfonamid Grubu İçeren Yeni Karboksamid Ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Fe(II) Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Çalışmaları.İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1723 – 1733.

To Cite:Büyükkonuk Özkılıç R, Sogukomerogullari HG, Sönmez M, 2022. Synthesis, Characterization and Thermal Studies of New Carboxamide Ligand and Co(II), Ni(II), Cu(II) and Fe(II) Metal Complexes Containing Sulfonamide Group. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1723 – 1733.

Sülfonamid Grubu İçeren Yeni Karboksamid Ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Fe(II) Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Çalışmaları

Rabia BÜYÜKKONUK ÖZKILIÇ¹, Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI², Mehmet SÖNMEZ¹

ÖZET: Yeni *N*-karboksamid ligandı 2-benzoil-*N*-(4-(aminosülfonil)fenil)-3-okso-3-fenilpropanamid (HL), dibenzoilasetik asit-*N*-karboksietilamid ve sülfonilamidin reaksiyonundan sentezlendi. Daha sonra ligandın sırasıyla Cu(OAc)₂·H₂O, Co(OAc)₂·4H₂O, Ni(OAc)₂·4H₂O ve Fe(OAc)₂ metal tuzları ile 1:2 metal:ligand sitokiyometrik oranında reaksiyonundan metal kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen karboksamid ligandı ve metal kompleksleri, UV-Vis, FT-IR, NMR, elementel analiz, TGA-DTA gibi çeşitli tekniklerle karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Metal kompleks, *N*-Karboksamid ligand, Karakterizasyon, Termal Çalışmalar

Synthesis, Characterization and Thermal Studies of New Carboxamide Ligand and Co(II), Ni(II), Cu(II) and Fe(II) Metal Complexes Containing Sulfonamide Group

ABSTRACT: The new *N*-carboxamide ligand 2-benzoyl-*N*-(4-(aminosulfonyl)phenyl)-3-oxo-3-phenylpropanamide (HL) was synthesized from the reaction of dibenzoylacetate acid-*N*-carboxyethylamide and sulfonamide. Then, metal complexes were synthesized from the reaction of ligand with Cu(OAc)₂·H₂O, Co(OAc)₂·4H₂O, Ni(OAc)₂·4H₂O and Fe(OAc)₂ metal salts in a 1:2 metal:ligand cytochiometric ratio, respectively. The synthesized carboxamide ligand and its metal complexes were characterized by various techniques such as UV-Vis, FT-IR, NMR, elemental analysis, TGA-DTA.

Keywords: Metal complex, *N*-Carboxamide ligand, Characterization, Thermal Studies

¹Rabia BÜYÜKKONUK ÖZKILIÇ (Orcid ID: 0000-0003-1518-6154), Mehmet SÖNMEZ (Orcid ID:0000-0003-3127-666X), Gaziantep Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 27310, Gaziantep, Türkiye

²Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI (Orcid ID:0000-0002-0575-8131), Gaziantep Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Tıbbi Hizmetler ve Teknikleri Bölümü, 27310, Gaziantep, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehmet SÖNMEZ, e-mail: msonmez@gantep.edu.tr

Bu çalışma Rabia BÜYÜKKONUK ÖZKILIÇ'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Bu makalenin bir kısmı 28-29 Haziran 2019 tarihlerinde Ankara'da düzenlenen "2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019) Kongresinde" poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Karboksamitler koordinasyon bileşiklerinin sentezinde kullanılmakta ve geçiş metal iyonları ile güçlü bağ yapabilme özelliği göstermektedir. Son zamanlarda karboksamit bileşiklerine metal iyonlarının bağlanmasıyla oluşan kompleks çalışmaları artmıştır.(Kiani ve ark., 2020; Öztürkkan Özbek ve ark., 2020; Verma ve ark., 2021; SathishKumar ve ark., 2022) Karboksamit bileşikleri geniş spektrumlu uygulama alanları nedeniyle özellikle dikkat çekmektedir. Karboksamit ligandlar ve metal kompleksleri çoğunlukla biyolojik (Zhang ve ark., 2021; Tomar ve ark., 2022), kataliz (Panda ve ark., 2020; Khademi ve ark., 2022), farmasötik kimya (Rambabu ve ark., 2022) gibi bir çok alanda uygulaması olan bileşiklerdir. Özellikle, bazı karboksamit çeşitlerinin kanser tedavisinde, bazılarının da enfeksiyon hastalıkları tedavisinde kullanılabileceği bildirilmiştir (Rybalova ve ark., 2007).

DNA bağlama/bölünme, antioksidan, antiviral, antikanser, antifungal ve antibakteriyel aktivite gibi biyolojik sistemlerdeki potansiyel kullanımları nedeniyle, verimli biyolojik aktiviteye sahip yeni organik ve inorganik bileşiklerin sentezi son yıllarda büyük ilgi görmüştür. (Pokhodylo ve ark., 2021; Dhau ve ark., 2021; Kava ve ark., 2021; Ali ve ark., 2021; Fedorova ve ark., 2022; Liu ve ark., 2022). Karboksamit bileşikleri, güçlü antifungal ve antibakteriyel özelliklerinden dolayı son zamanlarda popülerlik kazanmıştır. Özellikle kompleks bileşiklerin ligandlara oranla daha yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür (Sönmez ve ark., 2010a; Gülcan ve ark., 2012).

Bu çalışmada, sülfonamit grubu içeren yeni bir *N*-karboksamit ligandı ile Fe(II), Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen sülfonamit ligand ve komplekslerinin yapısı UV-Vis, elementel analiz, FT-IR, TGA/DTA ve NMR spektrumları kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca kompleks yapıların termal çalışmaları yapılmış ve termal kararlılıkları tartışılmıştır.

MATERYAL ve METOT

Materyal

Çalışmada kullanılan tüm reaktantlar ve çözücüler Aldrich ya da Merck firmasından ticari olarak temin edilip, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Elementel analiz değerleri Thermo Scientific Flash 2000 marka ve modeli elementel analiz cihazıyla kaydedilmiştir. Karboksamit ligand ve komplekslerinin molar iletkenliği ise ORION 4 STAR pH Conductivity Benchtop model kondüktivimetre kullanılarak oda sıcaklığında ve DMF çözücüsünde belirlenmiştir. UV-Vis spektrumu PG Instruments T80+UV/Vis. Spektrometre ile ölçülmüştür. Örnekler DMF içinde çözülmüş ve spektrum 190-1100 nm arası taranmıştır. Komplekslerin manyetik moment değerleri Sherwood Scientific model cihazda ölçülmüştür. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Bruker High PerformanceDigital FT-NMR (400 MHz) spektrometrede örnekler d₆-DMSO'da çözülerek ve iç standart olarak TMS kullanılarak kaydedilmiştir. FT-IR spektrumunda 4000-400 cm⁻¹ aralığında Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometresi (ATR) model FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Termal davranışlar ise Setaram Simultaneous TGA/DTA model termogravimetrik analiz cihazında 20-1000 °C ve hava ortamında ısıtılmıştır.

N-(4-(sulfamoil)fenil)-2-benzoil-3-okso-3-fenilpropanamit Ligandının Sentezi (HL)

Sülfonilamit (0.5 mmol, 0,086 g) bir balona alınarak 30 mL THF de çözüldü. Sonrasında üzerine damla damla Dibenzoilasetikasit-*N*-karboksiamit (0.5 mmol, 0.170 g) eklendi. Geri soğutucu altında 48 saat reflaks edildi. Çözücü evaporatörden uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz katı dietileterde birkaç kez yıkandı ve desikatörde kurutuldu. Beyaz renkli, Verim %80, FT-IR(ATR) v, cm⁻¹: 3260 (NH), 2987 (C-HAr), 2886 (C-HAlp), 1699, 1674, 1622, (C=O), 1225 (SO₂ asimetrik), 1066 (SO₂ simetrik). ¹H NMR δ, ppm. 11.18 (s, 2H, NH-1), 10.87 (s, 1H, NH-2), 7.99-7.67 (m, 14H, aromatik protonlar),

6.85 (s, 1H, C6). ^{13}C NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ (ppm): 192.76 (C=O) C(7)), 164.94 (amit karbonil (C=O) C(5)), 112.74-143.52 (aromatik karbonlar). UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 269.35 (1.552), 320.00 (1.027) nm. Λ_{M} (DMF, 10^{-3} M): $1.78 \mu\text{S cm}^{-1}$. Teorik: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (422,45 g/mol): C:62.55; H:4.29; N:6.63; S:6.09. Bulunan: C:62.04; H:4.78; N:6.68; S: 6.35 %.

Komplekslerin Genel Sentezi

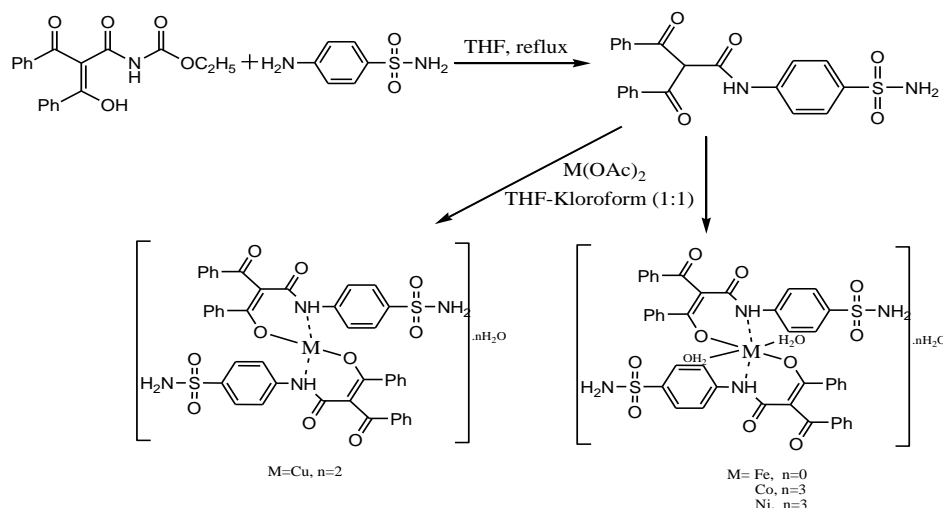
N-(4-(sulfamoil)fenil)-2-benzoil-3-okso-3-fenilpropanamit ligandı (LH) (0.5 mmol, 0.211 g) 20 mL THF:kloroform (1:1) çözücü karışımında çözüldü. Üzerine 0.25 mmol metal asetat tuzu ($\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.050 g), $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.062 g), $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.062), $\text{Fe}(\text{AcO})_2$ (0.043 g), 0.25 mmol) 10 mL metanolde çözülerek damla damla eklendi. Ani renk dönüşümü meydana geldi. Reaksiyon 60-65 °C de 1 saat boyunca devam ettirildi. Çöken katı süzülde, soğuk metanol ve dietileterde bir kaç defa yıkandı. Elde edilen ürün etil alkolde saflaştırıldı.

[CuL_2] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi (**L-Cu**): Yeşil, Verim 0.153 g (65 %); 246-247 °C. IR, (ATR) ν , cm^{-1} : 3358 (O-H); 3230 (N-H); 3060 (C-H) $_{\text{arom.}}$; 2970 (C-H) $_{\text{alifatik}}$; 1715 (C=O); 1255 (SO_2) $_{\text{asim}}$; 1152 (SO_2) $_{\text{sim}}$; 540 (M-N); 447 (M-O). μ_{eff} : 1.60 BM. UV-Vis (DMF, λ_{max} nm, (Abs.)): 400 (0.060), 380 (0.770), 360 (0.275), 270 (1.097) nm. Λ_{M} (DMF, 10^{-3} M): $2.49 \mu\text{S cm}^{-1}$. Teorik $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{CuN}_4\text{O}_{12}\text{S}_2$ (942.47): C, 56.07, H, 4.06, N, 5.94, S, 6.80 Bulunan: C, 56.43, H, 4.57, N, 5.19, S, 6.09 %.

[$\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksi (**L-Co**): Kahverengi, Verim 0.174 g (70 %); 113-115 °C. IR, (ATR) ν , cm^{-1} : 3384(O-H); 3269 (N-H); 3050 (C-H) $_{\text{arom.}}$; 2972 (C-H) $_{\text{alifatik}}$; 1734, 1675 (C=O); 1250 (SO_2) $_{\text{asim}}$; 1153 (SO_2) $_{\text{sim}}$; 537 (M-N); 461 (M-O). μ_{eff} : 4.86 BM. UV-Vis (DMF, λ_{max} nm, (Abs.)): 405 (0.079), 280 (1.265), 270 (1.467) nm. Λ_{M} (DMF, 10^{-3} M): $2.88 \mu\text{S cm}^{-1}$. Teorik $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{CoN}_4\text{O}_{15}\text{S}_2$ (991.90): C, 53.28, H, 4.47, N, 5.65, S, 6.47 Bulunan: C, 52.73, H, 4.58, N, 5.23, S, 6.13 %.

[$\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksi (**L-Ni**): Yeşil, Verim 0.136 g (55 %); 165-167 °C. IR, (ATR) ν , cm^{-1} : 3349 (O-H); 3229 (N-H); 3060 (C-H) $_{\text{arom.}}$; 2968 (C-H) $_{\text{alifatik}}$; 1700 (C=O); 1287 (SO_2) $_{\text{asim}}$; 1152 (SO_2) $_{\text{sim}}$; 539 (M-N); 455 (M-O). μ_{eff} : 2.69 BM. UV-Vis (DMF, λ_{max} nm, (Abs.)): 410 (0.055), 360 (0.480), 282 (1.083), 270 (1.372) nm. Λ_{M} (DMF, 10^{-3} M): $3.51 \mu\text{S cm}^{-1}$. Teorik $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{NiO}_{15}\text{S}_2$ (991.66): C, 53.29, H, 4.47, N, 5.92, S, 6.47 Bulunan: C, 53.75, H, 4.59, N, 5.23, S, 6.13 %.

[$\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$] kompleksi (**L-Fe**): Bordo, Verim 0.140 g (60 %); 185 °C dekompoze. IR, (ATR) ν , cm^{-1} : 3346 (O-H); 3273 (N-H); 3001 (C-H) $_{\text{arom.}}$; 2900 (C-H) $_{\text{alifatik}}$; 1734 (C=O); 1250 (SO_2) $_{\text{asim}}$; 1066 (SO_2) $_{\text{sim}}$; 538 (M-N); 454 (M-O). μ_{eff} : 4.01 BM. UV-Vis (DMF, λ_{max} nm, (Abs.)): 405 (0.038), 360 (0.248), 285 (1.358), 270 (1.876) nm. Λ_{M} (DMF, 10^{-3} M): $2.37 \mu\text{S cm}^{-1}$. Teorik $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{FeO}_{12}\text{S}_2$ (934.77): C, 56.54, H, 4.10, N, 5.99, S, 6.86 Bulunan: C, 56.80, H, 4.81, N, 5.23, S, 6.14 %.

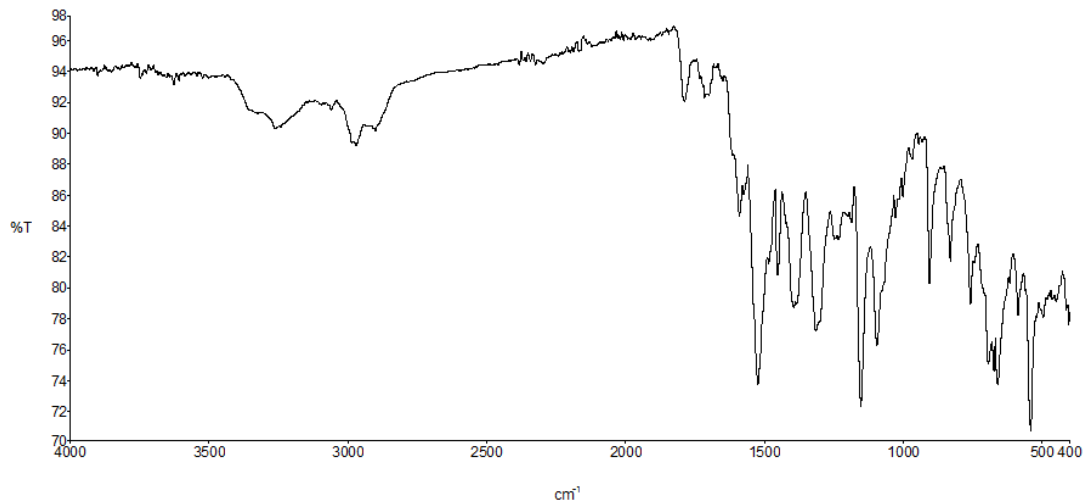


Şekil 1. Karboksamit ligand ve metal komplekslerinin genel sentez şeması

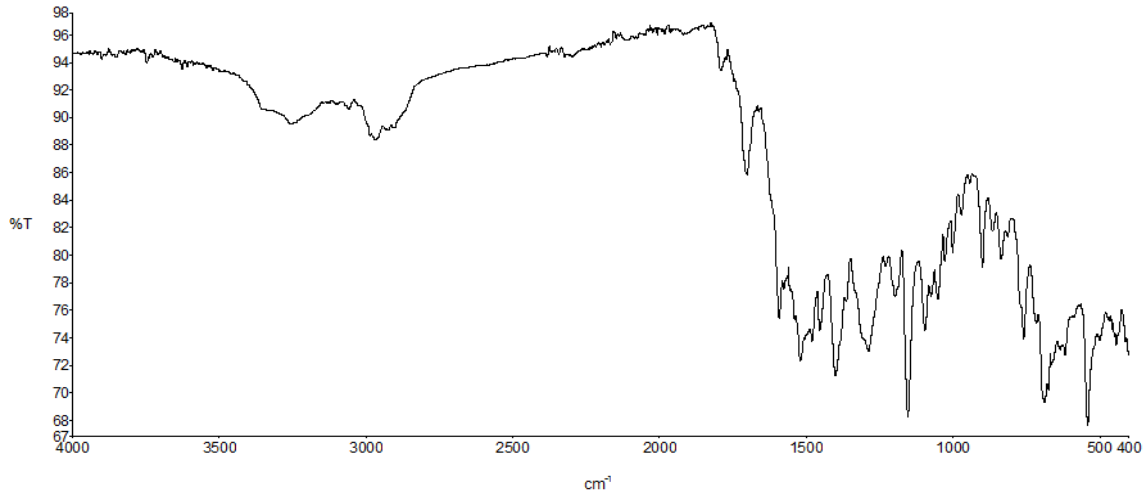
BULGULAR VE TARTIŞMA

Sülfonilamit ile Dibenzoilasetikasit-*N*-karboksiamit THF çözücüsünde 48 saat reflaks edilerek *N*-(4-(sulfamoil)fenil)-2-benzoil-3-okso-3-fenilpropanamit ligandı (HL) sentezlendi. Sentezlenen karboksamit ligandının sırasıyla Ni(AcO)₂·4H₂O, Fe(AcO)₂, Co(AcO)₂·4H₂O ve Cu(AcO)₂·H₂O metal tuzlarıyla 1:2 ligand:metal sitokiyometrik oranında reaksiyonundan L-Ni, L-Fe, L-Co ve L-Cu sentezlendi. Sentezlenen bileşikler NMR (sadece ligand), FT-IR, UV-Vis, elementel analiz, manyetik süsebtibilite ve TGA/DTA ile karakterize edildi. Kompleks bileşiklerin oda sıcaklığında havaya karşı kararlı olduğu ve DMF, DMSO, asetonitril gibi organik çözücülerde çözülebildiği görülmektedir. Komplekslerin genel yapısının [CuL₂]*n*H₂O ve [ML₂(H₂O)₂]*n*H₂O (M=Co(II), Fe(II), Ni(II)) olduğu düşünülmektedir. Manyetik süsebtibilite sonuçları değerlendirildiğinde demir, kobalt ve nikel komplekslerinin oktahedral, bakır kompleksinin ise kare düzlem geometride olduğu düşünülmektedir. Bileşiklerin elektrolitik iletkenliğinin 1.78-3.51 $\mu\text{S cm}^{-1}$ arasında olduğu ve elektrolitik iletkenliklerinin olmadığı görülmektedir. (Maravalli ve ark., 1999)

Karboksamit ligandında keto-enol tautomerliği bulunmaktadır. Ligandın FT-IR ve NMR spektrumları keto formunda bulunduğunu göstermektedir. Ligandın kompleks oluştururken enol formunda kompleksleşmeye katıldığı düşünülmektedir. Bileşiklerin FT-IR spektrumlarına bakıldığında, (N-H) gerilme bandı liganda 3260 cm^{-1} de komplekslerde ise 3273-3229 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir. (N-H) gerilme bandının komplekslerde yukarı aşağı (13-31 cm^{-1}) kayması kompleksleşmenin (N-H) grubu üzerinden olabileceğini göstermektedir (Neethu ve ark., 2021). 3346-3384 cm^{-1} aralığında kompleks yapılarındaki suya ait olan O-H gerilme bandı görülmektedir. Bileşiklerde 3060-2987 cm^{-1} aralığında görülen bantlar aromatik (C-H) gerilme bantlarıyken, 2972-2886 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar alifatik (C-H) gerilme bantlarıdır. Bileşiklerde 1734-1622 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar (C=O) gerilme bandına aittir. (Güler ve ark., 2021) Bileşiklerde 1287/1066 cm^{-1} aralığında sülfür dioksit (SO₂) simetrik/asimetrik gerilme titreşimleri görülmektedir. (Güler ve ark., 2021) Komplekslerde metal-N ve metal-O bantlarının sırasıyla 540-537 cm^{-1} ve 461-447 cm^{-1} aralığında olduğu gözlenmektedir (Belal ve ark., 2015; Sogukomerogullari ve ark., 2019). (Şekil 1-2)



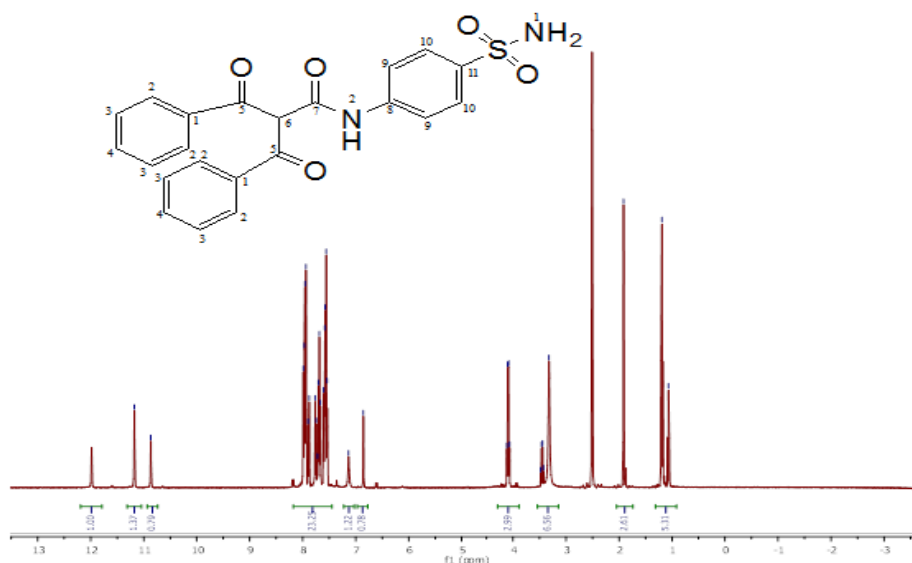
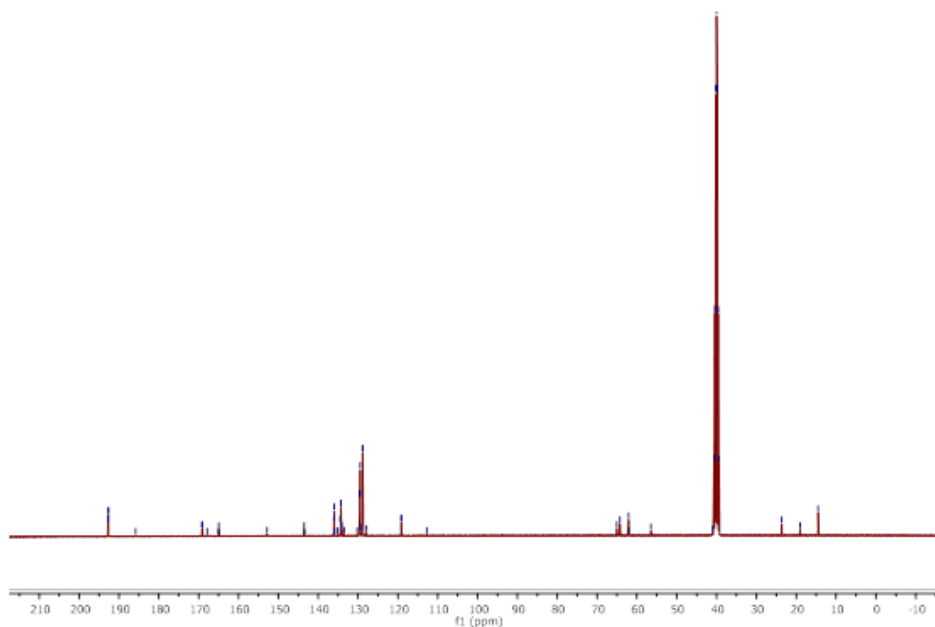
Şekil 1. Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 2. Ni(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

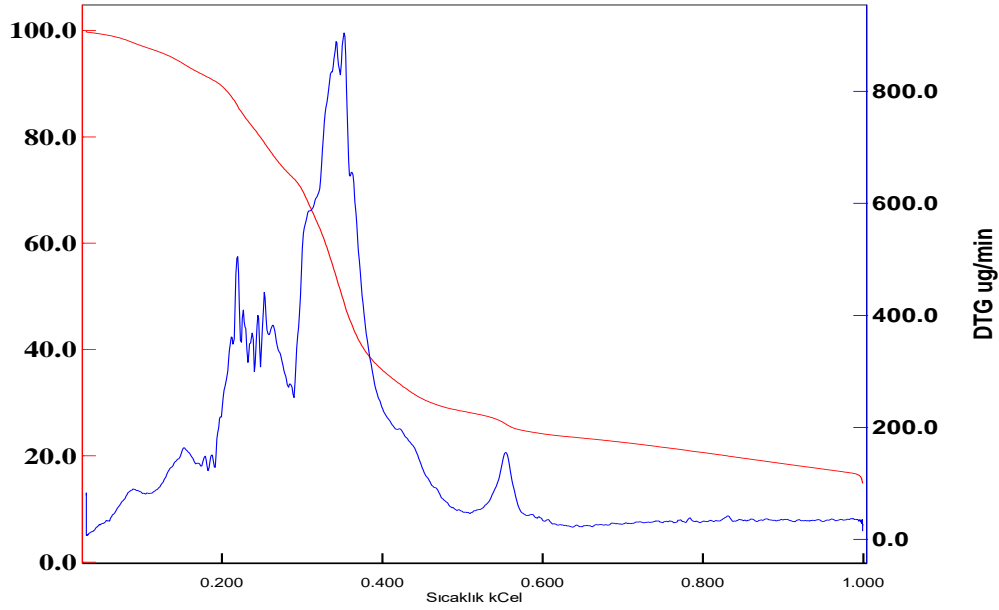
Bileşiklerin UV-Vis spektrumları 10^{-5} M konsantrasyonda ve DMF çözücüsünde 190-1100 nm aralığında alınmıştır. Bileşiklerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, 269-285 nm aralığında $\pi-\pi^*$ geçişlerinin, 320-380 nm aralığında ise $n-\pi^*$ geçişlerinin olduğu gözlenmiştir. Komplekslerde 400-410 nm aralığında zayıf yük transfer geçişleri gözlenmektedir. d-d geçişleri ise net bir şekilde gözlemlenememiştir. Net görülememesinin nedeninin ise diğer geçişlerin d-d geçişlerini maskelesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Manyetik süsebtibilite değerleri incelendiğinde bakır kompleksinin 1.60 BM olduğu görülmektedir. Cu(II) kompleksinin kısmi antiferromanyetik özellikte kare düzlem yapıda olduğu düşünülmektedir (Ray ve ark., 2003; Thaker ve ark., 2006). Co(II) kompleksinin manyetik süsebtibilite değeri 4.86 BM'dir. Kobalt kompleksinin kısmi ferromanyetik özellikte ve oktahedral geometride olduğu düşünülmektedir (Mishra ve ark., 2006). Ni(II) kompleksinin manyetik süsebtibilite değeri 2.69 BM olup, bu kompleks için oktahedral geometri önerilmektedir. (Salib ve ark., 2003) Fe(II) kompleksinin manyetik süsebtibilite değeri 4.01 BM olup, kısmi antiferromanyetik özellikte ve oktahedral geometride olduğu düşünülmektedir. (Salib ve ark., 2003).

Karboksamit ligandının $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları solvent olarak $\text{DMSO-}d_6$ kullanılarak kaydedilmiştir. Ligandın (HL) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde NH-1 ve NH-2 protonlarının sırasıyla 11.18 ppm de singlet (2H) ve 10.87 ppm de singlet (1H) olduğu görülmektedir. 7.99-7.67 ppm aralığında aromatik protonlar multipler olarak (14 H) kaydedilmiştir. C-6 protonu ise singlet (1 H) olarak 6.85 ppm de gözlenmiştir (Şekil 3). Ligandın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 192.76 ppm de karbonil (C=O) C(7) karbonu, 164.94 ppm de amit karbonil (C=O) C(5) karbonu ve 143.52-112.74 ppm aralığında ise aromatik karbonlar kaydedilmiştir (Şekil 4).

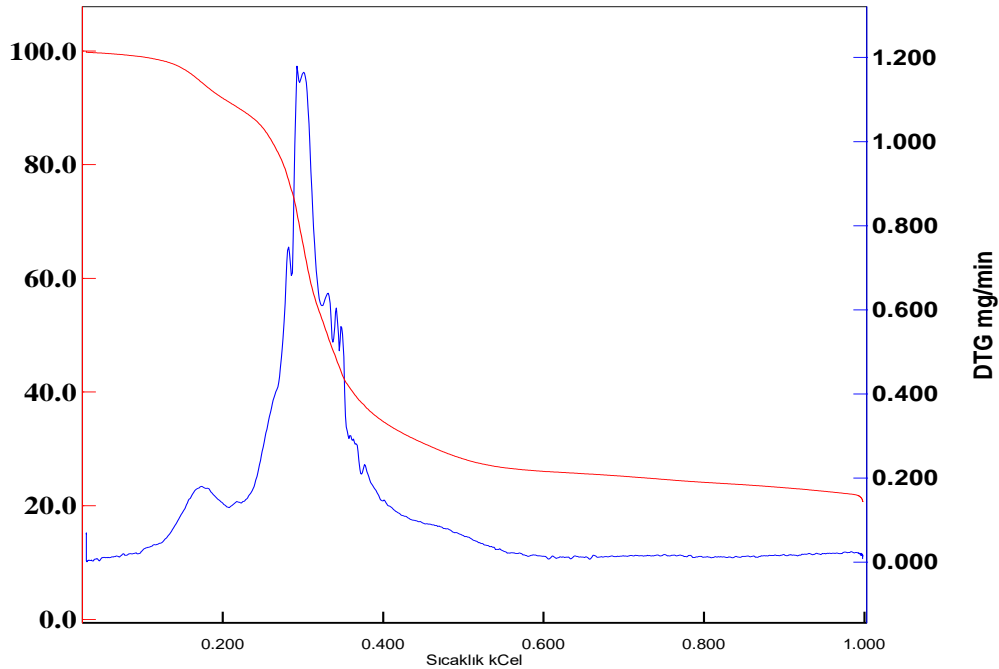
Şekil 3. Ligandın ¹H-NMR spektrumuŞekil 4. Ligandın ¹³C-NMR spektrumu

Sentezlenen karboksamit komplekslerin termal kararlılıklarının incelenmesi için TGA eğrilerinden yararlanılmıştır. TGA eğrileri 60 saniyede bir 10 °C sıcaklık artışı olacak şekilde, 25-1000 °C sıcaklık aralığında, kuru hava ortamında alınarak kaydedilmiştir. Karboksamit komplekslerinin TGA eğrilerine bakıldığında, termal kararlılıklarının Fe>Cu>Co>Ni olduğu görülmüştür. **L-Co** kompleksinin TGA eğrisi analiz edildiğinde, toplamda beş basamakta termal bozunum olduğu görülmüştür. Birinci ve ikinci basamakta toplamda 5 mol su dehidratasyonu (Sönmez ve ark., 2010b), üçüncü basamakta 4 mol fenil çıkışı, dördüncü ve beşinci basamaklarda ise organik grupların dekompoze olduğu ve en son metal oksite dönüştüğü görülmüştür. (Şekil 5) **L-Cu** kompleksinin TGA eğrisi analiz edildiğinde, toplamda üç basamakta termal bozunum olduğu görülmüştür. Birinci basamakta toplamda 2 mol su dehidratasyonu, ikinci basamakta 2 mol fenil çıkışı, üçüncü basamakta ise organik grupların dekompoze olduğu ve en son metal oksite dönüştüğü görülmüştür. (Şekil 6) **L-**

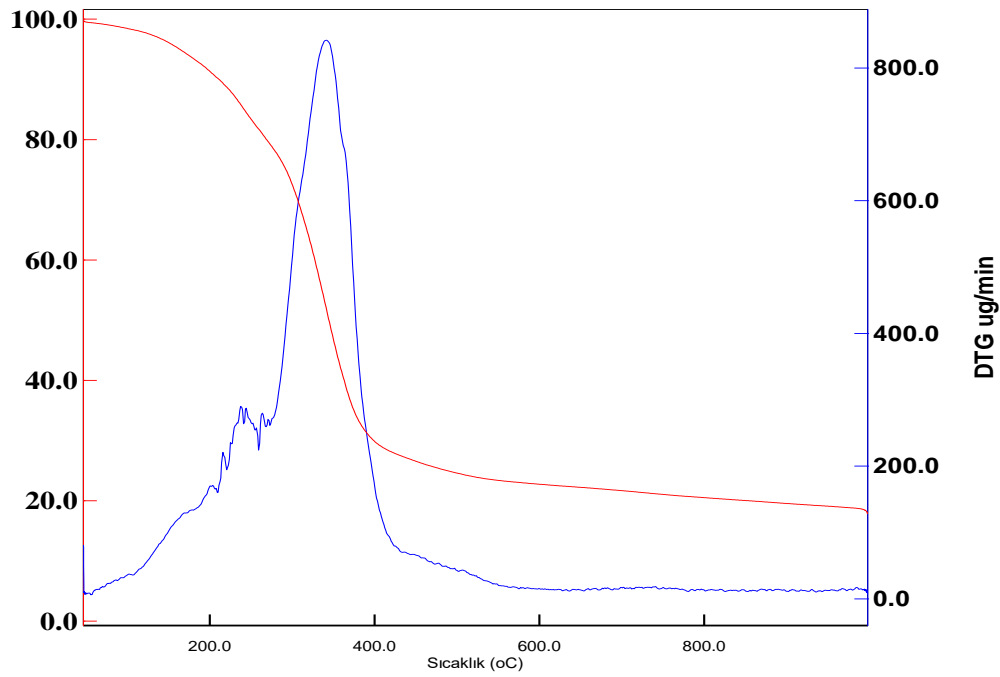
Ni kompleksinin TGA eğrisi analiz edildiğinde, toplamda dört basamakta termal bozunumun olduğu görülmüştür. Birinci ve ikinci basamakta toplamda 5 mol su dehidratasyonu, üçüncü basamakta 2 mol fenil çıkışı, dördüncü basamakta ise organik grupların dekompoze olduğu ve en son metal oksite dönüştüğü görülmüştür. (Şekil 7) L-Fe kompleksinin TGA eğrisi analiz edildiğinde, toplamda beş basamakta termal bozunumun olduğu görülmüştür. Birinci basamakta 2 mol su dehidratasyonu, ikinci ve üçüncü basamaklarda toplamda 3 mol fenil çıkışı, dördüncü ve beşinci basamaklarda ise organik grupların dekompoze olduğu ve en son metal oksite dönüştüğü görülmüştür. (Şekil 8)



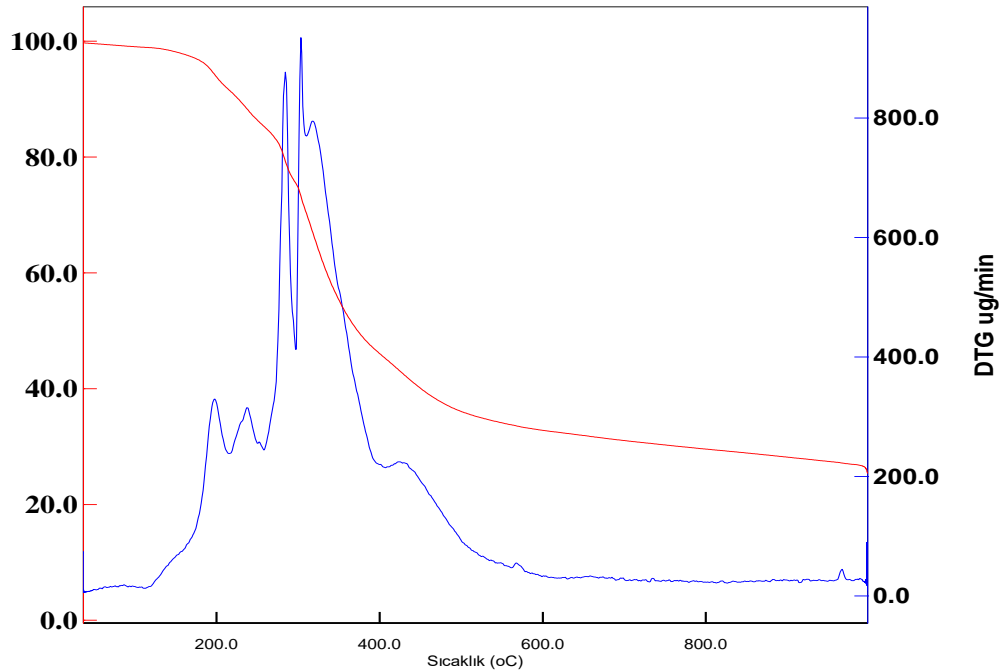
Şekil 5. Co(II) kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 6. Cu(II) kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 7. Ni(II) kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 8. Fe(II) kompleksinin TGA eğrisi

SONUÇ

Bu çalışmada yeni karboksamit ligand ve Ni(II), Fe(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bileşikler NMR (sadece ligand), elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, TGA/DTA, manyetik süsebtibilite ve molar iletkenlik gibi karakterizasyon yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Manyetik süsebtibilite değerleri göz önüne alındığında bakır kompleksi için kare düzlem, diğer kompleksler için oktahedral geometri öne sürülmüştür. Sentezlenen karboksamit bileşikleri orijinal olup literatür çalışmalarıyla uyum içerisindedir. Karboksamit komplekslerinin 1:2 metal:ligand

sitokiyometrik oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürde karboksamit bileşiklerinin geniş uygulama alanları göz önüne alındığında, sentezlenen bileşiklerinin daha sonraki çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma Gaziantep Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FEF.YLT.18.05) tarafından desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Rabia Büyükkonuk Özkılıç: Araştırma, Metodoloji. Hatice Gamze Sogukomerogullari: Araştırma, Metodoloji, Makale yazma, Geçerlilik, Görselleştirme. Mehmet Sönmez: Araştırma, Metodoloji, Makale yazma, Geçerlilik, Görselleştirme, Proje yönetimi, Süpervizör

KAYNAKLAR

- Ali A, Ali A, Bakht MA, Ahsan MJ, 2021. Ultrasound promoted synthesis of N-(substituted phenyl)-2-(7-hydroxy-4-methyl-2H-chromen-2-ylidene) hydrazine-1-carboxamides as cytotoxic and antioxidant agents. *Journal of Molecular Structure*, 1238: 130452.
- Belal AAM, El-Deen IM, Farid NY, Zakaria R, Refat MS, 2015. Synthesis, spectroscopic, coordination and biological activities of some transition metal complexes containing ONO tridentate Schiff base ligand. *Spectrochimica Acta Part A*, 149: 771-787.
- Dhau JS, Singh A, Brandão P, Felix V, 2021. Synthesis, characterization, X-ray crystal structure and antibacterial activity of bis[3-(4-chloro-N,N-diethylpyridine-2-carboxamide)] diselenide. *Inorganic Chemistry Communications*, 133: 108942.
- Fedorova VA, Kadyrova RA, Slita AV, Muryleva AA, Petrova PR, Kovalskaya AV, Lobov AN, Zileeva ZR, Tsypyshev DO, Borisevich SS, Tsypysheva IP, Vakhitova JV, ZarubaeV VV, 2022. Antiviral activity of amides and carboxamides of quinolizidine alkaloid (-)-cytisine against human influenza virus A (H1N1) and parainfluenza virus type 3. *Natural Product Research*, <https://doi.org/10.1080/14786419.2019.1696791>.
- Gülcan M, Sönmez M, Berber I, 2012. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of a new pyrimidine Schiff base and its Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), and Pd(II) complexes. *Turkish Journal of Chemistry*, 36: 189-200.
- Güler S, Sogukomerogullari HG, Ozdemir S, Yalcin MS, Sönmez M, 2021. New Carboxamide ligand and its metal complexes containing sulfonamide group: Synthesis, Characterization, DNA cleavage and antimicrobial activity. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 14(2): 724-736.
- Kava HW, Leung WY, Galea AM, Murray V, 2021. The DNA binding properties of 9-aminoacridine carboxamide Pt complexes. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 40: 116191.
- Khademi A, Amiri A, Tirani FF, Schenk-Joß K, 2022. Co(III) carboxamide complexes as electrocatalysts for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.195>.

- Kiani M, Bagherzadeh M, Meghdadi S, Fadaei-Tirani F, Babaie M, Schenk-Joß K, 2020. Synthesis, Characterisation and Crystal structure of a New Cu(II)-carboxamide Complex and CuO nanoparticles as New Catalysts in the CuAAC reaction and Investigation of their Antibacterial activity. *Inorganica Chimica Acta*, 506: 119514.
- Liu J, Liu F, Li Z, Li C, Wu S, Shen J, Wang H, Du S, Wei H, Hou Y, Ding S, Chen Y, 2022. Novel 4-phenoxy pyridine derivatives bearing imidazole-4-carboxamide and 1,2,4-triazole-3-carboxamide moieties: Design, synthesis and biological evaluation as potent antitumor agents. *Bioorganic Chemistry*, 120: 105629.
- Maravalli PB, Dhumwad SD, Goudar TR, 1999. Synthetic, spectral, thermal and biological studies of lanthanide(III) complexes with a Schiff base derived from 3-N-methylpiperidino-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29: 525–540.
- Mishra V, Lloret F, Mukherjee R, 2006. Coordination versatility of 1,3-bis[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]propane: Co(II) and Ni(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 359: 4053-4062.
- Neethu KS, Sivaselvam S, Theetharappan M, Ranjitha J, Bhuvanesh NSP, Ponpandian N, Neelakantan MA, Kaveri MV, 2021. In vitro evaluations of biomolecular interactions, antioxidant and anticancer activities of Nickel(II) and Copper(II) complexes with 1:2 coordination of anthracenyl hydrazone ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 524: 120419.
- Öztürkkan Özbek FE, Sertçelik M, Yüksek M, Elmalı A, Şahin E, 2020. The superiority of the classical synthesis compared to the hydrothermal synthesis upon the structural, optical absorption and fluorescent properties of new Cd(II) 3-fluorobenzoate complexes with Pyridine-3-carboxamide/Pyridine-3-carboxylate. *Inorganica Chimica Acta*, 509: 119694.
- Panda C, Sarkar A, Gupta SS, 2020. Coordination chemistry of carboxamide 'Nx' ligands to metal ions for bio-inspired catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 417: 213314. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213314>.
- Pokhodylo N, Manko N, Finiuk N, Klyuchivska O, Matyichuk V, Obushak M, Stoika R, 2021. Primary discovery of 1-aryl-5-substituted-1H-1,2,3-triazole-4-carboxamides as promising antimicrobial agents. *Journal of Molecular Structure*, 1246: 131146.
- Rambabu G, Kiran YB, Sarveswari S, Vijayakumar V, 2022. Synthesis of New 6-Oxo-1,6-Dihydropyrimidin-5-Carboxamides and Evaluation of Their anti-Bacterial and anti-Oxidant Activities. *Polycyclic Aromatic Compounds*, <https://doi.org/10.1080/10406638.2021.2019799>.
- Ray MS, Bhattacharya R, Chaudhuri S, Righi L, Bocelli G, Mukhopadhyay G, Ghosh A, 2003. Synthesis, characterisation and X-ray crystal structure of copper(II) complexes with unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands: first evidence of Cu(II) catalysed rearrangement of unsymmetrical to symmetrical complex. *Polyhedron*, 22(4): 617-624.
- Rybalova TV, Krivopalov VP, Gatilov YV, Nikulicheva ON, Shkurko OP, 2007. Supramolecular structure of 6-phenyl-2-chloropyrimidine-4-carboxamide and its complexes with dioxane and ethanol. *Journal of Structural Chemistry*, 48:318-324.
- Salib KAR, Saleh AA, El-Wafa SA, El-Shafiy HFO, 2003. Preparation and Characterization of Novel Asymmetrical Schiff-Base Ligands Derived from 2methyl-7-formyl-8-hydroxyquinoline and their Metal Complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 56(4): 283-298.

- SathishKumar C, Surendrakumar R, Raman G, Ali D, Alarifi S, Idhayadhulla A, 2022. Bis-(N-aminoethylethanolamine)-Copper(II) nanocatalysis (AEEA-Cu(II)-NPs) mediated to synthesis a series of 2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxamide derivatives: Characterization of theoretical, computational and evaluation of molecular docking, and cytotoxicity activities. *Journal of King Saud University - Science*, 34, 3: 101872.
- Sönmez M, Çelebi M, Berber I, 2010a. Synthesis, spectroscopic and biological studies on the new symmetric Schiff base derived from 2,6-diformyl-4-methylphenol with N-aminopyrimidine. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45: 1935-1940.
- Sönmez M, Çelebi M, Levent A, Berber İ, Şentürk Z, 2010b. A new pyrimidine-derived ligand, N-pyrimidine oxalamic acid, and its Cu (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), and Pd (II) complexes: synthesis, characterization, electrochemical properties, and biological activity. *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 848-860.
- Sogukomerogullari HG, Sönmez M, Ceyhan G, 2019. ONO Tip Schiff Baz Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Özellikleri ve Termal Çalışmaları. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(3): 701-708.
- Thaker BT, Surati KR, Patel P, Parmar SD, 2006. Synthesis and spectroscopic studies of mononuclear mixed ligand Schiff base complexes of Cu(II) involving conjugated heterocyclic nitrogen base and N-PhOHA or N-PhDHA. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 3: 371-377.
- Tomar R, Bhattacharya D, Babu SA, 2022. Direct Lactamization of β -Arylated δ -Aminopentanoic Acid Carboxamides: En Route to 4-aryl-2-Piperidones, Piperidines, Antituberculosis Molecule Q203 (Telacebec) and its Analogues. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 11(2):230-240.
- Verma I, Mukhopadhyay N, Sengupta A, Mukherjee R, 2021. Arylation via ortho-fusion on an azo-appended pyridine carboxamide complex of copper(II). *Journal of Organometallic Chemistry*, 956: 122121.
- Zhang J-H, Xie H-X, Li Y, Wang K-M, Song Z, Zhu K-K, Fang L, Zhang J, Jiang C-S, 2021. Design, synthesis and biological evaluation of novel (E)-2-benzylidene-N-(3-cyano-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophen-2-yl)hydrazine-1-carboxamide derivatives as α -glucosidase inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 52: 128413.

Atıf İçin: Uğur Y, Yaman R, 2022. UFLC-FD Metodu ile Kayısı Çekirdeğinde Aflatoksin Tayini ve Laboratuvar İçi Metot Validasyonu. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1734 - 1742.

To Cite: Uğur Y, Yaman R, 2022. Determination of Aflatoxin in Apricot Kernel with UFLC-FD Method and In-Laboratory Method Validation. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1734 - 1742.

UFLC-FD Metodu ile Kayısı Çekirdeğinde Aflatoksin Tayini ve Laboratuvar İçi Metot Validasyonu

Yılmaz UĞUR^{1*}, Rukiye YAMAN²

ÖZET: Mevcut çalışmada kayısı çekirdeği ve yer fıstığı örneklerinde aflatoksin varlığı incelenmiş ve uygulanan metodun laboratuvar içi validasyonu iki analist tarafından gerçekleştirilmiştir. Kayısı çekirdeği örnekleri Malatya ilinde kayısı ticareti yapılan Şire Pazarı'ndan, yer fıstığı örnekleri ise yine aynı ildeki bazı kuruyemişçilerden temin edilmiştir. Association of Official Analytical Chemists (AOAC)'nin 991.31 nolu metodu ile floresans dedektörlü ultra hızlı sıvı kromatografisi (UFLC-FD) sisteminde analizler gerçekleştirilmiştir. Kayısı çekirdeği örneklerinden bir tanesinde aflatoksin B₁ 1.250±0.081 µg kg⁻¹ ve toplam aflatoksin 1.401±0.097 µg kg⁻¹ olarak ölçülürken diğer kayısı çekirdeği ve yer fıstığı örneklerinde aflatoksin tespit edilememiştir. Analitik çalışmalar sonucunda aflatoksin standardının UFLC-FD sisteminde lineer ölçüm aralığı 0.08 – 2.5 µg kg⁻¹, aflatoksin B₁ ve toplam aflatoksin için LOD değerleri sırasıyla 0.036 ve 0.120 µg kg⁻¹, LOQ değerleri ise 0.084 ve 0.280 µg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aflatoksin, kayısı çekirdeği, metot validasyonu, yer fıstığı, ultra hızlı sıvı kromatografisi

Determination of Aflatoxin in Apricot Kernel with UFLC-FD Method and In-Laboratory Method Validation

ABSTRACT: In the present study, the presence of aflatoxin in the apricot kernel and peanut samples was investigated, and in-laboratory validation of the applied method was performed by two analysts. Apricot kernel samples were procured from Şire Pazarı, where apricots were traded in Malatya province, and peanut samples were provided from dried nut shops in the same province. Analyzes were carried out in the ultra-fast liquid chromatography (UFLC-FD) system with fluorescence detector using method no. 991.31 of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC). In one of the apricot kernel samples, aflatoxin B₁ and total aflatoxin were measured as 1.250±0.081 and 1.401±0.097 µg kg⁻¹, respectively, while aflatoxin wasn't detected in the other apricot kernel and peanut samples. As a result of the analytical studies, the linear measurement range of the aflatoxin standard in the UFLC-FD system was determined as 0.08 – 2.5 µg kg⁻¹, the LOD values for aflatoxin B₁ and total aflatoxin were 0.036 and 0.120 µg kg⁻¹, and the LOQ values were 0.084 and 0.280 µg kg⁻¹, respectively.

Keywords: Aflatoxin, apricot kernel, method validation, peanut, ultra-fast liquid chromatography

¹ Yılmaz UĞUR ([Orcid ID: 0000-0002-9040-4249](https://orcid.org/0000-0002-9040-4249)), İnönü Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Eczane Hizmetleri Bölümü, Malatya, Türkiye

² Rukiye YAMAN ([Orcid ID: 0000-0002-2996-4386](https://orcid.org/0000-0002-2996-4386)), Kayısı Araştırma Enstitüsü, Malatya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yılmaz UĞUR, e-mail: yilmaz.ugur@inonu.edu.tr

GİRİŞ

Aflatoksinler genellikle *Aspergillus* cinsi içerisinde yer alan *Aspergillus flavus* ve *Aspergillus parasiticus* türü küfler tarafından üretilen ve insan sağlığını tehdit eden farklı fraksiyonları olan bir mikotoksin gurubudur. Birçok tarımsal veya hayvansal üründe hasat, nakliye, depolama ve işleme süreçlerinde küf kontaminasyonu ya da uygun olmayan muhafaza koşullarına bağlı olarak aflatoksinlere rastlanabilmektedir. Kanserojen ve teratojen özelliklerinin yanısıra immün sistemi baskılaması, karaciğer, bağırsak ve böbreklerde bazı hastalıklara yol açması, bu toksin üzerine araştırmacıların yoğunlaşmasına ve ülkelerin bazı yasal düzenlemeler yapmasına neden olmuştur (Açu ve Ocak, 2019; Hepsağ, 2020). Aflatoksinlerin sağlık üzerinde oluşturduğu risklere ilaveten ekonomik kayıplara da neden olduğu bilinmektedir. Çünkü aflatoksin içeren gıdaların hem iç pazarda tüketimi hem de dış pazarlara ihracatı mümkün olmamaktadır. Limitlerin üzerinde aflatoksin içeren gıdalar doğrudan imha edilmektedir. Kontrol mekanizmalarının zayıf işlediği ülkelerde ise bu ürünler iç piyasada tüketime sunularak insan sağlığı tehlikeye atılmaktadır (Karapınar, 2013). Birçok ülke, gıdalarda bulunabilecek mikotoksin düzeyleri için limitler belirlemiş ve bunu sıkı bir şekilde kontrol etmektedir. Bu bağlamda ülkemizde doğrudan tüketime sunulmayan sert kabuklu meyvelerde maksimum düzeyde bulunabilecek toplam aflatoksin miktarı $15 \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak belirlenmiş olmakla beraber; doğrudan tüketime sunulan kayısı çekirdeği, antepfıstığı, badem ve fındık gibi gıdalarda toplam aflatoksin limiti $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'dir (Anonim, 2011).

Kayısı; sert kabuklu çekirdeği ile meyvesi taze ve kuru olarak tüketilen bir bitkidir. Meyve çekirdek içi çeşide bağlı olarak acı veya tatlı olabilmektedir. Malatya'da şehrin ekonomisine önemli katkıları olan ve yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan Hacıhaliloğlu çeşidinin meyvelerine ait tohumlar tatlıdır ve çerez olarak tüketilmektedir (Uğur ve Erdoğan, 2021). Literatürde fındık (Şimşek ve ark., 2002; Aluç ve Aluç, 2003; Özçakmak ve Dervişoğlu, 2007), fıstık (Bircan ve ark., 2008; Okello ve ark., 2010; Sedefoğlu, 2013; Lavkor ve Biçici, 2015), badem (Bruce ve ark., 2003; Gürses ve Erdoğan, 2004; Gürses, 2007) ve ceviz (Bruce ve ark., 2003; Gürses, 2007; Cüce, 2019) gibi çerez olarak tüketilen kabuklu tohumlarda aflatoksin varlığını araştıran birçok çalışma mevcut iken kayısı çekirdeği ile ilgili çalışmalar sınırlıdır.

En yaygın bilinen aflatoksin türleri B_1 , B_2 , G_1 , G_2 , M_1 ve M_2 'dir. Gıdalarda en sık bulunan ve sağlık açısından en riskli olanı aflatoksin B_1 'dir. Gıda örneklerinde aflatoksin analizi sonuçları çoğunlukla aflatoksin B_1 ve toplam aflatoksin olarak verilmektedir. Aflatoksin analizinde; Elisa, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi gaz kromatografisi ve sıvı/gaz kromatografisi kütle spektrometresi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Gıdalar aflatoksini eser düzeyde içerdiklerinden immüno affinite kolonlar (IAK) kullanılarak ön deriştirme yapılmakta ve sonra tayin gerçekleştirilmektedir (Oruç, 2005).

Tüketici sağlığını korumayı amaçlayan gıda güvenliği; gıdalarda olası risk ve tehlikelerin giderilmesini ve/veya azaltılmasını kapsar. Gıda kontrolü ve laboratuvar hizmetleri bu kapsamın önemli parçalarıdır. Gıda analizlerinde sonuçların güvenilirliği, uygulanan metodun geçerli kılınmasıyla yani metot validasyonu ile yakından ilişkilidir. Metot validasyonu; bir analiz metodunun doğru olarak uygulanabilmesini sağlamak, doğru olarak kullanıldığını belgelemek ve ölçüm sonuçlarının doğruluk ve kesinlik değerlerini ortaya koymak amacıyla yapılmaktadır. Bir metodun bir laboratuvarında ilk defa uygulanması ve kullanılan metodun revizyonu ya da farklı cihaz veya kişiler tarafından uygulanması gibi durumlarda yapılmaktadır. Bu amaçla kantitatif analizlerde lineer ölçüm aralığı, kesinlik, doğruluk, geri alma, ölçüm ve tayin limitleri gibi parametreler test edilmektedir (Bayraç ve Camızcı, 2020; Hepsağ, 2020).

Bu çalışmada kayısı çekirdeği içi ve yer fıstığında aflatoksin B₁ ile toplam aflatoksin (B₁+B₂+G₁+G₂)'in kantitatif tayini için iki analist tarafından UFLC-FD sistemi kullanılarak AOAC'nin 991.31 nolu metodunun laboratuvar içi validasyon çalışması yapılmıştır.

MATERYAL ve METOT

Çalışmanın materyalini oluşturan kayısı çekirdeği içi ve yer fıstığı numuneleri Malatya ilinde kuruyemiş ticareti yapan firmalardan temin edilmiştir. Numuneler blender yardımıyla homojenize edildikten sonra analize tabi tutulmuştur. Çalışmada aflatoksin standardı (Aflatoxin mix 4 solution, Supelco, Sigma Aldrich), metanol (Merck), KBr (Merck), NaCl, HNO₃, ultra saf su (Millipore Direct-Q 3 UV-R) ve PBS (phosphate-buffered saline) (Sigma Aldrich) reaktif ve kimyasalları kullanılmıştır.

Numunenin Hazırlanması

50 g homojenize edilmiş örnek, 4 g NaCl ve 100 mL ultra saf su karışımı blenderde 1 dk süreyle karıştırıldıktan sonra ortama 150 mL metanol ilave edilerek 2 dak süreyle yüksek hızda tekrar karıştırılmıştır. Süzme işlemi yapılarak süzüntüden alınan 5 mL karışım, 15 mL PBS çözeltisi ile seyreltilmiştir. Ekstraktın ön deriştirme ve temizlik işlemleri için IAK (Aflatest, Vicam) kolon 10 mL PBS çözeltisi ile şartlandırılmış, ardından seyreltilmiş süzüntü 3 mL dk⁻¹ hızla kolondan geçirilmiştir. Yıkama ve kurutmayı takiben sırasıyla 1 mL metanol ve 1 mL ultra saf su ile aflatoksinler elüe edilerek vialle alınmış ve UFLC-FD sistemine enjekte edilmiştir.

UFLC-FD koşulları

Analizlerde DGU-20A vakum degazörü, 20 ADXR solvent pompası, RF-20A floresans dedektörü ve kolon fırını kombinasyonundan oluşan Shimadzu (Shimadzu Technologies, Kyoto, Japan) marka UFLC-FD sistemi kullanılmıştır. Ayırma işlemi ODS-3 (250x4.6 mm, Inertsil) 5µm gözenek çaplı kolonda gerçekleştirilmiştir. Mobil faz, ultra saf su ve metanol (50/50 v/v) karışımına 119 mg KBr L⁻¹ ve 100 µL HNO₃ L⁻¹ eklenerek hazırlanmıştır. Aflatoksin türevlendirme işlemi için kolon ve dedektör arasında türevlendirme ünitesi (KOBRA CELL, r-biopharm) monte edilmiştir. Dedektör eksitasyon dalga boyu 360 nm, emisyon dalga boyu 430 nm, kolon sıcaklığı 30°C, pompa akış hızı 1 mL dak⁻¹ ve enjeksiyon hacmi 100 µL olarak ayarlanmıştır.

Metot validasyonu

Bu kapsamda tayin limiti (LOD), ölçüm limiti (LOQ) ve lineer ölçüm aralığı belirlenmiştir. Ayrıca iki analist tarafından aflatoksin içermeyen kayısı çekirdeği içi ve yer fıstığı örneklerine son derişimi 0.6 ve 1.5 µg L⁻¹ olacak şekilde standart ekleme yapılarak kesinlik parametrelerinden tekrarlanabilirlik, tekrarlanabilirlik limiti, tekrar üretilebilirlik, tekrar üretilebilirlik limiti; doğruluk parametrelerinden % hata ve geri kazanım çalışmaları yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

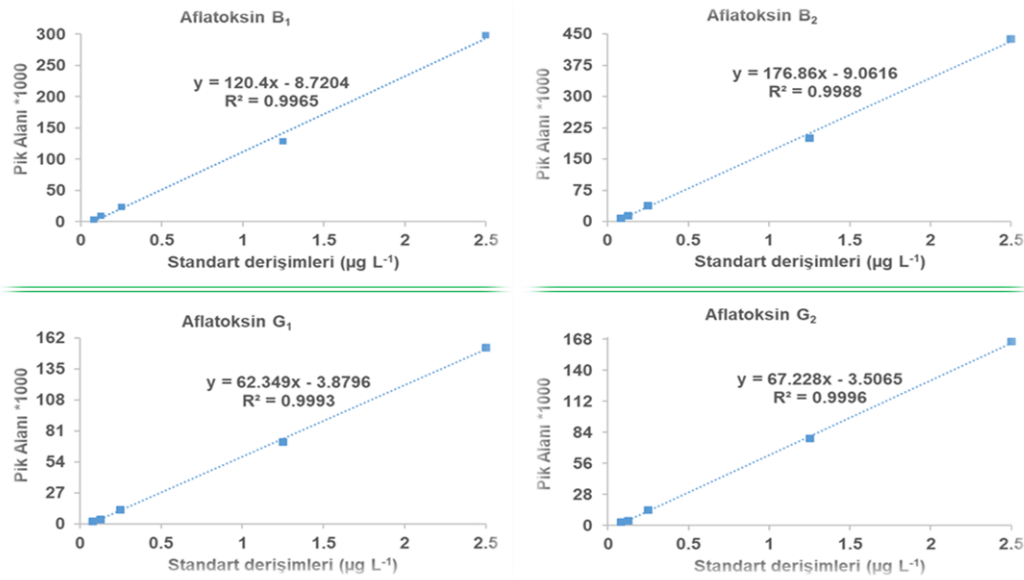
Tayin limiti (LOD) ve ölçüm limiti (LOQ) çalışması için cihazda okunabilen en düşük konsantrasyonların en az 3 katı konsantrasyonda (0.1 ppb) çalışma standardı hazırlanarak 8 kez UFLC cihazına enjekte edilmiştir. LOD=3x standart sapma (ss) ve LOQ=10xstandart sapma formüllerine göre hesaplamalar yapılarak sonuçlar çizelge 1'de sunulmuştur. Lineer ölçüm aralığını belirlemek için 0.08-2.5 µg L⁻¹ derişim aralığında 6 farklı konsantrasyonda standartlar hazırlanarak kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 1). Aflatoksin B₁, B₂, G₁ ve G₂ için oluşturulan kalibrasyon eğrilerinde korelasyon katsayısı (R²) değerleri sırasıyla 0.9965, 0.9988, 0.9993 ve 0.9996 olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrilerinin lineer olması yani analit miktarı ile cihaz yanıtının orantılı

olması ve R^2 değerinin 0.99'dan büyük olması istenir. Mevcut çalışmada seçilen derişim aralıkları ile oluşturulan kalibrasyon eğrilerinin R^2 değerleri 0.99'dan büyüktür.

Çizelge 1. Aflatoksin B₁, B₂, G₁, G₂ ve TA için LOD ve LOQ değerleri ($\mu\text{g L}^{-1}$)

AnalizNo	Aflatoksin B ₁	Aflatoksin B ₂	Aflatoksin G ₁	Aflatoksin G ₂	TA*
1	0.119	0.115	0.128	0.084	0.446
2	0.124	0.117	0.133	0.122	0.496
3	0.114	0.114	0.116	0.117	0.461
4	0.109	0.115	0.123	0.12	0.467
5	0.107	0.107	0.111	0.106	0.431
6	0.104	0.107	0.116	0.115	0.442
7	0.105	0.1	0.106	0.101	0.412
8	0.104	0.102	0.103	0.108	0.417
ORT	0.109	0.117	0.110	0.111	0.447
SD	0.012	0.010	0.007	0.008	0.028
LOD	0.036	0.030	0.021	0.024	0.084
LOQ	0.120	0.100	0.070	0.080	0.280

*Toplam aflatoksin (TA): B₁+B₂+G₁+G₂



Şekil 1. Aflatoksin (B₁, B₂, G₁, G₂) kalibrasyon grafikleri

Kesinlik, aynı şartlarda birden fazla ölçüm sonuçlarının birbirlerine yakınlığının ifadesidir. Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik bileşenlerini içeren kesinlik parametresi için yapılan ölçümlerin standart sapma (SD) ve relatif standart sapma (RSD) değerleri hesaplanır. Genel olarak RSD değerinin ≤ 0.20 olması beklenir (18). Mevcut çalışmada kesinlik parametrelerinden tekrarlanabilirlik için iki analist tarafından iki ayrı örnekte 0.6 ve 1.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişimlerinde her biri 8 adet olmak üzere toplam 64 adet geri alma çalışması yapılmış ve sonuçlar [ortalama (ORT), SD ve RSD] Çizelge 2'de verilmiştir. Tekrarlanabilirlik limiti (r) ise, Eşitlik 1'den yararlanılarak her iki analist için ayrı ayrı hesaplanmıştır (Çizelge 2).

$$r = 2.8 \times \text{SD} \quad (1)$$

Tekrar üretilebilirlik çalışmasında iki analist tarafından iki ayrı örnekte 0.6 ve 1.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişimlerinde her biri 8 adet olmak üzere toplam 64 adet geri alma çalışması yapılmış ve sonuçlar (ORT, SD, RSD, SDbirleşik ve RSDbirleşik) Çizelge 3'de verilmiştir. Tekrar üretilebilirlik limiti (R), Eşitlik 2'ye göre her bir aflatoksin için ayrı ayrı hesaplanmıştır (Çizelge 3).

İki farklı derişimde ve iki ayrı analist tarafından yapılan tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik çalışmalarında yapılan ölçümlerden hesaplanan RSD değerleri kabul edilebilir en yüksek limit olan 0.20 değerinden küçüktür (Çizelge 2, 3).

$$R = 2.8 \times \text{SDbirleşik} \quad (2)$$

Çizelge 2. Aflatoksin B₁, B₂, G₁, G₂ ve TA için tekrarlanabilirlik verileri

1. Analist										
Kayısı Çekirdeği										
	0.6					1.5				
	B ₁	B ₂	G ₁	G ₂	TA	B ₁	B ₂	G ₁	G ₂	TA
ORT	0.548	0.581	0.554	0.553	2.235	1.399	1.487	1.399	1.325	5.610
SD	0.033	0.036	0.036	0.029	0.121	0.097	0.096	0.104	0.094	0.360
RSD	0.060	0.061	0.064	0.053	0.054	0.069	0.064	0.074	0.071	0.064
Horwitz	49.00	48.57	48.92	48.94	39.69	42.58	42.19	42.58	42.92	34.57
Tekrarlanabilirlik limiti (r)	0.092	0.100	0.099	0.082	0.338	0.271	0.268	0.292	0.264	1.008
Yerfıstığı										
ORT	0.401	0.463	0.422	0.420	1.706	0.929	1.303	1.142	1.238	4.613
SD	0.044	0.048	0.047	0.055	0.180	0.060	0.091	0.088	0.092	0.305
RSD	0.111	0.103	0.112	0.131	0.105	0.064	0.070	0.077	0.074	0.066
Horwitz	51.35	50.26	50.96	50.99	41.33	45.27	43.03	43.89	43.41	35.60
Tekrarlanabilirlik limiti (r)	0.124	0.134	0.133	0.154	0.503	0.167	0.254	0.246	0.257	0.853
2. Analist										
Kayısı Çekirdeği										
ORT	0.456	0.523	0.499	0.521	1.999	1.360	1.462	1.383	1.278	5.483
SD	0.033	0.031	0.032	0.025	0.109	0.103	0.083	0.095	0.084	0.335
RSD	0.073	0.059	0.065	0.048	0.055	0.076	0.057	0.068	0.066	0.061
Horwitz	50.37	49.35	49.69	49.37	40.36	42.76	42.29	42.65	43.16	34.69
Tekrarlanabilirlik limiti (r)	0.093	0.086	0.091	0.071	0.305	0.290	0.233	0.265	0.236	0.938
Yerfıstığı										
ORT	0.443	0.507	0.476	0.493	1.919	1.074	1.142	1.117	1.056	4.255
SD	0.046	0.052	0.051	0.055	0.190	0.033	0.059	0.057	0.053	0.476
RSD	0.104	0.102	0.107	0.112	0.099	0.031	0.051	0.051	0.051	0.112
Horwitz	50.59	49.58	50.05	49.79	40.60	44.30	43.89	44.04	44.41	36.03
Tekrarlanabilirlik limiti (r)	0.129	0.145	0.142	0.155	0.531	0.092	0.164	0.158	0.149	1.332

Çizelge 3. Aflatoksin B₁, B₂, G₁, G₂ ve TA için tekrar üretilebilirlik verileri

	B ₁				B ₂				
	Kayısı Çekirdeği		Yer Fıstığı		Kayısı Çekirdeği		Yer Fıstığı		
	0.6	1.5	0.6	1.5	0.6	1.5	0.6	1.5	
ORT	0.573	1.287	0.613	1.288	0.556	1.270	0.591	1.288	
SD	0.100	0.216	0.090	0.126	0.093	0.187	0.102	0.149	
RSD	0.174	0.168	0.147	0.098	0.167	0.147	0.173	0.115	
Horwitz	48.68	43.11	48.18	43.11	48.90	43.20	48.45	43.11	
SD _{birleşik}		0.142					0.138		
RSD _{birleşik}		0.150					0.152		
Tekrar üretilebilirlik limiti		0.398					0.386		
	G ₁				G ₂				
	ORT	0.578	1.291	0.602	1.295	0.510	1.185	0.566	1.217
	SD	0.087	0.208	0.104	0.151	0.074	0.173	0.086	0.149
RSD	0.150	0.161	0.172	0.117	0.146	0.146	0.151	0.123	
Horwitz	48.61	43.09	48.32	43.07	49.53	43.65	48.76	43.47	
SD _{birleşik}		0.145					0.127		
RSD _{birleşik}		0.152					0.142		
Tekrar üretilebilirlik limiti		0.407					0.357		
	TA								
	ORT	2.218	5.033	2.372	5.089				
	SD	0.350	0.768	0.371	0.546				
RSD	0.158	0.153	0.157	0.107					
Horwitz	39.73	35.14	39.33	35.08					
SD _{birleşik}		0.536							
RSD _{birleşik}		0.145							
Tekrar üretilebilirlik limiti		1.500							

Doğruluk için gerçeklik (bias) çalışması, geri alma ile yapılmıştır. Geri alma için iki analist tarafından, iki ayrı örnekte, her biri 8 adet olmak üzere 0.6 ve 1.5 µg L⁻¹ derişimlerinde toplam 64 adet geri alma çalışması yapılmıştır. Eşitlik 3'e göre hesaplanan % Hata sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir.

$$\% \text{ Hata (Bias)} = [(X_D - X_T) / X_T] \times 100 \quad (3)$$

X_D: Teorik değer, X_T: Deneysel değer

Çizelge 4. Aflatoksin B₁, B₂, G₁, G₂ ve TA için % Hata verileri

	0.6					1.5				
	B ₁	B ₂	G ₁	G ₂	TA	B ₁	B ₂	G ₁	G ₂	TA
X _{T(ORT)}	0.553	0.569	0.527	0.530	2.179	1.389	1.392	1.307	1.2605	5.349
X _D	0.6	0.6	0.6	0.6	2.4	1.5	1.5	1.5	1.5	6.0
% Hata	8.530	5.464	13.805	13.132	10.126	7.96	7.744	14.790	19.003	12.175

Geri alma çalışmasında iki analist tarafından standart eklenmiş örnekler ile iki ayrı derişimde toplam 32 adet geri kazanım çalışması yapılmış ve sonuçların ortalaması (ORT) ile standart sapmaları (SD) Çizelge 5’da verilmiştir.

Çizelge 5. Aflatoksin B₁, B₂, G₁, G₂ ve TA için geri alma verileri

	1.Analist									
	1.25					1.5				
	B ₁	B ₂	G ₁	G ₂	TA	B ₁	B ₂	G ₁	G ₂	TA
ORT	93.354	93.245	94.294	82.754	90.912	103.696	103.125	104.963	96.796	102.145
SD	7.752	7.545	9.218	7.963	8.060	6.994	7.464	8.831	7.107	7.509
	2.Analist									
	B ₁	B ₂	G ₁	G ₂	TA	B ₁	B ₂	G ₁	G ₂	TA
ORT	92.709	92.313	88.804	79.110	88.234	98.408	99.309	100.517	88.347	96.645
SD	3.193	2.175	3.324	1.572	2.344	9.613	9.333	8.918	6.404	8.547

Yöntemin ölçüm belirsizliğini saptamak amacıyla doğruluktan gelen belirsizlikler Eşitlik 4 ile geri almadan gelen belirsizlikler ise Eşitlik 5 ile hesaplanmıştır.

$$t = \frac{|1-\bar{R}|}{u(\bar{R})} \quad (4)$$

\bar{R} : Geri alma oranlarının ortalaması

$u(\bar{R})$: Geri alma oranlarının ortalamalarının standart sapması

$$u(Ra) = \sqrt{\left(\frac{1-\bar{R}}{k}\right)^2 + u(\bar{R})^2} \quad (5)$$

$u(Ra)$: Geri almadan gelen artırılmış belirsizlik

\bar{R} : Geri alma oranlarının ortalaması

k : Genişletilmiş belirsizlik hesabında kullanılan kapsama faktörü

$u(\bar{R})$: Geri alma oranlarının ortalamalarının standart sapması

Doğruluktan gelen belirsizliğin hesaplanmasında Çizelge 6’de verilen geri alma çalışmasına ait sonuçların ortalama ve standart sapma değerleri dikkate alınarak t değeri hesaplanmıştır. t değeri, aflatoksin B₁ için 4.820 ve toplam aflatoksin için 4.158 olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler, t’nin %95 güven aralığında, t- Dağılımı Tablosu’ndan bulunan kritik değeri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen t değerleri tablo değerinden (2.069) büyük olduğu için “1’den farkı önemlidir” yorumu yapılmıştır. Geri almadan gelen belirsizlikte artırılmış belirsizlik, $u(Ra)$ değeri, Aflatoksin B₁ için 0.066, toplam aflatoksin için 0.054 olarak hesaplanmıştır. Kesinlikten gelen belirsizlik için tekrar üretilebilirlik çalışmalarından elde edilen birleşik RSD değerleri (Çizelge 3) referans alınmış ve bu değerler aflatoksin B₁ için 0.150, toplam aflatoksin için ise 0.145’tir. Belirsizlik sonuçları Çizelge 7’de verilmiştir.

Çizelge 6. Aflatoksin B₁ ve toplam aflatoksin için ölçüm belirsizliği için geri alma çalışması

Analiz No	Aflatoksin B ₁			Toplam Aflatoksin				
	Deneysel Değer*	Teorik Değer*	% Geri Alma	Geri Alma	Deneysel Değer*	Teorik Değer*	% Geri Alma	Geri Alma
1	0.989	1.00	98.873	0.989	4.160	4.00	104.006	1.040
2	0.904	1.00	90.356	0.904	3.693	4.00	92.315	0.923
3	0.959	1.00	95.859	0.959	3.954	4.00	98.838	0.988
4	0.742	1.00	74.228	0.742	3.198	4.00	79.936	0.799
5	0.950	1.00	94.983	0.950	3.947	4.00	98.685	0.987
6	0.923	1.00	92.289	0.923	3.840	4.00	96.001	0.960
7	0.710	1.00	71.005	0.710	3.050	4.00	76.249	0.763
8	0.878	1.00	87.793	0.878	3.642	4.00	91.059	0.911
9	0.849	1.00	84.931	0.849	3.554	4.00	88.844	0.888
10	0.930	1.00	92.951	0.930	3.841	4.00	96.035	0.960
11	0.938	1.00	93.835	0.938	3.807	4.00	95.172	0.952
12	0.858	1.00	85.770	0.858	3.418	4.00	85.447	0.855
13	0.687	1.00	68.657	0.687	2.977	4.00	74.414	0.744
14	1.048	1.00	104.759	1.048	4.079	4.00	101.964	1.020
15	0.892	1.00	89.179	0.892	3.519	4.00	87.973	0.880
16	0.779	1.00	77.939	0.779	3.108	4.00	77.687	0.777
ORT				0.877				0.903
SD				0.102				0.093

*µg L⁻¹Çizelge 7. Aflatoksin B₁ ve toplam aflatoksin için Belirsizlik sonuç tablosu

Belirsizlik Bileşenleri	Aflatoksin B ₁	Toplam Aflatoksin
Doğruluk	0.066	0.054
Kesinlik	0.150	0.145
Birleştirilmiş Belirsizlik	0.164	0.155
Genişletilmiş Belirsizlik (%95 güvenle, k=2)	0.327	0.309

Validasyon çalışmaları kapsamında geri alma ve tekrar üretilebilirlik relatif standart sapma oranlarının “Türk Gıda Kodeksi Gıdalardaki Mikotoksin Seviyelerinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma, Numune Hazırlama ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği”nin (Tebliğ No: 2018/10) “Aflatoksin İçin Performans Kriterleri”ne (Çizelge 8) uygun olduğu saptanmıştır.

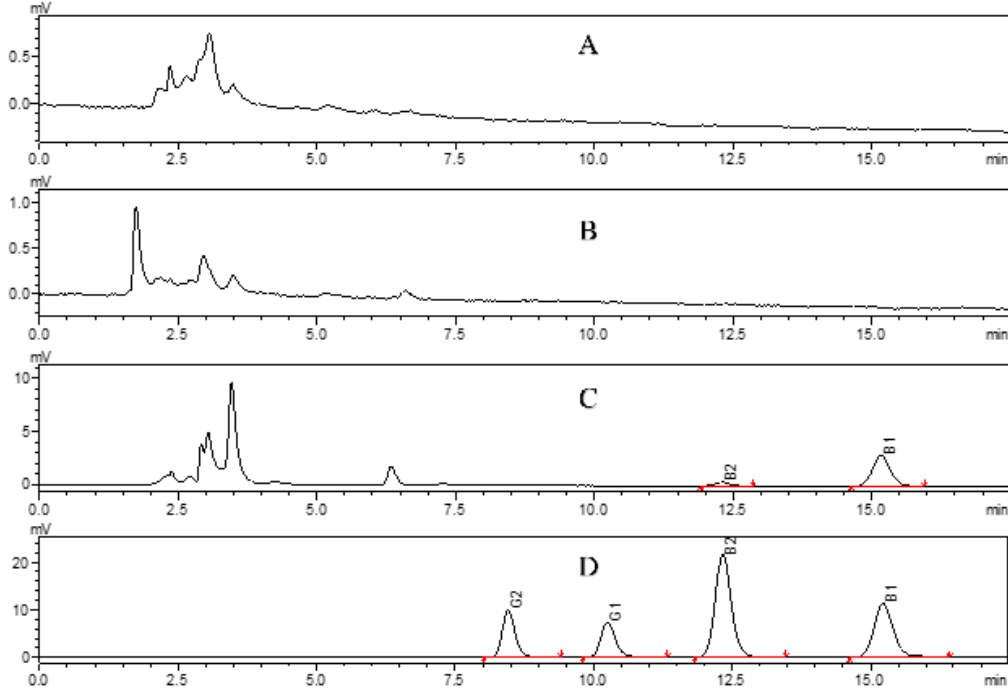
Çizelge 8. Aflatoksin için performans kriterleri

Kriter	Konsantrasyon Aralığı	Tavsiye edilen değer (%)
Kör	Hepsi	Önemsiz
Geri Alma	< 1.0	50 – 120
(Aflatoksin B ₁ , B ₂ , G ₂ , G ₂)	1 – 10	70 – 110
	> 10	80 – 110
Tekrar Üretilebilirlik RSD _R	Hepsi	Horwitz eşitliğinden elde edilen değer

Mevcut çalışmada incelenen 5 kayısı çekirdeği örneğinden 1 tanesinde aflatoksin tespit edilirken diğer 4 tanesinde aflatoksin tespit edilememiştir. Aflatoksin tespit edilen örnekte Aflatoksin B₁, 1.250 ± 0.081 µg kg⁻¹, Toplam aflatoksin ise 1.401 ± 0.097 µg kg⁻¹ olarak ölçülmüştür. Çalışmanın diğer materyali olan 5 adet yer fıstığı örneğinde ise aflatoksin tespit edilememiştir. İncelenen kayısı çekirdeği içi, yer fıstığı örnekleri ile 2,5 µg L⁻¹'lik aflatoksin standardına ait UFLC-FD kromatogramları Şekil 2’de verilmiştir.

Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği’ne (Anonim, 2011) göre kayısı çekirdeği’nin maksimum aflatoksin B₁ ve toplam aflatoksin limitleri 5 ve 10 µg kg⁻¹, Avrupa Birliği Yönetmeliği’ne (Anonim, 2010) göre ise 8 ve 10 µg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Tespit edilen aflatoksin miktarı maksimum limitlerin altında olduğundan incelenen kayısı çekirdeği örnekleri Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği Yönetmeliklerine uygundur. Lutfullah ve Hussain (2011) Pakistan’da kabuklu yemişlerde yaptıkları bir survey çalışmasında kayısı çekirdeği örneklerinin 0.7-5.6 µg kg⁻¹ arasında toplam aflatoksin içerdiğini rapor etmişlerdir. Kayısı çekirdeği için meyveden ve kabuktan çıkarılmadan önce aflatoksin kontaminasyonu söz konusu değildir. Fakat meyveden çıkarılıp kurutma

işlemine tabi tutulduktan ve özellikle de kabuktan çıkarıldıktan sonra kurutma ortamı, muhafaza koşulları ve nem içeriği gibi faktörler kontaminasyonda önemli faktörlerdir.



Şekil 2. Standart ve örneklere ait kromatogramlar: Aflatoksin içermeyen yer fıstığı (A), Aflatoksin içermeyen kayısı çekirdeği içi (B), Aflatoksin içeren kayısı çekirdeği içi (C), 2.5 µg L⁻¹ aflatoksin (G₂, G₁, B₂, B₁) standardı (D)

Osmaniye ilinde yer fıstığı örneklerinde aflatoksin kontaminasyonunu inceleyen bir çalışmada (Lavkor ve Biçici, 2015), bez üzerinde kurutulan örneklerde aflatoksin tespit edilemezken, toprak zemin üzerinde kurutulan örneklerde ise 0.1-9.0 µg kg⁻¹ aralığında değişen miktarlarda aflatoksin tespit edilmiştir. Osmaniye ilinde yürütülen diğer bir çalışmada 3 yıl boyunca izlenen ham yer fıstığı örneklerinde 0.04-8.18 µg kg⁻¹ aralığında aflatoksin ölçülmüştür (Seyhan, 2015). Kenya’da yapılan bir survey çalışmasında incelenen yer fıstığı örneklerinde (678 adet) 0-7525 µg kg⁻¹ aralığında aflatoksin varlığı belirlenmiştir (Mutegi, 2009). Çin’de yapılan bir çalışmada yer fıstığı örneklerinde 0.01 ile 720 µg kg⁻¹ arasında değişen miktarlarda aflatoksin kontaminasyonu tespit edilmiştir (Ding ve ark., 2012).

SONUÇ

Bu çalışmada kayısı çekirdeği ve yer fıstığında aflatoksin varlığını incelemek amacıyla uygulanan AOAC’nin 991.31 nolu metodu, başarılı bir şekilde valide edilmiştir. İncelenen her iki örnekten elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, kayısı çekirdeği ve yer fıstığı örneklerinin hem Türk Gıda Kodeksine hemde Avrupa Birliği’nin ilgili yönetmeliğine uygun olduğu görülmüştür. İncelenen örnekler insan sağlığı açısından risk oluşturmamakla birlikte her örnek için muhafaza süresi ve bu örneklerden üretilen işlenmiş ürünleri kapsayan geniş çaplı bir sorvey çalışmasının yapılması ve risk durumunun ortaya çıkarılması önerilmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve makale yazımı başlıca yazar (YU) tarafından gerçekleştirilmiştir. İkinci yazar (RY), 2. analist olarak analiz çalışmalarında görev almıştır.

KAYNAKLAR

- Açu M, Ocak, ÖÖ, 2019. Gıdalarda Aflatoksin Düzeylerin in Belirlenmesinde Kullanılan Analiz Yöntemleri. Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 4 (2): 168-181. doi.org/10.33484/sinopfd.537820
- Aluç M, Aluç S, 2003. Akçakoca Ordu ve Giresun ilçelerinde Yetiştirilen Fındıklarda Aflatoksin Düzeylerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Çalışma. I. Ulusal Mikotoksin Sempozyumu, 18-19 Eylül 2003, İstanbul.
- Anonim, 2010. Commission Regulation (EU) No. 165/2010 of 26 February 2010 amending Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs as regards aflatoxins. Official Journal of the European Union. L 50/8.
- Anonim, 2011. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği, 29 Aralık 2011 tarih ve 28157 sayılı Resmi Gazete (3. Mükerrer).
- Bayraç C, Camızcı G, 2020. Hplc Metodu ile Patulin Tayininde Tek Laboratuvar Metot Validasyon Çalışması. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9 (1): 285-296.
- Bircan C, Barringer SA, Ulken Ü, Pehlivan R, 2008. Aflatoxin Levels in Dried Figs, Nuts and Paprika for Export From Turkey. International Journal of Food Science & Technology, 43 (8): 1492-1498.
- Bruce CC, Russell JM, Thomas FS, 2003. Current Research on Reducing Pre- and Post-harvest Aflatoxin Contamination of U.S. Almond, Pistachio, and Walnut. Journal of Toxicology: Toxin Reviews, 22 (2-3): 225-266. DOI: 10.1081/TXR-120024093
- Cüce M. 2019. Determination of Aflatoxin Contents of Sebinkarahisar Walnut Variety By Elisa Method. Gıda, 44 (4): 672-680. DOI: 10.15237/gida.GD19042
- Ding X, Li P, Bai Y, Zhou H, 2012. Aflatoxin B1 in post-harvest peanuts and dietary risk in China. Food Control, 23: 143-148.
- Gürses M, 2007. Mycoflora and Aflatoxin Content of Hazelnuts, Walnuts, Peanuts, Almonds and Roasted Chickpeas (leblebi) Sold in Turkey. International Journal of Food Properties, 9 (3): 395-399.
- Gürses M, Erdoğan A, 2004. Erzurum Piyasasında Satılan Yerfıstığı, Antepfıstığı ve Bademlerin Aflatoksin B1 Kontaminasyonu Bakımından İncelenmesi. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fak Dergisi, 35 (1-2): 75-8.
- Hepsağ F, 2020. Buğday ve Çeltikte Okratoksin A'nın Kantitatif Olarak Tespiti ve Validasyon Çalışması. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 6 (2): 336-346. DOI: 10.24180/ijaws.688743
- Karapınar HS, 2013. Bazı Gıdaların Aflatoksin İçeriğinin HPLC Metodu ile Tayini, Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Lavkor İ, Biçici M, 2015. Osmaniye'de Yetiştirilen Yerfıstıklarında Hasat, Hasat Sonrası, Kurutma ve Depo Öncesi Dönemlerinde Aflatoksin Oluşumu. Journal of Agricultural Sciences, 21 (3): 394-405. DOI: 10.15832/ankutbd.25224
- Lutfullah G, Hussain A, 2011. Studies on Contamination Level of Aflatoxins in Some Dried Fruits and Nuts of Pakistan. Food Control, 22: 426-429.
- Mutegi CK, Ngugi HK, Hendriks SL, Jones RB, 2009. Prevalence and factors associated with aflatoxin contamination of peanuts from Western Kenya. International Journal of Food Microbiology, 130: 27-34.
- Okello DK, Kaaya AN, Bisikwa J, Were M, Oloka HK, 2010. Management of Aflatoxins in Groundnuts: A manual for Farmers, Processors, Traders and Consumers in Uganda. National Agricultural Research Organisation, Entebbe.
- Oruç HH, 2005. Mikotoksinler ve Tanı Yöntemleri. Uludağ Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 24 (1-2-3-4): 105-110.
- Özçakmak S, Dervişoğlu M, 2007. Fındıkta Aflatoksin Oluşumuna Etkili Faktörler, Avrupa Birliğinin Limit Değerlerle İlgili Düzenlemeleri ve Türk Fındığı İhracatına Etkileri. Gıda, 32 (1): 33-40.
- Sedefoğlu C, 2013. Antep Fıstıklarında Okratoksin A ve Aflatoksin Varlığının İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Yüksek Lisans Tezi.
- Seyhan F, 2015. Osmaniye Yer Fıstığının Raf Ömrünün Belirlenmesi ve Kalitesinin İyileştirilmesine Yönelik Araştırmalar Projesi Sonuç Raporu. Tübitak MAM, Ankara.
- Simşek O, Arici M, Demir C, 2002. Mycoflora of Hazelnut (*Corylus avellana* L.) and Aflatoxin Content in Hazelnut Kernels Artificially Infected with *Aspergillus parasiticus*. Die Nahrung, 46 (3): 194-196.
- Uğur Y, Erdoğan S, 2021. The Effect of Hydrogen Peroxide Used in Desulfurization of Dried Apricot on the Antioxidant Capacity and Phenolic Compound Content of the Fruit. Journal of Food Measurement and Characterization, 15: 3708-3719. https://doi.org/10.1007/s11694-021-00942-6

Atf İçin: Çakran H S, Demetgül C, 2022. Asimetrik Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1743 - 1757.

To Cite: Çakran H S, Demetgül C, 2022. Synthesis and Characterization of Unsymmetrical Schiff Base and Transition Metal Complexes. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1743 - 1757.

Asimetrik Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Halide Sinem ÇAKRAN¹, Cahit DEMETGÜL^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada önce 2-aminobenzilamin ile keton türevi olan 1'-hidroksi-2'-asetonaftonun kondenzasyonundan monoimin bileşiği (H₃A) sentezlenmiştir. Elde edilen H₃A ile 5-bromosalisilaldehitin kondenzasyonu sonucu asimetrik Schiff bazı (H₂L) sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen H₂L bileşiğinin Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Schiff bazı ve metal komplekslerinin yapıları analitik ve spektroskopik yöntemler (UV-Vis, FT-IR, elementel, ¹³C ve ¹H NMR, LC-MS, ICP-AES, manyetik suseptibilite, molar iletkenlik ve TG-DTA) kullanılarak aydınlatılmıştır

Anahtar Kelimeler: 2-aminobenzilamin, Schiff bazı, geçiş metal kompleksleri

Synthesis and Characterization of Unsymmetrical Schiff Base and Transition Metal Complexes

ABSTRACT: In this study, firstly, monoimine compound (H₃A) was synthesized from the condensation of 2-aminobenzylamine and 1'-hydroxy-2-acetonaphthone which is a ketone derivative. Asymmetric Schiff base (H₂L) was synthesized as a result of the condensation of the obtained H₃A and 5-bromosalicylaldehyde. After that, the synthesis and characterization of the Cu(II), Ni(II), Co(II) and Fe(III) complexes of the synthesized H₂L compound were carried out. The proposed structures of Schiff bases and its metal complexes were elucidated using analytical and spectroscopic (UV-Vis, FT-IR, elemental, ¹³C and ¹H NMR, LC-MS, ICP-AES, magnetic susceptibility, molar conductivity, and TG-DTA) methods.

Keywords: 2-aminobenzylamine, Schiff base, transition metal complexes

¹Halide Sinem ÇAKRAN ([Orcid ID: 0000-0002-7633-1143](https://orcid.org/0000-0002-7633-1143)), Cahit DEMETGÜL ([Orcid ID: 0000-0003-1559-7279](https://orcid.org/0000-0003-1559-7279)), Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Hatay, Türkiye.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Cahit DEMETGÜL, e-mail: cdemetgul@hotmail.com.tr

Bu çalışma Halide Sinem ÇAKRAN'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Son yıllarda, asimetrik Schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonuna ve bunların ligand olarak kullanımına olan ilgi yeniden canlanmıştır (Nejo ve ark., 2009; Gowri ve ark., 2010; Bhunia ve ark., 2022). Simetrik olmayan Schiff bazlarının elektronik özelliklerinin, iki imin ünitesine farklı elektron veren ve/veya çeken gruplar dahil edilerek ayarlanabileceği iyi bilinmektedir. Ayrıca, simetrik olmayan Schiff bazlarının, simetrik türevlerine kıyasla çeşitli organik dönüşümlerde gelişmiş enantioselektif aktiviteler gösterdiği rapor edilmiştir (Kleij 2009).

Yüksek biyolojik aktiviteye sahip metal kompleksleri, sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilirliği ve katalizör etkileri Schiff bazlarına olan ilgiyi arttırmış, kimyanın birçok alanında elektrokimyasal, spektroskopik, termal ve magnetik özellikleri bir arada incelenerek karakterizasyonları yapılmaya çalışılmıştır (Sevgi ve ark., 2018; Szklarzewicz ve ark., 2020).

Diaminlerden elde edilen Schiff bazları genelde simetrik, simetrik olmayan (asimetrik) ve kiral olarak sınıflandırılır (Chattopadhyay ve ark., 2006). Özellikle asimetrik Schiff bazları ligandları ve metal komplekslerinin sentezi uygulama alanlarından dolayı son yıllarda birçok çalışmaya konu olmuştur. Bu kompleksler yararlı biyolojik modeller olarak düzensiz peptit bağlanmalarının anlaşılmasında ve bazı kimyasal süreçlerde katalizör olarak kullanılabilir (Pessoa ve Correia, 2019; Nguyen ve ark., 2021). Bazı dört dişli asimetrik Schiff bazı Cu(II) ve Fe(III) komplekslerinin DNA bağlanma ve biyolojik aktivite özelliği gösterdiği rapor edilmiştir (Shukla ve ark., 2020). Benzer bir çalışmada Schiff bazı Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin DNA etkileşimi, antioksidant etkinliği ve biyolojik davranışı gibi özellikleri incelenmiştir (Ramesh ve ark., 2020).

Asimetrik Schiff bazı sentezlerindeki alifatik veya aromatik diamin gruplarından yalnızca bir amin grubunun aldehit veya ketonlara (1:1) oranında katılarak kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşması en önemli noktadır. Bu şekilde oluşan bileşikler ise "yarım birim (half-unit)" olarak adlandırılmıştır (Khalil ve ark., 1997).

Schiff bazları ve metal kompleksleri üzerine yapılan çalışmalarda sentezlenen yapılarda antibakteriyel, analjezik, antifungal, antikanser, anti-inflamatuar, anti-HIV, anti-candida, antimalaryal, ülserojenik, iletkenlik vs. gibi özelliklerin bulunması Schiff bazları ve metal komplekslerine olan ilgiyi daha da arttırmaktadır (Pandeya ve ark., 1999; Patil ve ark., 2010; Nirmal ve ark., 2010; Shweta, 2021). Ayrıca literatürde asimetrik Schiff bazlarının ve geçiş metal komplekslerinin elektrot yüzeylerine kaplanıp modifiye elektrotlar elde edilmesi sonucu yeni tip sensörlerin geliştirilebileceği rapor edilmiştir (Yalçınkaya ve Çakmak, 2021). Benzer çalışmalarda asimetrik Schiff bazlarının Cu(II) iyonlarına karşı seçici sensörler olarak kullanılabilirliği de bildirilmiştir (Dhasarathan ve ark., 2022).

Bu çalışmada literatürde olmayan 2-aminobenzilamin temelli yeni tip asimetrik Schiff bazı ve Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

MATERYAL ve METOT

Metanol, etanol, tetrahidrofur (THF), dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), dietileter, asetonitril, diklorometan, toluen, kloroform, aseton Merck firmasından temin edilmiştir.

Schiff bazı ligandının sentezinde 5-bromosalisilaldehit kullanılmıştır. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezinde $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve FeCl_3 tuzları kullanılmıştır.

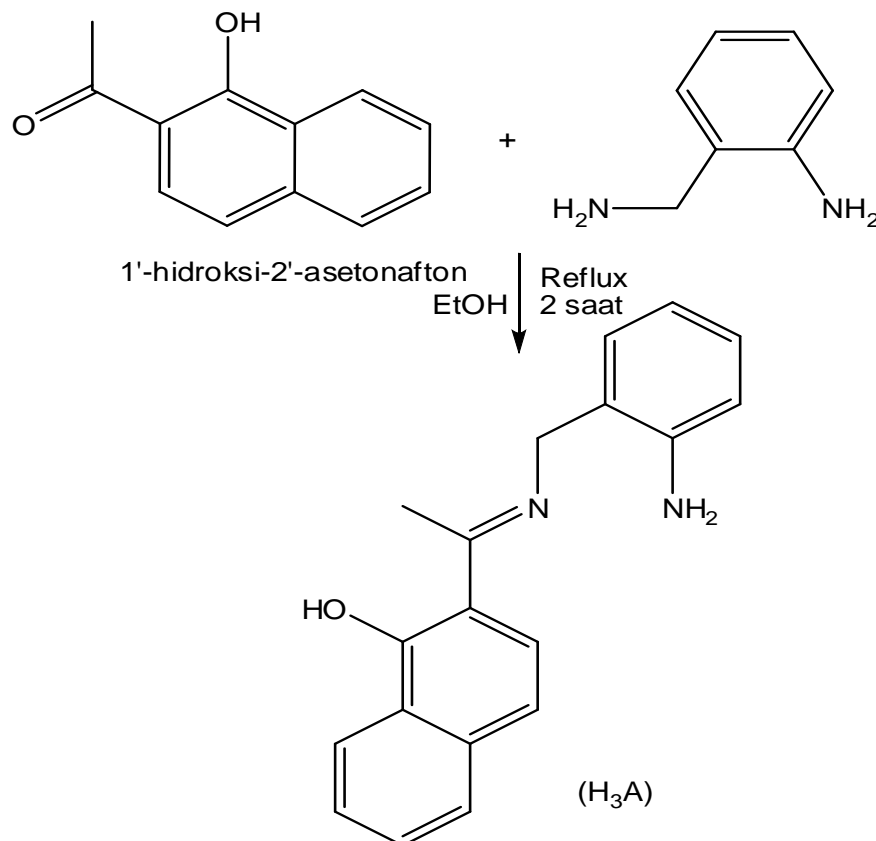
Cihazlar

Optizen Alpha marka UV-Vis spektrofotometresi, Perkin Elmer Spektrum Two (U-ATR) Infrared (IR) spektrofotometresi, Bruker Biospin 300 MHz ^1H ve ^{13}C NMR spektrometresi, LECO-

CHNS-932 Elementel analiz, Thermo marka Erime Noktası tayin, Sherwood Model MK1 Manyetik Suseptibilite, Agilent marka LC-MS, Jenway 4510 conductivity meter, MP-AES Agilent 4000, TG-DTA DuPont 951 termal analizör kullanılmıştır.

Schiff bazının sentezi

Schiff bazının sentezi gerçekleştirilmeden önce mono imin formunda Schiff bazı eldesi gerçekleştirilmiştir. Sentez için 4.88 g (40 mmol) 2-aminobenzilamin ve 7.45 g (40 mmol) 1'-hidroksi-2'-asetonafton kullanılmıştır. Çözücü olarak etanolün kullanıldığı işlemde sarı renkli elde edilen madde 190-191 °C'de erimiştir (Şekil 1).



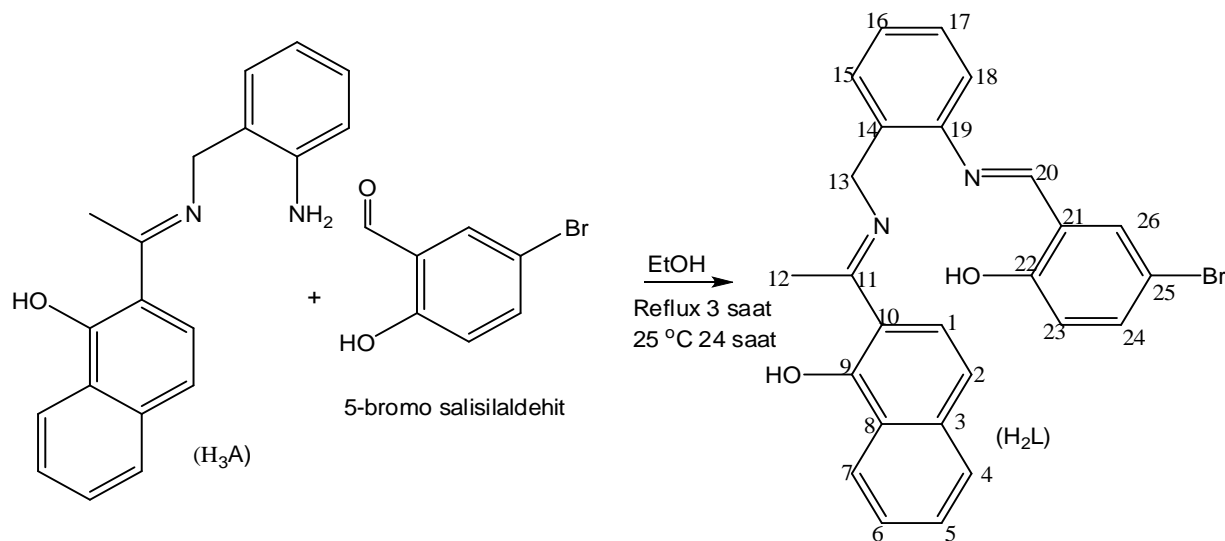
Şekil 1. H₃A bileşiğinin sentez tepkimesi

%79 verimle sentezlenen sarı renkli H₃A erime noktası: 190-191 °C'dir. Bileşik asetonitril, THF, aseton, kloroform, etanol, diklorometan ve metanolde çözünmekte, suda çözünmemektedir. **LC-MS** (+ API-ES): m/z 291.2 [M + H]⁺. C₁₉H₁₈N₂O (290 g mol⁻¹), Bulunan % (Hesaplanan %) C: 78.02 (78.59), H: 6.31 (6.25), N: 9.49 (9.65). **FT-IR** (ν , cm⁻¹): 3437 (OH), 3352-3240 (NH₂), 3040 (Ar-H), 2988-2840 (-CH₂-), 1590 (CH=N) ve 1266 (C-OH). **UV-Vis** (λ max, nm, EtOH): 275, 290, 415 ve 435 nm. **¹H NMR** (CDCl₃, δ ppm): 15.9 (s, OH), 8.2-6.50 (m, Ar-H), 5.2 (s, CH₂), 4.6 (s, NH₂) ve 2.3 ppm (s, -CH₃). **¹³C NMR** (CDCl₃, δ ppm): 175 (C=N), 172 (C-OH), 152 (C-NH₂), 137-109 (Ar), 45 (-CH₂-) ve 15 ppm (-CH₃).

N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilideniminin sentezi (H2L)

Mono imin (H₃A) elde edildikten sonra, etanoldeki sıcak çözeltisine 1:1 oranda etanolde çözünmüş olan 5-bromosalisilaldehit eklenerek 3 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılmıştır. Sonra oda koşullarında 24 saat karıştırılıp, behere alınmıştır. Oluşan turuncu renkli çökelek süzülüp 3 kez soğuk etanol ile yıkandıktan sonra süzülüp 60- 80 °C'de etüvde kurutulmuştur (Şekil 2).

%85 verimle sentezlenen turuncu renkli H₂L erime noktası: 214-216 °C'dir. Bileşik asetonitril, THF, aseton, kloroform, etanol, diklorometan ve metanolde çözünmekte, suda çözünmemektedir. **LC-MS** (+ API-ES): m z⁻¹ 475 [M + H]⁺. C₂₆H₂₁BrN₂O₂ (473 g mol⁻¹), **Bulunan % (Hesaplanan %)**: C: 65.85 (65.97), H: 4.58 (4.47), N: 5.86 (5.92). **FT-IR** (ν, cm⁻¹): 3050 (Ar-CH), 2950 (-CH) ve 1609,1595 (C=N). **UV-Vis** (λ max, nm, EtOH): 275, 290, 330, 412 ve 430 nm. **¹H NMR** (CDCl₃, δ ppm): 16.05 (s, OH), 12.8 (s, OH), 8.5 (s, CH=N), 8.4-6.6 (m, Ar-H), 4.9 (s, CH₂) ve 2.4 ppm (s, -CH₃). **¹³C NMR** (CDCl₃, δ ppm): 175 (C=N, C(11)), 172 (C-OH, C(9)), 162 (CH=N, C(20)), 159 (C-OH, C(22)), 155-109 (Ar), 46 (-CH₂-, C(13)) ve 15 ppm (-CH₃, C(12)).



Şekil 2. H₂L bileşiğinin sentez tepkimesi

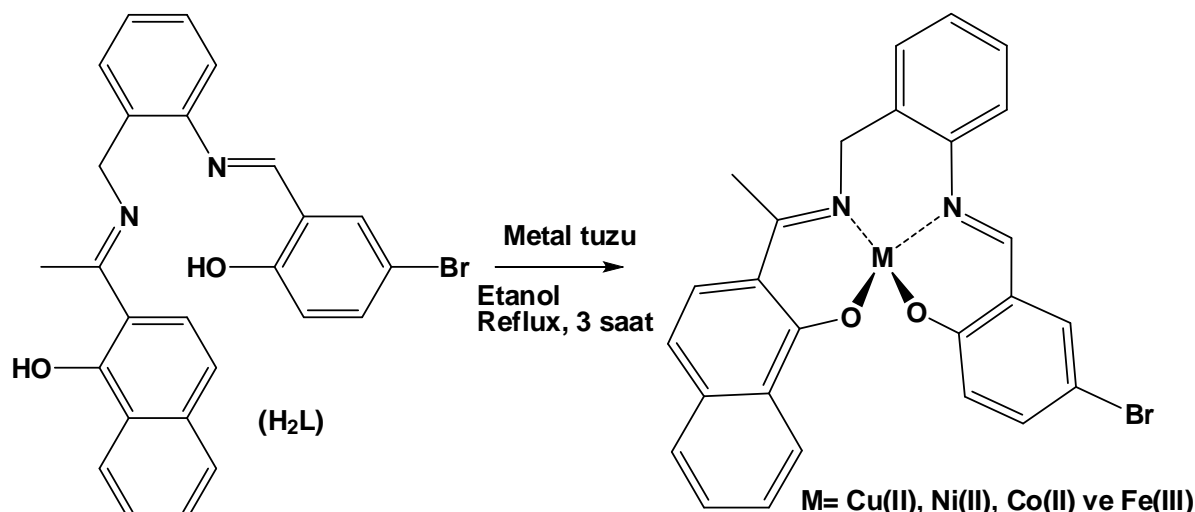
Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi

Literatürdeki benzer çalışmalar dikkate alınarak Schiff bazının metal kompleksleri H₂L ile Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Fe(III) metal tuzları 1:1 oranında geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılması sonucu elde edilmiştir (Demetgül ve ark., 2009).

N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilidenimin'in Cu(II) kompleksi [CuL(H₂O)₂]

2.37 g H₂L (5.0mmol) balona alınıp, 50 ml etanolde magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde ısıtılarak çözülmüştür. Üzerine 30 mL etanolde çözülmüş 0.85 g CuCl₂.2H₂O (5.0 mmol) eklenmiştir. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılıp kaynatılan karışım bu süre sonucunda behere alınarak ortamın pH değeri seyreltik NaOH çözeltisi ile 5-6 aralığına getirilmiştir. Daha sonra oluşan çökelek süzülüp, yıkanıp, vakum etüvünde kurutulmuştur (Şekil 3).

%81 verimle sentezlenen koyu yeşil renkli [CuL(H₂O)₂] erime noktası >250 °C'dir. Kompleks asetonitril, THF, aseton, kloroformda iyi çözünmekte, etanol, diklorometan, metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. C₂₆H₂₃BrCuN₂O₄ (570.9 g mol⁻¹); **Bulunan %Cu (Hesaplanan %Cu)**: 11.03 (11.13). **FT-IR** (ν, cm⁻¹): 3200 (O-H), 3066 (Ar,C-H), 2958 (C-H), 1603 (C=N), 513 (Cu-O), 553 (Cu-N). **UV-Vis** (λ max, nm, EtOH): 290, 330, 390 ve 410. **Molar iletkenlik** (Λ_m): 1.6 Ω⁻¹ cm⁻¹ mol⁻¹. **Magnetik moment** (μ_{eff}): 1.81 B.M.



Şekil 3. Schiff bazı metal kompleksleri sentez şeması

[NiL] sentezi için 2.36 g (5.0mmol) H₂L ve 1.44 g (5.0mmol) Ni(NO₃)₂.6H₂O kullanılmıştır.

%65 verimle elde edilen açık kahverengi renkteki [NiL] erime noktası >250 °C'dir. Bileşik aseton, asetonitril, kloroform, THF'de iyi çözünmekte, diklorometan, etanol ve metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. C₂₆H₁₉BrN₂NiO₂ (530 g mol⁻¹); **Bulunan %Ni (Hesaplanan %Ni):** 10.95 (11.07). **FT-IR** (ν, cm⁻¹): 3060 (Ar,C-H), 2960 (C-H), 1607,1593 (C=N), 490 (Ni-O), 563 (Ni-N). **UV-Vis** (λ max, nm, EtOH): 275, 340, 400 ve 430. **Molar iletkenlik** (Λ_m): 8.3 Ω⁻¹ cm⁻¹ mol⁻¹. **Magnetik moment** (μ_{eff}): diamagnetik.

[CoL(H₂O)₂] sentezinde 2.35 g (5.0mmol) H₂L ile 1.47g (5.0mmol) Co(NO₃)₂.6H₂O kullanılmıştır.

%60 verimle elde edilen kahverengi [CoL(H₂O)₂] erime noktası >250 °C'dir. Sentezlenen bileşik asetonitril, aseton, THF, kloroformda iyi, diklorometan, etanol ve metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. C₂₆H₂₃BrCoN₂O₄ (566 g mol⁻¹); **Bulunan %Co (Hesaplanan %Co):** 10.32 (10.41). **FT-IR** (ν, cm⁻¹): 3200 (O-H), 3055 (Ar, C-H), 2973 (C-H), 1614 (C=N), 1598 (C=N), 502 (Co-O), 542 (Co-N). **UV-Vis** (λ max, nm, EtOH): 275, 310, 390 ve 410. **Molar iletkenlik** (Λ_m): 6.9 Ω⁻¹ cm⁻¹ mol⁻¹. **Magnetik moment** (μ_{eff}): 4.02 B.M.

[FeL(H₂O)₂]Cl sentez deneyinde 2.34 g (5 mmol) H₂L ve 0.81 g (5mmol) FeCl₃ kullanılmıştır.

%75 verimle gerçekleştirilen bordo-siyah renkli [FeL(H₂O)₂]Cl erime noktası >250 °C'dir. Sentezlenen kompleks asetonitril, THF, aseton, suda iyi çözünmekte, kloroform, etanol ve metanolde az çözünmektedir. C₂₆H₂₃BrClFeN₂O₄ (598.7 g mol⁻¹); **Bulunan %Fe (Hesaplanan %Fe):** 9.25 (9.33). **FT-IR** (ν, cm⁻¹): 3250 (O-H), 3051 (Ar, C-H), 2921 (C-H), 1610 (C=N), 1600 (C=N), 512 (Fe-O), 575 (Fe-N). **UV-Vis** (λ max, nm, EtOH): 270, 350, 390 ve 450. **Molar iletkenlik** (Λ_m): 30.9 Ω⁻¹ cm⁻¹ mol⁻¹. **Magnetik moment** (μ_{eff}): 5.83 B.M.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada literatürde yer almayan yeni tip asimetrik Schiff bazı sentezlenmiştir. Sentezde diammin olarak alifatik ve aromatik olmak üzere iki ayrı primer amin grup içeren bileşik olan 2-aminobenzilamin kullanılmıştır. Monoimin bileşiği elde etmek için keton türevi olarak 1-hidroksi-2-asetonafton, asimetrik diimin elde etmek için aldehit türevi olarak 5-bromosalisilaldehit kullanılmıştır. Elde edilen Schiff bazı ligandı ile Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) metallerinin tuzları kullanılarak Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen Schiff bazı ligandının yapısı elemental (C,H,N), FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, LC-MS gibi teknikler ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Schiff bazı metal komplekslerinin yapıları

FT-IR, UV-Vis, elementel analiz (ICP-AES), manyetik suseptibilite ve molar iletkenlik teknikleri ile ortaya konmaya çalışılmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin termal davranışları TG-DTA yöntemi ile incelenmiştir. Gerçekleştirilen analizlerin sonuçları ve literatür bilgileri göz önüne alınarak, Schiff bazı ve metal kompleksleri için en olası yapılar önerilmiştir.

Çalışmada sentezlenen Schiff bazı ligand ve metal komplekslerine ait erime noktası, renk, verim gibi sonuçlar materyal ve yöntem bölümünde verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde Schiff bazı ligandlarının renklerinin beklenildiği gibi sarı-turuncu renklerde ve metal kompleksleriyle farklılık gösterdiği gözlenmiştir. Erime noktaları birbirinden farklı ve tahmin edilen değerler aralığındadır (190-220 °C). Verim değerleri de %60-85 aralığında gözlenmiştir. Schiff bazı metal komplekslerinin erime noktalarının Schiff bazı ligandından daha yüksek değerlerde (genellikle 250 °C üstünde) olduğu görülmüştür. Sarı-turuncu renkli Schiff bazına metal kompleksleri eklenince yeşil, bordo ve kahverengiye gibi renklere değişmesi, geçiş metallerinin Schiff bazı ligandlarına koordine olması ile açıklanmaktadır. Çalışmada beklediği gibi Cu(II) kompleksi koyu yeşil, Ni(II) kompleksi açık kahverengi, Co (II) kompleksi kahverengi ve Fe(III) kompleksi ise bordo-siyah olarak izole edilmiştir.

Bileşiklerdeki karbon (%C), hidrojen (%H) ve azot (%N) değerleri elementel analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Hesaplanan ve analiz sonucu bulunan değerlerin birbirine yakın olması sentezi planlanan Schiff bazlarının elde edildiğine dair önemli veri oluşturmıştır.

Sentezlenen metal komplekslerine ait elementel analiz, manyetik suseptibilite ve molar iletkenlik analiz sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir. Metal komplekslerinin yapılarında bulundukları metal yüzdesi oranları ICP-AES analizi ile tespit edilmiş ve muhtemel yapıları ona göre önerilmiştir. Analiz sonuçları değerlendirilip önerilen metal kompleks yapılarının diğer analiz sonuçları ile de desteklenmiş olması önemlidir.

Magnetik moment sonuçları değerlendirildiğinde; [CuL(H₂O)₂], [CoL(H₂O)₂] ve [FeL(H₂O)₂]Cl komplekslerinin oktahedral geometrilerinin önerilmesinin uygun olacağı sonucuna ulaşılırken [NiL] kompleksinin diamagnetik özellik göstermesinden dolayı kare-düzlem geometriye sahip olacağı tespit edilmiştir.

Schiff bazı metal komplekslerine ait molar iletkenlik ölçüm değerleri incelendiğinde [FeL(H₂O)₂]Cl bileşiğinin iyonik tuz davranışı gösteren değerler gösterdiği sonucuna varılmıştır. Fe(III) kompleksi için önerilen yapının doğruluğunu desteklemek amacıyla sulu çözeltisine stokiyometrik oranda AgNO₃ sulu çözeltisi ilave edilmiş ve oluşan AgCl(k) çökeleği tartılmıştır. Gerçekleştirilen deney ile [FeL(H₂O)₂]Cl bileşiği için koordinasyon küresinin karşıt iyonu olarak Cl⁻ olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Mikhailov ve ark., 2020).

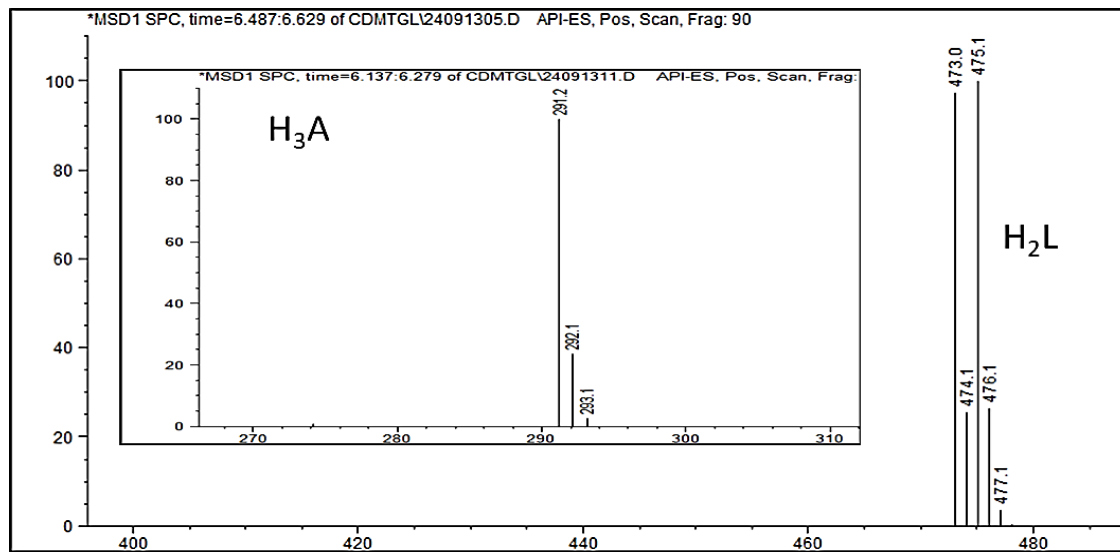
Çizelge 1. Metal komplekslerinin ICP-AES, manyetik suseptibilite ve molar iletkenlik sonuçları

Bileşik	% Hesaplanan (Metal)	% Bulunan (Metal)	Magnetik Moment (B.M)	Molar İletkenlik (Ω ⁻¹ cm ⁻¹ mol ⁻¹)
[CuL(H ₂ O) ₂] (C ₂₆ H ₂₃ BrCuN ₂ O ₄)	11.13	11.03	1.81	1.6
[NiL] (C ₂₆ H ₁₉ BrN ₂ NiO ₂)	11.07	10.95	Diamag.	8.3
[CoL(H ₂ O) ₂] (C ₂₆ H ₁₉ BrN ₂ NiO ₂)	10.41	10.32	4.02	6.9
[FeL(H ₂ O) ₂]Cl (C ₂₆ H ₂₃ BrClFeN ₂ O ₄)	9.33	9.25	5.83	30.9

Çizelgede verilen analiz bulgularının sentezlenen metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması açısından birbiriyle uyumlu ve birbirini destekler nitelikte olduğu görülmüştür.

LC-MS analizi

Sentezlenen Schiff bazlarının yapı tayini için LC-MS analizi kullanılmıştır. Özellikle moleküler iyon pikinin belirlenmesi ve bu sayede bileşiklerin molekül ağırlıklarının tespit edilmesi, hedeflenen bileşiğin oluşup oluşmadığı sorusuna verilebilecek en önemli cevapların başında gelmektedir. Bu doğrultuda LC-MS analizlerinde bileşiklere ait sonuçlarda H₃A için üç izotop oranına değerler gözlemlenirken H₂L bileşiğine ait spektrumda beş ayrı izotop oranına sahip değerler gözlenmiştir (Şekil 4). Bileşiğin 5-bromosalisilaldehit içeriyor olması ve Br atomunun bolluk oranı yakın (%100 ve %97.3) iki izotopunun (78.92 ve 80.92 g mol⁻¹) olması böyle bir sonucu doğurmuştur. Bileşiklere ait LC-MS analiz sonuçları Schiff bazlarının önerilen yapılarını doğrulamaktadır.



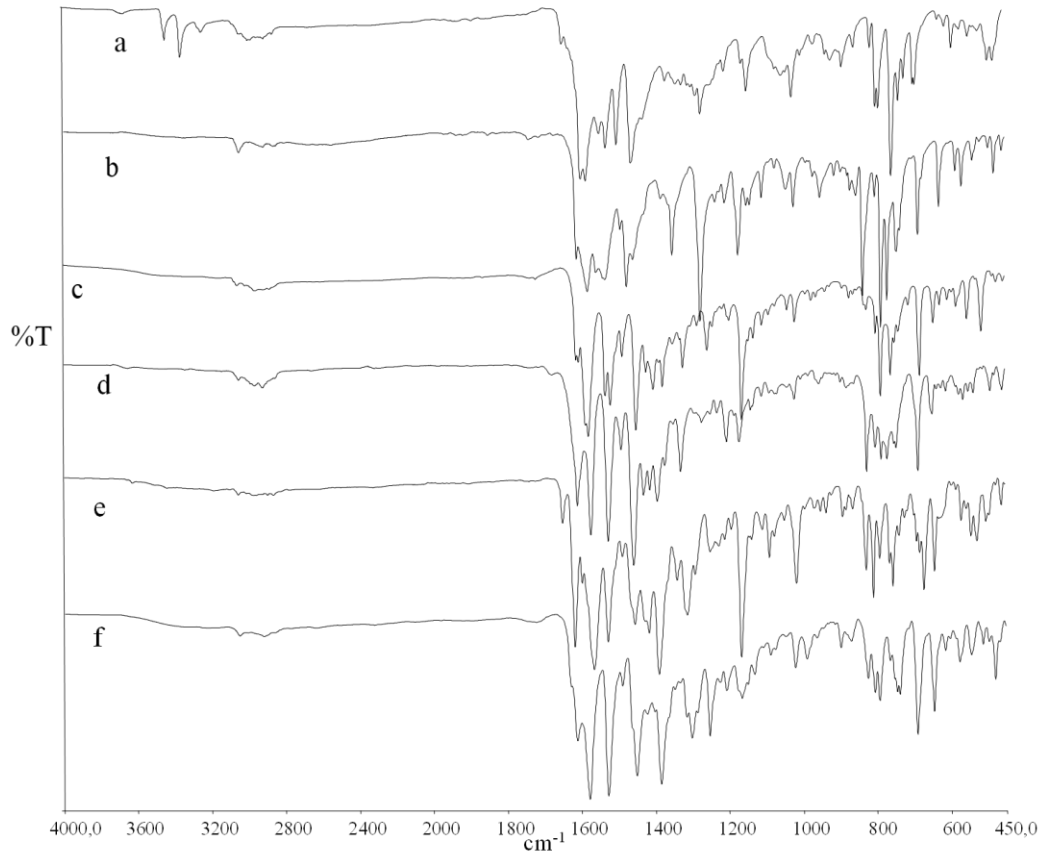
Şekil 4. H₃A ve H₂L bileşiklerinin LC-MS spektrumları (m z⁻¹)

FT-IR analizi

Çalışma kapsamında sentezlenen asimetrik Schiff bazları ve metal komplekslerine ait FT-IR spektrumları Şekil 5’de verilmiştir. FT-IR analizleri Schiff bazlarının yapı tayininde diğer analiz yöntemleri yanında daha çok destekleyici nitelikte rol alırken metal kompleksleri açısından daha çok önemli olmaktadır.

Komplekslerin muhtemel yapılarında gösterilen H₂O moleküllerinin varlığının tespiti, ligandlardaki OH ve NH protonlarının kompleks oluşumu esnasında ayrılmasının ve kompleksin iyonikliğinin tespiti açısından önemli yer tutmaktadır. Sentezlenen bileşiklerin hepsinde -OH grubu olmasına rağmen bileşiklerin spektrumlarında dikkate değer pikler gözlenememiştir. Literatürde imin grubuna orto konumunda olan OH gruplarındaki H’nin C=N grubundaki “N” ile hidrojen bağı oluşturması sonucu piklerin gözlenmediği belirtilmektedir (Tümer ve ark., 1999).

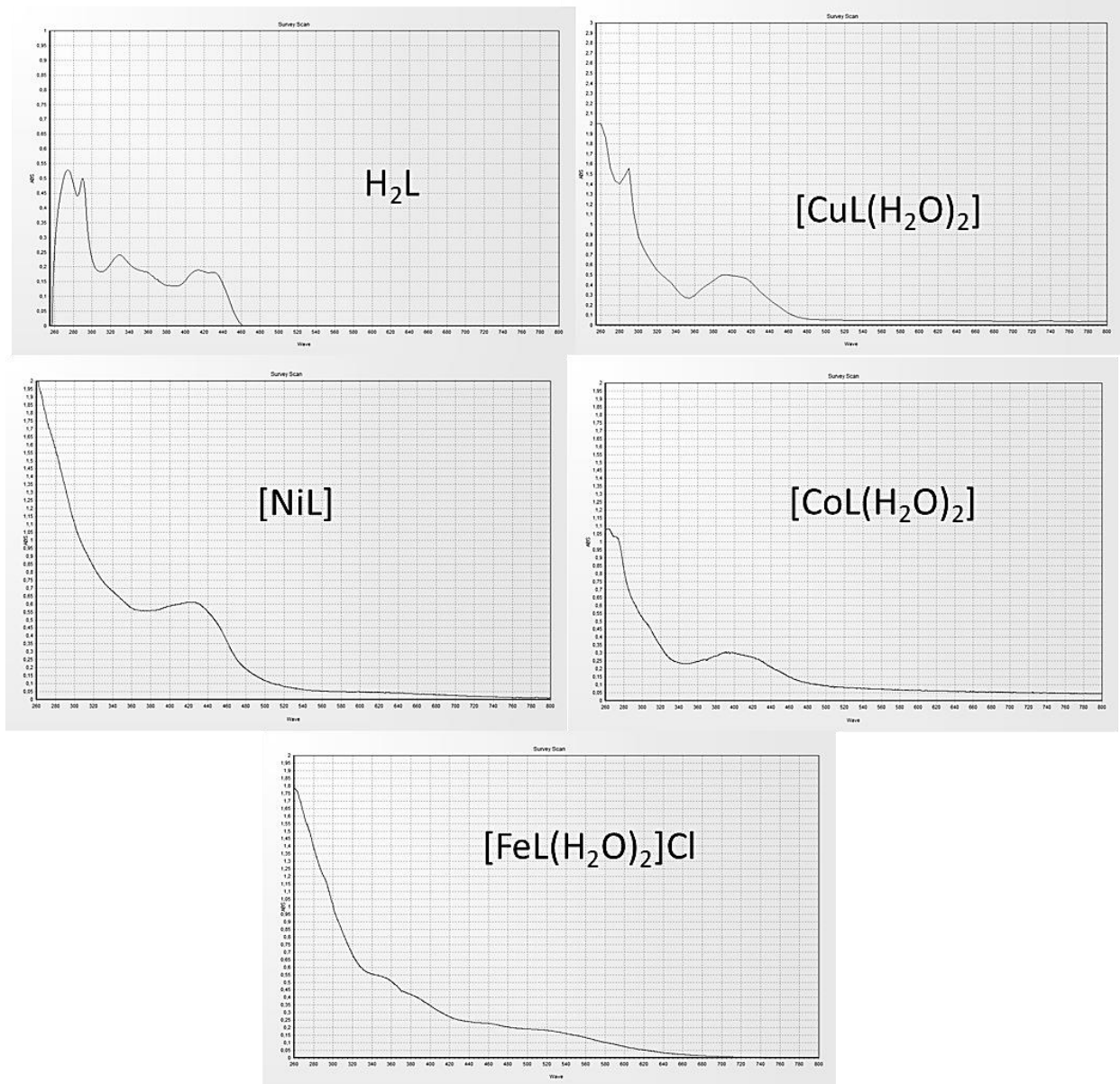
Sentezlenen metal komplekslerin FT-IR spektrumlarında ligandlardan farklı olarak C=N gruplarına ait pik değerlerinin kompleks oluşumunda sonra daha düşük değerlere kayması ve 450-600 cm⁻¹ bölgesinde yeni piklerin (M-N ve M-O bağları için) gözlenmesi önerilen yapıların doğruluğunu destekler niteliktedir (Demetgül ve ark., 2010).



Şekil 5. H₃A(a), H₂L(b), [CuL(H₂O)₂](c), [NiL](d), [CoL(H₂O)₂](e), [FeL(H₂O)₂]Cl(f) FT-IR spektrumları

UV-Vis analizi

Çalışmada sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları Şekil 6'da verilmiştir. Spektrumların tarama aralığı aromatik $\pi-\pi^*$ geçişleri ve metal komplekslerin d-d geçişlerinin gözlenebildiği 260-800nm aralığı seçilmiştir. Ligandların spektrumlarında gözlenen aromatik $\pi-\pi^*$ geçişleri genelde komplekslerin spektrumlarında da benzer değerlerde gözlenirken n- π^* geçişlerinde kaymalar gözlenmiştir. Bu durum C=N grubunun N atomu üzerindeki elektron çiftinin metal iyonu ile koordine olmasıyla açıklanmaktadır. Bu değişikliğe ek olarak 450-800 nm aralığında gözlenen düşük şiddetli elektronik geçişlerin ise genelde d-d geçişinden ileri geldiği bilgisi literatürden bilinmektedir (Beyazıt ve ark., 2017). Bu şekilde iki farklı değerde gözlenen bu geçişlerin asimetrik Schiff bazlarındaki farklı özelliklere sahip C=N gruplarından ileri geldiği sonucuna ulaşılmıştır.

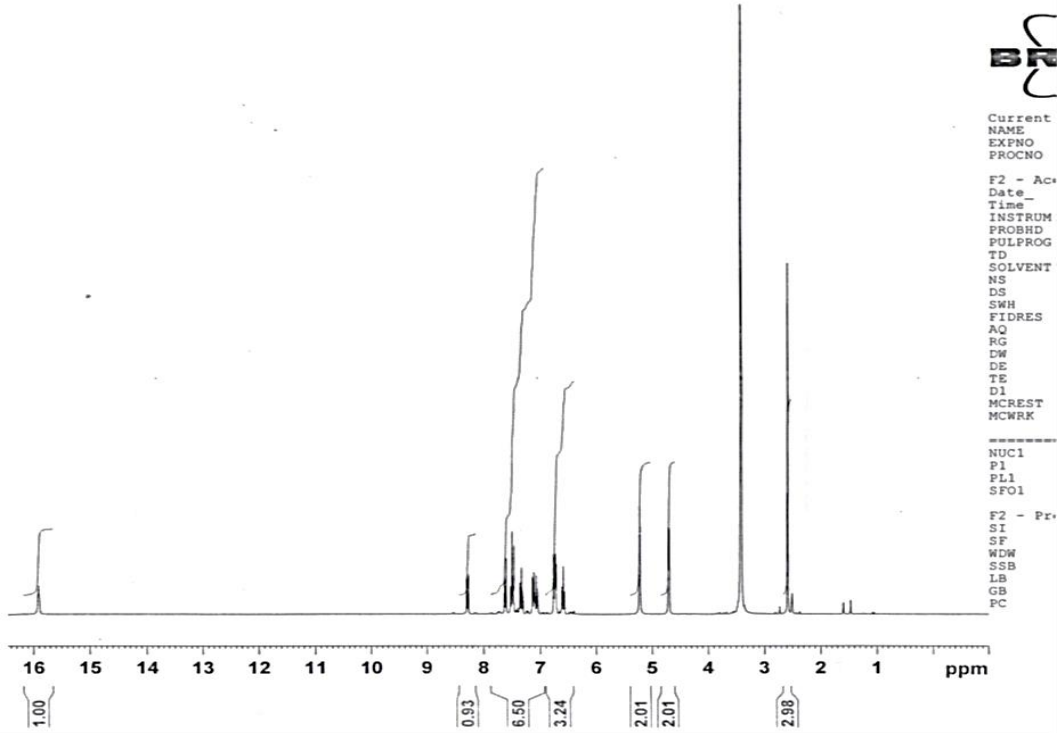


Şekil 6. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları

Schiff bazlarının metal komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında da bahsedilen iki elektronik geçişin farklı değerlerde gözlenmiş olması asimetrik yapıda koordinasyon bileşiklerinin sentezlendiğine dair önemli veriler oluşturmaktadır.

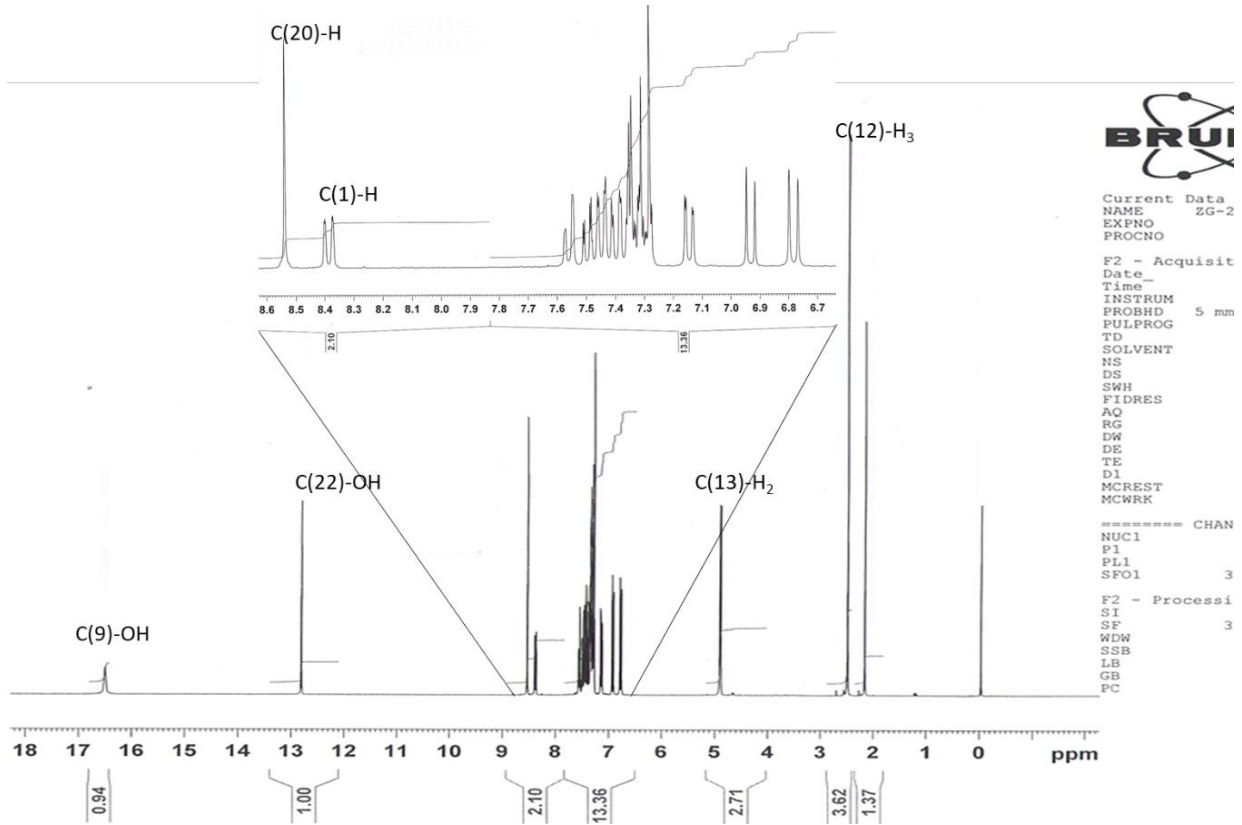
^1H ve ^{13}C NMR Analiz Sonuçları

Sentezlenen Schiff bazlarının yapı tayin işlemlerinde önemli yer tutan spektroskopik yöntemlerden biri de ^1H NMR analizleridir. Monoimin yapısındaki H_3A bileşiğine ait ^1H NMR analiz sonuçları asimetrik Schiff bazı oluşumuna ait sonuçların yorumlanmasında önemli yer tutmaktadır (Şekil 7). Monoimin yapısının oluştuğu primer amin ($-\text{NH}_2$) protonlarına ait pikin 5.2 ppm'de ve 2 protonluk integrasyon değeri ile gözlenmesi bu durumun açıklanmasında önemli bir veri oluşturmaktadır. Buna ilaveten 15.5 ppm'de tek $-\text{OH}$ protonuna ait pikin gözlenmiş olması önerilen yapının sentezlendiği düşüncesini destekler niteliktedir (Fatemeh ve Abolfazl, 2016).

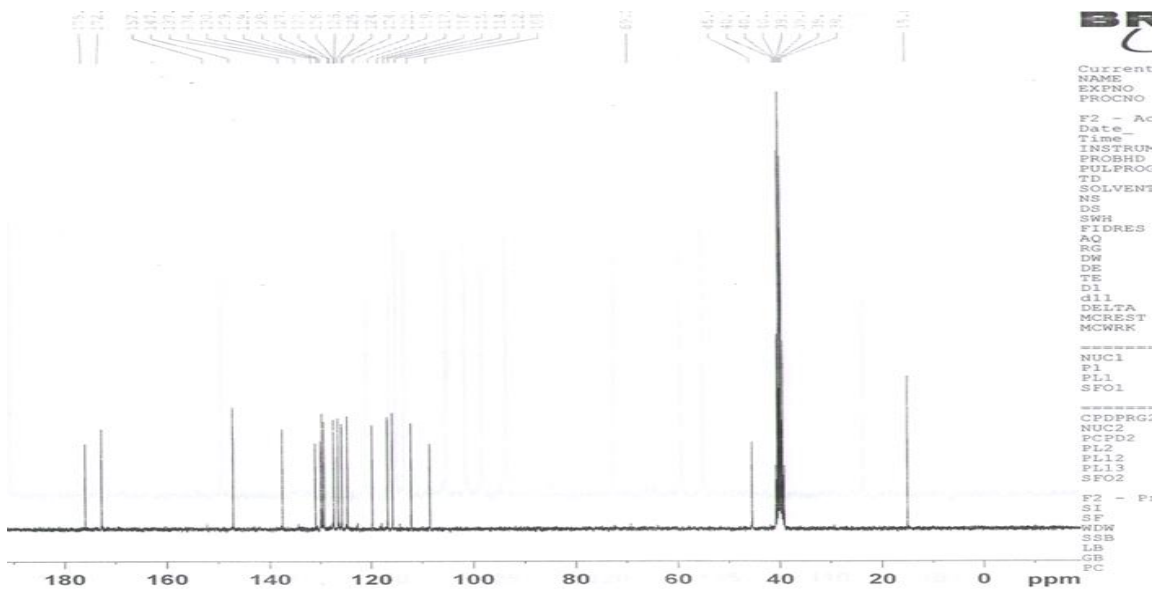
Şekil 7. H₃A bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

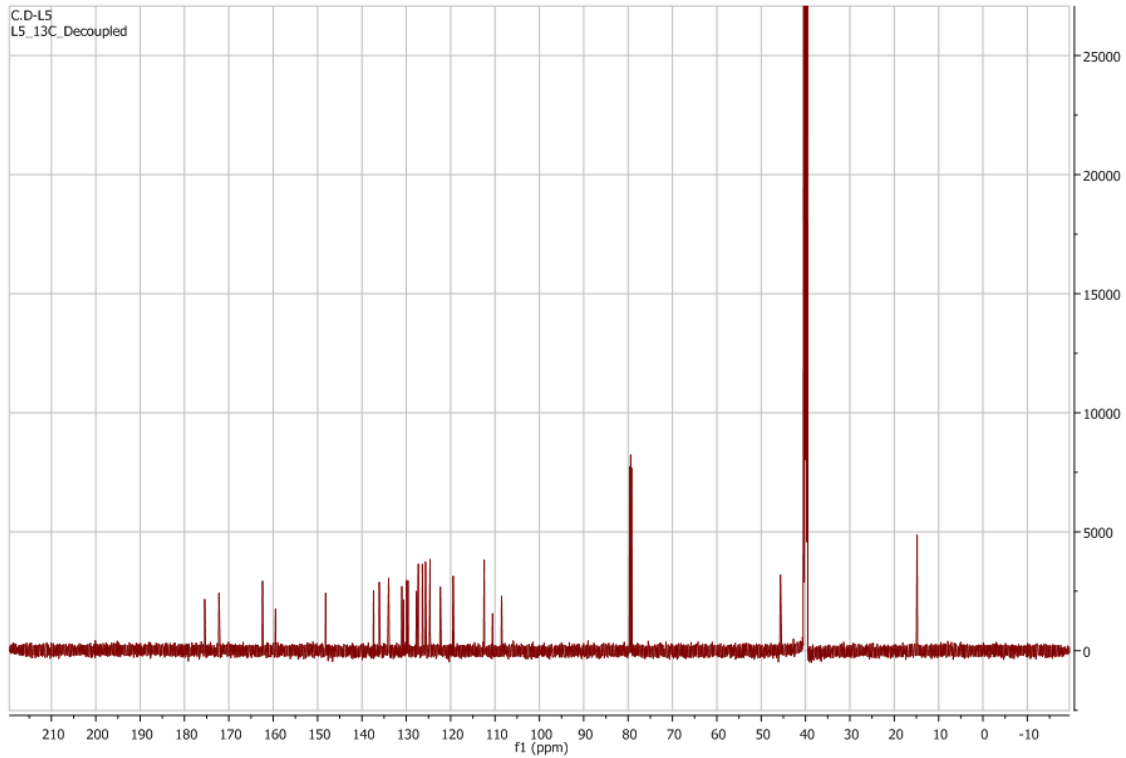
Monoimin oluşumu için keton yapısındaki asetonafonun kullanılmış olmasından dolayı CH=N protonuna ait pik gözlenmemiştir. 8.2 ppm'de gözlemlenen naftalin protonuna ilave olarak H₂L bileşiğinde CH=N protonuna ait pik 8.5 ppm civarında gözlenmiştir.

H₂L bileşiğine ait ¹H NMR spektrumunda –NH₂ grubundaki protonlara ait piklerin gözlenmemiş olması ilk kanıtlardan biridir (Şekil 8). Bununla birlikte aldehit gruplarından ileri gelen CH=N protonuna ait piklerin gözlemlendiği değerler H₃A bileşiği ile salisialdehit türevlerinin tepkimeye girdiğini ve öngörülen asimetrik Schiff bazı yapısının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca H₂L bileşiğinin sentezinde 5-bromosalisilaldehit kullanılmış olmasından dolayı aromatik protonlara ait piklerin (6.6-8.8 ppm) integrasyon değerlerinde de olası yapının elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.

Şekil 8. H₂L bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

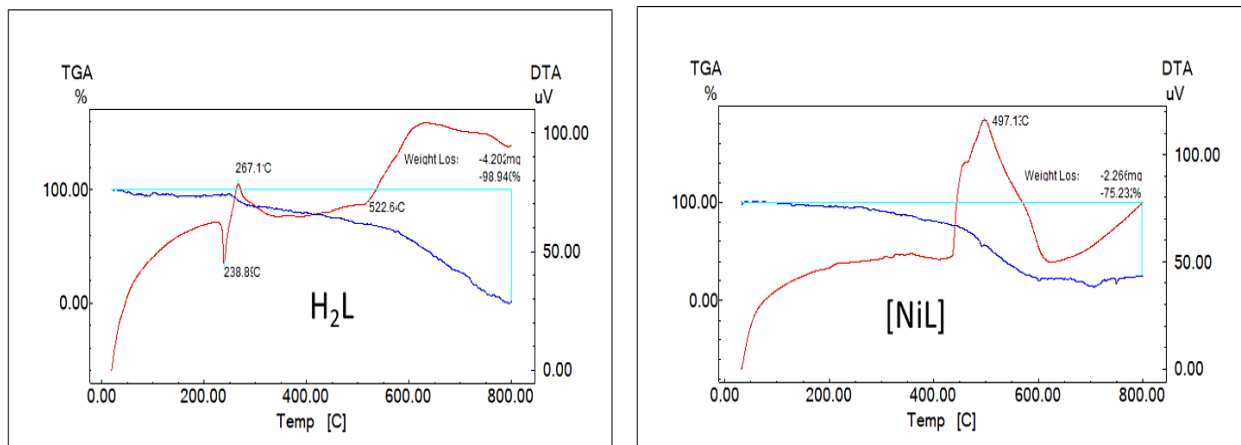
Schiff bazı ligandlarına ait ¹³C NMR spektrumları sonuçları değerlendirildiğinde; Monoimin bileşiği olan H₃A'na ait değerlerde öne çıkan durum asetonafyon yapısından kaynaklanan -CH₃ karbonuna ait pikin 15 ppm'de ve C=N karbonuna ait pikin 175 ppm'de gözlenmesidir (Şekil 9). H₃A kullanılarak sentezlenen H₂L bileşiğine ait spektrum değerlendirildiğinde ise C=N grubuna ait karbon pikinin yanında tepkime sonucunda yeni oluşan CH=N grubundaki karbon pikinin 162 ppm'de gözlenmesi yapı tayini açısından önemli veri oluşturmuştur (Şekil 10).

Şekil 9. H₃A bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

Şekil 10. H₂L bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

TG-DTA Analizi

Sentezlenen asimetrik Schiff bazları ve metal komplekslerinden bazılarında ait termogravimetrik analiz (TG-DTA) sonuçları Şekil 11’de verilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen ligand ve komplekslerine ait termal analiz sonuçlarından bileşiklerin erime (bozunma) sıcaklıkları, bozunma basamakları ve kalıntı miktarları hakkında bilgiler değerlendirilmiştir. H₂L ligandına ait termogram incelendiğinde 800 °C’ye kadar ısıtıldığında bozunma işleminden arta kalan bir kalıntının olmadığı gözlenmiştir.

Şekil 11. H₂L ve [NiL] bileşiklerinin TG-DTA termogramları

Uygulanan bu sıcaklık değerinde organik yapının tamamen bozunduğu ligand termogramlarından görüldüğünden bu kalıntı oluşumunun metal (ve metal oksitleri) varlığından ileri geldiği sonucuna varılmıştır (Demetgül ve ark., 2012). Termogramlarda kalıntılara ait kütle değerlerinin gözlenmiş olması komplekslerdeki metal varlığı tayin işlemlerini destekler niteliktedir.

Komplekslerin termogramlarında kalıntı bilgisi yanında diğer önemli veriler ise komplekslerin 250 °C'ye kadar erimediği sadece su kaybına uğradığı sonuçlarıdır.

SONUÇ

2-aminobenzilamin gibi alifatik ve aromatik amin içeren bir diamin ile sentezlenecek Schiff bazlarının önemli kullanım alanı bulabileceği öngörüsüyle bu çalışmada elde edilen monoimin (H₃A) bileşiminden çok sayıda farklı özelliklere sahip asimetrik Schiff bazları türetilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Çalışmada asimetrik özellikte ve literatürde olmayan Schiff bazı sentezlenmiştir. Bununla birlikte çok geniş bir kullanım alanına sahip olabileceği öngörülen Schiff bazının çeşitli geçiş metal kompleksleri de sentezlenmiştir. Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) komplekslerinin yüksek verimde sentezlenmiş olması çalışmanın başarılı olduğunu göstermiştir. Sentezlenip yapıları tayin edilen Schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin hem literatüre hem de endüstriye katkı sağlayacağı sonucuna ulaşılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 112T305 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Beyazıt N, Çakmak D, Demetgül C, 2017. Chromone-based Schiff base metal complexes as catalysts for catechol oxidation: Synthesis, kinetics and electrochemical studies. *Tetrahedron*, 73(19): 2774-2779.
- Bhunia P, Maity S, Mayans J, Ghosh A, 2022. Templated synthesis of Ni(II) complexes of unsymmetrical Schiff base ligands derived from 1,3-diamino-2-propanol: structural diversity and magnetic properties. *New Journal of Chemistry*, 46: 4363-4372.
- Chattopadhyay S, Bocelli G, Cantoni A, Ghosh A, 2006. 4'-formilbenzo-15- α -5 türevlerinin ve komplekslerinin sentezi. *Inorganic Chimica Acta*, 359: 4441-4446.
- Demetgül C, Deletioğlu D, Karaca F, Yalçınkaya S, Timur M, Serin S, 2010. Synthesis and characterization of a Schiff base derived from 2-aminobenzylamine and its Cu(II) complex: electropolymerization of the complex on a platinum electrode. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(12): 2181-2191.
- Demetgül C, Delikanlı A, Sarıbiyik OY, Karakaplan M, Serin S, 2012. Schiff base polymers obtained by oxidative polycondensation and their Co(II), Mn(II) and Ru(III) complexes: Synthesis, characterization and catalytic activity in epoxidation of styrene. *Designed Monomers and Polymers*, 15: 75-91.
- Demetgül C, Karakaplan M, Serin S, Dıgırak M, 2009. Synthesis, characterization, and biological properties of Ni(II), Co(II), and Cu(II) complexes of Schiff bases derived from 4-aminobenzylamine. *Journal of Coordination Chemistry*, 62: 3544-355.
- Dhasarathan S, Shunmugaperumal S, Selvaraj KP, 2022. Exploration of role of concentration on sensing activities using novel unsymmetrical Schiff bases. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 9(2): 465-478.

- Fatemeh B, Abolfazl O, 2016. A novel approach toward the synthesis of some new tridentate Schiff bases from anil-like compounds. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 81(10): 1111-1119.
- Gowri S, Muthukumar M, Krishnaraj S, Viswanathamurthi P, Prabhakaran R, Natarajan K, 2010. Ruthenium(II) unsymmetrical N₂O₂ tetradentate Schiff-base complexes: synthesis, characterization, and catalytic studies. *Journal of Coordination Chemistry*, 63:524-533.
- Khalil SME, Taha A, El-Hameed FSM, 1997. A novel type half-unit Schiff base ligand, 3-[oAminophenyliminomethyl]-4-hydroxy-6-methyl-2-(1H)-quinolone and its metal complexes. Part IV. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 27(6): 887-906.
- Kleij AW, 2009. Nonsymmetrical salen ligands and their complexes: Synthesis and applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2:193-205.
- Mikhailov A, Komarov VY, Sukhikh A, Pishchur D, Schaniel D, Kostin G, 2020. The impact of counterion on the metastable state properties of nitrosyl ruthenium complexes. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry. 44 (41): 8014-18024.
- Nejo AA, Kolawole GA, Opoku AR, Muller C, Wolowska J, 2009. Synthesis, characterization, and insulin-enhancing studies of unsymmetrical tetradentate Schiff-base complexes of oxovanadium(IV). *Journal of Coordination Chemistry*, 62:3411-3424.
- Nguyen QT, Thi PNP, Nguyen VT, 2021. Synthesis, characterization, and *in vitro* cytotoxicity of unsymmetrical tetradentate Schiff base Cu(II) and Fe(III) complexes. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2021: Article ID 6696344.
- Nirmal R, Prakash CR, Meenakshi K, Shanmugapandiyani P, 2010. Synthesis and Pharmacological Evaluation of Novel Schiff Base Analogues of 3-(4-amino phenylimino) 5-fluoroindolin-2-one. *Journal of Young Pharmacists*, 2: 162-168.
- Pandeya SN, Sriram D, Nath G, De Clercq E, 1999. Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-hiv activities of schiff and mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 9: 25-31.
- Patil M, Hunoor R, Gudasi K, 2010. Transition metal complexes of a new hexadentate macrocyclic N₂O₄-donor Schiff base: inhibitory activity against bacteria and fungi. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45: 2981-2986.
- Pessoa JC, Correia I, 2019. Salan vs. salen metal complexes in catalysis and medicinal applications: virtues and pitfalls. *Coordination Chemistry Reviews*, 388: 227-247.
- Ramesh G, Daravath S, Swathi M, Sumalatha V, Shankar DS, 2020. Investigation on Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes derived from quadridentate salen-type Schiff base: structural characterization, DNA interactions, antioxidant proficiency and biological evaluation. *Chemical Data Collections*, 28: Article ID 100434.
- Sevgi F, Bagkesici U, Kursunlu AN, Guler E, 2018. Fe (III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of schiff bases based-on glycine and phenylalanine: Synthesis, magnetic/thermal properties and antimicrobial activity. *Journal of Molecular Structure*, 1154: 256-260.
- Shukla SN, Gaur P, Raidas ML, Chaurasia B, 2020. Tailored synthesis of unsymmetrical tetradentate ONNO schiff base complexes of Fe(III), Co(II) and Ni(II): spectroscopic characterization, DFT optimization, oxygen-binding study, antibacterial and anticorrosion activity. *Journal of Molecular Structure*, 1202: Article ID 127362.
- Shweta S, 2021. Synthesis, spectroscopic studies and pesticidal activity of transition metal complexes with unsymmetrical Schiff base. *Indian Journal of Biochemistry & Biophysics*, 58: 565-571.

- Szklarzewicz J, Jurowska A, Hodorowicz M, Gryboś R, Kruczała K, Głuch-Lutwin M, Kazek G, 2020. Vanadium complexes with salicylaldehyde-based Schiff base ligands structure, properties and biological activity. *Journal of Coordination Chemistry*, 73(6): 986-1008.
- Tümer M, Çelik C, Köksal H, Serin S, 1999. Transition metal complexes of bidentate Schiff base ligands. *Transition Metal Chemistry*. 24: 525-532.
- Yalçinkaya S, Çakmak D, 2021. Immobilization of CoII-(N, N'-bis (salicylidene)-2-aminobenzylamine) on poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films: Application to electrocatalytic oxidation of catechol. *Electroanalysis*, 33(3): 755-765.

Atf İçin: Akgün M, 2022. AISI H13 Sıcak İş Takım Çeliğinin İşlenmesinde Kesme Kuvvetinin Deneysel, Nümerik ve İstatistiksel Olarak İncelenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1758 - 1769.

To Cite: Akgün M, 2022. Experimental Numerical and Statistical Investigation of Cutting Force in the Machining of AISI H13 Hot Work Tool Steel . Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1758 - 1769.

AISI H13 Sıcak İş Takım Çeliğinin İşlenmesinde Kesme Kuvvetinin Deneysel, Nümerik ve İstatistiksel Olarak İncelenmesi

Mahir AKGÜN^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, seramik kesici takımlar ile AISI H13 sıcak iş takım çeliğinin tornalanmasında kesme parametrelerinin kesme kuvveti üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Tornalama deneyleri, üç farklı kesme hızında (120, 180 ve 240 m dak⁻¹), üç farklı ilerleme miktarında (0.12, 0.15 ve 0.18 mm dev⁻¹) ve üç farklı talaş derinliğinde (0.6, 1 ve 1.4 mm) kuru kesme şartlarında CNC torna tezgahında gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda, tornalama simülasyonları da sonlu elemanlar analizine (FEA) dayalı olarak Third Wave AdvantEdge yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel ve nümerik analizler ile elde edilen kesme kuvveti verileri, Taguchi methodu, Anova ve regresyon analizleri kullanılarak istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçları her iki yöntem ile elde edilen esas kesme kuvveti (Fc) değerleri üzerinde sırasıyla %80.97 ve %80.32 katkı oranları ile en etkin parametrenin talaş derinliği olduğunu göstermektedir. Dahası, tornalama simülasyonlarında ve deneysel olarak elde edilen esas kesme kuvveti (Fc) değerleri arasında ortalama %9'lik bir fark elde edilmiştir ve her iki yöntem ile elde edilen Fc değerleri için optimum parametre grubu A3B1C1 (kesme hızı = 240 m dak⁻¹, ilerleme miktarı = 0.12 mm dev⁻¹ ve talaş derinliği = 0.6 mm)'dir.

Anahtar Kelimeler: AISI H13, tornalama, kesme kuvveti, optimizasyon, sonlu elemanlar analizi

Experimental, Numerical and Statistical Investigation of Cutting Force in the Machining of AISI H13 Hot Work Tool Steel

ABSTRACT: In this study, the effects of cutting parameters on cutting force are investigated in turning of AISI H13 hot work tool steel with ceramic cutting tools. Turning experiments have been performed at three different cutting speeds (180 and 240 m min⁻¹), three different feed rates (0.12, 0.15 and 0.18 mm rev⁻¹) and three different depths of cut (0.6, 1 and 1, 4 mm) on a CNC lathe under dry cutting conditions. At the same time, turning simulations have been made with Third Wave AdvantEdge software based on finite element analysis (FEA). The cutting force data obtained by experimental and numerical analyzes have been also statistically analyzed using the Taguchi method, Anova, and regression analysis. The analysis results revealed that the most effective parameter on the main cutting force (Fc) values obtained by both methods was the depth of cut with the contribution rates of 80.97% and 80.32%, respectively. Moreover, an average of 9% difference was obtained between the main cutting force values (Fc) obtained in the turning simulations and experimentally and the optimum parameter group for the Fc values obtained by both methods were A₃B₁C₁ (cutting speed = 240 m min⁻¹, feed rate = 0.12 mm rev⁻¹, and depth of cut = 0.6 mm).

Keywords: AISI H13, turning, cutting force, optimization, finite element analysis

¹Mahir AKGÜN ([Orcid ID: 0000-0002-4522-066X](https://orcid.org/0000-0002-4522-066X)), Aksaray Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Aksaray, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mahir AKGÜN, e-mail: mahirakgun@aksaray.edu.tr

GİRİŞ

Sıcak iş takım çelikleri, demir esaslı ve demir dışı metallerin yüksek sıcaklıklarda dövme, ekstrüzyon ve basınçlı döküm gibi plastik şekillendirme işlemleri ile şekillendirilmesinde kalıp elemanlarının yapımında oldukça yaygın kullanılmaktadırlar (Fallböhmer ve ark., 2000; Persson ve ark., 2004). Bu çeliklerin en önemli özellikleri, sertlik, mukavemet, termal şok direnci ve yüksek sıcaklıklarda aşınmaya karşı dayanıma sahip olmalarıdır (Davis, 1995; Demir ve ark., 2018). Bu özellikler uygun bileşim ve ısıl işlem prosesinin uygulanması ile elde edilmektedir (Bala ve ark., 2007). Bu yüzden, sıcak iş takım çelikleri, Cr, Mo ve V gibi karbür oluşturu elementler içermektedirler. Bu alaşım elementlerine ve uygun ısıl işlem prosesine bağlı olarak karbürlerin çökmesi ile süper mekanik özellikler elde edilmektedir (Taştumur ve Gündüz, 2021). Ancak, bu güçlü karbür oluşturu elementlerden dolayı işlenebilirlikleri genellikle zordur (Medvedeva ve ark., 2009). Örneğin, sert aşındırıcı intermetalik bileşiklerin ve karbürlerin varlığı, kesici takım ucunda ağır aşınmaya neden olmaktadır (Demir ve ark., 2018).

Son yıllarda sonlu elemanlar analizi (SEA); haddeleme, dövme ve ekstrüzyon gibi plastik şekillendirme uygulamalarının yanı sıra talaşlı imalat işlemlerinin simülasyonunda da güçlü bir araç haline gelmiştir. Deneysel olarak tanımlanması oldukça zor ve maliyetli olan kesme kuvveti, kesme sıcaklığı, gerinim, gerinim hızı, gerilim ve takım aşınması gibi talaş oluşum mekaniğinde etkili olan çeşitli faktörler işleme sürecinin simülasyonu ile tahmin edilebilmektedir (Korkmaz ve Günay, 2018). Önemli kesme prosesi faktörlerinin tahmin edilmesi, takım geometrilerinin tasarımında ve kesme koşullarının iyileştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Özellikle, literatürde kesilmesi zor malzemelerin işleme prosesinin sayısal modellenmesi ve kesme parametrelerinin karakterize edilmesinde sonlu elemanlar analizinin kullanımının yaygınlaştığı görülmektedir. Örneğin, Cui ve diğerleri, sertleştirilmiş çeliklerin seramik kesici takımlarla SEA yardımıyla sürekli ve aralıklı tormalanması sırasında kesme hızının ve talaş açısının etkisini incelemiştir (Cui ve ark., 2016). Parida ve Maity, Nikel esaslı alaşımların ısı destekli işlenmesinde talaş oluşumunu nümerik olarak analiz etmişlerdir (Parida ve Maity, 2018). Farklı bir çalışmada ise Inconel 625 süper alaşımının ısı destekli işlenmesinde kesme kuvvetlerini ve talaş formunu deneysel ve nümerik olarak incelemiştir (Parida ve Maity, 2019). Aydın ve Köklü, 20NiCrMo5 çeliğinin işlenmesinde küresel uçlu parmak frezeleme kuvvetlerini belirlemek için ABAQUS yazılımında dik talaş kaldırma işleminin modelini oluşturmuşlardır (Aydın ve Köklü, 2019). Yaşar ve diğerleri, sertleştirilmiş X40CrMoV5-1 çeliğinin tormalanmasında oluşan kesme kuvvetini deneysel ve nümerik olarak incelemiştir (Yaşar ve ark., 2018). Yan ve diğerleri, AISI H13 çeliğinin sert tormalanması için termo-mekanik bir model geliştirmişlerdir. Sonuç olarak, kesme hızı arttıkça kesme ve ilerleme kuvvetlerinin azaldığını ve ilerleme ve takım kenar yarıçapındaki artışla ilerleme yönündeki kesme kuvvetlerinin arttığını bildirmişlerdir (Yan ve ark., 2005). Zhang ve arkadaşları, AISI H13 çeliğinin sert frezelenmesinde meydana gelen kesme kuvvetlerini ve kesme sıcaklığını deneysel ve sonlu elemanlar analizi ile incelemiştir. Sonuç olarak, Fx, Fy ve Fz için maksimum bağıl hatanın sırasıyla %11.73, %14.16 ve %3.76 olduğunu ve sunulan modelin kesme kuvvetlerini tahmin etmek için oldukça başarılı olduğunu vurgulamışlardır (Zhang ve ark., 2017). Reimer ve Luo, AISI H13 çeliğinin hassas frezelenmesinde kalıntı gerilimin tahmini üzerine deneysel ve sonlu elemanlar analizi ile bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Sonlu elemanlar analizi için Abaqus yazılımı kullanılırken, artık gerilimin tahmini için yapay sinir ağları (ortalama kare hatası (MSE) ve regrasyon doğruluğu dikkate alınarak) kullanmışlardır. Sonuçlar olarak, düzlem artık gerilim durumu üzerinde en etkin faktörün ilerleme miktarı olduğunu ve düzlem artık gerilim için XRD ölçümleri ve SEA simülasyon sonuçları arasında yaklaşık olarak %3.39 sapma olduğunu bildirmişlerdir (Reimer ve Luo, 2018). Özel, honlanmış ve pahlı CBN kesici takımlar ile AISI H13 çeliğinin sert işlenmesinde işleme karakteristiğini hem

deneysel hem de nümerik analizler ile araştırmıştır. Sonuç olarak, honlanmış CBN takımlar ile yapılan deneylerde daha düşük kesme kuvvetlerinin oluştuğunu, ancak talaş yüzeyinde ise daha yüksek sıcaklıkların meydana geldiğini bildirmiştir (Özel, 2003).

Literatür taramasından talaşlı imalat işlemlerinde kesme kuvveti, kesme sıcaklığı, güç tüketimi, gerinim ve takım aşınması gibi çıktı parametrelerinin tahmin edilmesinde sonlu elemanlar analizinin etkin bir şekilde kullanıldığı görülmektedir. Dahası, sıcak iş takım çeliklerinde Johnson-Cook (JC) yapısal denklem modeli sabitleri bilinen AISI H13 çeliği üzerine yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir. Ancak, AISI H13 çeliğinin tornalanmasında kesme kuvveti üzerinde kesme parametrelerinin etkisinin deneysel ve sayısal olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmadığı ve ayrıca, kesme parametreleri ve çıktı parametresi arasındaki ilişkinin matematiksel olarak modellenmesi üzerine çalışmaların oldukça kısıtlı olduğu görülmüştür. Bu yüzden, bu çalışmada, farklı kesme parametrelerinde AISI H13 çeliğinin işlenmesinde oluşan kesme kuvvetinin hem deneysel hem de sonlu elemanlar analizi ile kıyaslanması ve matematiksel olarak modellenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada, deney malzemesi olarak bir sıcak iş takım çeliği olan AISI H13 çeliği kullanılmıştır. Deney numuneleri 30 mm çapında ve 200 mm boyunda hazırlanmıştır. Çizelge 1’de deney malzemesinin kimyasal bileşimi yer almaktadır. Tornalama deneyleri ALEX TECH ANL-75T, C eksenli CNC torna tezgahında kuru kesme şartlarında gerçekleştirilmiştir. Tornalama deneylerinde, Kennametal firması tarafından KY4400 kalitesinde ve CNGA1204T01020 formunda üretilen kesici takımlar kullanılmıştır. Talaş kırıcı geometrisine sahip olmayan bu kesici takımlar, PCLNR 2525M-12 formundan takım tutucuya rijit bir şekilde bağlanmıştır.

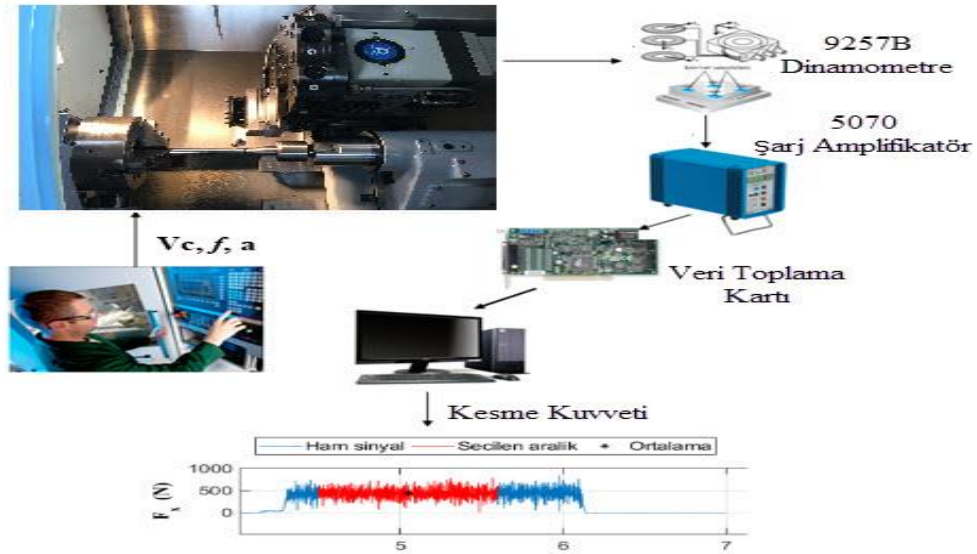
Çizelge 1. AISI H13 çeliğinin % kimyasal bileşimi

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
0.36	1.05	0.33	0.002	<0.001	5.39	1.35	0.9

Çizelge 2’de tornalama deneylerinde ve sayısal analizlerde kullanılan kesme parametrelerinin seviyeleri görülmektedir. KISTLER 9257B tipi dinamometre ile her bir kesme şartında meydana gelen kesme kuvvetlerinin ölçümü gerçekleştirilmiştir. Dinamometre ile birlikte Kistler 5070 yükseltici, veri toplama kartı ve kesme kuvveti sinyallerinin toplanması için CUTPRO® yazılımı da kullanılmıştır. Şekil 1’de kesme kuvveti ölçüm sistemi görülmektedir.

Çizelge 2. İşleme parametreleri

Sembol	Kesme Parametreleri	I	II	III
Vc	Kesme hızı (m dak ⁻¹)	120	180	240
f	İlerleme miktarı (mm dev ⁻¹)	0.12	0.15	0.18
a	Talaş derinliği (mm)	0.6	1.0	1.4



Şekil 1. Kesme kuvveti ölçüm sistemi

Nümerik analiz

AISI H13 çeliğinin tornalanmasında meydana gelen kesme kuvvetlerinin tahmin edilmesinde, tornalama simülasyonları sonlu elemanlar analizine (FEA) dayalı olarak Third Wave AdvantEdge yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Tornalama simülasyonları, Çizelge 2’de yer alan kesme parametreleri ve seviyelerinde yapılmıştır. Tornalama simülasyonuna ilk olarak iş parçası boyutları ve malzeme yapısal parametrelerinin tanımlanması ile başlanmıştır. Deneylerde kullanılan iş parçası ölçüleri oldukça fazla olduğu için simülasyon süresini uzatmaktadır. Bu yüzden hem deneylerde hem de simülasyonlarda aynı kesme şartlarında talaş oluşumu benzer olacağı için iş parçası ebatları daha küçük tanımlanmıştır (Korkmaz ve Günay, 2018). Böylelikle, simülasyon işleminde zamandan kazanç sağlanmıştır. Diğer taraftan, iş parçası malzemesinin tanımlanmasında yüksek gerinim hızı deformasyonlarının simülasyonlarında yaygın olarak kullanılan Johnson-Cook (JC) yapısal denklem modeli sabitleri kullanılmıştır. Bu sabit değerleri Çizelge 3’te ve iş parçası ve takım malzemesinin ait mekanik ve fiziksel özellikler de Çizelge 4’te yer almaktadır (Umbrello et al., 2008; Stenberg ve Proudian, 2013; Işık, 2014).

$$\sigma^0 = (A + B(\epsilon^p)^n) \left(1 + C \log\left(\frac{\dot{\epsilon}^p}{\dot{\epsilon}_0}\right)\right) \left(1 - \left(\frac{T - T_r}{T_m - T_r}\right)^m\right) \quad (1)$$

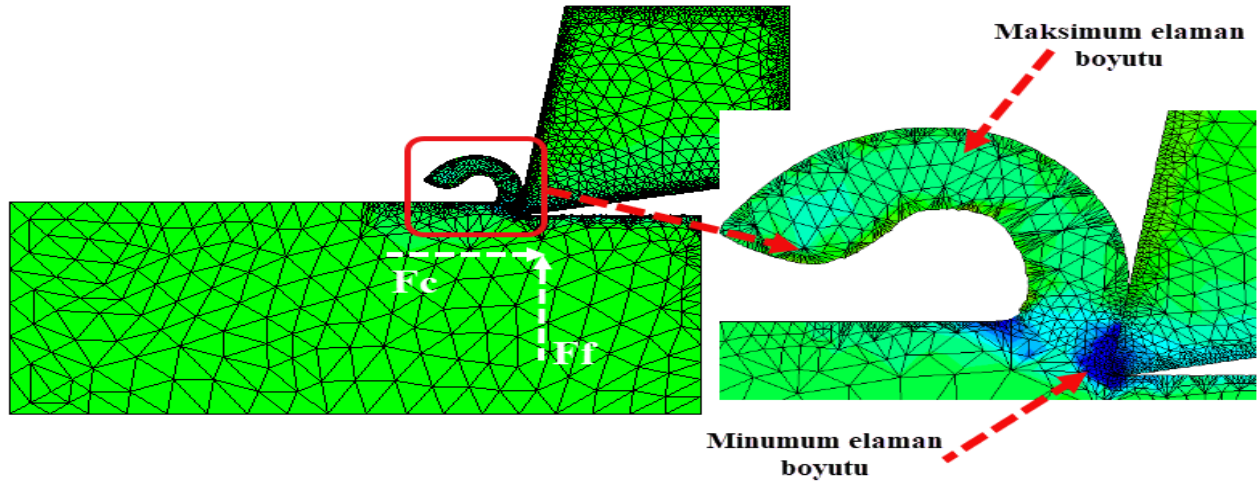
Çizelge 3. İş parçası malzemesi için Johnson-Cook parametreleri

Materials	A	B	n	C	m	T _m	E
AISI H13	908.53	321.39	0.278	0.03	1.18	1427	0.028

Tornalama simülasyonunun ikinci aşamasında kesici takım geometri ve takım malzemesi bilgileri tanımlanmıştır. Tornalama simülasyonunda remeshing (tekrar genel örgü oluşturma) tekniği kullanılarak, her bir çözüm aralığı için yeniden ağ oluşturulmuştur. Ağ elemanı boyutları kesici takım uç bölgesinde yoğun diğer bölgelerinde daha seyrek olacak şekilde tanımlanmıştır. Ayrıca, takım-talaş ara yüzeyi, 0.6 olarak kabul edilen standart bir Coulomb sürtünme katsayısı ile modellenmiştir. Son aşamada, kesme hızı, ilerleme miktarı, talaş derinliği ve kesme uzunluğu gibi gerekli kesme simülasyon parametreleri yazılıma girilerek simülasyonlar gerçekleştirilmiştir ve her bir çözüm aralığında oluşan kesme kuvvetleri çıktı parametresi olarak kaydedilmiştir. Şekil 2’de kesici takım ve iş parçası ağ yapısı görülmektedir.

Çizelge 4. İş parçası ve takım malzemesinin mekanik ve fiziksel özellikleri

Özellikler	İş parçası (AISI H13)	Kesici takım (Seramik)
Yoğunluk (kg m ⁻³)	7800	4260
Elastikiyet modülü (GPa)	211	400
Poisson oranı	0.28	0.23
Özgül ısı (J/Kg/°K)	560	903
Isıl genleşme (10 ⁻⁶)	10.4e-06	8.6
Isıl iletkenlik (W m ⁻¹ K)	37	24



Şekil 2. Tornalama simülasyonu

Deney tasarımı

Deneyel çalışmalarda tercih edilen istatistiksel bir yöntem olan Taguchi yöntemi, üretim maliyetlerini en aza indirmek ve verimliliği artırmak için birçok endüstriyel alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kıvak, 2014; Özlü ve ark., 2019; Akgün ve Demir, 2021). Özellikle, bu yöntemin ortogonal diziler kullanarak test sayısını önemli ölçüde azaltması ve kontrol edilemeyen faktörlerin etkilerini en aza indirmesi onu önemli kılmaktadır (Cebeci ve ark., 2021). Bu çalışmada, Taguchi yönteminin L₉ standart ortogonal dizisi kullanılarak tornalama deneyleri tasarlanmıştır (Yaka, 2021). Optimizasyon işleminde, kesme hızı (Vc), ilerleme miktarı (f) ve talaş derinliği (a) girdi faktörleri olarak seçilirken esas kesme kuvveti (Fc) de çıkış parametresi olarak seçilmiştir. Test verilerinin analizinde, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi tanımlamak ve modellemek için sinyal-gürültü oranı (S/N oranı) analizi, varyans (ANOVA) analizi ve regresyon analizleri kullanılmıştır. En düşük çıkış parametresi değerini elde etmek için S/N sinyal-gürültü oranlarının hesaplanmasında, Eşitlik 2'de yer alan "en küçük en iyi" yaklaşımı uygulanmıştır.

$$n = \frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (2)$$

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kesme Parametrelerinin Optimizasyonu

Deney sonuçları ve çıktı parametresi (Fc) için kesme parametrelerinin S/N yanıtı sırasıyla Çizelge 5 ve Çizelge 6'da verilmiştir. Bu tabloda, optimum kesme parametresinin belirlenmesinde en yüksek S/N değerine sahip seviye dikkate alınır ve tabloda koyu olarak gösterilen veriler kesme parametrelerinin en etkili seviyelerini göstermektedir. Sonuç olarak hem deneysel olarak elde edilen hem de tornalama simülasyonları ile elde edilen esas kesme kuvvetlerinin en düşük seviyesi için 240 m dak⁻¹ (Vc), 0.12 mm dev⁻¹ (f) ve 0.6 mm (a) optimum kesme parametreleridir.

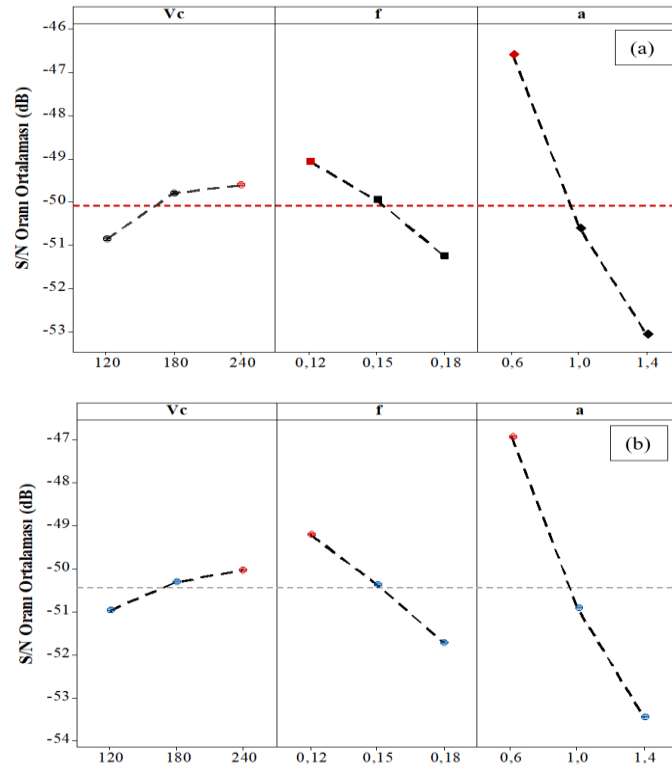
Çizelge 5. Deney sonuçları ve S/N değerleri

Test Id	Parameters			Fc (N)	Fc-S/N (dB)	Fc(FEA) (N)	Fc(FEA)-S/N (dB)
	A (Vc)	B (f)	C (a)				
1	120	0.12	0.6	208.5	-46.3613	200.9	-46.0206
2	120	0.15	1	372.3	-51.4109	380.4	-51.5957
3	120	0.18	1.4	550.5	-54.8073	580.5	-55.2686
4	180	0.12	1	285.4	-49.0969	300	-49.5424
5	180	0.15	1.4	430.7	-52.6694	450.5	-53.0643
6	180	0.18	0.6	240	-47.6042	260.4	-48.2995
7	240	0.12	1.4	385.5	-51.7092	400.7	-52.0412
8	240	0.15	0.6	195.7	-45.8007	210.3	-46.4444
9	240	0.18	1	368.2	-51.3170	380	-51.5957

Çizelge 6. Çıktı parametreleri için S/N yanıt tablosu

	Kesme Faktörleri			A (Vc)	B (f)	C (a)
	A (Vc)	B (f)	C (a)			
Fc						
1	-50.86	-49.06	-46.59	Fc(FEA) -50.96	-49.20	-46.92
2	-49.79	-49.96	-50.61	-50.30	-50.37	-50.91
3	-49.61	-51.24	-53.06	-50.03	-51.72	-53.46
Delta	1.25	2.19	6.47	0.93	2.52	6.54

Şekil 3'te deneysel olarak elde edilen esas kesme kuvveti (Fc) değerlerinin ve tornalama simülasyonlarında elde edilen esas kesme kuvveti (Fc) değerlerine ait S/N değer grafiği görülmektedir. Şekil 3 incelendiğinde, her iki yöntem ile elde edilen kuvvet değerlerinin ilerleme miktarı ve talaş derinliğinin artması ile arttığı ve kesme hızındaki artışla azaldığı görülmektedir.



Şekil 3. (a) Fc ve (b) Fc (nümerik) için S/N oranlarının ortalama dağılımı

Varyans analizi (ANOVA)

Kesme parametrelerinin Fc üzerindeki etki düzeylerini belirlemek için varyans analizi yapılmıştır. Çıktı parametresi (Fc) için varyans analizi sonuçları Çizelge 7'de verilmiştir. Çizelgede (P) anlamlılık düzeyini gösterirken (F) değerleri etki düzeyini göstermektedir. F değeri en yüksek olan

faktör sonuç üzerinde en büyük etkiye sahip olan faktör olarak kabul edilmektedir (Nas ve Özbek, 2019; Özbek ve ark., 2021). Varyans analizi sonuçlarına göre deneysel olarak elde edilen esas kesme kuvveti üzerinde talaş derinliği, ilerleme miktarı ve kesme hızı sırasıyla, %80.97, %12.25 ve %6.6 etki oranına sahiptir. Analizde hata %0.18 oranında meydana gelmiştir. Benzer şekilde tornalama simülasyonları ile elde edilen esas kesme kuvveti üzerinde talaş derinliği, ilerleme miktarı ve kesme hızı sırasıyla, %80.32, %14.31 ve %4.8 etki oranına sahiptir. Analizde hata %0.57 oranında meydana gelmiştir. Sonuç olarak hem deneysel olarak elde edilen hem de tornalama simülasyonları ile elde edilen esas kesme kuvvetleri üzerinde en etkili parametre talaş derinliğidir.

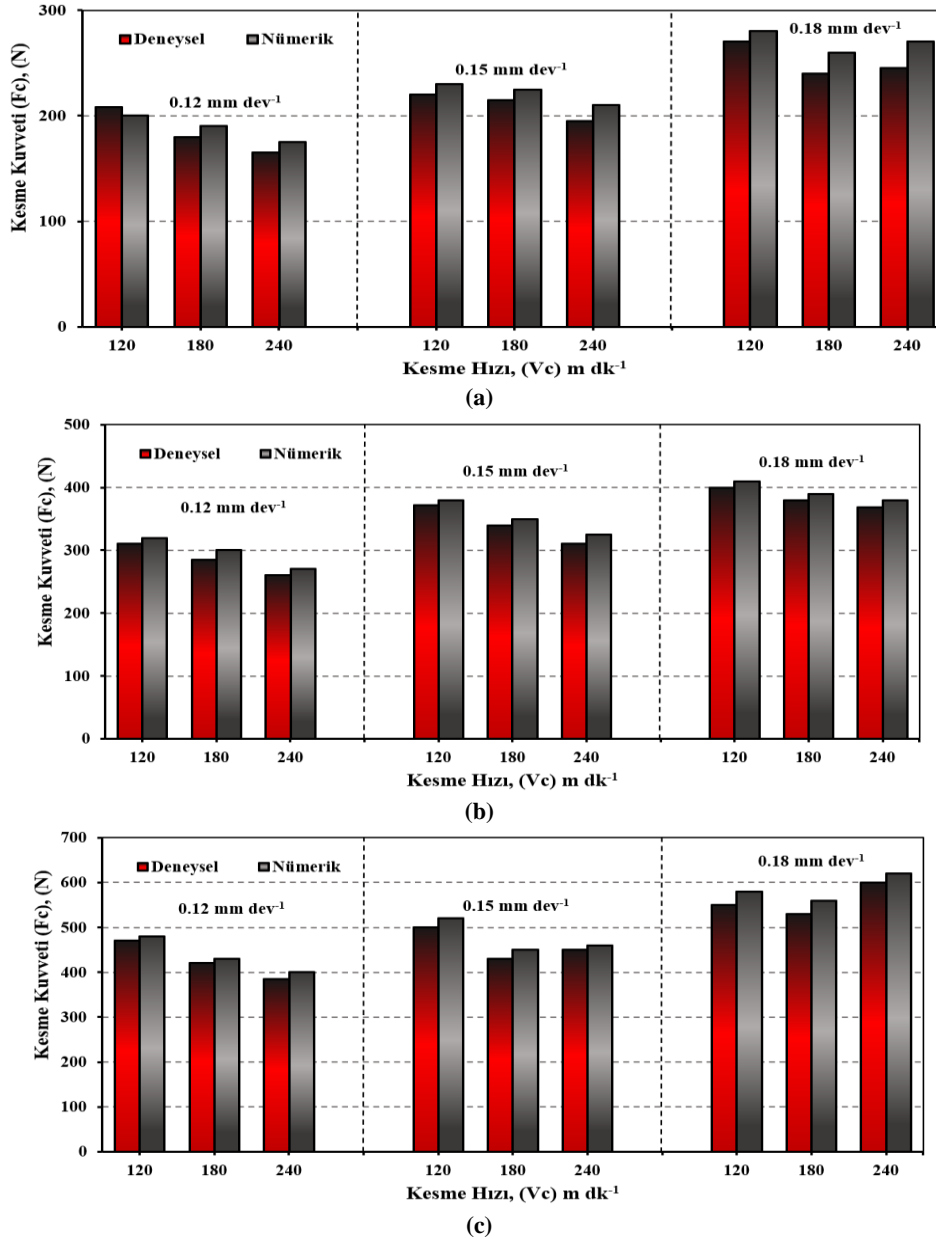
Çizelge 7. Varyans analiz sonucu

Faktörler	SD	Seq SS	Adj MS	F değeri	P değeri	Etki oranı (%)
Fc Deneysel						
Vc	2	7089	3544.3	36.54	0.027	6.60
f	2	13165	6582.3	67.86	0.015	12.25
a	2	86978	43489.3	448.34	0.002	80.97
Hata	2	194	97			0.18
Toplam	8	107426				100
Fc Nümerik						
Vc	2	5756	2877.8	8.35	0.107	4.80
f	2	17156	8577.8	24.90	0.039	14.31
a	2	96289	48144.4	139.77	0.007	80.32
Hata	2	689	344.4			0.57
Toplam	8	119889				100

Deneysel sonuçlarının değerlendirilmesi

AISI H13 sıcak iş takım çeliğinin tornalanmasında ölçülen esas kesme kuvveti (Fc) değerlerinin ve tornalama simülasyonlarında elde edilen esas kesme kuvveti (Fc) değerlerinin kesme parametrelerine göre değişimi Şekil 4'te görülmektedir. Hem deneysel hem de tornalama simülasyonlarında elde edilen kesme kuvveti değerleri 158 N ile 500 N arasında değişmektedir. Şekil 4 incelendiğinde, Fc değerlerinin ilerleme miktarı ve talaş derinliğinin artması ile arttığı ancak kesme hızının 180 m dak⁻¹ artırılması ile azaldığı, ardından Fc değerlerinin yükselme eğiliminde olduğu görülmektedir. Kesme hızının artması ile kesme kuvveti değerlerinin genellikle azalma eğilimi sergilediği ancak ilerleme ve talaş derinliğinin yüksek seviyelerinde artış eğilimine girdiği gözlenmiştir. İlerleme miktarı (0.12 mm dev⁻¹) ve talaş derinliği (0.6 mm) için optimum seviyeler dikkate alındığında, kesme hızının 120 m dk⁻¹'den 180 m dk⁻¹'ya çıkarılması ile Fc değerlerinin ortalama %13 azaldığı, kesme hızının 240 m dk⁻¹'ya çıkarılmasıyla ise Fc değerlerinin ortalama %20 azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum kesme hızındaki artışa bağlı olarak sıcaklığın artması ile takım talaş temas alanının azalması ve malzemenin kesme mukavemetinin düşmesi ile ilişkilendirilmiştir. (Çiçek ve ark., 2013; Demir ve ark., 2018). Ancak, yüksek ilerleme ve talaş derinliklerinde artan kesme hızı ile kesme bölgesinde oluşan yüksek ısıdan kesici takım olumsuz etkilenmektedir. Şekil 5 de yer alan SEM resimlerine göre, kesici takım üzerinde meydana gelen burun aşınması, yanak aşınması ve küçük kırılmaların (chipping) kesici takımlarda etkili aşınma tipleri olduğu görülmektedir. Kesme parametrelerindeki artış ile yanak ve talaş yüzeyindeki aşınma oluklarının derinleştiği ve bunun sonucu olarak kesme kuvvetinin arttığı düşünülmektedir. Deneysel çalışmalar ile elde edilen esas kesme kuvveti değerleri göz önüne alındığında, Fc değerinin ilerleme miktarının 0.12 mm dev⁻¹'den 0.15 mm dev⁻¹'e artırılması ile yaklaşık %35 arttığı diğer taraftan ilerleme miktarının 0.15 mm dev⁻¹'den 0.18 mm dev⁻¹'e artırılması ile ise Fc değerinin yaklaşık %47 arttığı belirlenmiştir. Benzer şekilde tornalama simülasyonlarında elde edilen esas kesme kuvveti değerleri değerlendirildiğinde, aynı şartlarda Fc değerinin sırasıyla yaklaşık %35 ve %46 arttığı tespit edilmiştir. Bu durum, literatürde genellikle ilerleme hızının artması ile talaş kesit alanının artması nedeniyle talaş kaldırma işleminde

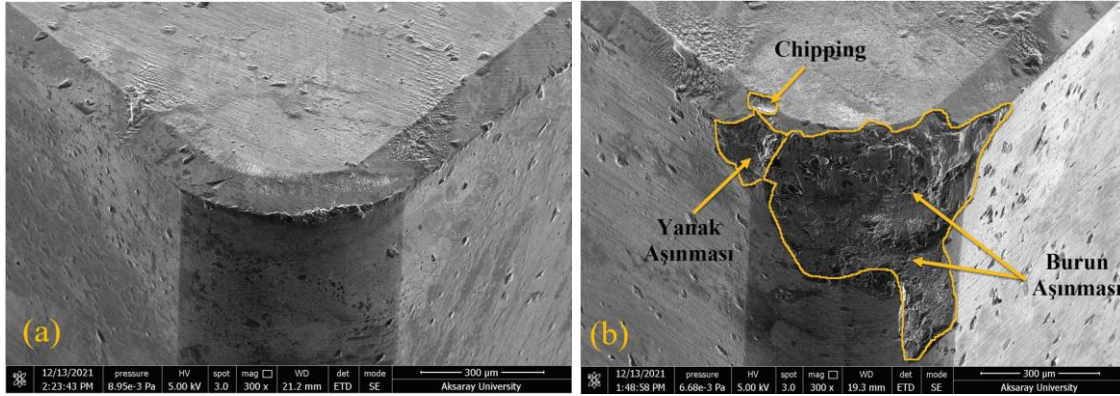
daha fazla güce ihtiyaç duyulması ve bunun sonucu olarak kesici takım üzerinde daha fazla gerilme oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. Literatürde yer alan bir çalışmada da ilerleme hızının artması ile hem deneysel olarak hem de nümerik olarak elde edilen F_c değerlerinin arttığına yer verilmiştir (Yaşar ve ark., 2018). Benzer şekilde Tekaut ve arkadaşları da AISI H13 çeliğinin delinmesi üzerine gerçekleştirdikleri çalışmalarında aynı sonucu elde etmişlerdir (Tekaut ve ark., 2018).



Şekil 4. İşleme parametrelerinin F_c üzerindeki etkisi (a) 0.6 mm (b) 1 mm ve (c) 1.4 mm talaş derinliği

Deneysel olarak ölçülen esas kesme kuvveti (F_c) değerlerinin ve tornalama simülasyonlarında elde edilen esas kesme kuvveti (F_c) değerleri karşılaştırıldığında, her iki yöntem ile elde edilen kuvvet değerlerinin benzer bir eğilim sergilediği görülmektedir. Tornalama simülasyonlarında elde edilen esas kesme kuvveti (F_c) değerlerine göre deney olarak elde edilen kesme kuvveti değerlerinin yaklaşık %9 daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Yaşar ve arkadaşları, benzer bir çalışmalarında bu sapmayı iş parçası malzemesinin metalürjik yapısının, mekanik ve fiziksel özelliklerinin modellemeye literatürdeki verilere göre kullanılan iş parçası bilgilerinden farklı olması ile ilişkilendirmişlerdir (Yaşar ve ark., 2016). Her iki yöntemde en düşük kesme kuvveti değeri 240 $m\ dk^{-1}$ kesme hızı, 0.12 $mm\ dev^{-1}$ ilerleme miktarı ve 0.6 mm talaş derinliğinde deneysel olarak 158 N ve tornalama

simülasyonunda 170 N olarak elde edilmiştir.



Şekil 5. Kesici takımların SEM görüntüleri (a) 240 m dak⁻¹, 0.12 mm dev⁻¹ ve 0.6 mm talaş derinliği (b) 240 m dak⁻¹, 0.18 mm dev⁻¹ ve 1.4 mm talaş derinliği.

Regresyon analizi

Girdi ve çıktı parametresi arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifade edebilmek için regresyon analizi kullanılmıştır. Eşitlik 3 ve Eşitlik 4'te deneysel olarak elde edilen esas kesme kuvveti için sırasıyla geliştirilen doğrusal ve kuadratik denklemleri verilirken Eşitlik 5 ve Eşitlik 6'da ise tornalama simülasyonları ile elde edilen esas kesme kuvveti için sırasıyla geliştirilen doğrusal ve kuadratik denklemleri verilmiştir;

$$F_c = -106.2 - 0.506V_c + 1556f + 300.8a \quad (3)$$

$$F_c = 386.9 - 3.097V_c - 3094f + 455.8a + 0.007778V_c^2 + 13889f^2 - 34.37a^2 + 1.667V_c * f - 0.4583V_c * a \quad (4)$$

$$F_{c_{FEA}} = -147.2 - 0.472V_c + 1778f + 316.7a \quad (5)$$

$$F_{c_{FEA}} = 241.3 - 1.667V_c - 3167f + 500a + 0.006019V_c^2 + 16667f^2 - 31.25a^2 - 1.852V_c * f - 0.6944V_c * a \quad (6)$$

Regresyon analizinde, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin tahmin performansının bir ölçüsü olan belirleme katsayısı (R^2) dikkate alınmıştır. R^2 değeri her zaman 0 ile %100 arasındadır ve ayrıca R^2 değeri %100'e yaklaştıkça ilişkinin uyum durumunun çok güçlü olduğu söylenebilir (Sun ve ark., 2021). Deneysel olarak elde edilen esas kesme kuvvetinin tahmini için geliştirilen doğrusal ve kuadratik denklemlerin R^2 değerleri sırasıyla %98.18 ve %99.9 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde, tornalama simülasyonları ile elde edilen esas kesme kuvvetinin tahmini için geliştirilen doğrusal ve kuadratik denklemlerin R^2 değerleri sırasıyla %98.55 ve %99.8 olarak bulunmuştur. R^2 değerleri değerlendirildiğinde gerçek değerlere en yakın tahmin değerlerinin kuadratik denklemler ile elde edildiği görülmüştür.

Doğrulama testleri

Optimizasyon sürecinin son aşaması, optimizasyonun doğruluğunu kontrol etmek için optimal ve rastgele seviyelerde doğrulama deneyleri yapmaktır. Optimizasyonun başarısını görmek için, Eşitlik 7 ve 8 kullanılarak çıktı parametresi (F_c) için güven aralığı (CI) hesaplanmıştır.

$$n_{eff} = \frac{N}{1+T_{dof}} \quad (7)$$

$$CI_{RaFcP} = \sqrt{F_{a,1,fe} V_e \left[\frac{1}{n_{eff}} + \frac{1}{R} \right]} \quad (8)$$

Eşitlik 7’de yer alan N toplam deney sayısını, Tdof toplam serbestlik derecesini temsil etmektedir. Eşitlik 8’de yer alan $F_{a,1, fe}$; %95 güven seviyesini, α anlamlılık düzeyini, fe hata serbestlik derecesini, V_e hata varyansını, n_{eff} etkili yineleme sayısını ve R doğrulama deneyleri için tekrar sayısını göstermektedir. Güven aralığı hesaplamaları için kullanılan bu parametrelerin değerleri Çizelge 8’de yer almaktadır. Sonuç olarak, deneysel olarak elde edilen esas kesme kuvveti için $CI_{FC} = 55.62$ olarak hesaplanırken tornalama simülasyonları ile elde edilen esas kesme kuvveti için $CI_{FC} = 106.46$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8. Güven aralığı hesaplamalarda kullanılan değerler

	V_e	$F_{a,1,fe}$	α	fe	N	R	T_{dof}	n_{eff}
Fc	94	18.51	0.05	2	9	1	6	1.285
Fc(FEA)	344.4							

Diğer taraftan, Çizelge 3’ten çıkarılabileceği gibi, en düşük Fc ve Fc(FEA) için ideal seviye grubu $A_3B_1C_1$ ’dir. Tahmini optimum Fc ve Fc(FEA) değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 9 kullanılmıştır. T_{Fc} (337N) ve $T_{Fc(FEA)}$ (351N) değerleri her bir kesme ve tornalama simülasyonu şartı için elde edilen değerlerin ortalamasıdır. Sonuç olarak, $F_{c_{opt}}$ değeri 149 N olarak hesaplanırken $F_{c_{opt}(FEA)}$ değeri de 151.3N olarak hesaplanmıştır.

$$F_{c_{opt}} = (A_3 - T_{Fc}) + (B_3 - T_{Fc}) + (C_1 - T_{Fc}) + T_{Fc} \quad (9)$$

Değerler yerine konulduğunda;

$$[F_{c_{opt}} - CI_{FC}] < F_{c_{exp}} < [F_{c_{opt}} + CI_{FC}] = [149 - 55.62] < 158 < [149 + 55.62] = 93.38 < 158 < 204.62$$

$$[F_{c_{opt}} - CI_{FC}] < F_{c_{FEA}} < [F_{c_{opt}} + CI_{FC}] = [151.3 - 106.46] < 170 < [151.3 + 106.46] = 44.84 < 170 < 257.76$$

Çıktı parametresi (Fc ve Fc(FEA)) için optimum kesme parametrelerinde elde edilen değerler güven aralığı sınırları içindedir. Bu, optimizasyon işleminin (0.05 anlamlılık seviyesinde) doğruluğunun bir göstergesidir. Ayrıca, optimizasyon işleminin doğruluğu girdi faktörlerinin optimum ve rastgele seviyelerinde test edilmiş ve sonuçlar Çizelge 9’da verilmiştir. Çizelge 9 incelendiğinde, deneysel ve tahmini değerler arasındaki sapmanın kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu ve optimizasyon sürecinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği söylenebilir.

Çizelge 9. Doğrulama test sonuçları

Level	Doğrusal denklem			Kuatratik denklem		
	Deneysel	Tahmin	Hata (%)	Deneysel	Tahmin	Hata (%)
Fc (N)						
$A_3B_1C_1$ (optimum) 158		139.56	11.67	158	163.47	3.16
$A_2B_2C_1$ (Rastgele) 194.5		216.6	11.36	194.5	186.46	4.13
Fc(FEA) (N)						
$A_3B_1C_1$ (optimum) 170		142.90	15.88	170	183.29	7.64
$A_2B_2C_1$ (Rastgele) 210.3		224.56	6.78	210.3	199.96	4.91

SONUÇ

Bu çalışmada AISI H13 sıcak iş takım çeliğinin farklı kesme parametrelerinde tornalanmasında oluşan esas kesme kuvveti (Fc) değerleri deneysel ve sonlu elemanlar analizi (FEA) ile incelenmiştir.

Ayrıca, Taguchi yöntemi ile en uygun kesme parametreleri belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen önemli sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Her iki yöntem ile elde edilen kuvvet değerleri için ideal seviye grubu A3B1C1 (kesme hızı = 240 m dak-1, ilerleme miktarı = 0.12 mm dev-1 ve talaş derinliği = 0.6mm)'dir. Bu parametrelerde yapılan tornalama deneyinde en düşük Fc değeri 158 N olarak ölçülürken tornalama simülasyonunda 170N olarak elde edilmiştir.
- Varyans analiz sonuçlarına göre hem deneysel olarak elde edilen esas kesme kuvveti değerleri hem de tornalama simülasyonlarında elde edilen esas kesme kuvveti değerleri üzerinde sırasıyla %80.97 ve %80.32 etki oranları ile talaş derinliği en etkili parametredir.
- Deneysel olarak ölçülen esas kesme kuvveti (Fc) değerlerinin ve tornalama simülasyonlarında elde edilen esas kesme kuvveti (Fc) değerleri karşılaştırıldığında, kesme parametrelerinin etkileşimine bağlı olarak benzer bir eğilim sergilediği ve ayrıca, tornalama simülasyonlarında elde edilen esas kesme kuvveti (Fc) değerlerine göre deney olarak elde edilen kesme kuvveti değerlerinin yaklaşık %9 daha düşük olduğu tespit edilmiştir.
- Her iki yöntem ile elde edilen kuvvet değerlerini tahmin etmek için geliştirilen denklemlerin, Fc ve Fc(FEA) için sırasıyla 0.985 ve 0.998 belirleme katsayısı ile gerçek değerlere çok yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.
- Doğrulama testi sonuçlarına göre optimizasyon işlemi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Akgün M, Demir H, 2021. Estimation of surface roughness and flank wear in milling of Inconel 625 superalloy. *Surface Review and Letters*, 28(04): 2150011.
- Aydın M, Köklü U, 2017. Identification and modeling of cutting forces in ball-end milling based on two different finite element models with Arbitrary Lagrangian Eulerian technique. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 92(1): 1465-1480.
- Cebeci İ, Özlü B, Demir H, 2021. AISI 310 kalite östenitik paslanmaz sac malzemenin lazerle kesilmesinde kesme parametrelerinin kesim kalitesine etkisinin incelenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(4), 2791-2799.
- Cui X, Wang D, Guo J, 2016. Influences of tool rake angle and cutting speed on ceramic tool failure in continuous and intermittent turning of hardened steel. *Ceramics International*, 42(10): 12390–400.
- Çiçek A, Kara F, Kivak T, Ekici E, 2013. Evaluation of Machinability of Hardened and Cryo-Treated AISI H13 Hot Work Tool Steel with Ceramic Inserts. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41: 461–69.
- Demir H, Gündüz S, Erden MA, 2018. Influence of the Heat Treatment on the Microstructure and Machinability of AISI H13 Hot Work Tool Steel. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 95(5): 2951–58.
- Davis JR, 1995. *ASM Specialty Handbook: Tool Materials*. ASM International, pp. 251-255, Ohio-ABD.
- Fallböhmer P, Rodríguez CA, Özel T, Altan T, 2000. High-speed machining of cast iron and alloy steels for die and mold manufacturing. *Journal of Materials Processing Technology*, 98(1), 104-115.
- Işık Y, 2014. The performance evaluation of ceramic and carbide cutting tools in machining of austempered ductile irons. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 19(2), 67-76.
- Kivak T, 2014. Optimization of Surface Roughness and Flank Wear Using the Taguchi Method in Milling of Hadfield Steel with PVD and CVD Coated Inserts. *Measurement*, 50: 19–28.

- Korkmaz ME, Günay M, 2018. Finite Element Modelling of Cutting Forces and Power Consumption in Turning of AISI 420 Martensitic Stainless Steel. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(9): 4863–70.
- Medvedeva A, Bergström J, Gunnarsson S, Andersson J. 2009. High-Temperature Properties and Microstructural Stability of Hot-Work Tool Steels. *Materials Science and Engineering: A*, 523(1–2): 39–46.
- Nas E, Altan Özbek N, 2019. Optimization of the Machining Parameters in Turning of Hardened Hot Work Tool Steel Using Cryogenically Treated Tools. *Surface Review and Letters*, 27(05): 1950177.
- Özbek N, Özbek O, Kara F, 2021. Statistical Analysis of the Effect of the Cutting Tool Coating Type on Sustainable Machining Parameters. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30(10): 7783–95.
- Özlü B, Akgün M, Demir H, 2019. Analysis and Optimization of Effects on Surface Roughness of Cutting Parameters on Turning of AA6061 Alloy. *Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi (GMBD)*, 5(2): 151–58.
- Özel T, 2003. Modeling of hard part machining: effect of insert edge preparation in CBN cutting tools. *Journal of Materials Processing Technology*, 141(2): 284-293.
- Parida AK, Maity K, 2019. FEM Analysis and Experimental Investigation of Force and Chip Formation on Hot Turning of Inconel 625. *Defence Technology*, 15(6): 853–60.
- Parida AK, Maity K, 2018. Numerical Analysis of Chip Geometry on Hot Machining of Nickel Base Alloy. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 40(10): 498.
- Persson A, Hogmark S, Bergström J, 2004. Simulation and evaluation of thermal fatigue cracking of hot work tool steels. *International Journal of Fatigue*, 26(10): 1095-1107.
- Reimer A, Luo X, 2018. Prediction of Residual Stress in Precision Milling of AISI H13 Steel. *Procedia CIRP*, 71: 329–34.
- Stenberg N, Proudian J, 2013. Numerical Modelling of Turning to Find Residual Stresses, *Procedia CIRP*, 8: 258.
- Sun X, Li J, Cameron D, Zhou A, 2021. Field monitoring and assessment of the impact of a large eucalypt on soil desiccation, *Acta Geotechnica*, 1-14.
- Taştemur D, Gündüz S, 2021. The Effect of Tempering and Strain Aging Processes on the Mechanical Properties of AISI H10 Hot Work Tool Steel. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36(3): 1387–97.
- Tekaüt İ, Demir H, Şeker U, 2018. Experimental Analysis and Theoretical Modelling of Cutting Parameters in the Drilling of AISI H13 Steel with Coated and Uncoated Drills. *Transactions of FAMENA*, 42(2): 83–96.
- Umbrello D, Rizzuti S, Outeiro JC, Shivpuri R, M'Saoubi R, 2008. Hardness-Based Flow Stress for Numerical Simulation of Hard Machining AISI H13 Tool Steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 199(1–3): 64–73.
- Yaka H, 2021. Tornalama Sonrası Çıkan Talaşlardan Elde Edilen Alüminyum 5000 Alaşımının Yüzey Pürüzlülüğünün Taguchi Yöntemi ile Analizi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11 (1): 464-473.
- Yaşar N, Yurtkuran H, Günay M, 2018. Sertleştirilmiş X40CrMoV5-1 Çeliğinin Tornalanmasında Kesme Kuvvetinin Deneysel ve Nümerik Olarak İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 6(4): 765-773.
- Yaşar N, Sekmen M, Korkmaz ME, 2016. AISI P20 Çeliğinin İşlenmesinde Kesme Kuvvetinin Deneysel ve Nümerik Analizi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part: C, Tasarım ve Teknoloji*, 4(1): 13–19.
- Yan H, Hua J, Shivpuri R, 2005. Numerical simulation of finish hard turning for AISI H13 die steel. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(5): 540-547.
- Zhang Q, Zhang S, Li J, 2017. Three-Dimensional Finite element simulation of cutting forces and cutting temperature in hard milling of AISI H13 steel. *Procedia Manufacturing*, 10: 37–47.

A Study on the Conversion of Wood Model Widely Used in Lactation to the Model with the Biologically Meaningful Parameters

Mehmet KORKMAZ^{1*}

ABSTRACT: A mathematical model is an important instrument used to get information on the attitude of a system. The mathematical models can be used to have a basic knowledge about the working of a system, lowering product costs and improving performance. In this paper, it is stated that the behavior of the system can be better understood by using biologically meaningful parameters in mathematical models. Mathematical models can be divided into two classes as empirical and mechanical models. Since the parameters not biologically meaningful in empirical models, the importance of converting these models to mechanical models containing biologically meaningful parameters has been expressed. The purpose of this manuscript is related to how Wood model widely used in lactation is converted into the model with the biologically meaningful parameters, time to maximum milk production, maximum milk production reached at time to maximum milk production and time to inflection point. For this aim, all the steps of the conversions were given stepwise.

Keywords: Wood model, meaningful parameters, lactation

¹ Mehmet KORKMAZ ([Orcid ID: 0000-0002-7488-0552](https://orcid.org/0000-0002-7488-0552)), Ordu University, Department of Mathematics, Ordu, Türkiye

*Corresponding Author: Mehmet KORKMAZ, e-mail: mkorkmaz52@yahoo.com

INTRODUCTION

Mathematical model is a forceful instrument for getting valuable information about the attitude of a system that uses a mathematical method. But the fundamental aim of using mathematical models is to get preliminary information about the operation of a system, to reduce product costs and to increase performance (Tedeschi et al., 2005; Karkach, 2006). Mathematical models fall into two categories: empirical and mechanical models (Lopez et al., 2004; Uckardes, 2010). Empirical models include the parameters a, b, c, etc. Thus, these models do not directly give an idea about the attitude of a system, however they are only used to fit the data points. In this way, because the parameters in the empirical models do not include any biological meaning, it is hard to predict their starting values. In another saying, it is hard to predict the initial values of the parameters if they have no biological meaning. Since it is simple to predict the starting values for the parameters in the mechanical model, it is possible to calculate within known ranges of similar studies. So, the researchers prefer mechanical models in their studies (Lopez et al., 2004; Zwietering et al., 1990). Mechanical models defines the attitude of a system containing the parameters with biological meaning such as t_{max} , time to maximum milk production, A, maximum milk production reached at t_{max} and t_i , time to inflection point.

As a model of the lactation curve, Wood (Wood, 1967) proposed to Wood model in equation 1. Since Wood model is probably the most popular parametric model of the lactation curve, this model is used in this study. The purpose of this research is to show how Wood model widely used in lactation are transformed into the mechanical model which has the biologically meaningful parameters as above.

MATERIALS AND METHODS

Material

The first lactation records of Black and White Cattle in Balikesir during the 1994-1995 period from (Soysal et al., 2004) are given in Table 1. For presenting, observed average daily milk values of lactation days in Table 2 in their study was used in Table 1 in this manuscript.

Table 1. The observed average daily milk values

Balikesir Population	
Lactation Days	Observed average Daily milk values (kg)
30	22
60	23.6
90	22.1
120	21
150	19.63
180	17.80
210	16.75
240	15.97
270	15.25
300	12.96

Methods

Wood model widely used in lactation is the following equation:

$$y = a \cdot t^b e^{-ct} \quad (1)$$

where t is time, y is the milk production value depending on time, a, b and c are the parameters of Wood model, e is the base of natural logarithm.

In Wood model which expressed by the equation (1), the a, b and c parameters do not make any biological sense. This model was transformed into

$$y = A t_{max}^{\frac{-t_{max}^2}{(t_i - t_{max})^2}} e^{\frac{-(t - t_{max}) t_{max}}{(t_i - t_{max})^2}} t_{max}^{\frac{t_{max}^2}{(t_i - t_{max})^2}} \quad (2)$$

form using the biologically meaningful parameters t_i , t_{max} and A where

t_i = inflection point time

t_{max} = the maximum milk production time

A = the maximum milk production value at t_{max}

Lactation growth curve with the biologically meaningful parameters is given in Figure 1.

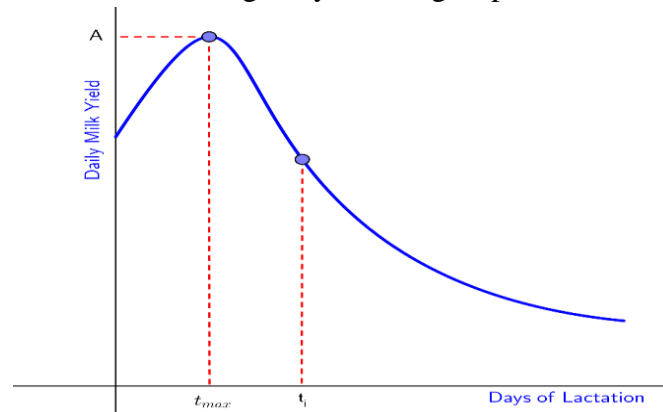


Figure 1. Lactation Growth Curve with biologically meaningful parameters, t_{max} , A and t_i

All of the steps of conversions of Wood model transformed into mechanical model containing the biologically meaningful parameters are given here.

The production rate is shown as the following equation.

$$\mu = \frac{dy}{dt} \quad (3)$$

We need to change Wood model including the parameters with biological meaning, t_{max} , A and t_i .

Wood model with empirical or mechanical form draws the same curve. That's the graph of the model does not change. What has changed is the meaningfulness of the parameters of Wood model. In this manuscript, the meaningful parameters of Wood model are the inflection point time, t_i , the maximum milk production time, t_{max} and the maximum milk production value, A , at t_{max} .

The following steps of the modification of Wood model are presented:

Step 1. To get the maximum milk production time, t_{max} , the first derivative of the function with respect to t is obtained in equation 4.

$$\frac{dy}{dt} = \frac{at^b b e^{-ct}}{t} - at^b c e^{-ct} \quad (4)$$

By equating this first derivative to zero, t_{max} value is found as following.

$$t_{max} = \frac{b}{c} \quad (5)$$

Step 2. To obtain the inflection point time, t_i , the second derivative of the function with respect to t is obtained in equation 6.

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{at^b b^2 e^{-ct}}{t^2} - \frac{at^b b e^{-ct}}{t^2} - \frac{2at^b b c e^{-ct}}{t} + at^b c^2 e^{-ct} \quad (6)$$

By equating this second derivative to zero, t_i value is found as following.

$$t_i = \frac{b \mp \sqrt{b}}{c} \quad (7)$$

Step 3. The production rate, μ , of Wood model at t_i can be found in equation 8.

$$\mu = \frac{a \left(\frac{b \mp \sqrt{b}}{c} \right)^b c e^{-b \pm \sqrt{b} \sqrt{b}}}{b \mp \sqrt{b}} \quad (8)$$

A Study on the Conversion of Wood Model Widely Used in Lactation to the Model with the Biologically Meaningful Parameters

Step 4. The parameters, b and c of Wood model used in the study are rewritten with respect to t_{max} and t_i as following, respectively.

$$b = \frac{t_{max}^2}{(t_i - t_{max})^2} \quad (9)$$

$$c = \frac{t_{max}}{(t_i - t_{max})^2} \quad (10)$$

Step 5. How the parameter a of Wood model can be written with respect to t_{max} , t_i and A will be given.

To get the maximum milk production value, A, putting $t_{max}=b/c$ in the equation (1) instead of t time we get the following equation.

$$A = a \left(\frac{b}{c}\right)^b e^{-b} \quad (11)$$

From the equation (11), the parameter, a of Wood model is the following.

$$a = \frac{A}{\left(\frac{b}{c}\right)^b e^{-b}} \quad (12)$$

Step 6. By using equations 9 and 10, the parameter, a in Wood model used in the study are rewritten with respect to t_i , t_{max} and A as following.

$$a = \frac{A}{\frac{t_{max}^2}{t_{max}^{(t_i - t_{max})^2}} \frac{e^{-t_{max}^2}}{e^{(t_i - t_{max})^2}}} \quad (13)$$

Step 7. Substituting the equations 9, 10 and 13, the new equation of milk production (y) can be rewritten with respect to t_i , t_{max} and A as following.

$$y = A t_{max}^{\frac{-t_{max}^2}{(t_i - t_{max})^2}} e^{\frac{-(t - t_{max})t_{max}}{(t_i - t_{max})^2}} t^{\frac{t_{max}^2}{(t_i - t_{max})^2}} \quad (14)$$

It is more convenient to work with the new parameters. Note that although it seems that there are two turning points in equation 7, one of them will be meaningless. Although one of turning points is pointless, both turning points did not affect the a, b and c parameter transformations in equations 9, 10, 12 and 13. Therefore, the model transformation with the biologically meaningful parameters in equation 2 did not change either.

RESULTS AND DISCUSSION

By using Table 1, the estimates of Wood model and observed average Daily milk values for the lactation days were given in Table 2. It is shown that the calculation made by selecting certain a, b and c parameters in Wood model and using the corresponding biologically meaningful parameters in compatible with daily milk values.

Table 2. The observed and estimated daily milk values for Wood model

Balikesir Population		
Lactation Days	Observed average Daily milk values (kg)	Wood
30	22	22.35
60	23.6	22.85
90	22.1	21.17
120	21	21.05
150	19.63	19.74
180	17.80	18.39
210	16.75	17.03
240	15.97	15.72
270	15.25	14.46
300	12.96	13.28

A Study on the Conversion of Wood Model Widely Used in Lactation to the Model with the Biologically Meaningful Parameters

The parameters, a , b and c of Wood model used in this manuscript for the given data set are given in Table 3.

Table 3. The parameters of Wood model

The parameters of the modified wood model		
a	b	c
13.305	0.183	0.003

The new parameters, t_i , t_{max} and A of Wood model used in this manuscript for the given data set are given in Table 4.

Table 4. The new parameters of the modified Wood model

New parameters of the modified wood model		
t_i	t_{max}	A
175.13	52.50	22.89

As seen in Table 3 and Table 4, although the parameters of Wood model do not show a direct meaning, the new parameters of the model modified contain direct meaning. In Table 4, since the inflection point time (t_i) is 175.13, we can say that the rapid decline in lactation curve will slow after this point. According to Table 4 we can say that the maximum milk production time, t_{max} , and its maximum milk production value, A , are 52.50 and 22.89, respectively.

Although the model parameters change, the error sum of squares (SSE) will be exactly the same, since the model itself does not change. In this manuscript the SSE of Wood model is 1.92.

The empirical and mechanical forms of Wood model are given in equations 1 and 2, respectively.

It is seen that the empirical model and the mechanical model have the same number of parameters. The equation of the mechanical form is longer than the equation of the empirical form. Since all calculating for finding the parameters are made by using the package programs, the most important factor limiting the use of the model is the number of the parameters, not the length of the model (Motulsky and Ransnas, 1987; Zwitering et al., 1990; Khamis et al., 2005). Although the modified equation of Wood model seems like a long equation, number of parameters in both equations is the same. Because of that, the operations to be performed by the computer will not cause any difficulty in terms of computation. It is said that the model can be easily entered into the data set when the meanings of the parameters are known.

It is important to know what the parameters of both models mean biologically. Indeed, it is very important to know the meanings of the parameters in both models. Once the meanings of the parameters are known, the model can easily fit into the data set.

In some cases it is mentioned that whether the model studied is mechanical or empirical, and this difference is mentioned in this study of Korkmaz and Uckardes (2013). In addition, it is mentioned that the conversion of some important sigmoidal empirical models into mechanical models is given step-by-step in order to give an idea in the studies (Zwitering et al., 1990; Korkmaz and Uckardes, 2013; Korkmaz, 2016; Korkmaz, 2017) when there is no study on the lactation data.

CONCLUSION

In this manuscript, it is shown stepwise how Wood model with non-biologically meaningful parameters in empirical structure, which is widely used in lactation, is transformed into Wood model with biologically meaningful parameters in mechanical structure. More about the lactation with the parameters of the new model will be obtained. Although this study has been prepared in a theoretical way, experimental data has been employed.

It is stated that although the parameters have changed, the error sum of squares remains exactly the same because the model itself has not changed. From this point of view, it is said transforming models such as Logistic, Gompertz, Brody, von Bertalanffy and etc. into meaningful models can be examined. This study provides a biological interpretation of the mathematical model used for lactation.

Since only the parameters change between Wood model with non-biologically meaningful parameters and Wood model with biologically meaningful parameters, there will be no difference in terms of other model selection criteria used in statistics. In another saying, in both models, the same values will be obtained in the same model selection criteria such as SSE, AIC (Akaike Information Criterion), R^2 (coefficient of determination), R^2_{adj} (adjusted coefficient of determination) as in SSE.

In this manuscript, although it is explained how the a, b and c parameters in the Wood model in the empirical form are transformed into the biologically meaningful parameters, t_{max} , A and t_i , the transformation of Wood model into other meaningful parameters can also be investigated.

Moreover, from this point of view, the transformations of the parameters in the growth models such as Logistic, Gompertz, Brody, von Bertalanffy and etc. into meaningful parameters can also be investigated.

REFERENCES

- Karkach AS, 2006. Trajectories and models of individual growth. *Demographic Research*, 15: 347-400.
- Khamis A, Ismail Z, Haron H, Mohammed TA, 2005. Nonlinear growth models for modeling oil palm yield growth. *Journal of Mathematics and Statistics*, 1(3): 225-233.
- Korkmaz M, Uckardes F, 2013. Transformation to some growth models widely used in agriculture. *The J. Anim Plan Sci.*, 23(3): 840-844.
- Korkmaz M, 2016. Transformations of some growth models widely used in gas production Measurements. *Journal of Scientific and Engineering Research*, 3(2): 109-115.
- Korkmaz M, 2017. An Applied Study on Converting Some Sigmoidal Models in Empirical Form to Meaningful Parameterized Mechanistic Models. *Journal of Scientific and Engineering Research*, 4(7):82-92.
- Lopez S, Prieto M, Dijkstra J, Dhanoa MS, France J, 2004. Statistical evaluation of mathematical models for microbial growth. *International Journal of Food Microbiology*, 96: 289-300.
- Motulsky HJ, Ransnas LA, 1987. Fitting curves to data using nonlinear regression: A Practical and Nonmathematical Review. *FASEB J.*, 1, 365-374.
- Soysal MI, Sirlar FG, Gurcan EK, 2004. An investigation on the lactation biometry of black and white dairy cattle herds raised in some public intensive farms in Turkey. *Trakia Journal of Sciences*, 2(3): 54-58.
- Tedeschi OL, Fox GD, Saintz DR, Barioni GL, Medeiros RS, Boin C, 2005. Mathematical models in ruminant nutrition. *SciELO Agriculture, Brazil*, 62(1): 76-91.
- Uckardes F, 2010. Kahramanmaras Sutcu Imam University Graduate School of Natural and Applied Sciences, (PhD thesis) Kahramanmaras, Turkey.
- Wood PDP, 1967. Algebraic model of lactation curve in cattle. *Nature*, 216: 164-165.
- Zwietering MH, Jongenburger I, Rombouts FM, Van't Riet K, 1990. Modeling of the bacterial growth curve. *Applied And Environmental Microbiology*, 56(6): 1875-1991.

New Solution Approaches for Multi-Objective Solid Transportation Problem Using Some Aggregation Operators

Nurdan KARA^{1*}, Hale GONCE KÖÇKEN²

ABSTRACT: A solid transportation problem emerges when the decision variables are represented by three items: the source, the destination, and the mode of transport. In applications, the STP generally requires considering multiple objectives such as cost minimization, time minimization, security level maximization, etc. In this way, a multi-objective solid transportation problem arises. This paper deals with the solution of the problem and analyzes the effect of several important fuzzy aggregation operators on the solution of the problem. In this context, the most commonly used aggregation operators are investigated for this problem. To explain the solution approach, a numerical example from the literature is given and a Pareto-optimal solution set is provided to offer the decision-maker. Furthermore, graphical comparisons and sensitivity analysis are presented with the solution obtained.

Keywords: Multi-objective optimization, fuzzy aggregation operator, solid transportation problem

¹ Nurdan KARA ([Orcid ID: 0000-0001-6195-288X](https://orcid.org/0000-0001-6195-288X)), National Defence University, Turkish Naval Academy, Fundamental Sciences Department, Istanbul, Turkey

² Hale GONCE KÖÇKEN ([Orcid ID: 0000-0003-1121-7099](https://orcid.org/0000-0003-1121-7099)), Yıldız Technical University, Department of Mathematical Engineering, İstanbul, Türkiye

*Corresponding Author: Nurdan KARA, e-mail: nkara@msu.edu.tr

INTRODUCTION

In this global world where competition has become very important, companies must find more detailed and innovative solutions to their problems, reduce transportation costs, and choose environmentally friendly transportation methods. In this context, it would be more useful to deal with the solid transportation problem (STP), which is usually obtained by adding a third item, rather than the transportation problem involving only supply and demand parameters. This third element can be types of goods as well as modes of transport, e.g., roadways, railways, waterways, and airways.

The multi-objective solid transportation problem (MSTP) problem has been addressed in the literature by using a multi-objective structure to model STP more realistically. For MSTP, Ahlatcioglu and Sivri (1988) proposed an efficient solution method by using decomposing techniques to reduce the dimension.

One of the most important research topics for STPs is the use of fuzzy set theory. This theory was first introduced by Zadeh (1965). In a lot of applications, the required data for real-life problems may be imprecise. Thus, an adaptation of fuzzy set theory in the solution method increases the flexibility and effectiveness of the proposed approaches. This theory has been used for the development of the applications of solid transportation.

Bit et al. (1993); Kundu et al. (2014) applied the traditional fuzzy programming approach to MSTP and MSTP with budget constraints, considering the transportation of damageable items, Pramanik et al. (2013); Ojha et al. (2010) presented new models with the help of the price discount, and an integrated method based on stochastic programming and AHP. Kaur et al. (2015) developed fuzzy programming approaches to a real-life transportation problem by using linear, exponential, and hyperbolic membership functions and analyzing uncertainties of the parameters. Chen et al. (2017) discussed two mathematical models for the bi-objective uncertain STP. STP having normal random parameters was provided by Cui and Sheng (2012). Chen et al. (2017) analyzed the MSTP under the uncertainty theory providing a coal transportation problem as an application. After converting an uncertain STP into a crisp one, Dalman and Sivri (2017) applied some approaches from the literature. Singh et al. (2019) developed a generalized model for MSTP with some random parameters. Anuradha et al. (2019) have utilized a row maxima procedure to solve the bi-objective STP.

Many important studies (Khurana and Adlakha, 2015; Mollanoori et al., 2019; Khurana et al., 2018; Sadore and Tuli, 2019) have also been made on the multi-index transportation problem which is an extension of STP. In addition, some of the noteworthy studies on the minimum-cost network problem, which is formed to model non-symmetrical transportation problems, are also (Khan and Rafique, 2021; Arslan et al., 2020; Hu et al., 2020).

While the linear membership function is widely applied in the literature, it is seen that nonlinear membership functions are utilized in some practical applications. Leberling (1981) solved the multi-objective linear programming problem by a fuzzy method with a nonlinear membership function. Li and Lee (1991) defined fuzzy multiple objective linear programming and solved it using the exponential membership function. A fuzzy multi-objective problem was solved using exponential membership functions in (Rath and Dash, 2017). Peidro and Vasant (2011) applied the fuzzy goal programming approach with some nonlinear membership functions to solve multi-objective transportation problems (MTP). Verma et al. (1997) proposed the fuzzy method using some non-linear membership functions to solve an MTP. Bodkhe et al. (2010) applied to fuzzy method to solve MSTP using nonlinear membership functions.

There are many studies using different fuzzy aggregation operators such as “min”, “average” operator. Oiyas et al. (2022) defined fractional orthotriple fuzzy rough sets and presented Hamacher averaging and geometric operators and used these operators in applications on service quality of wireless network selection. Memis et al. (2022) applied a soft decision-making method based on the aggregation operator of fuzzy parameterized fuzzy soft matrices to a decision matrix and classified the given test sample. Mahmood and Ali (2022) presented study to start the complex single-valued neutrosophic settings with the help of Muirhead mean operator.

In this paper, we mainly focus on the MSTP and present new solution approaches by integrating the fuzzy programming approach with some important fuzzy aggregation operators: Fuzzy AND, Fuzzy OR, modified Zimmermann’s, augmented max-min, and the hybrid of μ_{AND} and augmented max-min. These operators have advantages and disadvantages. For example, while the solution obtained by “min” operator does not guarantee compensatory and Pareto optimality, it is easy computation. On the other hand, μ_{AND} operator does guarantee compensatory and Pareto optimality. Also, these operators are very important for multi-objective decision making problem. For these reasons, it is possible to interpret the solutions generated by the operators. Therefore, a suitable preferred solution can be chosen from the set of solutions obtained and their membership function values by the operators and then presented to the decision maker. This is a great advantage for the decision maker to choose optimistic, pessimistic, or risk-neutral behaviors.

The paper is structured as follows: The Next section introduces the model of MSTP. After Section 3 provides the fuzzy approaches to MSTP using fuzzy aggregation operators, Section 4 presents a numerical example to present a comparison of the operators. The final section includes some results.

MATERIALS AND METHODS

The Mathematical Formulation of MSTP

Let the MSTP with m supplies, n demands, and K conveyances have the capacities a_i , b_j , and e_k , respectively. And assume that the cost of p -th objective function $Z_p(x)$ is denoted by c_{ijk}^p which corresponds to x_{ijk} . Then, an MSTP can be represented as:

$$\begin{aligned} \min Z_p(x) &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^K c_{ijk}^p x_{ijk}, \quad p = 1, 2, \dots, P & (1) \\ \text{s.t.} \quad & \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^K x_{ijk} = a_i, \quad i = 1, 2, \dots, m \\ & \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^K x_{ijk} = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, n \\ & \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_{ijk} = e_k, \quad k = 1, 2, \dots, K; \quad x_{ijk} \geq 0. \end{aligned}$$

where the subscript on $Z_p(x)$ and c_{ijk}^p determine the p -th objective function, $a_i > 0 \forall i$; $b_j > 0 \forall j$; $e_k > 0 \forall k$; $c_{ijk}^p \geq 0, \forall i, j, k, p$ and the balanced equality holds, that is $\sum_{i=1}^m a_i = \sum_{j=1}^n b_j = \sum_{k=1}^K e_k$. Let the feasible region of MSTP given by (1) be denoted by S .

While the optimal solution concept is discussed in a single objective STP, the Pareto-optimal solution notion is used in the multi-objective framework. So, we present the following basic definitions:

Definition 1. $\mathbf{x}^* \in S$ is a strongly efficient solution iff there does not exist another feasible point \mathbf{x} such that $Z_p(\mathbf{x}) \leq Z_p(\mathbf{x}^*)$ for all p and $Z_p(\mathbf{x}) \neq Z_p(\mathbf{x}^*)$ for at least one p .

Definition 2. A feasible point \mathbf{x}^* is a compromise solution of MSTP given in (1) iff \mathbf{x}^* is a strongly efficient solution and $Z_p(\mathbf{x}^*) \leq \min_{\mathbf{x} \in S} (Z_1(\mathbf{x}), Z_2(\mathbf{x}), \dots, Z_p(\mathbf{x}))$.

New Solution Approaches for MSTP

The first step to implement the fuzzy operators is to design the membership functions of the objectives. By the individual optimization of each objective in both minimization and maximization directions, the range of the objective functions can be calculated as follows:

$$L_p = \min_{\mathbf{x} \in S} Z_p(\mathbf{x}), \quad U_p = \max_{\mathbf{x} \in S} Z_p(\mathbf{x}). \quad (2)$$

Using the lower and upper values, the linear and strictly monotone decreasing membership function can be stated as:

$$\mu_p(Z_p(\mathbf{x})) = \begin{cases} 1, & Z_p < L_p \\ \frac{U_p - Z_p}{U_p - L_p}, & L_p \leq Z_p \leq U_p \\ 0, & Z_p > U_p \end{cases} \quad (3)$$

Then, the MSTP can be converted to the following problem:

$$\max_{\mathbf{x} \in S} \min_p \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \quad (4)$$

The new variable $\lambda = \min_p \mu_p(Z_p(\mathbf{x}))$ implies the constraints $\mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \geq \lambda$. Thus, (4) can be reduced to:

$$\begin{aligned} & \max \lambda \\ \text{s.t.} \quad & \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \geq \lambda, \quad p = 1, 2, \dots, P \\ & 0 \leq \lambda \leq 1; \mathbf{x} \in S \end{aligned} \quad (5)$$

Problem (5) is the model that subtends to Zimmermann's min operator. The λ^* solution shows the common satisfaction level of all objectives. That is, the word "common" means the lowest level of satisfaction obtained for each objective of (1).

"Fuzzy and" Operator for MSTP

Although the "min" operator model is widely used because of its easy computation, it sometimes generates a weakly efficient solution (Guu and Wu, 1997; Lee and Li, 1993; Wu and Guu, 2001). Therefore, we opt for using Werners' μ_{AND} to aggregate the membership functions.

For all objectives, after satisfying its most basic satisfaction level, to promote its satisfaction degree as high as possible we can make the following arrangement:

The "min" operator corresponds to the basic satisfaction level for all objectives. To increase this basic level even higher, the auxiliary variable λ_p can be used in the following way:

$$\mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \geq \lambda + \lambda_p$$

Here, $\lambda = \min \mu_p(Z_p(\mathbf{x}))$.

Adapting this arrangement to the model, Werners' μ_{AND} operator can be written as:

$$\mu_{AND} = \gamma \min \mu_p(Z_p) + \frac{1-\gamma}{P} (\mu_1(Z_1) + \mu_2(Z_2) + \dots + \mu_p(Z_p)),$$

$$\mu_{AND} = \gamma \lambda + \frac{1-\gamma}{P} ((\lambda + \lambda_1) + (\lambda + \lambda_2) + \dots + (\lambda + \lambda_p)),$$

$$\mu_{AND} = \lambda + \frac{1-\gamma}{P} (\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p).$$

where $\gamma \in [0,1]$. Obviously, if γ is equal to 1, then μ_{AND} is "min" operator. However, if γ is equal to 0, then μ_{AND} is "average" operator.

Thus, the compensatory model for MSTP becomes:

$$\max \mu_{AND} = \lambda + \frac{1-\gamma}{P} (\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p) \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{s.t.} \quad & \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \geq \lambda + \lambda_p, \quad p=1,2,\dots,P, \\ & \lambda + \lambda_p \leq 1, \quad p=1,2,\dots,P, \\ & \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \leq 1, \quad p=1,2,\dots,P, \\ & \mathbf{x} \in S, \quad 0 \leq \lambda \leq 1; \lambda_p \geq 0, \quad p=1,2,\dots,P. \end{aligned}$$

The model (6) generates a strongly efficient solution for MSTP. It is known from the literature that the μ_{AND} operator produces strongly efficient solutions. To prove this, (Tiryaki, 2006; Werners, 1988) can be examined.

“Fuzzy or” Operator for MSTP

If $\max \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) = \alpha$, then $\mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \geq \alpha$ for at least one $p \in \{1,2,\dots,P\}$ and $\mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \geq \alpha + \alpha_p \geq 0 \quad \forall p$. Werners' compensatory *Fuzzy OR* (μ_{OR}) for MSTP is

$$\mu_{OR} = \gamma \max \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) + \frac{1-\gamma}{P} (\mu_1(Z_1(\mathbf{x})) + \mu_2(Z_2(\mathbf{x})) + \dots + \mu_p(Z_p(\mathbf{x})))$$

$$\mu_{OR} = \gamma \cdot \alpha - \frac{1-\gamma}{P} ((\alpha - \alpha_1) + (\alpha - \alpha_2) + \dots + (\alpha - \alpha_p)).$$

Using this operator, our MSTP becomes

$$\max \mu_{OR} = \alpha - \frac{1-\gamma}{P} (\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_p)$$

$$\begin{aligned} \text{s.t.} \quad & \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) = \alpha - \alpha_p, \quad p=1,2,\dots,P, \\ & \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \geq \alpha, \text{ for at least one } p \in \{1,2,\dots,P\} \\ & 0 \leq \alpha_p \leq \alpha \leq 1, \quad p=1,2,\dots,P; \mathbf{x} \in S, \quad \gamma \in [0,1]. \end{aligned}$$

or

$$\max \mu_{OR} = \alpha - \frac{1-\gamma}{P} (\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_p) \quad (7)$$

$$\text{s.t.} \quad \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \geq \alpha - \alpha_p, \quad p=1,2,\dots,P,$$

$$\begin{aligned} \alpha - \alpha_p &\leq 1, \quad p = 1, 2, \dots, P, \\ \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) + M \cdot r_p &\geq \alpha, \quad p = 1, 2, \dots, P \\ \sum_{r=p}^P r_p &\leq P - 1, \\ 0 &\leq \alpha_p \leq \alpha \leq 1, \quad p = 1, 2, \dots, P \\ r_p &\in \{0, 1\}, \quad p = 1, 2, \dots, P; \mathbf{x} \in S, \quad \gamma \in [0, 1]. \end{aligned}$$

Here, the objective function of problem (7) maximizes the linear combination of “max operator” and “average operator” in the solid transportation system.

Modified Zimmermann's Operator for MSTP

The modified operator of Zimmermann's can be written as follows:

$$\mu_D = \gamma \min_p \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) + (1 - \gamma) \max_p \mu_p(Z_p(\mathbf{x})).$$

As can be seen, this operator is a convex combination of the min- and max-operators. With this operator, our MSTP becomes

$$\max_{\mathbf{x} \in S} \left\{ \gamma \min_p \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) + (1 - \gamma) \max_p \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \right\}$$

or

$$\max \{ \gamma \cdot \alpha_1 + (1 - \gamma) \cdot \alpha_2 \}$$

$$\begin{aligned} \text{s.t.} \quad \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) &\geq \alpha_1, \quad p = 1, 2, \dots, P \\ \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) &\geq \alpha_2, \quad \text{for at least one } p \in \{1, 2, \dots, P\} \\ \mathbf{x} &\in S, \quad \alpha_1, \alpha_2 \in [0, 1]. \end{aligned}$$

Choosing a sufficiently large real number M , the model can be converted to the following:

$$\max \{ \gamma \cdot \alpha_1 + (1 - \gamma) \cdot \alpha_2 \} \tag{8}$$

$$\begin{aligned} \text{s.t.} \quad \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) &\geq \alpha_1, \quad p = 1, 2, \dots, P, \\ \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) + M \cdot r_p &\geq \alpha_2, \quad p = 1, 2, \dots, P \\ \sum_{r=p}^P r_p &\leq P - 1, \\ \mathbf{x} &\in S; \alpha_1, \alpha_2 \in [0, 1]; r_p \in \{0, 1\}, \quad p = 1, 2, \dots, P. \end{aligned}$$

Lai and Hwang's Augmented Max-min operator for MSTP

This augmented max-min operator is defined as:

$$\mu_D = \min_p \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) + \delta \cdot \sum_p \mu_p(Z_p(\mathbf{x})).$$

Taking $\min_p \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) = \lambda$, our MSTP becomes

$$\max \mu_D = \max \left\{ \lambda + \delta \cdot \sum_p \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \right\} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} \text{s.t.} \quad \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) &\geq \lambda, \quad p \in \{1, 2, \dots, P\}, \\ \mathbf{x} &\in S. \end{aligned}$$

A Hybrid Operator of “Fuzzy and” and Augmented Max-min for MSTP

If $\min_p \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) = \lambda$, then the membership functions can be easily defined as $\mu_p(Z_p(\mathbf{x})) = \lambda + \lambda_p$.

Considering this notation with the augmented operator presented in Section 3.5, our MSTP is reduced to

$$\max \left\{ (1 + \delta) \cdot \lambda + \delta \sum_{p=1}^P \lambda_p \right\} \tag{10}$$

s.t. $\mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \geq \lambda + \lambda_p \quad \forall p = 1, \dots, P,$
 $\lambda + \lambda_p \leq 1; \quad \forall p = 1, \dots, P, \mathbf{x} \in S.$

RESULTS AND DISCUSSION

In this section, the multi-objective balanced solid transportation problem from the literature have been solved applying the proposed solution approach. First of all, membership functions for objectives have been constructed. Then, the problem has been solved by using fuzzy approach with the help of various aggregation operators. In the last part, the solutions obtained using different operators have been compared to sensitivity analysis and drawn on graph.

A Numerical Example

Consider the MSTP in (Bit et al., 1993) with the following characteristics:

Supplies: $a_1 = 24, a_2 = 8, a_3 = 18, a_4 = 10;$

Demands: $b_1 = 11, b_2 = 19, b_3 = 21, b_4 = 9;$

Conveyances capacities: $a_1 = 24, a_2 = 8, a_3 = 18, a_4 = 10;$

Penalties of the first objective: c_{ijk}^1

	1	2	3	4
1	15	12	10	8
2	17	21	21	30
3	14	25	20	21
4	22	24	18	13
Conveyance 1				

	1	2	3	4
1	18	22	4	11
2	20	21	19	10
3	11	34	16	23
4	18	35	21	23
Conveyance 2				

	1	2	3	4
1	17	13	12	13
2	19	22	18	23
3	12	33	15	22
4	13	32	14	20
Conveyance 3				

Penalties of the second objective: c_{ijk}^2

	1	2	3	4
1	6	10	11	10
2	13	12	20	17
3	5	11	10	15
4	13	17	12	18
Conveyance 1				

	1	2	3	4
1	7	6	3	9
2	8	2	15	15
3	6	9	5	14
4	6	11	16	14
Conveyance 2				

	1	2	3	4
1	8	5	7	6
2	11	9	13	13
3	7	7	2	18
4	6	18	12	7
Conveyance 3				

Let the feasible region of the example is determined by the following constraints:

$$\sum_{j=1}^4 \sum_{k=1}^3 x_{1jk} = 24, \sum_{j=1}^4 \sum_{k=1}^3 x_{2jk} = 8, \sum_{j=1}^4 \sum_{k=1}^3 x_{3jk} = 18, \sum_{j=1}^4 \sum_{k=1}^3 x_{4jk} = 10,$$

$$\sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^3 x_{i1k} = 11, \sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^3 x_{i2k} = 19, \sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^3 x_{i3k} = 21, \sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^3 x_{i4k} = 9,$$

$$\sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 x_{ij1} = 17, \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 x_{ij2} = 31, \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 x_{ij3} = 12,$$

and denoted by \hat{S} .

With the individual minimization of the objectives, the lower and upper bounds of the objectives are obtained as: $L_1 = 703, U_1 = 877, L_2 = 293, U_2 = 537$. Then, the membership functions are:

$$\mu_1(x) = \frac{877 - Z_1(x)}{174}, \mu_2(x) = \frac{537 - Z_2(x)}{244}.$$

The fuzzy model corresponds to (5) generates the

$$\text{following solution } X_1 : X_1 = \left\{ \begin{array}{l} x_{132} = 13.96, x_{121} = 10.04, x_{222} = 8, x_{312} = 9.04, x_{311} = 1.92, x_{333} = 7.04, \\ x_{413} = 0.04, x_{421} = 0.96, x_{441} = 4.08, x_{443} = 4.92 \end{array} \right\} \text{ with}$$

$$\lambda = 0.2, Z_1 = 751.24, \mu_1 = 0.72, Z_2 = 360.64, \mu_2 = 0.72.$$

Using (6), the Fuzzy AND model of the example is:

$$\max \mu_{AND} = \lambda + \frac{1-\gamma}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) \tag{11}$$

$$\text{s.t. } \mathbf{x} \in \hat{S}$$

$$\mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \geq \lambda + \lambda_p, p = 1, 2$$

$$\lambda + \lambda_p \leq 1, p = 1, 2$$

$$x_{ijk} \geq 0, i = 1, 2, 3, 4; j = 1, 2, 3, 4; k = 1, 2, 3; \lambda, \lambda_p \geq 0; p = 1, 2.$$

The solutions to the problem (11) corresponding to the γ values in 0.1 increments in the interval [0,1] are given in Table 1. So, the “fuzzy and” operator generates the following three different solutions:

$$X_2, X_3, X_4 \text{ where } X_2 = \left\{ \begin{array}{l} x_{121} = 8, x_{123} = 3, x_{132} = 13, x_{222} = 8, x_{312} = 10, x_{333} = 8, \\ x_{413} = 1, x_{441} = 9 \end{array} \right\},$$

$$X_3 = \left\{ \begin{array}{l} x_{121} = 11, x_{132} = 13, x_{222} = 8, x_{312} = 10, x_{333} = 8, \\ x_{413} = 1, x_{441} = 6, x_{443} = 3 \end{array} \right\} \text{ and } X_4 = X_1.$$

Table1. The solutions generated by the Fuzzy AND operator.

	$\gamma = 0$	$\gamma = 0.1$	$\gamma = 0.2$	$\gamma = 0.3 - \gamma = 1$
	X_2	X_2	X_3	X_4
μ_1	0.93	0.93	0.83	0.72
μ_2	0.59	0.59	0.66	0.72
z_1	715	715	733	751.24
z_2	394	394	376	360.64

Using (7), the Fuzzy OR model of the example is:

$$\max \mu_{OR} = \alpha - \frac{1-\gamma}{2}(\alpha_1 + \alpha_2) \tag{12}$$

$$\text{s.t. } \mu_p(Z_p(\mathbf{x})) \geq \alpha - \alpha_p, p = 1, 2,$$

New Solution Approaches for Multi-Objective Solid Transportation Problem Using Some Fuzzy Aggregation Operators

$$\alpha - \alpha_p \leq 1, \quad p = 1, 2,$$

$$\mu_p(Z_p(\mathbf{x})) + M \cdot r_p \geq \alpha, \quad p = 1, 2$$

$$r_1 + r_2 \leq 1, 0 \leq \alpha_p \leq \alpha \leq 1, \quad p = 1, 2$$

$$r_p \in \{0, 1\}, \quad p = 1, 2; \mathbf{x} \in \hat{S}, \quad \gamma \in [0, 1].$$

The solutions of the problem (12) corresponding to the γ values in 0.1 increments in the interval [0,1] are given in Table 2. So, the Fuzzy OR operator generates the following seven different solutions:

$$X_5 = X_1, X_6 = X_2 \quad \text{and}$$

$$X_7 = \{x_{123} = 3, x_{132} = 21, x_{222} = 8, x_{311} = 9, x_{312} = 1, x_{321} = 8, x_{412} = 1, x_{443} = 9\},$$

$$X_8 = \{x_{122} = 2, x_{123} = 2, x_{132} = 20, x_{222} = 8, x_{311} = 10, x_{321} = 7, x_{333} = 1, x_{412} = 1, x_{443} = 9\},$$

$$X_9 = \{x_{122} = 2, x_{123} = 2, x_{132} = 20, x_{222} = 8, x_{311} = 11, x_{321} = 6, x_{333} = 1, x_{422} = 1, x_{443} = 9\},$$

$$X_{11} = \{x_{121} = 16, x_{123} = 3, x_{132} = 5, x_{242} = 8, x_{312} = 11, x_{332} = 7, x_{433} = 9, x_{441} = 1\}.$$

Table 2. The solutions generated by the Fuzzy OR operator

	$\gamma = 0 - 0.1$	$\gamma = 0.2 - 0.4$	$\gamma = 0.5 - 0.6$	$\gamma = 0.7$	$\gamma = 0.8$	$\gamma = 0.9$	$\gamma = 1$
	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}	X_{11}
μ_1	0.72	0.93	0.29	0.18	0.14	0.06	1
μ_2	0.72	0.59	0.96	0.99	0.99	1.00	0
z_1	751.24	715	826	846	852	866	703
z_2	360.64	394	302	296	295	293	537

Similarly, the aggregation model presented in Section 3.3 is constructed, and the results are given in Table 3. So, the Modified Zimmermann’s operator generates the following six different solutions: $X_{12} = X_{11}, X_{13} = X_9, X_{14} = X_7, X_{15} = X_6 = X_2, X_{16} = X_3, X_{17} = X_1$.

Table 3. The solutions generated by the Modified Zimmermann’s operator

	$\gamma = 0$	$\gamma = 0.1$	$\gamma = 0.2$	$\gamma = 0.3 - 0.5$	$\gamma = 0.6$	$\gamma = 0.7 - 1.0$
	X_{12}	X_{13}	X_{14}	X_{15}	X_{16}	X_{17}
μ_1	1	0.14	0.29	0.93	0.83	0.72
μ_2	0	0.99	0.96	0.59	0.66	0.72
z_1	703	852	826	715	733	751.24
z_2	537	295	302	394	376	360.64

For the operators presented in Sections 3.4 and 3.5, Lai and Hwang’s augmented max-min operator, the parameter δ is chosen as 10^{-1} similar to the literature. With this assumption, both operators generate the solution X_1 .

Comparison and Sensitivity Analysis

In (Bit et al., 1993), the solution of the example is reported as follows:

$$x_{121} = 10.243, x_{132} = 13.857, x_{222} = 8, x_{311} = 1.714, x_{312} = 9.143, x_{333} = 7.143, x_{421} = 0.857, x_{419} = 0.143,$$

$$x_{441} = 4.286, x_{443} = 4.714, \lambda = 0.716, Z_1 = 749.2853, Z_2 = 362.2860.$$

Satisfaction values of objectives for this solution are $\mu_1 = 0.7334$ and $\mu_2 = 0.7166$. As can be seen, only one Pareto-optimal solution is obtained in (Bit et al., 1993). However, in our study, using many aggregation operators, several solutions are obtained that can be presented to the decision-maker. Considering changing economic and market conditions, the decision-maker will have several solutions, and this increases the applicability of the solutions.

To show the effectiveness of the selected aggregation operators more clearly, sensitivity analyzes were made and presented in Figure1 - Figure 3.

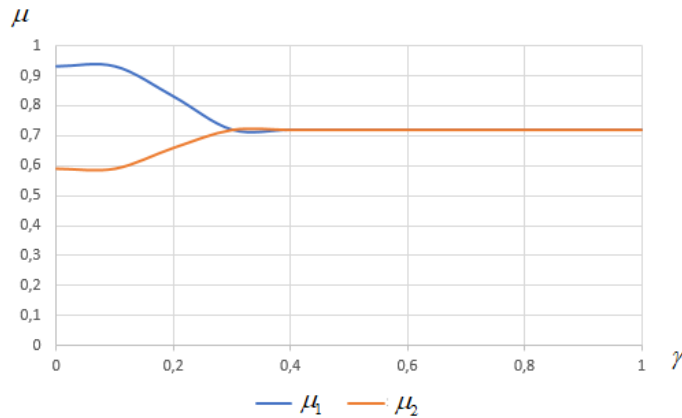


Figure 1. Sensitivity analysis of γ for μ_{AND} operator.

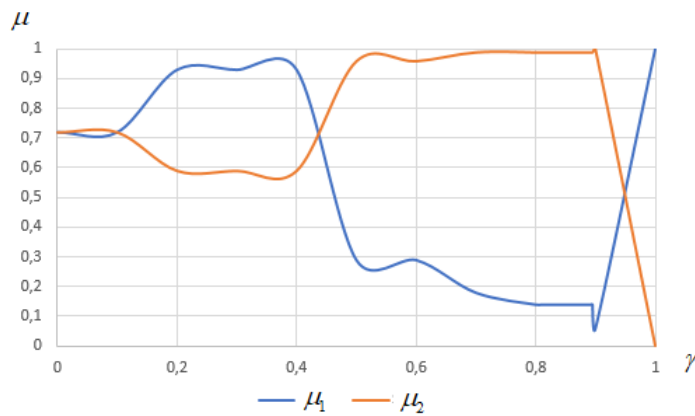


Figure 2. Sensitivity analysis of γ for μ_{OR} operator.

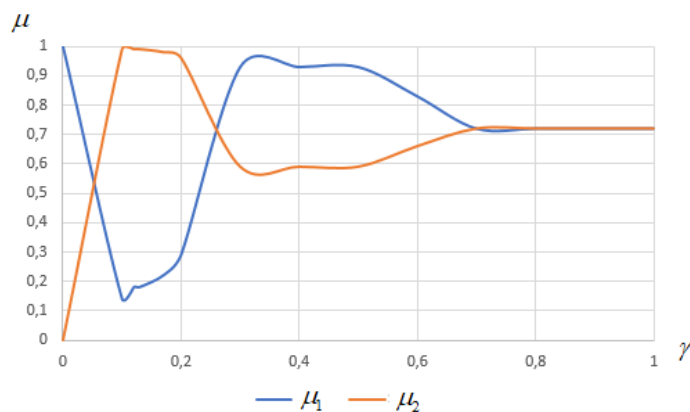


Figure 3. Sensitivity analysis of γ for Modified Zimmerman's operator.

Figure 1 shows that μ_{AND} is the decision type in which the common satisfaction level of all objectives is maximized. Since the DM wants all objectives to be satisfied at the highest possible level without ignoring any of them, the absolute difference and fluctuation between the satisfaction levels are as small as possible. Thus, the DM behaves between pessimistic and risk-neutral. In Figure 2, the difference between the satisfaction levels of the objectives is quite large, and thus the fluctuation is apparent. This indicates that the common satisfaction level is not taken into account and that a decision

is made in the tendency of optimistic and risk-neutral. By the convex combination of the min and max operator, Figure 3 represents a decision between the optimistic and pessimistic decision behaviors.

In the comparative analysis of the results, we can infer from following conclusions:

- The fuzzy solution provides the solution with the highest common satisfaction for both objectives.
- For $\gamma = 1$ (“min” operator) and $\gamma = 0$ (it means “average” operator), our compensatory μ_{AND} model generates the same solution as the solution obtained by the fuzzy approach and a different Pareto optimal solution, respectively.
- Werners’ μ_{AND} operator also guarantees the least satisfaction degree for all objectives as fuzzy solution.
- Werners’ μ_{OR} operator almost satisfies at least one objective, while the others are less satisfied, thus it generates the solution between the “max” operator and the “average” operator, which matches with optimistic and risk-neutral decision behaviors, respectively.
- Werners’ μ_{AND} and μ_{OR} operator generate the most a variety of optimal solution set that can be presented to the decision maker. Here, μ_{AND} or μ_{OR} operators can be selected according to the decision maker's point of view. If the DM behaves close to optimism, then the μ_{OR} operator should be selected. While he behaves close to pessimism, μ_{AND} operator should be applied.
- Modified Zimmermann’s operator gives the widest set of Pareto optimal solutions as it generates all solutions between the min and the max operator thanks to the convex combination. In the numerical example discussed in the study, the modified operator parameter is taken with an increment of 0.1 and all solutions except X_8 and X_{10} are obtained. If this parameter increment is reduced to 0.05, this operator will be able to generate all solutions. In this respect, it would be appropriate to choose this operator as a decision-maker who demands many solutions according to all kinds of risk behaviors.
- The aggregation operators presented in Modified Zimmermann’s - A Hybrid Operator of Fuzzy AND and Augmented Max-min operator give the same solutions as the remaining operators. In this context, applying these operators will not make a significant difference.

Aggregation operators given above present a large number of alternative solutions in paper. Thus, these obtained solutions offered many alternative options to the decision maker. However, the min operator gave the largest set of solutions obtained from all operators. In this context, applying these operators have not made a significant difference.

CONCLUSION

First of all, the problem was solved with the fuzzy approach by forming membership functions for each objective due to its widespread use. For the optimization of the multi-objective structure, membership functions are combined by using Werner's μ_{AND} , Werner's μ_{OR} , the Modified Zimmermann's operator, Lai, and Hwang's augmented max-min operator, and the hybrid operator of Werners' and Lai-Hwang's operators. Thus, new approaches have been developed to provide various solutions for MSTP. Considering that the transportation problem and even its three-dimensional version have many applications, the utility of the proposed approaches emerges. As a result of the proposed approaches and sensitivity analyzes, we concluded that the μ_{OR} and μ_{AND} operators can be

used by optimistic and pessimistic decision-makers, respectively. Thus, a convenient solution can be selected from the set generated by the operators μ_{AND} and μ_{OR} based on the risk attitude of the decision-maker. If the decision-maker is indecisive about his/her risk attitude or demands as many possible solutions as possible, the modified Zimmermann's operator can be selected since it generates all solutions from the min to the max operator, which matches with pessimistic and optimistic decisions. The Lai and Hwang's augmented max-min operator, and the hybrid operator of Werners' μ_{AND} and Lai-Hwang's operator did not produce different solutions. In future studies, fully fuzzy/interval/fuzzy number forms of MSTP and/or associated with different sorts of membership functions and/or multi-item forms can be considered.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research received no specific grant from any funding agency in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Ahlatçioğlu M, Sivri M, 1988. A Solution Proposal for Solving Three-Dimension Transportation Problem. *İ.T.Ü, Istanbul-Turkey*, 22: 9-12.
- Anuradha D, Jayalakshmi M, Deepa G, Sujatha V, 2019. Solution of Multiobjective Solid Transportation Problem in Fuzzy Approach. *AIP Conference Proceedings*, No.1, P020009-1-020009-5.5.
- Arslan O, Archetti C, Jabali O, Laporte G, Speranza MG, 2020. Minimum cost network design in strategic alliances. *Omega*, Vol. 96, 102079.
- Bit AK, Biswal MP, Alam SS, 1993. Fuzzy programming approach to multiobjective solid transportation problem. *Fuzzy Sets and Systems*, 57:183-194.
- Bodkhe, SG, Bajaj VH, Dhaigude DB, 2010. Fuzzy programming technique to solve multi-objective solid transportation problem with some non-linear membership functions. *Advances in Computational Research*, 2(1):15-20.
- Chen Lin, Jin P, Zhang B, 2017. Uncertain goal programming models for bicriteria solid transportation problem. *Applied Soft Computing*, 51: 49–59.
- Chen B, Liu Y, Zhou T, 2017. An entropy based solid transportation problem in uncertain environment". *Journal of Ambient Intelligence and Humanized Computing*, 10(1): 357–363.
- Cui Q, Sheng Y, 2012. Uncertain programming model for solid transportation problem. *Information*, 15: 342–348.
- Dalman H, Sivri M, 2017. Multi-objective Solid Transportation Problem in Uncertain Environment. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 41:505-514.
- Guu SM, Wu Y, 1997. Weighted coefficients in two-phase approach for solving the multiple objective programming problems. *Fuzzy Sets and Systems*, 85: 45-48.

- Hu Y, Zhao X, Liu J, Liang B, Ma C, 2020. An efficient algorithm for solving minimum cost flow problem with complementarity slack conditions. *Mathematical Problems in Engineering*, 2020:1-5.
- Kaur, D, Mukherjee S, Basu K, 2015. Solution of a multi-objective and multi-index real-life transportation problem using different fuzzy membership functions. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 164:666-678.
- Khan IU, Rafique F, 2021. Minimum-cost capacitated fuzzy network, fuzzy linear programming formulation, and perspective data analytics to minimize the operations cost of American airlines. *Soft Computing*, 25(2):1411-1429.
- Khurana A, Adlakha V, 2015. On multi-index fixed charge bi-criterion transportation problem. *Opsearch*, 52(4):733-745.
- Khurana A, Adlakha V, Lev B, 2018. Multi-index constrained transportation problem with bounds on availabilities, requirements and commodities. *Operations Research Perspectives*, 5:319-333.
- Kundu P, Kar S, Maiti M, 2014. Multi-objective solid transportation problems with budget constraint in uncertain environment. *Int J Syst Sci*, 45(8):1668–1682.
- Leberling H, 1981. On finding compromise solutions in multicriteria problems using the fuzzy min-operator. *Fuzzy sets and systems*, 6(2):105-118.
- Lee ES, Li RJ, 1993. Fuzzy multiple objective programming and compromise programming with Pareto optimum. *Fuzzy Sets and Systems*, 53:275-288.
- Li RJ, Lee ES, 1991. An exponential membership function for fuzzy multiple objective linear programming. *Computers Math Applic*, 22(12):55-60.
- Mahmood T, Ali Z, (2022). Prioritized Muirhead Mean Aggregation Operators under the Complex Single-Valued Neutrosophic Settings and Their Application in Multi-Attribute Decision-Making. *Journal of Computational and Cognitive Engineering*, 1(2): 56–73.
- Memiş S, Enginoğlu S, Erkan U, (2022). A new classification method using soft decision-making based on an aggregation operator of fuzzy parameterized fuzzy soft matrices. *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, 30(3): 871-890.
- Mollanoori H, Moghaddam RT, Triki C, Kestheli MH, Sabohi F, 2019. Extending the solid step fixed-charge transportation problem to consider two-stage networks and multi-item shipments. *Computers & Industrial Engineering*, 137:106008.
- Ojha A, Das B, Mondal S, Maiti M, 2010. A stochastic discounted multi-objective solid transportation problem for breakable items using analytical hierarchy process. *Appl. Math. Model*, 34(8):2256–2271.
- Peidroa D, Vasant P, 2011. Transportation planning with modified S-curve membership functions using an interactive fuzzy multi-objective approach. *Applied Soft Computing*, 11:2656-2663.
- Pramanik S, Jana D, Maiti M, 2013. Multi-objective solid transportation problem in imprecise environments. *Journal of Transportation Security*, 6:131–150.
- Qiyas M, Naeem M, Abdullah S, Khan F, Khan N, Garg H, 2022. Fractional orthotriple fuzzy rough Hamacher aggregation operators and-their application on service quality of wireless network selection. *Alexandria Engineering Journal*, 61(12), 10433:10452.

- Rath P, Dash RB, 2017. Solution of Fuzzy Multi-Objective Linear Programming Problems using Fuzzy Programming Techniques based on Exponential Membership Functions. *International Journal of Mathematics Trends and Technology*, 41(3).
- Sadore DS, Tuli R, 2019. Optimal Solution of the Planar Four Index Transportation Problem. *Amity International Conference on Artificial Intelligence (AICAI)*, doi: 10.1109/AICAI.2019.8701265,pp: 548-553.
- Singh S, Pradhan A, Biswal MP, 2019. Multi-objective solid transportation problem under stochastic environment. *Sadhana*, 44:105.
- Tiryaki F, 2006. Interactive compensatory fuzzy programming for decentralized multi-level linear programming (DMLLP) problems. *Fuzzy Sets and Systems*, 157:3072-3090.
- Verma R, Biswal M, Biswas A, 1997. Fuzzy programming technique to solve multi-objective transportation problems with some non-linear membership functions. *Fuzzy Sets and Systems*, 91:37-43.
- Werners BM,1988. Aggregation models in mathematical programming. in (G. Mitra, Ed.), *Mathematical Models for Decision Support*, Springer, Berlin, 295-305.
- Wu YK, Guu SM, 2001. A compromise model for solving fuzzy multiple objective problems. *Journal of the Chinese Institute of Industrial Engineers*, 18(5):87-93.
- Zadeh LA, 1965. Fuzzy Sets. *Information and Control*, 8:338-353.

Effects of Exogenous Linoleic Acid on Barley (*Hordeum vulgare* L.) Seedlings Under Salinity

Cüneyt UÇARLI^{1*}

ABSTRACT: Salt stress adversely affects plants and causes different levels of morphological, physiological, biochemical, and molecular changes at different growth stages. Polyunsaturated fatty acids (PUFAs), such as linoleic acid, are main components of membrane lipids and determine the fluidity and stability of the cell membrane. In addition, PUFAs have a crucial role in maintaining the structure and function of the cell membrane which is damaged by salinity. There may be a relationship between level of PUFAs in membrane lipids and salinity tolerance. The present study was carried out to examine the effects of exogenous application of 0.5 mM linoleic acid (LA) on barley seedlings (*Hordeum vulgare* L. cv. Martı) grown in hydroponic conditions under 160 mM NaCl. The treatment with LA ameliorated the stress generated by NaCl by increasing osmolyte level and decreasing ion leakage percentage and H₂O₂ content within hours. Besides, LA significantly enhanced expression of salt-responsive transcription factor *HvDRF2* and ROS scavenger gene *HvMT2* as 105- and 40-fold, respectively, in the leaves of barley seedlings under salinity conditions. While LA slightly increased the gene expression of ascorbate peroxidase (*HvAPX*), glutathione S-transferase (*HvGST6*) and copper zinc superoxide dismutase (*HvCu/ZnSOD*) in the roots of barley seedlings, the expression of these genes was not changed in the leaves under salinity compared to salt-stressed samples. This study provides novel insights for effects of LA on improvement of salinity tolerance in barley.

Keywords: NaCl, linoleic acid, ion leakage, osmolality, *HvDRF2*, *HvMT2*

¹ Cüneyt UÇARLI ([Orcid ID: 0000-0002-9526-576X](https://orcid.org/0000-0002-9526-576X)), Istanbul University, Faculty of Science, Department of Molecular Biology and Genetics, Istanbul, Turkey

*Corresponding Author: Cüneyt UÇARLI, e-mail: ucarlicu@istanbul.edu.tr

This study was produced from Cüneyt UÇARLI's PhD thesis.

INTRODUCTION

Plants are sessile organisms and constantly subjected to a variety of deleterious environmental stresses including salinity, floods, drought, extreme temperature, fungi, bacteria and insects during their life period. Salinity is an important abiotic stress that negatively affects plant growth and development, and ultimately limits crop productivity worldwide (Chen et al., 2021). Salinity causes dehydration (osmotic stress), ionic toxicity and oxidative stress, which lead to nutrient deficiencies, membrane disorganization, reduced cell division and disruption of key physiological and metabolic processes in plants including biosynthesis of proteins, enzymatic activities, cellular homeostasis, photosynthetic activity, and phytohormone regulation, as well as plant death in extreme cases (Gupta and Huang, 2014; Wani et al., 2020). To cope with salt stress, plants have developed a variety of complex mechanisms including ion transport, compartmentalization of toxic ions, biosynthesis of osmoprotectants, accumulation of antioxidant enzyme, synthesis of antioxidant compounds, and regulation of hormones (Parida and Das, 2005; Zhang et al., 2012). A large number of genes are involved in the response to salt stress, which are generally grouped into two major categories; functional genes such as Na^+/H^+ antiporter (*HvNHX1*), lipoxygenase (*HvLOX1*), dehydrin (*HvDHN3*) and metallothionein (*HvMT2*), and regulatory genes including dehydration-responsive factor (*HvDRF2*) and *WRKY12*.

Salt stress promotes a high accumulation of reactive oxygen species (ROS) leading cause lipid peroxidation, protein oxidation, enzyme inactivation, and DNA damage in the cell (Sharma et al., 2012). In plants, efficient scavenging or detoxification of excess ROS from the cell is accomplished by an efficient ROS defense mechanism antioxidant system consists of enzymatic components and non-enzymatic antioxidants, such as glutathione and ascorbate (Singhal et al., 2021). Catalases (CAT), ascorbate peroxidases (APX), superoxide dismutases (SOD), and glutathione-S-transferases (GST) are important members of enzymatic antioxidants in plants (Gill and Tuteja, 2010; Singhal et al., 2021).

Barley (*Hordeum vulgare* L.) is one of the major cereal crops with annual production over 157 million tons in the world (FAO, 2020). Barley is mainly used for animal feed and malt production, with a smaller quantity being directly consumed by humans. Cultivated barley is grown in a range of diverse environments. Barley has a relatively short life cycle and is a self-pollinated diploid as well as the most salt-tolerant crop among cereals (Munns and Tester, 2008) As a result, it is an ideal model plant in genetic and physiological studies to understand salinity tolerance in cereal crops with its morphological, physiological, and genetic characteristics. (Wu et al., 2013).

Linoleic acid (LA) is one of the most common polyunsaturated fatty acids (PUFAs), the others oleic (18:1), and α -linolenic (18:3) acids, required for normal plant growth. LA (18:2) contains 2 cis double bonds (cis-9, 12) with 18 carbon chains (He and Ding, 2020). LA plays an important role as a membrane ingredient and precursor of distinct bioactive molecules such as jasmonic acid (JA), and is involved in plant defense system against various biotic and abiotic stresses (Sumayo et al., 2014; He et al., 2020). LA has been demonstrated to have a role in the regulation of salt stress in barley, rice and peanut (Zhao and Qin, 2005; Aziz et al., 2015; Sui et al., 2018).

The current study was focused on to evaluate the short period effects of exogenous application of linoleic acid (0.5 mM) in barley seedlings under salinity (160 mM NaCl). The physiological changes on barley (*Hordeum vulgare* L.) seedlings exposed to salts stress with or without LA was determined measuring the osmolyte accumulation, ion leakage percentage and H_2O_2 level in the roots and leaves of barley. Besides, differential gene expression profiles of selected salt-responsive genes including *HvDRF2*, *HvWRKY12*, *HvLOX1*, *HvMT2*, *HvNHX1*, *HvDHN3*, and antioxidant enzyme coding genes (*HvGST6*, *HvCu-Zn/SOD*, *HvAPX*, *HvCAT2*) were determined by qPCR and RT-PCR, respectively.

MATERIALS AND METHODS

Plant material and growth conditions

In the study, barley (*Hordeum vulgare* L. cv. Martı) seeds provided by Trakya Agricultural Research Institute (Edirne, Turkey) were used. First, the barley seeds were germinated on water-moistened filter papers in the dark, then a week-old barley seedlings were transferred into plastic viols (6 cm × 6 cm × 8 cm) including perlite and watered daily with half-strength Hoagland nutrient solution at 25 °C with a 16-h light / 8-h dark photoperiod in a growth chamber until third leaf started to emerge.

Salt and linoleic acid treatments

Three-leaf-stage barley seedlings were transplanted into hydroponic systems including half-strength Hoagland nutrient solution. The salt (160 mM NaCl) and 0.5 mM linoleic acid (Sigma-Aldrich, L5900) were added in Hoagland nutrient solution and barley seedlings were incubated in this solution for 0 (control), 2 and 26 h. The samples of leaves and roots were collected and quickly frozen with liquid nitrogen, then stored at -80 °C until further analyses.

Determination of osmolality and electrolyte leakage

The osmolality of barley leaves and roots were determined according to Uçarlı and Gürel (2020) using semi-micro osmometer (K-7400, Germany). For measurement of electrolyte leakage (EL), 30 mg leaf and root were cut and the samples were washed three times with deionized water (dH₂O) to remove surface-adhered electrolytes. The samples were placed in glass tubes including 5 ml dH₂O and incubated at 25 °C in the dark for 24 h. Immediately afterwards, initial electrical conductivity of the solution (E1) was measured using a conductivity meter (HORIBA Scientific, NJ, USA). The samples were autoclaved at 121 °C for 15 min, then cooled down to room temperature. Immediately, the final electrical conductivity of the solution (E2) was measured. EL was calculated using following formula; $(E1/E2) \times 100$.

Determination of hydrogen peroxide (H₂O₂) content

The aqueous H₂O₂ extracted with PeroxiDetect kit (Sigma, PD1) from leaves and roots of barley seedlings and experiments were conducted according to the manufacturer's protocol. H₂O₂ concentration in the samples was calculated according to the following formula.

$$\text{H}_2\text{O}_2 (\mu\text{M}) = [(A_{560}(\text{sample}) - A_{560}(\text{blank})) \times \text{dilution factor}] / [A_{560}(1 \text{ nmole peroxide}) \times \text{sample}]$$

Total RNA isolation and cDNA synthesis

Total RNA was isolated from 100 mg roots and leaves of barley seedlings using TRIzol® (Invitrogen, 15596-026) according to manufacturer's manual. RNA integrity was confirmed with running of samples on agarose gel stained with ethidium bromide (EtBr). After DNase I treatment (Thermo Scientific, EN0525) to remove any DNA contamination, first strand cDNA was generated from 4 mg of total RNA using SuperScript™ kit (Invitrogen, 11904-018) with oligo(dT)₁₂₋₁₈ primers according to the manufacturer's manual.

Reverse transcription polymerase chain reaction (RT-PCR)

Semi-quantitative analysis of mRNA level of antioxidant genes was performed by RT-PCR with AccessQuick™ kit (Promega, A1702). RT-PCR were carried out 25 µl reaction volume including 0.5 µg of total RNA, 1 µM forward and reverse primers of antioxidant genes (Table 1), 1X master mix and 2.5 U AMV-RT. The thermal cycle profile was 45 °C for 45 min for reverse transcription reaction, 5 min at 95 °C for initial denaturation, 30-35 cycles of 95 °C for 30 s, 60 °C for 30 s and 72 °C for 1

min, followed by 72 °C for 5 min extension. The RT-PCR products were run on gel electrophoresis and visualized with EtBr staining.

Quantitative polymerase chain reaction (qPCR)

qPCR was performed according to Uçarlı and Gürel (2020) in a total volume of 10 µL including 100 ng of cDNA, 1 U DNA polymerase (Promega, M830), 0.2 mM dNTPs, 0.2 µM of specific primers of salt-responsive genes (Table 1), and 0.5 µL Eva Green® dye (Biotium, 31000). The thermal cycle profile was 5 min at 95 °C for 5 min, followed by 40 cycles of 10 s at 95 °C, 10 s at 60 °C and 10 s at 72 °C. Melting curve analysis was conducted at the end of cycling with a temperature gradient of 0.11 °C s⁻¹ from 65 to 95 °C. The amplification of barley Actin gene was used to normalize the mRNA levels of the salt-responsive genes.

Table 1. Designed primers for RT-PCR and qPCR expression analysis.

Gene	Accession No	Forward and Reverse Primers	Amplicon (bp)
qPCR			
<i>HvACTIN*</i>	AY145451.1	F-5' CGTGTTGGATTCTGGTGATG 3' R-5' AGCCACATATGCGAGCTTCT 3'	208
<i>HvDRF2</i>	AF521302	F-5' TGAGACGATCAAGCAATGGA 3' R-5' CGAATTTTCAGCAACCCACTT 3'	195
<i>HvWRKY12</i>	DQ840411.1	F-5' CTACCGGTGCACACATCAAG 3' R-5' GACCTGCATCTGGGTGAGTA 3'	157
<i>HvNHX1</i>	AY461511.1	F-5' CCCGCTTTCATTCTTATCCA 3' R-5' GAACGACAGTGATGGTGCTG 3'	200
<i>HvDHN3</i>	AF043089.1	F-5' GTGATCAGCAGCAGACCGG 3' R-5' CATGATGCCCTTCTTCTCGC 3'	176
<i>HvMT2</i>	BM816564	F-5' TCAGTCAATCAACACATGGA 3' R-5' CACGAGGACGGAATAAAGC 3'	266
<i>HvLOX1</i>	U83904.1	F-5' AGCAGTGAAAGCGAGGAGAG 3' R-5' AAGTCGTTGAGGTCCAGCAC 3'	142
RT-PCR			
<i>HvAPX</i>	AJ006358	F-5' CCTACGCCGATCTCTACCAG 3' R-5' GCCTCAAGCCAACAAACATT 3'	608
<i>HvCAT2</i>	U20778	F-5' GCGTCAACACCTACACCTT 3' R-5' TCGTCTTCTCCCTTTTCCA 3'	652
<i>HvGST6</i>	AF430069	F-5' ATCTCGTCAGAAACCCGTTT 3' R-5' CTTTCCACGACCACACATTG 3'	676
<i>HvCu/ZnSOD</i>	AK252295	F-5' CCCCTCACCAAGTCAGTCAT 3' R-5' ATTGCAAGTCGGTGTCTTTC 3'	640

**HvACTIN* was used as an internal reference gene for RT-PCR and qPCR

Statistical analyses

Statistical analyses were performed by SPSS21(IBM) statistical software. All data in the tables and figures are given as mean values ± SE (standard error). One-way ANOVA was used to confirm the Least Significance Difference (LSD) test for each factor of treatments at $P < 0.05$ significance level. Three biological and two technical replicates were used for each assay

RESULTS AND DISCUSSION

Physiological effects of exogenous LA treatment on barley seedlings under salt stress

Salinity adversely affects plant growth with osmotic stress, ion toxicity, and oxidative damage. Salinity causes hyperosmotic stress resulting in water deficit in plants. Plants basically counteract the negative effects of osmotic stress due to salinity by the synthesis and accumulation of osmolytes including ammonium compounds, sugars, and amino acids (Golldack et al., 2011). The osmolyte accumulation contributes to the osmotic adjustment, an adaptive mechanism in response to salt stress, and facilitates the maintenance of leaf turgor under salinity. In addition, the osmolytes serve as an osmoprotectant by protecting the structures of membranes and macromolecules (Singh et al., 2015). It

has been reported that increased osmolyte level is an important indicator of tolerance against salt stress in wheat, maize and barley (Chen et al., 2007; Carillo et al., 2008; Kaya et al., 2013). Salt stress (100 mM NaCl for 3 days) resulted in increased levels of proline (an osmolyte) in seven-week-old maize plants compared to non-stressed control plants (Kaya et al., 2013). In the present study, 160 mM NaCl induced the osmolyte accumulation in the leaves of barley seedlings and osmolyte level reached from 438 to 900.4 mosmol kg⁻¹ within 26 h (Table 2). On the other hand, it was found that salt stress did not significantly change the osmolyte content in roots within 26 hours (Table 2). The exogenous application of 0.5 mM LA resulted with increased level of osmolyte in the barley leaves under 160 mM NaCl, but It was found that this increase was not statistically significant compared to salt-stressed samples. The results show that osmolyte accumulation capacity is an important feature in the response of the barley to salt, but high accumulation of significant osmolytes does not appear to play an important role in salt stress tolerance, but rather a marker of salt sensitivity.

The electrolyte leakage (EL) demonstrates a loss of membrane integrity. An increase in electrical conductivity due to increased electrolyte leakage may be considered an indicator of membrane damage in the cell (Jiang et al., 2014). Salinity stress has found to increase the EL from 6.58 % to 36.80 %, and from 38.60 % to 89.67 % in leaves and roots, respectively, within 26 h. On the other hand, 0.5 mM exogenous LA application was found to decrease the EL in both leaf and root tissues as 33 and 44 %, respectively, within 26 h under salinity (table 2). Mahlooji et al. (2018) have reported that EL gradually increased depending on salt concentration in barley. However, EL values varied in different barley genotypes under salt conditions due to differential salinity-tolerance of barley genotypes. It seems that the ability of LA to alleviate the negative effects of salt stress on plant growth may be due to a reduction of electrolyte leakage and the increase of accumulation of osmolytes in plants.

Hydrogen peroxide (H₂O₂), non-radical group of the reactive oxygen species (ROS), can cross biological membranes through aquaporins and lead to oxidative damage far from the site of its generation (Bienert et al., 2007). The production of H₂O₂ is enhanced by abiotic and biotic stresses such as extreme temperature, salinity, and drought as well as pathogens in the plant cells due to interruption of cellular homeostasis (Sharma et al., 2012). Salinity-induced excessive generation of H₂O₂ may cause oxidative damages in a variety of cellular components including plasma membrane lipids, proteins and DNA (Mittler, 2002). Accordingly, rapid detoxification of H₂O₂ is crucial for preventing oxidative damage. In plants, H₂O₂ is produced in organelles including mitochondria, peroxisome and chloroplast. CAT and APX catalyze H₂O₂ into water and molecular oxygen. Since H₂O₂ is the end product of SOD activity, its amount is an important indicator in measuring the damage done by ROS during stress. (Shigeoka et al., 2002). Salinity stress was found not to change the H₂O₂ content in barley leaves within 26 h. On the other hand, H₂O₂ content varies in root tissues depending on exposure time of salt stress. Application of LA decreased the H₂O₂ content in leaves after 26h, but in root tissues it caused an increase in H₂O₂ level.

Table 2: Osmolality, ion leakage and H₂O₂ concentration in the leaves and roots of cv. Martı after dH₂O (Control), 160 mM NaCl for 2 h (2h-NaCl), 160 mM NaCl and 0.5 mM LA for 2h (2h-NaCl+LA), 160 mM NaCl for 26 h (26h-NaCl), 160 mM NaCl and 0.5 mM LA for 26 h (26h-NaCl+LA) treatments.

Treatment	Osmolality (mosmol kg ⁻¹)		Electrolyte Leakage (%)		H ₂ O ₂ concentration (µM)	
	Leaf	Root	Leaf	Root	Leaf	Root
Control	438.0±26.5 c	172.8±25.6 a	6.58±0.77 d	38.60±2.92 c	44.16±0.92 a	27.59±0.10 d
2h-NaCl	483.7±21.3 c	238.0±31.5 a	15.49±1.61 bc	57.87±8.04 b	42.15±0.57 a	42.22±0.28 c
2h-NaCl+LA	693.3±80.9 b	146.7±31.8 a	13.26±0.60 cd	54.97±1.30 bc	41.25±2.24 a	53.58±0.46 a
26 h-NaCl	900.4±21.4 a	188.7±28.8 a	36.80±4.70 a	89.67±7.40 a	43.71±1.47 a	28.46±0.19 d
26 h-NaCl+LA	963.3±43.6 a	210.0±43.59 a	24.51±1.94 b	50.55±3.62 bc	28.55±0.57 b	45.25±0.30 b

Mean values in each column followed by different letters are significantly different at P < 0.05. according to LSD test

Gene expression profiles of antioxidant and salt-responsive genes

High salinity leads to an excessive production of ROS such as H_2O_2 , 1O and $O_2^{\bullet-}$. ROS cause lipid peroxidation in the membrane, resulting in changes in cell permeability, composition and structure, and impaired membrane integrity. ROS also cause the deterioration of ion homeostasis and damage to the macromolecules such as nucleic acid and protein. Antioxidant enzymes are the frontline of defense in the detoxification of ROS (Bose et al., 2014). The effectiveness of antioxidant enzymes can be done both directly by measuring enzyme activities and indirectly by transcript analysis (Hu et al., 2012). The transcript level of *HvAPX*, *HvCAT2*, *HvGST6* and *HvCu/ZnSOD* genes were determined at three time points (0, 2, and 26 h) under salinity (160 mM NaCl) with or without 0.5 mM LA in barley roots and leaves with RT-PCR. In the leaves of cv. Martı, expression of *HvAPX*, *HvGST6* and *HvCu/ZnSOD* was slightly upregulated under 160 mM NaCl with or without LA compared the control plants. On the contrary, expression of *HvCAT2* gene was not observed in salt-treated and control plants (Figure 1). In the roots, expression of *HvAPX*, *HvGST6* and *HvCu/ZnSOD* was decreased under salt stress within 2 h compared to control samples, while expression of these genes increased by the time. LA application was decreased the mRNA level of *HvAPX*, *HvGST6* and *HvCu/ZnSOD* compared to salt-stressed samples within 26 h. Shagimardanova et al. (2010) reported that after 25-day old barley seedlings were exposed to 500 mM NaCl for 2 days, transcript analysis of *GST*, *SOD*, *CAT* and *APX* genes have been shown to increase by salt stress. In another study, activities of antioxidant enzymes SOD, APX and CAT were dramatically enhanced by salinity (300 mM NaCl) in the leaves of salt-tolerant *Hordeum marinum* Huds. (sea barleygrass). However, in cultivated barley (*Hordeum vulgare*), activity of SOD decreased under salinity, while activities of CAT and APX enzymes did not change (Seckin et al., 2010). All findings have suggested that activity of antioxidant enzymes and expression of genes coding antioxidant enzymes change according to the salt concentration, stress exposure time and salt-tolerance level of plants.

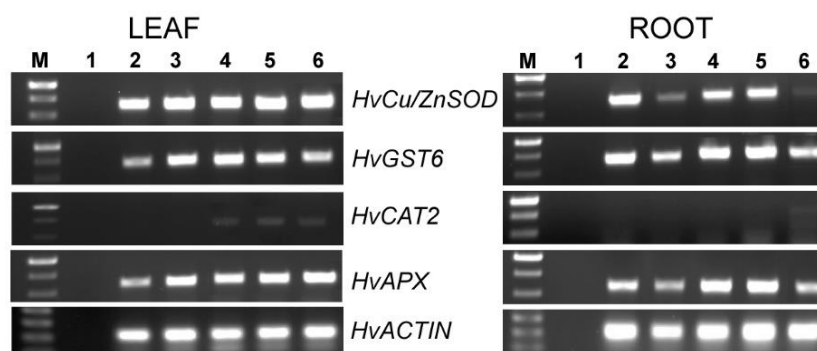


Figure 1. The accumulation of antioxidant genes after NaCl and Linoleic acid (LA) treatments. M: Marker, 1: Non template control, 2: Control (0 h), 3: 160 mM NaCl for 2 h, 4: 160 mM NaCl and 0.5 mM LA for 2h, 5: 160 mM NaCl for 26 h, 6: 160 mM NaCl and 0.5 mM LA for 26 h. *HvACTIN* was used as a reference gene.

qPCR experiments were conducted to investigate expression patterns of salt stress-related genes and transcription factors including *DRF2*, *WRKY12*, *NHX1*, *DHN3*, *MT2*, and *LOX1* in roots and leaves of 3-leaf-stage barley seedlings after 160 mM NaCl with or without 0.5 mM LA treatments for short time (0, 2 and 26 h). qPCR data were visualized as graph in Figure 2. In the leaves, the transcript level of *HvWRKY12* was not changed in all conditions after 26 h. Addition of LA into the root medium did not change the expression of *HvWRKY12* compared with salt-stressed seedlings. While the *WRKY* gene was induced in root tissues by salt stress, no significant change was observed in leaf tissues. Salt stress significantly induced the expression of transcription factor *HvDRF2* as 25 and 29 fold in barley leaves and roots, respectively, compared to controls. Exogenous application of LA dramatically

increased *HvDRF2* level by 105-fold and 45-fold in the leaves and roots, respectively, at 26h of treatments compared the non-stressed plants. *HvDRF2* is homologue of *DREB2A* and expression of *DREB2s* is upregulated by dehydration and high salinity (Nayak et al., 2009, Uçarlı and Gürel 2020). Yin et al. (2018) have reported that the transcript level of *AmDREB2C* was increased by salt and dehydration treatment in *Ammopiptanthus mongolicus*. Besides, the constitutive expression of *AmDREB2C*, a third AP2/ERF member classified into subgroup 2 of the DREB TF family, in *Arabidopsis* substantially increased the level of poly unsaturated fatty acids such C18:2 (linoleic acid) and C18:3 (linolenic acid) and induced the ω -3 FAD (fatty acid desaturase) genes *FAD3* and *FAD8*, which are responsible formation of linolenic acid from linoleic acid (Yin et al., 2018). In the current study, LA treatment significantly induce *HvDRF2* gene in barley leaves and roots. All of these findings have contributed to a certain association between polyunsaturated fatty acids (PUFAs) and DREB transcription factors.

Salt stress induced the expression of *NHX1*, *DHN3*, *MT2* and *LOX1* in barley leaves and roots. Among these genes, LA application dramatically increased the mRNA level of *NHX1* in roots and enhanced *MT2* and *LOX1* in leaves within 26 h under salinity (Figure 2). On the other hand, expression of *DHN3* was decreased in leaf tissues by LA application compared to salt-stressed plants (Figure 2). Lipoxygenases (LOXs) play crucial role in the synthesis of fatty acid metabolites in plants by the hydroperoxidation of polyunsaturated fatty acids (Rosahl 1996). Linoleic (LA) and linolenic acids in plants (LeA) are the most abundant substrates for LOX enzymes. The LOXs are important enzymes involved in diverse physiological functions in seed germination, growth, and development in plants (Viswanath et al., 2020). LOX-1 catalyzes the formation of 9-HPOD (9-hydroperoxide) (Guo et al., 2014). The studies have shown that expression of the *HvLOX1* gene is increased by salt stress in barley (Ueda et al., 2004; Walia et al., 2006). Gogna and Bhatla, (2020) reported that increased levels of lipoxygenase (LOX) activity and its further upregulation by salinity are the uncommon characters of salt-sensitive sunflower seedlings. On the other hand, salt-tolerance is associated with lower LOX activity in sunflower seedlings. Gogna and Bhatla, (2020) also have shown that linoleic acid content significantly increased in response to salt stress in all salt-tolerant and -sensitive seedlings of sunflower. Lim et al. 2015 reported that the CaLOX1 have an important role in high salinity response via reduced H₂O₂ content and lipid peroxidation. Distinct LOX enzymes are shown to play a crucial role in ROS scavenging through reducing H₂O₂ accumulation and influencing antioxidative enzymes. Besides, LOXs induced stress responsive genes such as *DREB2A*, *RD22*, *NCED3* (Viswanath et al. 2020). LOX expression upregulated by LA in response to salt stress may have a correlation with altered fatty acids composition, which could possibly serve as a potential substrate for the LOX enzyme.

Metallothioneins (MTs) are small metal-binding proteins and characterized with a relatively high cysteine residue content, almost 30% of their amino acid content (Joshi et al. 2016). MTs have a crucial role in heavy metal detoxification, stress response and ROS scavenging as well as some important developmental processes including root development and fruit ripening in plants (Hassinen et al. 2011). In the present study, transcript levels of *HvMT2* were significantly increased with 12- and 4-fold in the leaves and roots of seedlings, respectively, under 160 mM NaCl within 26 h. Similarly, Xue et al. (2009) reported that salinity increased the expression of a type 3 MT gene (*GhMT3a*) in cotton (*Gossypium hirsutum*) seedlings, and overexpression of *GhMT3a* conferred salinity tolerance to transgenic tobacco plants compared with wild-type plants by scavenging ROS. LA application significantly enhanced the expression of *HvMT2* in the leaves under salinity, whereas no changes were observed in the roots (Fig 2).

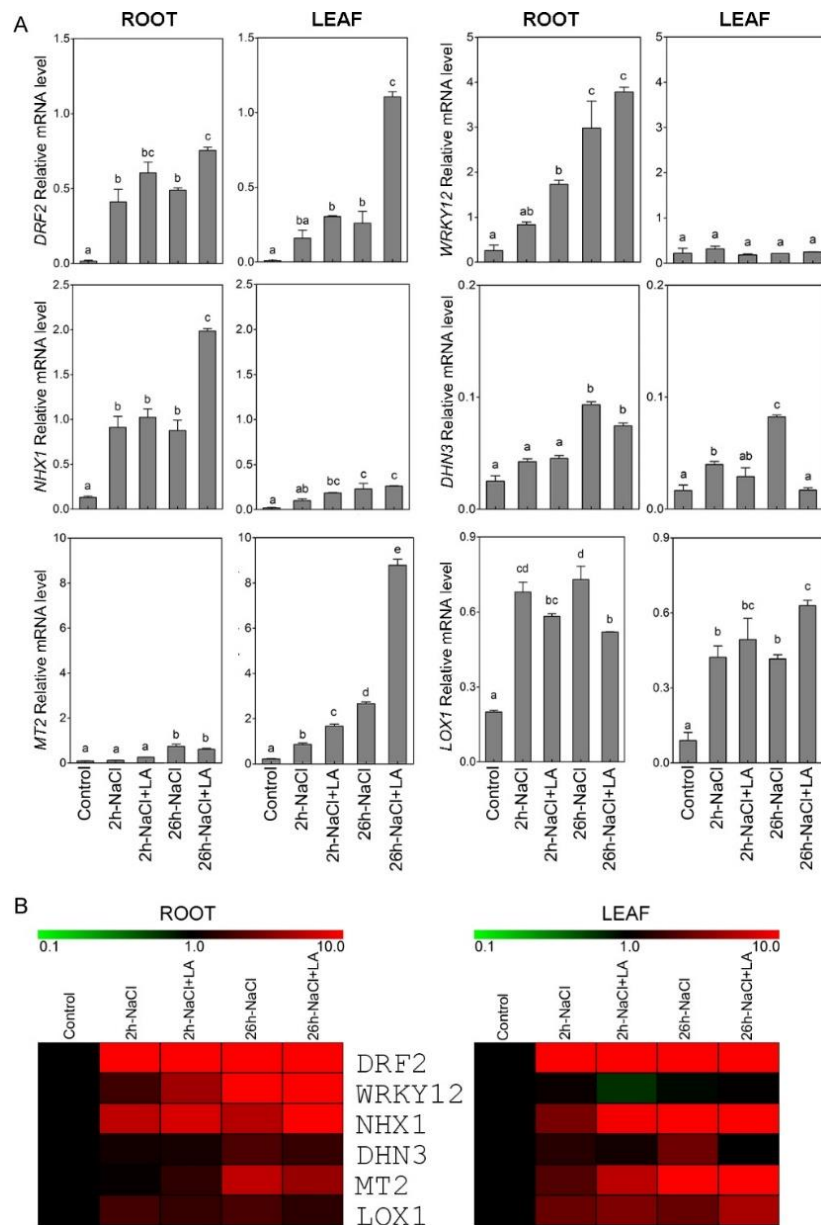


Figure 2. A) Expression profiles of the salt-responsive genes in the leaves and roots of barley seedlings treated with 160 mM NaCl for 0 h (Control), 160 mM NaCl for 2 h (2h-NaCl), 160 mM NaCl and 0.5 mM LA for 2h (2h-NaCl+LA), 160 mM NaCl for 26 h (26h-NaCl), 160 mM NaCl and 0.5 mM LA for 26 h (26h-NaCl+LA). Different letters are significantly different at $P < 0.05$. B) Heat map showing the expression pattern of salt-responsive genes after NaCl with or without LA treatments. Red and green boxes represent induction and repression of genes, respectively

Intracellular Na^+/H^+ antiporters (NHXs) play important roles in cellular osmotic adjustment and Na^+/K^+ homeostasis (Uçarlı and Gürel, 2020). Salt stress significantly increased the expression of *NHX1* by 7- and 12-fold in the roots and leaves of barley seedlings, respectively. In the roots, LA treatment dramatically upregulated *HvNHX1* transcripts by 128 % compared to only NaCl-treated seedlings within 26 h. However, the increase of *HvNHX1* transcripts was limited to 14 % in leaves (Figure 2). Dehydrins, group 2 late embryogenesis abundant proteins (LEAs), are promoted by salinity, drought, and cold (Uçarlı et al. 2016). *DHN3* gene was induced by 160 mM NaCl, whereas transcript level of *DHN3* was decreased by LA treatment under salinity in the leaves and roots of barley seedlings by 80 % and 20 %, respectively, compared to only NaCl-treated samples within 26 h.

CONCLUSION

This study characterized the short term effects of exogenous application of linoleic acid (LA) on barley seedlings under salt stress (160 mM NaCl). LA has been found to cause a series of physiological and molecular changes, including osmolality, ion leakage, H₂O₂ and differentially gene expression of salt-responsive genes, leading to an increased tolerance to salt stress. Polyunsaturated fatty acids (PUFAs) such as linoleic acid, as main components of membrane lipids determine the fluidity and stability of the cell membrane. In addition, PUFAs have a crucial role in maintaining the structure and function of the cell membrane. Generally, in salt-sensitive plants, fatty acids are more saturated, whereas fatty acids are more unsaturated in salt-tolerant plants. In the present study, exogenous application of LA decreased the electrolyte leakage and H₂O₂ while increasing osmolality under salt stress within hours in the leaves of barley seedlings. Besides, LA dramatically increased the expression of *HvDRF2* TF and ROS associated gene *HvMT2*. The results of the current study and literatures demonstrate that there is an association between unsaturation level of membrane fatty acids and salt-tolerance of plants. However, more detailed researches are still needed to understand the mechanisms of the improving effects of the LA on plants in response to salinity.

Conflict of Interest

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

Yazar Katkısı

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

REFERENCES

- Aziz A, Siti-Fairuz M, Abdullah MZ, Ma NL, Marziah M, 2015. Fatty acid profile of salinity tolerant rice genotypes grown on saline soil. *Malaysian Applied Biology*, 44: 119–124.
- Bienert GP, Møller AL, Kristiansen KA, Schulz A, Møller IM, Schjoerring JK, Jahn TP, 2007. Specific aquaporins facilitate the diffusion of hydrogen peroxide across membranes. *Journal of Biological Chemistry*, 282(2): 1183-92.
- Bose J, Rodrigo-Moreno A, Shabala S, 2014. ROS homeostasis in halophytes in the context of salinity stress tolerance. *Journal of Experimental Botany*, 65: 1241–1257.
- Carillo P, Mastrolonardo G, Nacca F, Parisi D, Verlotta A, Fuggi A, 2008. Nitrogen metabolism in durum wheat under salinity: accumulation of proline and glycine betaine, *Functional Plant Biology*, 35(5): 412-426.
- Chen Z, Pottosin II, Cuin TA, Fuglsang AT, Tester M, Jha D, Zepeda-Jazo I, Zhou M, Palmgren MG, Newman IA, Shabala S, 2007 Root plasma membrane transporters controlling K⁺/Na⁺ homeostasis in salt-stressed barley. *Plant Physiology*, 145(4): 1714–1725.
- Chen T, Shabala S, Niu Y, Chen ZH, Shabala L, Meinke H, Venkataraman G, Pareek A, Xu J, Zhou M, 2021, Molecular mechanisms of salinity tolerance in rice, *The Crop Journal*. 9(3): 506-520.
- FAO. (2020) FAOSTAT statistical database. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. (Date of access: 16 March 2022).
- Gill SS, Tuteja N, 2010. Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 48: 909–930.
- Gogna M, Bhatla SC, 2020. Salt-tolerant and -sensitive seedlings exhibit noteworthy differences in lipolytic events in response to salt stress. *Plant Signaling & Behavior*, 15(4): 1737451.
- Golldack D, Lüking I, Yang O, 2011. Plant tolerance to drought and salinity: stress regulating transcription factors and their functional significance in the cellular transcriptional network. *Plant Cell Reports*, 30: 1383–91.

- Guo G, Dondup D, Yuan X, Gu F, Wang D, Jia F, Lin Z, Baum M, Zhang J, 2014. Rare allele of HvLox-1 associated with lipoxygenase activity in barley (*Hordeum vulgare* L.). *Theoretical and Applied Genetics*, 127(10): 2095-103.
- Gupta B, Huang B, 2014. Mechanism of salinity tolerance in plants: Physiological, biochemical, and molecular characterization. *International Journal of Genomics*, Article ID 701596.
- Hassinen VH, Tervahauta AI, Schat H, Karenlampi SO, 2011. Plant metallothioneins–metal chelators with ROS scavenging activity? *Plant Biology*, 13: 225-232.
- He M, Ding N-Z, 2020. Plant Unsaturated Fatty Acids: Multiple Roles in Stress Response. *Frontiers in Plant Science*. 11: 562785.
- Hu L, Li H, Pang H, Fu J, 2012. Responses of antioxidant gene, protein and enzymes to salinity stress in two genotypes of perennial ryegrass (*Lolium perenne*) differing in salt tolerance. *Journal of Plant Physiology*, 169: 146–56.
- Jiang Q, Hu Z, Zhang H, Ma Y, 2014. Overexpression of GmDREB1 improves salt tolerance in transgenic wheat and leaf protein response to high salinity. *The Crop Journal*, 2: 120–131.
- Joshi R, Pareek A, Singla-Pareek SL, 2016. Plant metallothioneins: classification, distribution, function, and regulation. P. Ahmad (Ed.), *Plant Metal Interaction*, Elsevier (2016), pp. 239-261.
- Kaya C, Sonmez O, Aydemir S, Ashraf M, Dikilitaş M, 2013. Exogenous application of mannitol and thiourea regulates plant growth and oxidative stress responses in salt-stressed maize (*Zea mays* L.). *Journal of Plant Interactions*, 8: 234–241.
- Mahlooji M, Seyed Sharifi R, Razmjoo J, SABzalian MR, Sedghi M, 2018. Effect of salt stress on photosynthesis and physiological parameters of three contrasting barley genotypes. *Photosynthetica*, 56: 549–556
- Mittler R, 2002. Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance. *Trends in Plant Science*, 9: 405-10.
- Munns R, Tester M, 2008. Mechanisms of salinity tolerance. *Annual Review of Plant Biology*, 59: 651–681.
- Nayak SN, Balaji J, Upadhyaya HD, Hash CT, Kishor PBK, Chattopadhyay D, et al., 2009. Isolation and sequence analysis of DREB2A homologues in three cereal and two legume species. *Plant Science*, 177: 460–467.
- Parida AK, Das AB, 2005. Salt tolerance and salinity effects on plants: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 60: 324–49.
- Rosahl S, 1996. Lipoxygenases in plants--their role in development and stress response. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 51(3-4): 123-38.
- Seckin B, Turkan I, Sekmen AH, Ozfidan C, 2010. The role of antioxidant defense systems at differential salt tolerance of *Hordeum marinum* Huds. (sea barleygrass) and *Hordeum vulgare* L. (cultivated barley). *Environmental and Experimental Botany*, 69: 76–85.
- Shagimardanova EI, Gusev OA, Sychev VN, Levinskikh MA, Sharipova MR, Il'inskaia ON, Bingham G, Sugimoto M, 2010. Expression of stress response genes in barley *Hordeum vulgare* in a spaceflight environment. *Molecular Biology*, 44: 734–740.
- Sharma P, Jha AB, Dubey RS, Pessarakli M, 2012. Reactive Oxygen Species, Oxidative Damage, and Antioxidative Defense Mechanism in Plants under Stressful Conditions. *Journal of Botany*, Article ID 217037.
- Shigeoka S, Ishikawa T, Tamoi M, Miyagawa Y, Takeda T, Yabuta Y, Yoshimura K (2002) Regulation and function of ascorbate peroxidase isoenzymes. *Journal of Experimental Botany*, 53(372): 1305–1319.
- Singhal RK, Saha D, Skalicky M, Mishra UN, Chauhan J, Behera LP, Lenka D, Chand S, Kumar V, Dey P, Indu, Pandey S, Vachova P, Gupta A, Brestic M, El Sabagh A, 2021. Crucial Cell Signaling Compounds Crosstalk and Integrative Multi-Omics Techniques for Salinity Stress Tolerance in Plants. *Frontiers in Plant Science*, 12: 670369.
- Singh M, Kumar J, Singh S, Singh VP, Prasad SM, 2015. Roles of osmoprotectants in improving salinity and drought tolerance in plants: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 14: 407–426.

- Sui N, Wang Y, Liu S, Yang Z, Wang F, Wan S, 2018. Transcriptomic and Physiological Evidence for the Relationship between Unsaturated Fatty Acid and Salt Stress in Peanut. *Frontiers in Plant Science*, 9: 7.
- Sumayo MS, Kwon DK, Ghim SY, 2014. Linoleic acid-induced expression of defense genes and enzymes in tobacco. *Journal of Plant Physiology*, 171: 1757–1762.
- Uçarlı C, Gürel F, 2020. Differential physiological and molecular responses of three-leaf stage barley (*Hordeum vulgare* L.) under salt stress within hours. *Plant Biotechnology Reports*, 14: 89–97.
- Uçarlı C, McGuffin LJ, Çaputlu S, Aravena A, Gürel F, 2016. Genetic diversity at the Dhn3 locus in Turkish *Hordeum spontaneum* populations with comparative structural analyses. *Scientific Reports*, 6: 20966.
- Ueda A, Kathiresan A, Inada M, Narita Y, Nakamura T, Shi W et al., 2004. Osmotic stress in barley regulates expression of a different set of genes than salt stress does. *Journal of Experimental Botany*, 55: 2213–2218.
- Viswanath KK, Varakumar P, Pamuru RR, Basha SJ, Mehta S, Rao AD, 2020. Plant lipoxygenases and their role in plant physiology. *Journal of Plant Biology*, 63: 83–95.
- Walia H, Wilson C, Wahid A, Condamine P, Cui X, Close TJ, 2006. Expression analysis of barley (*Hordeum vulgare* L.) during salinity stress. *Functional and Integrative Genomics*, 6: 143–156.
- Wani SH, Kumar V, Khare T, Guddimalli R, Parveda M, Solymosi K, et al., 2020. Engineering salinity tolerance in plants: progress and prospects. *Planta*, 251: 1–29.
- Wu D, Shen Q, Cai S, Chen ZH, Dai F, Zhang G, 2013. Ionic responses and correlations between elements and metabolites under salt stress in wild and cultivated barley. *Plant and Cell Physiology*, 54: 1976–1988.
- Xue T, Li X, Zhu W, Wu C, Yang G, Zheng C, 2009. Cotton metallothionein GhMT3a, a reactive oxygen species scavenger, increased tolerance against abiotic stress in transgenic tobacco and yeast. *Journal of Experimental Botany*, 60: 339–349.
- Yin Y, Jiang X, Ren M, Xue M, Nan D, Wang Z, Xing Y, Wang M, 2018. AmDREB2C, from *Ammopiptanthus mongolicus*, enhances abiotic stress tolerance and regulates fatty acid composition in transgenic *Arabidopsis*. *Plant Physiology and Biochemistry*, 130: 517–528.
- Zhang H, Han B, Wang T, Chen S, Li H, Zhang Y, Dai S, 2012. Mechanisms of Plant Salt Response : Insights from Proteomics. *Journal of Proteome Research*, 11:49–67.
- Zhao FG, Qin P, 2005. Protective effects of exogenous fatty acids on root tonoplast function against salt stress in barley seedlings. *Environmental and Experimental Botany*, 53: 215–223.
- Aziz A, Siti-Fairuz M, Abdullah MZ, Ma NL, Marziah M, 2015. Fatty acid profile of salinity tolerant rice genotypes grown on saline soil. *Malaysian Applied Biology*. 44: 119–124.

Atf İçin: Şahin K, 2022. Kayseri İlinde Şeker Pancarı Kota Uygulamalarının Şeker Pancarı Üretimine Etkileri. İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1801 - 1807.

To Cite: Şahin K, 2022. The Effects of Sugar Beet Quota Applications on Sugar Beet Production in Kayseri Province. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1801 – 1807.

Kayseri İlinde Şeker Pancarı Kota Uygulamalarının Şeker Pancarı Üretimine Etkileri

Kasım ŞAHİN^{1*}

ÖZET: Kayseri ili, Türkiye’de şeker pancarı üretiminin yapıldığı önemli iller arasında yer alır. Şeker pancarı, ülkemizde stratejik öneme sahip bir üründür. Tarıma dayalı sanayi için de hammadde sağlamaktadır. Şeker pancarı tarımının diğer sektörlere olan katkısı da düşünüldüğünde sürdürülebilirliğinin sağlanması büyük bir önem taşımaktadır. Bu çalışmada, Kota uygulamalarının Kayseri ili Sarioğlan ilçesi şekerpancarı üretimine olan etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada Olasılığa Dayalı Örneklemeye yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla 156 üretici ile yüz yüze anket görüşme yoluyla veriler toplanmıştır. İlçede işletme başına ortalama şeker pancarı üretim alanı 44.92 dekadır. Araştırma da çiftçi başına ortalama kota miktarı 233.83 tondur. Çiftçilerin %71,8’i şekerpancarı kota uygulamasında kota miktarının düşük olduğunu belirtmişlerdir. C kotası uygulamasındaki fiyat düşüklüğünün sorun olarak belirtenlerin oranı ise % 92.3 tür. Üreticiler örtülü olarak kota sistemini destekler niteliktedir. Bu durumun, sululu tarım alanlarında şekerpancarı üretebilecek kişilerin üretim yapmasını zorlaştırdığı görülmüştür. Şeker pancarı üretimi ve devamı ettirilme konusunda üreticilerin farklı görüşlere sahiptir. Üretim olumsuz etkileyen ve destekleyen en etkili faktörler ise kuraklık ile birlikte daha çok sulama gereksinimi olması ve şeker pancarına alternatif olarak yetiştirilen ürünlerin de su isteği çok olan bitkiler olmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Şeker pancarı üretimi, kota uygulaması, üretim sorunları

The Effects of Sugar Beet Quota Applications on Sugar Beet Production in Kayseri Province

ABSTRACT: Kayseri is among the important provinces where sugar beet production is made in Turkey. Sugar beet is a strategically important product in our country. It also provides raw materials for agriculture-based industry. Considering the contribution of sugar beet agriculture to other sectors, ensuring its sustainability is of great importance. In this research, it was aimed to determine the effects of quota applications on sugar beet production in Sarioğlan district of Kayseri province. Probability-Based Sampling method was used in this study. For this purpose, data were collected through face-to-face surveys with 156 producers. The average sugar beet production area per enterprise in the district is 44.92 decares. In the research, the average quota per farmer is 233.83 tons. 71.8% of the farmers stated that the quota amount was low in the sugar beet quota application. The percentage of those stating that the low price in the C quota application is a problem is 92.3%. Manufacturers implicitly support the quota system. It is due to the fact that this situation makes it difficult for people who can use irrigated agricultural land to easily switch to production. Producers have different views on sugar beet production and its continuation. The most effective factors that negatively affect the production include the facts that there is a need for higher irrigation due to drought and that the crops grown as an alternative to sugar beet are also water-demanding plants.

Keywords: Sugar beet production, quota application, production problems

¹ Kasım ŞAHİN ([Orcid ID: 0000-0002-6764-181X](https://orcid.org/0000-0002-6764-181X)), İğdir Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, İğdir, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Kasım ŞAHİN, e-mail: kasim.sahin@igdir.edu.tr

GİRİŞ

Türkiye, şeker pancarından şeker üreten ülkeler içinde önemli bir ülke olup, Dünya’da beşinci Avrupa da ise dördüncü sırada yer almaktadır. Dünya şeker tüketiminde Türkiye 2 milyon 700 bin ton ile dünyada 12. sırada olduğu görülmektedir (Anonim, 2021). Ülkemizde Kayseri ili, şeker pancarı üretiminin en fazla yapıldığı ilk üç il arasındadır. Şeker pancarı, tarıma dayalı sanayi üretiminde önemli bir hammaddedir.

19.04.2001 yılında kabul edilen 4634 sayılı Şeker Yasası, ülkemiz için şekerpancarı üretimi ve ticaretinde bir başlangıç olarak genel kabul görmüştür. Pankobirlik (Pancar Ekicileri Kooperatifleri Birliği) kapsamında faaliyet gösteren şeker fabrikalarında, şeker pancarı üreten üreticiler ile ilgili şeker fabrikası arasında düzenlenen sözleşmeler ile üretim yapılmakta ve fiyat şeker fabrikaları tarafından belirlenmektedir. Genellikle bu fabrikalarda şeker pancarı fiyatı ülke genelinde açıklanan fiyatların üzerinde açıklanmaktadır. Şeker yasası kapsamında sisteme kota getirilmiştir. Kota sistemi kapsamında şekerpancarı üretimi ve şeker tüketimi dengesi oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu kapsamda A, B ve C kota sistemleri getirilmiş, uygulamada devam etmektedir. Resmi Gazetenin 27.03.2018 tarihli nüshasında yayımlanarak yürürlüğe 4634 sayılı Şeker Kanunu yeniden düzenlenmiştir. Bu kanunla fabrikalar arasında kota aktarımına karar vermek, Tarım ve Orman Bakanlığına ait Kota artırımını A ve C kotalarıyla ilgili kararlar Bakanlar Kuruluna devredilmiş, sonra ise sistem değişikliği ile Cumhurbaşkanı’na devredilmiştir.

2020 yılında, 3 milyon 363 bin dekar alanda şeker pancarı ekimi yapılmış olup, üretim ise 23 milyon 25 bin ton olmuştur. Toplam şeker pancarı üreticisi sayısı ise 93 812 dir (Anonim, 2021).

Şeker pancarı önemli bir sanayi bitkisidir. Şeker pancarı ile ilgili yapılan yasal düzenlemeler neticesinde ortaya çıkan kota uygulaması, şeker pancarı üreticileri tarafından nasıl değerlendirildiği konusunun incelenmesi önemli hale gelmiştir. Bu açıdan bakıldığında, şeker pancarı ile ilgili yasal değişikliklerinin üreticiler üzerindeki farklı etkilerinin olduğu ve yetiştirildiği yörelerde önemli bir geçim kaynağı olması bakımından önem taşımaktadır (Dikmen ve Bozdağ, 2018; Eştürk, Ö., 2018; Şentürk, 2020).

Şeker fabrikalarının özelleştirilmesiyle beraber, şeker pancarı üretiminin kota uygulamalarından nasıl etkilendiğinin bilinmesi önem kazanmıştır. Buradan hareketle kota uygulamalarının şeker pancarı üretimi üzerine etkilerinin belirlenmesine yönelik çalışmaların, özellikle özelleştirme ile ilgileri ortaya konmuştur. Oysa üretime etkileri de belirlenmelidir. Bu çalışmayla, özelleştirmenin şeker pancarı üretimine etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

Konuyla ilgi doğrudan yapılmış çalışma oldukça azdır. Kepoğlu, 2008, Tuğcu, 2009 ve Döşer, 2019 tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışması ön plana çıkmaktadır. Ancak konuyla dolaylı da olsa ilgili çalışmalar Topcu ve ark., 2012, Koç ve Bulut, 2016, Eştürk, Ö., 2018, Koç ve Ark., 2018 ve Eser ve Bahşi, 2020, dir.

Bu çalışma ile kota uygulamalarının şekerpancarı üretimine etkisi doğrudan araştırılmıştır. Bu alandaki önemli bir eksikliğin giderilmesi hedeflenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Araştırma materyalini, Kayseri ili Sarıoğlan ilçesi PANKOBİRLİK kooperatifine üye şeker pancarı üren çiftçiler ile bire bir yapılan anket sonucu toplanan bilgilerden oluşmuştur. Çalışma alanında 2020 yılı içinde şeker pancarı üreten PANKOBİRLİK kooperatifine kayıtlı 722 üretici bulunmaktadır. 2020 yılı itibariyle 32 434 dekar alanda 226 591 ton şeker pancarı üretilmiş ve Kayseri ve Boğazlıyan Şeker Fabrikalarında şeker üretiminde kullanılmıştır (Çizelge 1).

Araştırma için hazırlanan anket formu araştırmanın amacına uygun olarak ve konunun önemi dikkate alınarak düzenlenmiştir. Bu çalışmada Olasılığa Dayalı Örneklemeye metodu kullanılmıştır. Bu metot ile (Arıkan, 2017);

$$N \times t \times 2 \times p \times q$$

$$n = \frac{N \times t \times 2 \times p \times q}{(N-1) \times D^2 + t \times 2 \times p \times q}$$

formülü kullanılmıştır.

Formülasyonda;

N : Evrenin büyüklüğünü

n : Örneğin büyüklüğünü

D : Örneklemede kabul edilen hata oranı hatası

P : Evren içinde olayın olma oranı (0.50)

Q : Evren içinde olayın olmama oranı (0.50)

t : t tablosundaki değer

Çalışmada örnek büyüklüğü % 99 güven, +/- % 10 hata payı ile 136 işletme sayısına ulaşılmıştır. Ayrıca 20 adet daha anket daha yapılmış (hata ve anketlerde eksiklik olabilir diye) ve toplamda 156 üretici ile anket görüşmesi yapılmıştır. Anket çalışması Ekim ve Kasım 2020 tarihlerde Sarioğlan ilçesine bağlı, mahallelerde gerçekleştirilmiştir. Anket yapılan çiftçiler mahallelerden rastgele seçilmiştir. Araştırma bulguları frekans dağılımları ve oransal dağılım olarak çizelgelerde verilmiştir. Ayrıca elde edilen verilerin % dağılımları da çizelgelerde yer almıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sarioğlan ilçesinde 2016-2020 yılları arasında üreticilerin sahip oldukları kota miktarlarının arttığı görülmüştür. İncelene ilçede işletme başına ortalama şeker pancarı üretim alanı 44.92 dekadır. Araştırma da çiftçi başına ortalama kota miktarı 233.83 ton olup, Ilgın ilçesinde yapılan bir çalışmadaki üretici başına düşen 426 ton dan (Eser ve Bahşi, 2020) düşüktür. Bu dönem incelendiğinde, 2020 yılı için, üretici başına ortalama şeker pancarı verimi 6.99 kg/da ve işletme başına üretim ise 313.84 ton olarak belirlenmiştir. Aynı dönemde ilçedeki şeker pancarı üretimi ise toplamda 226 591 ton olarak gerçekleşmiştir(Çizelge 1).

Çizelge 1. Araştırma Alanında Şeker Pancarı Üretici Sayısı, Ekim Alanı, Kota ve Üretim ve Verim Miktarı

Yıllar	2016	2017	2018	2019	2020
Üretici Sayısı	776	810	693	703	722
Ekim Alanı (Da)	38 535	40 082	29 812	35 747	32 434
Üretim Miktarı (Ton)	185 194	187 763	167 800	184 077	226 591
Ortalama Verim (Kg/Da)	4.80	4.68	5.63	5.15	6.99
Kota Miktarı (Ton)	147 668	146 226	144 740	152 366	168 819
Üretici Başına Ortalama Kota (Ton)	190.29	180.53	208.86	216.74	233.82
Üretici Başına Ortalama Pancar Ekim Alanı(Da)	49.66	49.48	43.02	50.85	44.92
Üretici Başına Ortalama Pancar Üretimi(Ton)	238.65	231.81	242.14	261.84	313.84

Kaynak: Anonim, 2020.

Tarımsal faaliyetler arasında şeker pancarı tarımı maliyet ve emek gerektirmesi bakımından diğer bitkisel ürünlere göre daha zahmetlidir. Son yıllarda teknolojinin de devreye girmesiyle başta çapa, sula ve söküm işleri ağırlıklı olarak makinalarla yapılmaktadır. Makine kullanımının çapa ve sökümde yaygınlaşması işgücüne olan talebi düşürmekle birlikte, traktörle yapılan çapalarda bazen tekrar çapaya ihtiyaç duyulmakta ve yabancı işgücü kullanımı ile bu ihtiyaç giderilmektedir. Aynı şekilde tek-çift sıralı veya 6 sıralı pancar söküm makinalarıyla yapılan sökümlerde de makinanın arkasında ürün dökülmelere karşı işgücü kullanılmakta ve genellikle aile işgücünden yararlanılmaktadır. Sulama işinde ise işgücü,

kullanımı için başında yağmurlama boru sistemini döşemek ve hasattan önce toplamada kullanılmaktadır. Araştırma alanında basınçlı sulama sistemi ile su tarım arazilerine iletilmektedir. Sulama ve hasat işlerinde erkek işgücünden yararlanılmaktadır.

Çalışmada görüşülen üreticilerin % 8.3'ü kadın, % 91,7'si ise erkektir. Kadınların şeker pancarı üretiminde işgücüne katılımları azalmakla birlikte, özellikle aile içinde kota sahibi kadınların varlığı devam etmektedir. İşletmelerde yaş durumu incelendiğinde genellikle gençlerin işler de aktif olarak çalıştığı, yaşı daha büyük bireylerin ise işi planlama ve organizasyonunda görev aldıkları görülmüştür. Görüşülen kişilerin % 44.2'si 9-12 yıl arasında eğitime sahiptir. 1-5 yıl arasında eğitime sahip kişilerin oranı ise 26.3'olarak belirlenmiştir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Üreticilerin Demografik Özellikleri

Özellik	Sayı	Yüzde (%)
	Cinsiyet	
Kadın	13	8.3
Erkek	143	91.7
Toplam	156	100.0
	Yaş	
18-25	53	34.0
26-40	56	35.9
41+	47	30.1
Toplam	156	100.0
	Eğitim Süresi	
1-5 yıl	41	26.3
6-8 yıl	21	13.5
9-12 yıl	69	44.2
13+	25	16.0
Toplam	156	100.0

Şeker pancarı üretiminin yoğun olarak yapıldığı İç Anadolu Bölgesinde yer alan Kayseri ili Sarioğlan ilçesinde de şeker pancarı üretimi, Kayseri şeker fabrikasının kurulmasıyla birlikte başlamış ve günümüze kadar devam ederek gelmiştir. Çıkarılan şeker yasasıyla kota uygulamasına geçilmiş ve üreticiler farklı miktarlarda şeker pancarı üretim kotasına sahip olmuştur. Geçen süreç içerisinde kota miktarları bazen Şeker Fabrikası tarafından artırılmış, bazen de üreticiler sahip oldukları kotaları birbirlerine devrederek kota uygulaması süregelmiştir. Görüşülen çiftçilerin sahip oldukları kota, ekim ve üretim miktarları Çizelge 3'de verilmiştir. Burada sahip olunan kota miktarları üreticinin kendisinin sahip olduğu kota yanında kendisi tarafından kullanılan (aile, akraba, arkadaş ve geçici kullanılan) kotaları da içermektedir. Çeşitli nedenlerle o üretim yılında şeker pancarı üretimi yapamayacak üreticiler kotalarını başka üreticilere farklı yöntemlerle kullandırabilmektedirler. Ayrıca kota fazlası üretim yapan üreticiler ürünlerini başkaları (yakın akraba ve arkadaş) adına teslim edebilmektedirler. Kütahya ilinde yapılan bir çalışmada kotasını aşan üreticilerin % 15'i ellerindeki fazla pancarı başka üreticilere ya da fabrikalara sattıklarını belirtmiştir (Kuşçuoğlu Yılmaz, ve Uzgören, 2020).

Araştırma kapsamında 156 üretici ile görüşülmüştür. Araştırma alanında şeker pancarı üretiminde karşılaşılan sorunlar önem sırasıyla, sulama maliyeti (%78.2), hastalık ve zararlı ile mücadele (%75.6), işgücü ihtiyacı (%70.5) ve sulama suyu yetersiz (%64.1) şeklindedir (Çizelge 4). Kullanılan girdi miktarı ile verim arasında paralellik görülmektedir. Şeker pancarında tohum, gübre, ilaç, su gibi toprakla direkt etkileşime geçen girdilerin optimal düzeyde kullanılması ve bu girdilerin uygulanma zamanı ve üretim organizasyonunda işgücünün etkin kullanımı da önemlidir (Topcu ve ark., 2012; Erdinç, 2017). Kütahya'da yapılan bir çalışmada işgücü kullanımı, ilaç ve gübre tüketimine kota uygulamasının önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Kuşçuoğlu Yılmaz, ve Uzgören, 2020).

Çizelge 3. Şeker Pancarı Kotası (ton), Ekiliş Alanı (da) ve Üretimi (ton)

Özellik	Sayı	Yüzde (%)
Pancar Kotası (ton)	Üretici	Oran
1-100	12	7.7
101-500	36	23.1
501-1000	68	43.6
1001+	40	25.6
Toplam	156	100.0
Ekim Alanı (da)	Üretici	Oran
1-25	11	7.0
26-50	41	26.3
51-100	51	32.7
101+	53	34.0
Toplam	156	100.0
Üretim Miktarı (Ton)	Üretici	Oran
1-100	7	4.5
101-500	38	24.3
501-1000	70	44.9
1001+	41	26.3
Toplam	156	100.0

Çizelge 4. Şeker Pancarı Üretiminde Karşılaşılan Sorunlar

Zorluklar	Evet (Sayı)	Evet (%)	Hayır (Sayı)	Hayır (%)
Sulama Maliyeti Yüksek	122	78.2	34	21.8
Hastalık ve Zararlı Mücadele Zor	118	75.6	38	24.4
İşgücü İhtiyacı Fazla	110	70.5	46	29.5
Su Yetersiz	100	64.1	56	35.9

Şeker pancarı su isteği çok olan bir bitkidir. Sarıoğlan ilçesinde Sulama Birliğinin kurulması ile birlikte 61 230 da tarım alanı sulanabilir hale gelmiştir. Sulama Birliğinin sulama sistemlerini kurması ve işletmeye başlaması ile sulu tarım yapılan alanlar artmış ve bu duruma uyumlu şekilde şeker pancarı ekim alanları da ilk başlarda artmış, sonraki yıllarda su sorunlarından ekim alanları olumsuz etkilenmiştir. Şeker pancarı ekimi ve devamı konusunda üreticilerin farklı görüşlere sahip oldukları görülmüştür. Bu konuda en etkili faktör, kuraklık ile birlikte daha çok sulama gereksinimi olması, diğeri ise, şeker pancarına alternatif olarak yetiştirilen ürünlerin de su isteği çok olan bitkiler olmasıdır.

Araştırma alanındaki üreticilerin yaklaşık %71.8'si şekerpancarı kotalarının düşük olduğunu ifade etmektedir. İlgün ilçesinde yapılan bir çalışmada, kota işleminin kaldırılması veya belirlenen kotaların artırılması durumunda üreticilerin %72'sinin üretimi artırmak istediği görülmektedir (Eser ve Bahşi, 2020). Bu eğilim çalışma ile çok yakın çıkmıştır. Alpu ilçesinde yapılan çalışmada ise üreticilerin % 94.5'i kota uygulamasını "olumsuz" bulmuştur (Kepoğlu, 2008). Trakya bölgesinde yapılan bir çalışmada da üreticiler, kota uygulaması nedeni ile üretici üretebileceğinin çok altında şeker pancarı ürettiği belirtilmektedir (Tuğcu, 2009). C kotası uygulamasındaki fiyat düşüklüğünün sorun olarak belirtenlerin oranı ise % 92.3 tür. Araştırmada görüşme yapılan şeker pancarı üreticileri pazarlama sorunlarının bulunmadığını belirtirken, kota uygulamasını ise kendileri için büyük bir sorun olarak görmektedirler (98.7) (Çizelge 5). Sivas ilinde yapılan bir çalışmada ise; üreticilerin % 6,62'lik bir kesimi ise şeker pancarı tarımındaki kota uygulamasını savunmaktadırlar. Kota uygulamasını savunmalarında, kota uygulamasının kalkması ile birlikte; üretimde artışın olacağı ve buna bağlı olarak fiyatların azalacağı, ekonomik getirisinin yüksek olmasından dolayı şeker pancarı tarımından anlamayanların da bu tarıma yöneleceği görüşü hakimdir (Koç ve ark., 2018). Bu görüş çalışmaya katılan bazı üreticiler tarafından da dile getirilmiştir. Ancak diğer üreticiler ve komşuları rahatsız olur diye kayıtlara geçmesini de istememektedirler. Kullanılan tarım alanlarının üst üste ekilmesi de bazı sorunları beraberinde getirmiştir. Üretici sayısının artmasıyla su probleminin daha da artacağı da ifade

edilmektedir.

Çizelge 5. Şeker Pancarı Üretiminde Kota Sorunlar

Zorluklar	Evet (Sayı)	Evet (%)	Hayır (Sayı)	Hayır (%)
Şeker Pancarı Kotası Düşük	112	71.8	44	28.2
C Kotası Fiyatı Düşük	144	92.3	12	7.7
Kota Sorunu Var	154	98.7	2	1.3
Kota Devri Sorunu Var	70	44.9	86	55.1
Pazarlama Sorunu Var	0	0.0	156	100.0
Nakliye Sorunu Var	6	3.8	150	96.2
Avans Sorunu Var	88	56.4	68	43.6
Tohum Sorunu Var	100	64.1	56	35.9

Şeker Kanununa göre A kotası pancar fiyatları; şeker fabrikası işleten gerçek ve tüzel kişiler ile üretici ve/veya üretici temsilcileri arasında, pancar ekiminden önce, yıllık enflasyon oranı, üretici maliyetlerindeki artış, dünya pancar fiyatları ve alternatif ürün paritesi dikkate alınarak tespit edilmektedir. Genel olarak üreticiler A kotasından sattıkları şeker pancarından kazançları yüksek olurken, C kotasından satılan ürünün ancak maliyetini kurtardığını belirtmektedirler. (Erdal, 2005, Kaya, 2015, Tosun, 2016, Tosun ve Arslan, 2016; Anonim, 2021). Buna rağmen şeker oranına verilen primler ile bu kota türü bile bazen karlı olduğu söylenmektedir.

SONUÇ

Küreselleşmeyle birlikte meydana gelen değişimler ekonomik, sosyal ve teknolojik alanlarda önemli dönüşümlere yol açmıştır. Bu değişimle tarım sektörü, özellikle de şeker pancarı üretimi ve şeker sanayi etkilenmiştir. Bu etkilenme sonucu şeker pancarı üretiminin de kota uygulaması gündeme gelmiş ve uygulanmaya başlanmıştır. Şeker yasası ile şeker politikasında önemli değişimler ortaya çıktığı görülmüştür. Serbest piyasa koşullarında şeker pancar fiyatları, üreticiler (birlikler) ve şeker fabrikaları arasında belirlenmektedir.

Araştırma alanındaki üreticiler kota uygulamalarını ciddi bir sorun olarak dile getirmelerine rağmen, örtülü olarak kota sistemini destekler niteliktedir. Bunun gerekçesi de her sulu tarım alanını kullanabilecek kişilerin (çiftçilerin) üretime kolaylıkla geçmesinin zorlaştırılmasıdır. Burada kota devrinin ve kişiler arasında kota geçişlerinin olduğu da görülmüştür. Sulama suyu tedarikinde sıkıntı olmaması durumunda üretimin sürekli artması eğilimi yüksektir. Mevcut tarım alanlarının en optimum şekilde üretim de kullanılması amaçlandığı görülmüştür.

Çalışma alanında kota uygulamalarının üretimi olumsuz etkilemediği görülmüştür. Üreticilerin girdilerde özellikle su temininde sorun yaşamamaları halinde üretimi devam ettirecekleri anlaşılmıştır.

Tarım alanlarının art arda aynı ürünün (şeker pancarı) üretiminin de toprağı yorduğu görüşü yaygındır. Açıklanan alım fiyatları ve desteklemeler yeterli düzeyde görülmektedir. Söküm ve nakliye de ciddi sorunların olmadığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla araştırma alanındaki üreticileri üretim yapmaya devam etme eğilimindedirler. Şeker pancarı tarımının diğer sektörlerle olan katkısı da dikkate alındığında, sürdürülebilirliğinin sağlanması büyük bir önem taşıyacaktır.

Şekerpancarı üretimi toplum beslenmesinde ve ülke gıda sanayi bakımında hayati öneme sahip bir üründür. Som dönemlerde pandemi ile ortaya çıkan gıda arzındaki sorunlar da dikkate alındığında, şeker üretiminin önemi bir kez daha öne çıkmıştır.

Ülkemiz tarım üretimi ekonomisinde şeker pancarı, başta şeker üretimi olmak üzere, yan ürünlerin üretimi, alandaki istihdama katkı sağlaması ve dolaylı olarak diğer sektörlerle katkısı ile önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2020. Pankobirlik Sarıoğlan Şefliği Kayıtları.
- Anonim. 2021. https://www.turkseker.gov.tr/data/dokumanlar/2020_Sektor_Raporu.pdf. Erişim Tarihi: 2021.
- Arıkan, R., 2017. Araştırma Yöntem ve Teknikleri. Gözden Geçirilmiş 3. Basım. Ankara, Nobel Yayınları.
- Dikmen, F. H., Bozdağ, E. G., 2018. Türkiye’de Kamu Şeker Fabrikaları İçin Bir Etkinlik Analizi: 2003-2016. İşletme Araştırmaları Dergisi , 10 (3), 452-470.
- Döşer, B., 2019. İklim değişikliğinin İç Anadolu bölgesi’nde şeker pancarının tarımsal üretim ekonomisi üzerine olası etkileri. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi/Sosyal Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erdal, H., 2005. Türkiye Şeker Sanayinin Yapısı ve 4634 Sayılı Şeker Kanununun Değerlendirilmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Doktora Tezi. Ankara
- Erdinç, Z., 2017. Türkiye’de Şeker Sanayisinin Gelişimi ve Şeker Sanayisinde İzlenen Politikalar. Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi (AÜSBD), 3(17), 9-25.
- Eser, H., Bahşi, N., 2020. Konya ili Ilgın ilçesinde şeker pancarı üretim yapısı ve sorunları. Türk Tarım ve Teknoloji Dergisi, 8(1): 204-2013.
- Eştürk, Ö., 2018. Türkiye’de şeker sektörünün önemi ve geleceği üzerine bir değerlendirme. Anadolu İktisat ve İşletme Dergisi, 2 (1) 2018, 67-81.
- Kaya, F., 2015. Küresel ve Bölgesel Şeker Politikalarının Türkiye Şeker Fabrikalarına Etkilerine Bir Örnek; Ağrı Şeker Fabrikası. İstanbul Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Coğrafya Dergisi (31), 41-61.
- Kepoğlu A., 2008. Şeker pancarında kota uygulamalarının şeker pancarı üretimine etkileri ve üreticilerin sosyo ekonomik durumlarında meydana gelen değişimler. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Koç, H, Bulut, İ. 2016. Türkiye şekerpancarı üretiminde Yozgat ilinin yeri ve önemi. Türk Coğrafya Dergisi, 67: 33-40.
- Koç, H, Ergün, A., Kartal, F., 2018. Sivas ilin’de şeker pancarı üreticilerinin sorunları ve çözüm önerileri. International journal of geophraphy and geophraphy education, 38, 247-265.
- Kuşçuoğlu Yılmaz, Ş., Uzgören, E., 2020. Şeker pancarında kota uygulamasının Kütahya şeker pancarı üretimine ve üreticilerin sosyo ekonomik durumlarına etkisi. Social Science Studies. Çilt; 8. Sayı:2, s.222-237.
- Şentürk, Ö., 2020. Ürün Raporu, Şeker Pancarı. Tarımsal Ekonomi ve Politikalar Geliştirme Enstitüsü. TEPGE Yayın No: 328
- Topcu, Y., Uzundumlu, A. S., Karadaş, K., 2012. Erzurum ilinde şekerpancarı üretim maliyeti. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. 2(2, Ek:A): 41-50.
- Tosun, F., 2016. Şeker Pancarı ve Şeker, Ürün Raporu, Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü TEPGE, s. 1-17.
- Tosun, F., Arslan S., 2016. 4634 Sayılı Şeker Kanunu Sonrasında Türkiye Şeker Sanayinde Meydana Gelen Gelişmeler, Journal of Field Crops Central Research Institute, 2016, 25 (Special issue-2): 328-333
- Tuğcu, G., 2009. Pankobirliğin 4634 sayılı şeker kanunu çerçevesinde ülke şeker piyasasındaki yerinin şeker pancarı üreticisi açısından değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Tekirdağ

Atf İçin: Şahin K, Külekçi M, 2022. Örtü Altı Domates Üretiminde Enerji Kullanımı ve Sera Gazı Emisyonunun Girdi Optimizasyonu Yaklaşımı ile Azaltılması: Antalya İli Örneği. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1808 - 1819.

To Cite: Şahin K, Külekçi M, 2022. Reducing Energy Use and Greenhouse Gas Emissions in Greenhouse Tomato Production with Input Optimization Approach: The Case of Antalya Province Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1808 - 1819.

Örtü Altı Domates Üretiminde Enerji Kullanımı ve Sera Gazı Emisyonunun Girdi Optimizasyonu Yaklaşımı ile Azaltılması: Antalya İli Örneği

Kadir ŞAHİN^{1*}, Murat KÜLEKÇİ¹

ÖZET: Bu çalışmada Antalya ilinde örtü altı domates üretiminde enerji kullanımı ve sera gazı (GHG) emisyonunun belirlenmesi, kullanılacak girdilerin optimize edilmesiyle enerji tüketimi ve GHG emisyonunda azalma sağlanması amaçlanmaktadır. Çalışmada enerji girdi ve çıktı miktarlarıyla GHG emisyon miktarları, örtü altı domates yetiştiriciliğinde kullanılan girdi miktarlarının enerji eşdeğerlik katsayıları ve GHG emisyon katsayılarıyla çarpımı sonucu bulunmuştur. Girdilerin enerji eşdeğer miktarları ve GHG emisyon eşdeğer miktarları veri zarflama analizi yardımıyla analiz edilerek optimum kullanım miktarları ve işletmelerin üretim etkinlikleri belirlenmiştir. Araştırma sonucunda sağlanan verilere göre Antalya ilinde örtü altı domates yetiştiren işletmelerde Toplam teknik etkinlik 0.833, saf teknik etkinlik 0.975 ve ölçek etkinliği 0.853 olarak belirlenmiştir. İşletmelerin mevcut enerji girdisi 7 583.8MJ olarak hesaplanmıştır. İşletmelerde etkinliğin sağlanması ile diğer bir deyişle optimum girdi kullanımı ile enerji girdisinde %9.50 GHG emisyonunda ise %7.81 oranında azalma gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir. Bu sonuca göre işletmelerde teknik etkinliğin sağlanması ile aynı çıktı miktarının; %56.66 daha az kimyasal gübre, %15.08 daha az yakıt, %10.34 daha az elektrik, %8.45 daha az çiftlik gübresi, %3.96 daha az kimyasal ilaç, % 2.72 daha az makine, % 2.63 daha az iş gücü ve %0.15 daha az sulama suyu enerjisi kullanılarak elde edilebileceği ve GHG emisyonunda %7.81 azalma gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir. Girdi kullanımı konusunda çiftçi eğitimi başta olmak üzere, iş gücü verimliliğini artırıcı tedbirler, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının özendirilmesi ve sürdürülebilir tarım için girdi kaynaklarının verimli kullanımı vb. önerilerde bulunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: VZA, etkinlik, enerji kullanımı, sera gazı emisyonu, optimizasyon

Reducing Energy Use and Greenhouse Gas Emissions in Greenhouse Tomato Production with Input Optimization Approach: The Case of Antalya Province

ABSTRACT: In this study, it is aimed to determine the energy use and greenhouse gas emission in greenhouse tomato production in Antalya and to reduce energy consumption and greenhouse gas emissions by optimizing the inputs to be used. In the study, the amount of energy input and output and the amount of greenhouse gas emissions were found by multiplying the amount of inputs used in greenhouse tomato cultivation with the energy equivalence coefficients and greenhouse gas emission coefficients. The energy equivalent amounts of the inputs and the greenhouse gas emission equivalent amounts were analyzed with the help of data envelopment analysis and the optimum usage amounts and production efficiency of the enterprises were determined. According to the data obtained as a result of the research, the total technical efficiency was determined as 0.833, the pure technical efficiency was 0.975 and the scale efficiency was 0.853 in the enterprises growing greenhouse tomatoes in Antalya. The current energy input of the enterprises is calculated as 7 583.8MJ. It has been determined that a decrease of 9.50% in energy input and 7.81% in GHG emission can be achieved with the provision of efficiency in the enterprises, in other words, with the use of optimum inputs. According to this result, the same output amount as providing technical efficiency in enterprises; 56.66% less chemical fertilizer, 15.08% less fuel, 10.34% less electricity, 8.45% less farm manure, 3.96% less chemical pesticides, 2.72% less machinery. It has been determined that 2.63% less labor and 0.15% less irrigation water energy can be obtained and a 7.81% reduction in GHG emissions can be achieved. Measures to increase labor productivity, especially farmer training on the use of inputs, encouraging the use of renewable energy sources and efficient use of input sources for sustainable agriculture, etc. recommendations are made.

Keywords: DEA, efficiency, energy use, GHG emission, optimization

¹ Murat KÜLEKÇİ (Orcid ID: 0000-0002-7696-7109), ^{1*}Kadir ŞAHİN (Orcid ID: 0000-0001-6508-5576), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Kadir ŞAHİN, e-mail: kdrshn491@gmail.com

Bu çalışma Kadir ŞAHİN'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Dünya nüfusunun her geçen gün artması, beraberinde tarımsal ürünlerin talebinde bir artış meydana getirmektedir. Bu artan talebi karşılamak için kullanılan tarımsal alanlar ve kaynaklar ise sınırlıdır. Artan talebi karşılamak için başvurulan yegâne yöntem yoğun girdi kullanımı ile birim alana düşen verimi artırarak talebin karşılanmasıdır (Gökırmaklı, 2018). Girdi yoğunluğunun artırılmasında kimyasal gübreler, kimyasal ilaçlar, mazot vb. gibi yenilenemeyen enerji kaynakları kullanılmaktadır. Özellikle fosil yakıt içerikli yenilenemeyen enerji kaynakları ise yapısı gereği ayırışmakta ve çevreye yayılmaktadır. Bunun sonucunda toprak, su ve hava kirlenmekte, çevreye sera gazları(GHG) yayılmaktadır. Bu yayılım sonucu sera gazlarının çevreye ve insan sağlığına (iklim değişikliği, hastalık ve zararlıların ortaya çıkması, türlerin yok oluşu gibi) olumsuz etkileri olmaktadır. Yani birim alana girdi enerjisi kullanımının artmasıyla çevre ve doğa kirlenmekte, toprak, su gibi beslenme açısından temel olan kaynaklara zarar verilmektedir (Gökırmaklı, 2018; Anonim, 2020).

Üretimdeki artışın, girdideki artışla birlikte sağlanacak verim artışıyla karşılanması düşüncesi, kaynakların israf edilmesinin yanı sıra çevre kirliliği ve insan sağlığını da olumsuz şekilde etkilemiştir. Dolayısıyla bugünkü teknolojiyle, üretim artışının sağlanması için kaçınılmaz olan girdi kullanımını engelleyemeyeceğimiz aşikârdır. Bu durumda kullanılan girdilerin optimumdan fazla kullanılmasını engellemek suretiyle aşırı girdi kullanımının sebep olduğu olumsuz etkileri azaltmak mümkün görülmektedir. Bu sayede verim artışı ve enerji kullanım etkinliği de sağlanmış olacaktır. İsfraf edilen girdi enerjisinin belirlenmesi ve azaltılması ile dolaylı olarak GHG emisyonu da azaltılmış olacaktır. Dünyada ve özellikle tarımda kullanılan kaynakların kıt olması sebebiyle mevcut üretimin en az girdi kullanımıyla yapılmasına dayanan etkinlik kavramı, girdi kullanımına bağlı olarak gelişen GHG emisyonunun da azaltılmasını sağlayacaktır (Anonim, 2021a).

Ana vatanı Güney Amerika olan domates bitkisi (*Solanum lycopersicum*) dünyada üretimi en fazla yapılan sebzelerden birisidir. Dünyadaki gıda talebinin karşılanmasında, açlık ve yoksulluğun önlenmesinde büyük öneme sahip domates bitkisi Türkiye’de de çokça üretilmekte, tüketilmekte ve ihraç edilmektedir. Bu üretimin sürdürülebilmesi için ise çevre ile uyum şarttır. Nitekim girdi kaynakları etkin kullanılmadığında israf edilen her bir birim girdi enerjisi küresel ısınma gibi dünyada canlılığı tehdit eden önemli bir sorunu, yaymış olduğu sera gazları sebebiyle beslemektedir. Kaynakların etkin kullanımında ise GHG salımı görece azaltılabilmekte ve insan-çevre ilişkisine katkıda bulunmaktadır (Anonim, 2021b).

Bu çalışmada örtü altı domates yetiştiren tarım işletmelerinin enerji kullanım etkinliği, girdi enerji miktarları ve GHG emisyonu miktarlarının tespiti, bununla birlikte girdi kullanım miktarlarının optimize edilerek enerji kullanımı ve GHG emisyonu miktarında sağlanacak azalmanın belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL ve METOT

Materyal

Bu çalışmada kullanılan veriler Antalya ili Gazipaşa, Alanya, Serik, Kumluca ve Aksu ilçelerinde yer alan serada yetiştiricilik yapan işletmelerden yüz yüze yapılan görüşmeler sonucunda doldurulan anket formlarından elde edilmiştir. Bunun yanında Tarım ve Orman bakanlığı, FAO, TÜİK ve DSİ gibi kurumların yayınlarından ve çeşitli araştırmacılar tarafından konu ile ilgili yapılmış çalışmalardan yararlanılmıştır.

Metot

Çalışmada incelenen işletmelerin belirlenmesinde örtü altı domates yetiştiriciliğinin yoğun olarak gerçekleştirildiği Gazipaşa, Alanya, Serik, Kumluca ve Aksu ilçelerinde bulunan 30 köy gayeli olarak seçilmiştir. Bu köylerde bulunan örtü altı domates yetiştiriciliği yapan toplam 2 198 işletmenin

0.5 dekarın altında domates üreten işletmeler ihmal edilerek belirlenen 2 129 işletme, çalışmanın popülasyonu oluşturmaktadır. Anket yapılacak işletme sayısı %90 güven aralığında ve %5 hata payı ile basit tesadüfî (sınırlandırılmamış) örnekleme yöntemine göre Eşitlik 1’de (Güneş ve Arıkan, 1988),

$$n = \frac{N \cdot S^2}{(N-1)S_x^2 + S^2} = \frac{2129 \cdot 1.93}{2128 \left(\frac{4.27 \cdot 0.05}{1.65} \right)^2 + 1.93} = 109 \quad (1)$$

109 olarak bulunmuştur. Bulunan örneklem sayısı %10 artırılarak anket yapılacak işletme sayısı 120 olarak belirlenmiştir. Çalışmada 120 işletme ile anket yapılarak veriler elde edilmiştir. Eşitlik 1’de;

n= Gerekli örnek büyüklüğü

N= Popülasyonda yer alan işletme sayısı

S= Örtü altı domates yetiştiren popülasyonda yer alan işletmelerin sahip oldukları sera genişliğinin standart sapması

Sx= Örnek ortalamasının standart sapması (d/z)

d= Örnek büyüklüğünde müsaade edilen hata (%5)

z= z tablo değerini göstermektedir.

Enerji ve GHG emisyonu değerlerinin hesaplanması

Domates üretiminde kullanılan girdi ve elde edilen çıktıların enerji eşdeğerliği ve GHG emisyonunun hesaplanması için kullanılan katsayılar Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Tarımsal üretimde girdi ve çıktıların enerji eşdeğerleri ve GHG emisyonu katsayıları

Girdiler	Birim	Enerji Eşdeğerleri (MJ)	GHG Emisyon Katsayıları*	Kaynaklar
İnsan iş gücü	saat	2.30	0.360	(Singh ve ark., 2002; Houshyar ve ark., 2015*)
Makine	saat/MJ*	62.70	0.071	(Singh ve ark., 2002; Khoshnevisan ve ark., 2013*)
Kimyasal gübreler	kg			
Azot (N)	kg	66.14	1.300	(Shrestha, 1998; Lal, 2004*)
Fosfor (P ₂ O ₅)	kg	12.44	0.200	(Shrestha, 1998; Lal, 2004*)
Potasyum (K ₂ O)	kg	11.15	0.200	(Shrestha, 1998; Lal, 2004*)
Çiftlik gübresi	ton	303.10	0.005	(Yaldız ve ark., 1993; Mohammadi ve ark., 2014*)
Kimyasal ilaçlar	kg			
Pestisitler	kg	199.00	5.100	(Özkan ve ark., 2004a; Lal, 2004*)
Fungusitler	kg	92.00	3.900	(Özkan ve ark., 2004a; Graefe ve ark., 2013*)
Herbisitler	kg	238.00	6.300	(Özkan ve ark., 2004a; Graefe ve ark., 2013*)
Tohum	kg/MJ*	1.00	0.270	(Singh, 2002; Houshyar ve ark., 2015*)
Yakıt (mazot)	l	56.31	2.760	(Singh, 2002; Dyer ve Desjardins, 2006*)
Sulama suyu	m ³	0.63	0.170	(Yaldız ve ark., 1993; Houshyar ve ark., 2015*)
Elektrik	kwh	3.60	0.608	(Rezvani ve ark., 2011; Lal, 2004*)

*GHG Emisyon katsayıları için geçerli birim ve kaynakları göstermektedir. (CO₂-eş: Sera gazlarının, en fazla salınan sera gazı olan CO₂ gazının eşdeğeri olarak ifade edilmesidir.

Veri zarflama analizi

Veri Zarflama Analizi (VZA), parametrik olmayan ölçüm yöntemi ile birden çok karar verme biriminin (KVB) görelî etkinliğini ve bunların optimizasyonuna yönelik değerleri verebilen bir sınır tahmini tekniğidir (Hosseinzadeh-Bandbafha ve ark., 2017).

Veri zarflama analizi bir organizasyonda çeşitli KVB’lerin görelî etkinliğini değerlendirmek için kullanılan doğrusal bir programlama yöntemidir. VZA herhangi bir parametrik varsayım olmadan birden fazla girdi ve çıktının aynı anda değerlendirilmesine izin verir. Tüm analizlerde etkinlik değerleri, girdi ve çıktılarının bir etkileşimi olarak ortaya çıkmaktadır (Ji ve Lee, 2010).

Buna göre mevcut araştırma çalışmasında incelenecek olan etkinlik türleri, etkinlik skorları ve optimum değerlerin belirlenmesi için kullanılan model ve denklemler teknik etkinlik, saf teknik etkinlik ve ölççek etkinliği olarak aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

Teknik etkinlik, ilgili KVB'nin mevcut durumdaki teknoloji ile uygulanan girdi bileşiminden en fazla ürünü üretme yeteneğini ifade etmektedir. VZA'nın en önemli işlevlerinden birisi olan çoklu çıktı ve girdi bileşenlerinin olması durumunda etkinlik ölçümü, teknik etkinlik skoru olarak Eşitlik 2'ye göre hesaplanabilmektedir (Cooper ve ark., 2004). Teknik etkinlik skoru (θ):

$$\theta = \frac{u_1 y_{1j} + u_2 y_{2j} + u_3 y_{3j} + \dots + u_s y_{sj}}{v_1 x_{1j} + v_2 x_{2j} + v_3 x_{3j} + \dots + v_m x_{mj}} = \frac{\sum_{r=1}^s u_r y_{rj}}{\sum_{i=1}^m v_i x_{ij}} \quad (2)$$

Eşitlik 2'de:

m karşılaştırılan KVB sayısını,

s elde edilen çıktılarının sayısını,

m kullanılan girdilerin sayısını,

ur (r=1,2,3,...s) karşılaştırılan her bir çıktının ağırlıklandırılması,

vi (i=1,2,3,...m) mukayese edilen her bir girdinin ağırlıklandırılması,

Yrj ve Xij karar birimleri için sırasıyla girdi ve çıktıların değerini temsil etmektedir.

Saf teknik etkinlik, ölçüğe göre sabit getiri varsayımına uyan CCR modele eklenen bir kısıtlama ile elde edilir. Saf teknik etkinliğin elde edilmesi için CCR modele eklenen kısıt ile Banker, Charnes, Cooper (BCC) model ortaya çıkmıştır (Banker ve ark., 1984). BCC modeli en son ele alınan, CCR'nin çift yönlü doğrusal programlama modeli olarak bahsedilen model λ ($\lambda=1$) üzerinde bir sınırlandırma eklenerek sağlanmaktadır. Elde edilen yeni modelin farkı girdilerdeki 1 birimlik değişimin çıktılarda farklı oranlarda değişim yarattığını varsaymasıdır.

Ölçek etkinliği ise verimlilik ortalamasını mümkün olan en fazla değere ulaştırma amacıyla faaliyet gösteren KVB'lerin en etkin ölçekleriyle ilgilidir. Teknik etkinlik skorunun saf teknik etkinlik skoruna oranlanmasıyla elde edilen ölçek etkinliği,

Ölçek Etkinliği = Teknik Etkinlik / Saf Teknik Etkinlik şeklinde hesap edilmektedir.

Ölçüğe göre sabit getiri ve ölçüğe göre değişken getiri varsayımı altında, girdi odaklı olarak hesap edilen değerler ve enerji girdisinin optimizasyonu aşağıda incelenmektedir. Tarımda maliyet minimizasyonu prensibi ve kıt kaynakların optimum kullanımları gereği modeller girdi odaklı olarak kurulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Enerji etkinliklerinin hesaplanması için kullanılan girdilere ait tanımlayıcı istatistikler Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2'ye göre kullanılan girdilerin dekara ortalama değerleri iş gücü 202.35 saat, makine kullanımı 7.17 saat, kimyasal gübreler dekara ortalama 75.96 kg olarak belirlenmiş olup azot, fosfor ve potasyum kullanımı sırasıyla 35.98 kg, 24.90 kg ve 15.08 kg olarak belirlenmiştir. Çiftlik gübresi kullanımı dekara ortalama 2.74 ton iken kimyasal ilaçlar 1.22 litre olarak belirlenmiştir. Kimyasal ilaçlar içerisinde fungusit ve herbisit 0.41 kg insektisit ise 0.39 kg olarak tespit edilmiştir. Yakıt girdisi ortalaması dekara 34.61 litre, sulama suyu girdisi ise ortalama 67.15 m³'tür. Elektrik girdisi dekara ortalama 206.90 kwh olarak belirlenmiştir. İncelenen işletmelerin toplam teknik, saf teknik ve ölçek etkinlikleri Çizelge 3'te gösterilmektedir.

Örtü Altı Domates Üretiminde Enerji Kullanımı ve Sera Gazı Emisyonunun Girdi Optimizasyonu Yaklaşımı ile Azaltılması: Antalya İli Örneği

Çizelge 2. Enerji girdi ve çıktılarının dekara ortalama kullanım değerleri ve genel istatistikleri

Unsur	Birim	Ortalama	Standart Sapma	En düşük değer	En yüksek değer
Domates alanı	da	4.76	2.53	0.50	12.00
Domates verimi	kg	10 576.98	1 609.12	7 650.00	14 500.00
İnsan iş gücü	saat	202.35	19.11	127.00	278.00
Makine	saat	7.17	1.03	4.50	11.00
Kimyasal gübreler	kg	75.96	22.37	0.00	155.30
Azot (N)	kg	35.98	13.16	0.00	79.50
Fosfor (P ₂ O ₅)	kg	24.90	7.11	0.00	45.00
Potasyum (K ₂ O)	kg	15.08	4.97	0.00	30.80
Çiftlik gübresi	t	2.74	0.81	0.00	4.50
Kimyasal ilaçlar	kg	1.22	0.46	0.00	2.30
İnsektisit	kg	0.40	0.16	0.00	0.80
Fungusit	kg	0.41	0.15	0.00	0.80
Herbisit	kg	0.41	0.15	0.00	0.80
Fide	kg	0.82	0.05	0.60	1.20
Yakıt (Mazot)	l	34.61	6.08	24.00	90.00
Sulama suyu	m ³	67.15	14.57	55.00	128.00
Elektrik	kwh	206.90	41.64	140.00	350.00
Girdi Enerjisi	MJ	7 583.80	1 130.75	4 594.50	11 251.10

Çizelge 3. Etkinlik türlerinin tanımlayıcı istatistikleri

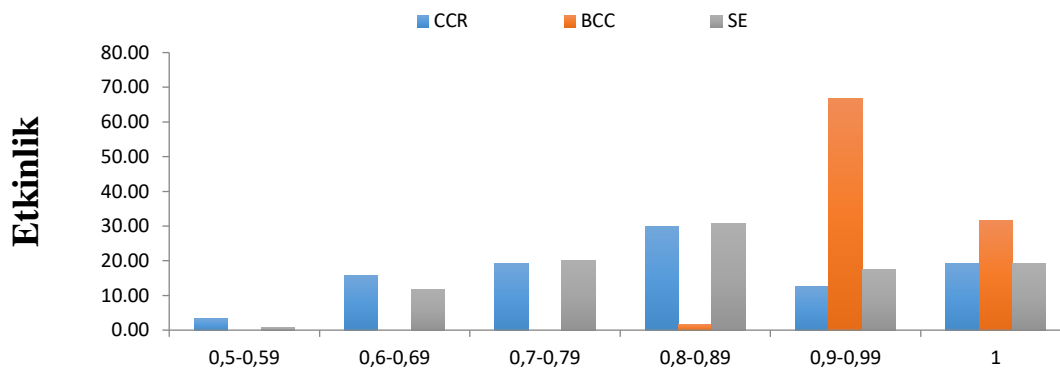
Model	Ortalama	Standart Sapma	En Küçük Değer	En Büyük Değer
CCR	0.833	0.125	0.541	1.000
BCC	0.975	0.026	0.883	1.000
SE	0.853	0.116	0.554	1.000

İncelenen işletmelerde ölçüğe sabit getiri altında hesaplanan toplam teknik etkinlik skoru ortalama olarak 0.833 olup işletmelerin %16.66 oranında etkinliklerini artırabileceklerini ifade etmektedir. Bu değer yanısıra ölçülen en küçük ve en büyük toplam teknik etkinlik değeri sırasıyla 0.541 ve 1.000 olması işletmelerin saf teknik etkinliklerinin iyileştirilmesi konusunda büyük potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Ölçüğe değişir getiri altında ölçülen saf teknik etkinliğin ise ortalama olarak 0.975 değerine sahiptir. Bu değer işletmelerin %2.50 oranında saf teknik etkinliklerini iyileştirebilecekleri anlamına gelmektedir.

Ölçek etkinliği, işletmelerin ölçek büyüklüğü bakımından sağladığı etkinliği ölçmektedir. Mevcut çalışmada ölçek etkinliği incelenen işletmelerin ortalama 0.853 olarak belirlenen ölçek etkinlikleri, incelenen işletmelerin %14.70 oranında ölçek ayarlaması yaparak etkinliklerini iyileştirebilecekleri anlamını taşımaktadır.

İşletmelerin etkinlik skorlarına göre dağılımları Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Teknik, saf teknik ve ölçek etkinliklerinin aralıklara göre yüzdesel dağılımı (%)

Tokat ilinde domates üretimi üzerine yapılmış bir çalışmada ölçek etkinliği, teknik etkinlik ve saf teknik etkinlik değerleri sırasıyla 0.78, 0.71 ve 0.91 olarak bulunmuştur (Külekcı ve Sarı, 2020).

İran Shahreza kentinde örtü altı domates üreticiliğinde TE, STE ve ÖE değerleri sırasıyla 0.79, 0.89 ve 0.88 olarak bulunmuştur (Abdi ve ark., 2019).

Enerji girdisinin belirlenmesi ve optimize edilmesi

İşletmelerde kullanılan girdi miktarlarına göre, enerji eşdeğeri katsayıları yardımıyla hesaplanan enerji girdi miktarları ve optimum enerji girdileri Çizelge 4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4'e göre kullanılan mevcut enerji girdileri içerisinde en yüksek pay %37.68 ile kimyasal gübrelere aitken bunu sırasıyla %25.70 ile mazot, %10.96 ile çiftlik gübresi, %9.83 ile elektrik, %6.27 ile makine, %6.14 ile işgücü ve %2.85 ile kimyasal ilaçlar izlemektedir. Tohum ve sulama suyu sırasıyla %0.56 ve %0.01 ile oldukça düşük paya sahiptirler.

Antalya'da yapılmış bir çalışmada domates üretiminin enerji kullanım değerlendirilmiş ve kullanılan girdi enerjisi içerisinde en yüksek paya sahip girdiler %34.35 ile mazot, %27.59 ile gübre, %16.01 ile elektrik ve %10.19 ile kimyasal ilaçlar olarak belirlenmiştir (Hatırlı ve ark., 2006).

İran'da örtü altı domates yetiştiriciliğinde ise kullanılan girdi enerjisi içerisinde en yüksek payların %40.34 ile dizel yakıt, %30.02 ile elektrik, %12.26 ile kimyasal gübre ve %9.76 ile insan iş gücü girdilerine ait olduğu belirlenmiştir (Taki ve ark., 2012).

Enerji eşdeğerleri katsayıları yardımıyla hesaplanan toplam enerji girdisi ve enerji çıktısı (domates) ise dekar başına 7 583.81 MJ ve 8 461.58 MJ olarak hesaplanmıştır.

Tokat ilinde yapılan bir çalışmada açıkta domates üretiminde enerji girdisi dekara 4 435.04 MJ ve çıktı enerjisi dekara 5 458.88 MJ olarak bulunmuştur (Külekcı ve Sarı, 2020). Başka bir çalışmada ise domates üretiminin organik ve geleneksel tarım koşullarında girdi enerjisi sırasıyla 8 879.20 MJ ve 9 847.20 MJ olarak, çıktı enerjisi ise sırasıyla 2 893.60 MJ ve 5 971.00 MJ olarak bulunmuştur (Sağlam ve Çetin 2018).

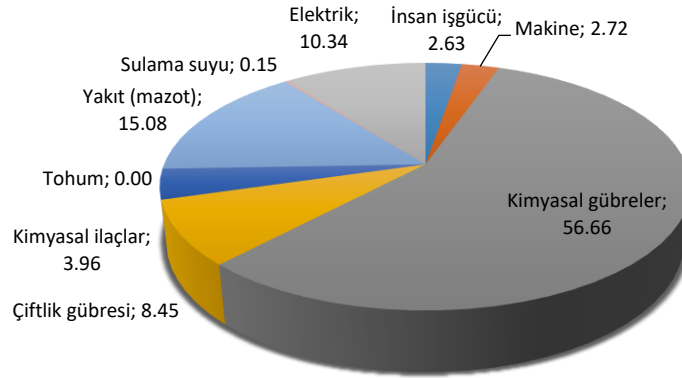
İran'da yapılan örtü altı domates yetiştiriciliğinde enerji girdisi 11 676.84 MJ. Enerji çıktısı 10 800.00 MJ olarak bulunmuştur (Taki ve ark., 2012).

Çizelge 4. İşletmelerde kullanılan ve optimum enerji girdileri

Girdiler/Çıktı	Birim	Kullanılan Miktar	Enerji Eşdeğeri (MJ)	Mevcut Enerji Girdisi (MJ da ⁻¹)	Payı (%)	Optimum Enerji Girdisi (MJ da ⁻¹)	Değişim (%)
İnsan iş gücü	saat	202.36	2.30	465.42	6.14	446.46	-4.07
Makine	saat	7.59	62.70	475.78	6.27	456.17	-4.11
Kimyasal gübreler	kg	75.96		2 857.73	37.68	2 449.37	-14.28
Azot (N)	kg	35.98	66.14	2 379.80	31.38	2 023.92	-14.95
Fosfor (P ₂ O ₅)	kg	24.90	12.44	309.77	4.08	279.57	-9.74
Potasyum (K ₂ O)	kg	15.08	11.15	168.16	2.22	145.87	-13.25
Çiftlik gübresi	ton	2.74	303.10	831.50	10.96	770.57	-7.32
Kimyasal ilaçlar	kg	1.22	-	216.25	2.85	187.70	-13.20
Pestisitler	kg	0.40	199.00	78.67	1.04	68.23	-13.27
Fungusit	kg	0.41	92.00	38.36	0.51	33.30	-13.16
Herbisitler	kg	0.41	238.00	99.23	1.30	86.16	-13.16
Tohum	kg	0.82	1.00	0.82	0.01	0.80	-2.37
Yakıt (mazot)	l	34.61	56.31	1 948.80	25.70	1 840.12	-5.57
Sulama suyu	m ³	67.16	0.63	42.31	0.56	41.22	-2.57
Elektrik	kwh	206.90	3.60	745.20	9.83	670.65	-10.00
Girdi (Toplam)	MJ	-	-	7 583.81	100.00	6 863.10	-9.50
Çıktı (Domates)	kg	10 576.98	0.80	8 461.58	-	8 461.58	0.00

Mevcut kullanılan ve optimum girdi enerjileri arasındaki değişim oranı en fazla olan girdi %14.95 azalmayla azot enerjisi olarak belirlenmiştir. Azot enerjisini %13.27 ile pestisitler, %13.25 ile potasyum girdisi oluşturmaktadır. En az değişim %2.37 ile tohum ve %2.57 ile sulama suyu olarak belirlenmiştir.

Girdilerin optimum kullanımı ile diğer bir deyişle işletmelerde teknik etkinliğin sağlanması ile elde edilebilecek 720.71 MJ enerjinin girdilere dağılımı Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Tasarruf edilen enerjinin elde edilen girdilere dağılımı (%)

Optimizasyon ile girdi enerjisinde yapılabilecek tasarruf oranları içerisindeki en büyük payı, %56.66 ile kimyasal gübreler alırken, bunu sırasıyla %15.08 ile yakıt, %10.34 ile elektrik, %8.45 ile çiftlik gübresi enerjisi takip etmektedir. Kimyasal ilaçlar, makine, iş gücü enerjisinden yapılabilecek tasarruf oranları ise sırasıyla %3.96, %2.72 ve 2.63 oranlarında olduğu hesaplanmıştır. Sulama suyu ve tohum enerjisi kullanımında yapılabilecek tasarruf oranları oldukça küçük olup bu girdiler mevcut kullanımda en etkin enerji girdileri olarak belirlenmiştir.

Küleççi (2014) antep fıstığı üretiminde, çıktı miktarında bir değişiklik olmaksızın girdi miktarında yaklaşık %20 oranında bir tasarruf yapılabileceğini belirtmiştir. Bu tasarruf içerisinde en büyük pay %33.55 ile iş gücü girdisine aitken onu sırasıyla %31.08 ile gübre ve ilaç, %29.23 ile yakıt enerjisi takip etmiştir.

Etkin ve etkin olmayan işletmelerin karşılaştırılması

Bir dekar alanda domates üretmek için kullanılan girdilerin etkinsizliğe etkilerinin belirlenmesi, kaynakların israf edilmeden kullanılması amacıyla alınacak önlemlerin belirlenmesi açısından önemlidir. Bu amaçla incelenen işletmelerin girdi enerjisi etkinliğinin belirlenmesi amacıyla yapılan analiz sonucunda saf teknik etkinlik altında etkin olan işletmelerin girdi kullanımları ile etkinsiz olarak belirlenen işletmelerin girdi kullanımları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmaya ait istatistik veriler Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. Etkin ve etkinsiz işletmelerin enerji girdilerinin karşılaştırılması

Girdi enerjileri	Etkin İşletmeler (A)	Etkin olmayan işletmeler (B)	Fark (%) (100*(B-A)/A)
İş gücü	462.37	467.68	1.15
Makine	471.37	479.03	1.62
Kimyasal gübre	2 588.61	3 056.64	18.08
Azot (N)	2 161.22	2 541.36	17.59
Fosfor (P ₂ O ₅)	277.91	333.31	19.93
Potasyum (K ₂ O)	149.48	181.97	21.74
Çiftlik gübresi	753.29	889.31	18.06
Kimyasal ilaç	193.42	233.13	20.53
İnsektisit	69.77	85.25	22.20
Fungusit	34.47	41.23	19.59
Herbisit	89.18	106.65	19.59
Fide	0.81	0.83	1.65
Yakıt (Mazot)	1 885.83	1 995.33	5.81
Sulama	42.53	42.15	-0.91
Elektrik	675.88	796.43	17.84
Verim	8 614.60	8 348.48	-3.09

Etkin olmayan işletmelerin etkin işletmelere göre girdi kullanımlarının karşılaştırıldığı Çizelge 5'e göre etkin olmayan işletmeler etkin işletmelerden %20.53 daha fazla kimyasal ilaç, %18.08 daha fazla kimyasal gübre, %18.06 daha fazla çiftlik gübresi, %17.84 daha fazla elektrik ve %5.81 oranında daha fazla mazot kullanmaktadırlar. Bununla birlikte iş gücü, makine, fide alanlarında aradaki fark

%2'yi bulmamaktadır. Sulama enerjisinde ise etkin olmayan işletmeler etkin olan işletmelerden diğer girdilerin aksine daha az yararlanmışlardır. Bu durumun nedeni etkin olmayan işletmelerin maddi kaynak yetersizliği sebebiyle daha az oranda sulama yapması olarak değerlendirilmiştir. İki grubun verim değerleri kıyaslandığında etkin olmayan işletmelerin dekara domates verimleri etkin işletmelerin dekara domates verimlerinden %3.09 oranında daha azdır. Etkinlik skorlarının arasındaki yüzdesel fark ise etkin işletmelere göre etkinsiz işletmelerin %3.65 oranında etkinsiz olduğunu ortaya koymaktadır.

GHG emisyonu

Girdi kullanımına bağlı GHG emisyonu miktarı, dekara girdi kullanımı ve bu girdilere ait GHG emisyonu katsayıları yardımıyla hesaplanarak Çizelge 6'da gösterilmiştir. Dekar başına girdi kullanımları birimsel olarak hesap edilmiş ve GHG emisyonu katsayıları ile çarpılarak girdi kalemlerine göre ve toplam GHG emisyonları içerisindeki payları hesaplanmıştır.

Çizelge 6. Domates üretiminde kaynaklarına göre GHG emisyonları

Emisyon kaynakları	Birim	Kullanım Miktarı	GHG Emisyonu Katsayıları (kg CO ₂ -eş birim ⁻¹)	GHG Emisyonu Miktarı (kg CO ₂ -eş da ⁻¹)	Pay (%)
İnsan iş gücü	saat	202.36	0.36	72.85	18.18
Makine	MJ	475.78	0.07	33.78	8.43
Kimyasal gübreler	kg	75.96	-	54.78	13.97
Azot (N)	kg	35.98	1.30	46.78	11.67
Fosfor (P ₂ O ₅)	kg	24.90	0.20	4.98	1.24
Potasyum (K ₂ O)	kg	15.08	0.20	3.02	0.75
Çiftlik gübresi	ton	2.74	0.01	0.01	0.00
Kimyasal ilaçlar	kg	1.22	-	6.28	1.57
Pestisitler	kg	0.40	5.10	2.02	0.50
Fungusit	kg	0.41	3.90	1.63	0.41
Herbisitler	kg	0.41	6.30	2.63	0.66
Tohum	MJ	0.82	0.27	0.22	0.06
Yakıt (Mazot)	l	34.61	2.76	95.52	23.84
Sulama suyu	m ³	67.16	0.17	11.42	2.85
Elektrik	kwh	207.00	0.61	125.86	31.41
Girdi (Toplam)	-	-	-	400.70	100.00

Domates üretimi için kullanılan girdilerin bir sonucu olarak doğaya salınan GHG emisyonlarının %31.41'ini elektrik, %23.84'ünü yakıt (mazot), %18.18'ini insan iş gücü, %13.97'sini kimyasal gübre, %8.43'ünü makine, %2.85'ini sulama suyu ve %1.57'sini kimyasal ilaçlar oluşturmaktadır.

Bir da alanda domates üretmek için çevreye salınan GHG emisyonu içerisinde payı %0.07'den daha az olan çiftlik gübresi ve tohum en az GHG emisyonuna neden olan girdi kalemleri olarak belirlenmiştir. İşletme ortalaması temel alındığında işletme başına GHG emisyonu dekara 400.70 kg CO₂-eş olarak bulunmuştur. İncelenen işletmelerde bir kilogram domates üretimi için atmosfere salınan GHG miktarı ise ortalama 0.0192 kg CO₂-eş olarak belirlenmiştir.

İran'ın Kermaşah, Esfahan, Tahran ve Batı Azerbaycan bölgelerinde örtü altı ve açık tarlada domates üretiminin GHG emisyonları dekara 499.47 kg CO₂-eş, 433.27 kg CO₂-eş, 1 366.14 kg CO₂-eş ve 127.40 kg CO₂-eş olarak hesap edilmiştir (Shamsabadi ve ark., 2017).

Domates üretiminde teknik etkinliğin sağlanması ve girdi kullanımının optimize edilmesi sonucu doğaya salınan GHG emisyonunun hesaplanan miktar ve oranları Çizelge 7'de verilmiştir. Optimizasyon çalışması sonrası belirlenen girdi miktarı ve dağılımı sonucu hesap edilen GHG emisyonunun %30.66'sını elektrik, %24.41'ini yakıt (mazot), %18.92'sini insan iş gücü, %8.77'sini makine, %3.01'ini sulama suyu ve %1.47'sini kimyasal ilaçlar oluşturmaktayken toplam %0.70'ten daha az paya sahip çiftlik gübresi ve tohum mevcut girdi durumunda olduğu gibi yine en az GHG emisyonuna sebep olan girdilerdir. Çevreye zararlı olan GHG emisyonlarını yaymayan çiftlik gübresinin CO₂-eş katsayısı da oldukça düşüktür.

Örtü Altı Domates Üretiminde Enerji Kullanımı ve Sera Gazı Emisyonunun Girdi Optimizasyonu Yaklaşımı ile Azaltılması: Antalya İli Örneği

Çizelge 7. Domates üretiminde girdi optimizasyonunun GHG emisyonuna etkisi

Emisyon kaynakları	Birim	Optimum Miktar	GHG Emisyonu Katsayıları (kg CO ₂ -eş birim ⁻¹)	Optimum GHG Emisyonu (kg CO ₂ -eş da ⁻¹)	Pay (%)
İnsan iş gücü	saat	194.12	0.36	69.88	18.92
Makine	MJ	456.18	0.07	32.39	8.77
Kimyasal gübreler	kg	66.16	-	46.89	12.70
Azot (N)	kg	30.60	1.30	39.78	10.77
Fosfor (P ₂ O ₅)	kg	22.47	0.20	4.49	1.22
Potasyum (K ₂ O)	kg	13.08	0.20	2.62	0.71
Çiftlik gübresi	ton	2.54	0.01	0.01	0.00
Kimyasal ilaçlar	kg	1.07	-	5.44	1.47
Pestisitler	kg	0.34	5.10	1.75	0.47
Fungusit	kg	0.36	3.90	1.41	0.38
Herbisitler	kg	0.36	6.30	2.28	0.62
Tohum	MJ	0.80	0.27	0.22	0.06
Yakıt (Mazot)	l	32.68	2.76	90.19	24.41
Sulama suyu	m ³	65.43	0.17	11.12	3.01
Elektrik	kwh	186.29	0.61	113.27	30.66
Toplam	-	-	-	369.42	100.00

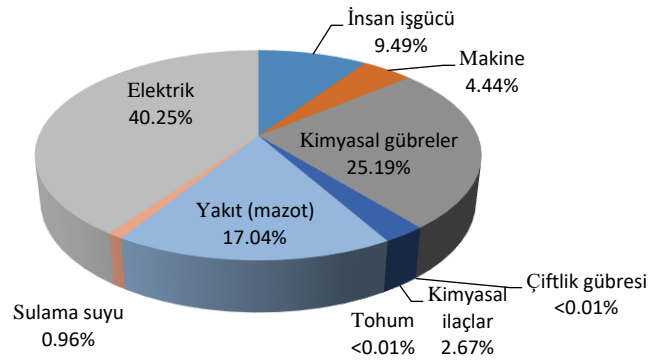
Etkinsiz işletmelerin etkinlik sınırına getirilmesi için gerekli optimizasyon çalışması sonucu GHG emisyonu miktarı dekara 400.70 kg CO₂-eş'ten 369.42 kg CO₂-eş'e kadar düşürülerek %7.81'lik bir tasarruf sağlanabileceğini göstermektedir. Veri zarflama analiziyle yapılan optimizasyon sonucu girdi kalemlerinin GHG emisyonu miktarlarında meydana gelen değişim Çizelge 8'de gösterilmiştir.

Çizelge 8. Optimizasyon ile GHG emisyonunda meydana gelen değişim

Emisyon kaynakları	Birim	Optimum Miktar	GHG Emisyonu Katsayıları (kg CO ₂ -eş birim ⁻¹)	Optimum GHG Emisyonu (kg CO ₂ -eş da ⁻¹)	Pay (%)
İnsan iş gücü	saat	194.12	0.36	69.88	18.92
Makine	MJ	456.18	0.07	32.39	8.77
Kimyasal gübreler	kg	66.16	-	46.89	12.70
Azot (N)	kg	30.60	1.30	39.78	10.77
Fosfor (P ₂ O ₅)	kg	22.47	0.20	4.49	1.22
Potasyum (K ₂ O)	kg	13.08	0.20	2.62	0.71
Çiftlik gübresi	ton	2.54	0.01	0.01	0.00
Kimyasal ilaçlar	kg	1.07	-	5.44	1.47
Pestisitler	kg	0.34	5.10	1.75	0.47
Fungusit	kg	0.36	3.90	1.41	0.38
Herbisitler	kg	0.36	6.30	2.28	0.62
Tohum	MJ	0.80	0.27	0.22	0.06
Yakıt (Mazot)	l	32.68	2.76	90.19	24.41
Sulama suyu	m ³	65.43	0.17	11.12	3.01
Elektrik	kwh	186.29	0.61	113.27	30.66
Toplam	-	-	-	369.42	100.00

Çizelge 8'e göre girdi kalemlerinin GHG emisyonları azalması kimyasal gübrelerde %14.38 (7.88 kg CO₂-eş da⁻¹), kimyasal ilaçlarda %13.19 (0.83 kg CO₂-eş da⁻¹), elektrikte %10.00 (12.59 kg CO₂-eş da⁻¹), çiftlik gübresinde %7.32 (0.00 kg CO₂-eş da⁻¹), yakıtta (mazot) %5.57 (5.33 kg CO₂-eş da⁻¹), makine kullanımında %4.11 (1.39 kg CO₂-eş da⁻¹), sulama suyunda %2.57 (2.97 kg CO₂-eş da⁻¹) ve tohumda %2.37 (0.00 kg CO₂-eş da⁻¹) oranında gerçekleşmiştir.

GHG emisyonlarında tasarruf edilen miktar içerisinde çeşitli girdilerin payları Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Optimizasyon ile GHG emisyonunda meydana gelen azalmanın girdilere dağılımı (%)

Şekil 3'e göre girdilerin optimum miktarda kullanılması ile aynı üretim miktarının kullanılan enerji girdilerine göre daha az GHG emisyonu yapılarak üretilmesinin mümkün olduğu görülmektedir. Buna göre GHG emisyonunda optimizasyonla azaltılabilecek emisyon oranları enerji girdilerine göre; elektrik %40.25, kimyasal gübreler %25.19, yakıt (mazot) %17.04, insan iş gücü %9.49, makine %4.44 ve kimyasal ilaçlar %2.67 daha az GHG emisyonu yapacağı belirlenmiştir. Azaltılabilecek GHG emisyonunun %0.98'inden daha azını oluşturan sulama suyu, tohum ve çiftlik gübresi azaltılabilecek GHG emisyonu içerisinde en az paya sahip girdiler olmuştur.

SONUÇ

Antalya ilinde örtü altı domates yetiştiren işletmelerde toplam teknik etkinlik 0.833, saf teknik etkinlik 0.975 ve ölçek etkinliği 0.853 olarak belirlenmiştir. İşletmelerin mevcut enerji girdisi 7 583.8MJ olarak hesaplanmıştır. İşletmelerde etkinliğin sağlanması ile diğer bir deyişle optimum girdi kullanımı ile enerji girdisinde %9.50 GHG emisyonunda ise %7.81 oranında azalma gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir. Bu sonuca göre işletmelerde teknik etkinliğin sağlanması ile aynı çıktı miktarının; %56.66 daha az kimyasal gübre. %15.08 daha az yakıt. %10.34 daha az elektrik. %8.45 daha az çiftlik gübresi. %3.96 daha az kimyasal ilaç. % 2.72 daha az makine. % 2.63 daha az iş gücü ve %0.15 daha az sulama suyu enerjisi kullanılarak elde edilebileceği belirlenmiştir. Yine girdilerin optimum kullanımı ile GHG emisyonunda dekara 31.28 kg CO₂-eş azalma gerçekleşebileceği belirlenmiştir.

En etkinsiz kullanılan girdiler sırasıyla kimyasal gübre, kimyasal ilaç, elektrik, çiftlik gübresi ve yakıttır. Girdilerin kullanımındaki bu etkinsiz oran, çiftçinin girdi kullanımı hakkında yeteri kadar bilinçli olmadığını ortaya koymaktadır. İncelenen alanda zirai kimyasal kullanımında çevredeki üretim alanlarının tavsiyeleri ve zirai bayilerin reklamları sıklıkla dile getirilen unsurlar olmuştur. Kimyasal kullanımındaki bu bilinçsiz durumun yanı sıra aşırı kimyasal kullanımı üretimde negatif bir etkiye neden olmaktadır. Bu negatif etki aynı zamanda toprak, insan ve çevre sağlığına da yansımaktadır. Nitekim en etkinsiz kullanılan girdilerin başında kimyasal içerikli girdiler gelmektedir. Buna ek olarak üreticilerin eğitim durumları ile etkinlik skorları arasında bir korelasyon saptanmıştır.

Örtü altı domates yetiştiren işletmelerde bir da alanda salınan GHG emisyonu içerisinde elektrik, yakıt, insan iş gücü ve kimyasal gübre en fazla paya sahip girdilerdir. Bu sorunların azaltılması için çiftçi eğitimi ve bilinç oluşturma konusunda:

- Çevre ve toprak sağlığı açısından özellikle yenilenemeyen enerji kaynaklarının neden olduğu etkiler, küresel ısınma, GHG ve çevre ile uyumlu sürdürülebilir tarım konularında çiftçilerin bilinçlendirilmesi,
- Kimyasal gübre, toprak analizi ve ilaç kullanımı konularında çiftçilerin bilinçlendirilmesi,
- İşletmelerin hangi girdiyi ne oranda kullanmasıyla ne düzeyde enerji kullanımı ve GHG emisyonuna neden olunacağına dair istatistikî verilerin çiftçiye aktararak bilinç oluşturulması,

• Toprak işleme ve bakım çalışmaları konusunda çiftçilerin bilinçlendirilmesini sağlamak amacıyla il-ilçe tarım müdürlüklerindeki görevli mühendislerce yayım ve eğitim programlarının düzenlenmesi önerilmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abdı R, Takı M, Jalali A, 2019. Study on Energy Use Pattern, Optimization of Energy Consumption and Co2 Emission For Greenhouse Tomato Production. *International Journal of Natural and Engineering Sciences*, 7(1), 42–49.
- Anonim, 2020. Enerji, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Enerji> (Erişim Tarihi: 06.10.2021).
- Anonim, 2021a. Sera Gazları, https://tr.wikipedia.org/wiki/Sera_gazlar%C4%B1 (Erişim Tarihi: 13.09.2021).
- Anonim, 2021b. Domates, [https://tr.wikipedia.org/wiki/Domates#:~:text=Domates%20\(Solanum%20lycopersicum\)%2C%20patl%C4%B1cangiller,meyvesi%20yenebilen%20otsu%20bitki%20t%C3%BCr%C3%BC](https://tr.wikipedia.org/wiki/Domates#:~:text=Domates%20(Solanum%20lycopersicum)%2C%20patl%C4%B1cangiller,meyvesi%20yenebilen%20otsu%20bitki%20t%C3%BCr%C3%BC) (Erişim Tarihi: 17.11.2021).
- Banker RD, Charnes A, Cooper WW, 1984. Veri Zarflama Analizinde Teknik ve Ölçek Verimsizliklerini Tahmin Etmek İçin Bazı Modeller. *Yönetim Bilimi*, 30 (9), 1078-1092.
- Cooper WW, Seiford L, Thanassoulis E, Zanakis SH, 2004. DEA and Its Uses in Different Countries. *European Journal of Operational Research*, 154(2), 337-344.
- Dyer JA, Desjardins RL, 2006. Carbon Dioxide Emissions Associated With The Manufacturing of Tractors and Farm Machinery in Canada. *Biosystems Engineering*, 93(1), 107-118.
- Gökırmaklı Ç, Bayram M, 2018. Gıda İçin Gelecek Öngörüler: Yıl 2050. *Akademik Gıda*, 16(3), 351-360.
- Graefe S, Tapasco J, Gonzalez A, 2013. Kolombiya'da Yetiştirilen Sekiz Tropikal Meyve Türünün Kaynak Kullanımı ve Sera Gazı Emisyonları. *Meyveler*, 68 (4), 303-314.
- Güneş T, Arıkan R, 1988. Tarım Ekonomisi İstatistiği. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 1049. Ders Kitapları No: 305, Ankara.
- Hatırlı S, Özkan B, Fert C, 2006. Energy Inputs and Crop Yield Relationship in Greenhouse Tomato Production. *Renewable Energy*. 31. 427-438. 10.1016/j.renene.2005.04.007.
- Hosseinzadeh-Bandbafha H, Safarzadeh D, Ahmadi E, Nabavi-Pelesaraei A, Hosseinzadeh-Bandbafha E, 2017. Besi Çiftliklerinin Enerji Verimliliğinin ve Sera Gazı Emisyonlarının Azaltılmasının Değerlendirilmesinde Veri Zarflama Analizinin Uygulanması. *Enerji*, 120, 652-662.
- Houshyar E, Dalgaard T, Tarazkar MH, Jørgensen U, 2015. Energy Input for Tomato Production What Economy Says, and What Is Good for the Environment. *Journal of Cleaner Production*, 89, 99-109.
- Ji YB, Lee C, 2010. Veri Zarflama Analizi. *The Stata Journal*, 10 (2), 267-280.
- Khoshnevisan B, Rafiee S, Omid M, Mousazadeh H, 2013. Applying Data Envelopment Analysis Approach to Improve Energy Efficiency and Reduce GHG (Greenhouse Gas) Emission of Wheat Production. *Energy*, 58, 588-593.
- Külekcı M, 2014. Antepfıstığı Üretiminde Kâr Etkinliğinin Belirlenmesi; Veri Zarflama Analizi Uygulanması. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 31 (1), 94-103.
- Külekcı M, Sari MM, 2020. Reduction of The Greenhouse Gas Emission and Energy Optimization For Tomato Production. *Fresenius Environmental Bulletin*, 29(7 A), 6168-6180.
- Lal R, 2004. Çiftlik Operasyonlarından Kaynaklanan Karbon Emisyonu. *Çevre Uluslararası*, 30 (7), 981-990.

- Mohammadi A, Rafiee S, Jafari A, Keyhani A, Mousavi-Avval SH, Nonhebel S, 2014. Energy Use Efficiency and Greenhouse Gas Emissions of Farming Systems in North Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 724-733.
- Ozkan B, Akcaoz H, Karadeniz F, 2004a. Energy Requirement and Economic Analysis of Citrus Production in Turkey. *Energy Conversion and Management*, 45(11-12), 1821-1830.
- Ozkan B, Kurklu A, Akcaoz H, 2004b. An Input–Output Energy Analysis in Greenhouse Vegetable Production: A Case Study For Antalya Region of Turkey. *Biomass and Bioenergy*, 26(1), 89-95.
- Rezvani Moghaddam P, Feizi H, Mondani F, 2011. Evaluation of tomato Production Systems in Terms of Energy Use Efficiency and Economical Analysis in Iran. *Notulae scientia biologicae*, 3(4), 58-65.
- Sağlam C, Çetin N, 2018. Organik ve Geleneksel Bahçe Tarımında Enerji Kullanım Etkinliğinin Belirlenmesi. *Research Gate*, 47. 84-90.
- Shamsabadi H, Abedi M, Ahmad D, Taheri-Rad A, 2017. Comparison of Energy Consumption and Greenhouse Gas Emission Footprint Caused By Agricultural Products in Greenhouses and Open Fields in Iran. *Energy Equipment and Systems*, 5(2), 157-163.
- Shrestha DS, 1998. Energy Use Efficiency Indicator for Agriculture.
- Singh H, Mishra D, Nahar NM, 2002. Kurak Bölgedeki Tipik Bir Köyün Üretim Tarımında Enerji Kullanım Modeli, Hindistan—bölüm I. *Enerji Dönüşümü ve Yönetimi*, 43 (16), 2275-2286.
- Singh JM, 2002. On Farm Energy Use Pattern in Different Cropping Systems in Haryana, India. Master of Science. Germany: International Institute of Management, University of Flensburg
- Taki M, Ajabshirchi Y, Mobtaker HG, Abdi R, 2012. Energy Consumption, Input–Output Relationship and Cost Analysis for Greenhouse Productions in Esfahan Province of Iran. *Journal of Experimental Agriculture International*, 485-501.
- Yaldiz O, Ozturk HH, Zeren Y, Bascetincelik A, 1993. Energy Usage in Production of Field Crops in Turkey. In 5th International Congress on Mechanisation and Energy Use in Agriculture. Turkey: Kusadasi (pp. 11-14).

Atf İçin: Öncan Sümer F, Yaraşır N, 2022. Akdeniz İklimi Koşullarında Yaprakdan Çinko Uygulamasının Bezelyede (*Pisum sativum* L.) Verim ve Kalite Özelliklerine Etkileri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1820 - 1830.

To Cite: Öncan Sümer F, Yaraşır N, 2022. The Effects of Foliar Zinc Application on Yield and Quality Components of Pea (*Pisum sativum* L.) in Mediterranean Climate Conditions. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1820 - 1830.

Akdeniz İklimi Koşullarında Yapraktan Çinko Uygulamasının Bezelyede (*Pisum sativum* L.) Verim ve Kalite Özelliklerine Etkileri

Feride ÖNCAN SÜMER^{1*}, Nermin YARAŞIR²

ÖZET: Bezelye Türkiye’de özellikle ılıman iklime sahip batı bölgesinde yaygın olarak yetiştirilmektedir. Akdeniz ikliminin hakim olduğu bu bölgede bezelye ekim alanlarının azaldığı gözlenmektedir. Çinko eksikliği bezelye çeşitlerinde tane verim kayıplarına neden olmaktadır. Bu çalışmada yaygın olarak ekilen bezelye çeşitlerinde (Karina ve Utrillo) tane verimini artırmak için gerekli optimum çinko dozunun belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu sebeple, çiçeklenme başlangıcında yaprakdan farklı dozlarda (0-30-60 kg ha-1) çinko uygulanmıştır. Çalışma, Aydın Adnan Menderes Üniversitesinde 2 üretim sezonu (2019 ve 2020) boyunca yürütülmüştür. Çalışmada, bitki boyu, bitki sap kalınlığı, baklada tane sayısı, bakla uzunluğu, 100-Tane ağırlığı, tane verimi, tane protein oranı, protein verimi, tane kül oranı, tane lif içeriği, tane yağ içeriği ve tane çinko içeriği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her iki yılda bitkide bakla sayısı, 100-tane ağırlığı, tane verimi, tane protein oranı ve protein verimi, tane çinko içeriğinde 60 kg ha-1 çinko dozundan en yüksek değerler elde edilmiştir. Çeşitler arasında incelenen özellikler bakımından benzer değerler elde edilmesine karşın tane verimi ve protein oranı bakımından Karina öne çıkmış, tane çinko içeriğinde Utrillo daha iyi performans sergilemiştir. Sonuç olarak elde ettiğimiz değerlere göre yaprakdan 60 kg zinc ha-1 dozunun uygulanması tavsiye edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Bezelye, yaprakdan çinko uygulaması, tane verimi, tane çinko içeriği

The Effects of Foliar Zinc Application on Yield and Quality Components of Pea (*Pisum sativum* L.) in Mediterranean Climate Conditions

ABSTRACT: Peas are widely grown, especially in the western region of Turkey with a temperate climate. Pea cultivation areas are decreasing in this region, where the Mediterranean climate is dominant. Zinc deficiency causes seed yield losses in pea cultivation. This study aimed to determine the optimum foliar zinc application to improve the seed yield of the widely planted pea varieties (Karina and Utrillo). For this reason, foliar application of zinc (0-30-60 kg ha-1) was carried out at the beginning of the flowering period. The study was conducted in two growing seasons (2019 and 2020) at Aydın Adnan Menderes University. In this study, plant height, plant stem diameter, the number of seeds per pod, pod length, 100-seed weight, seed yield, seed protein content, protein yield, seed ash content, seed fibre content, seed oil content, and seed zinc content were determined. According to the results obtained, the highest values for pods per plant, 100-grain weight, seed yield, protein ratio, protein yield, and seed zinc content were obtained from 60 kg of zinc ha-1 in both years. However, zinc foliar application did not affect the plant height or plant stem diameter in either year. Although similar values were obtained regarding the characters examined among the cultivars, Karina stood out in seed yield and protein ratio, and Utrillo performed better in seed zinc content. Based on the values we got, we can recommend applying a dose of 60 kg of zinc per hectare per year from the leaf.

Keywords: Pea, foliar zinc application, seed yield, seed zinc content

¹ Feride ÖNCAN SÜMER ([Orcid ID: 0000-0002-6087-6966](https://orcid.org/0000-0002-6087-6966)), Aydın Adnan Menderes University, Faculty of Agriculture, Department of Field Crops, Aydın, Türkiye

² Nermin YARAŞIR ([Orcid ID: 0000-0001-7748-9375](https://orcid.org/0000-0001-7748-9375)), Aydın Adnan Menderes University, Institute of Science and Technology, Aydın, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Feride ÖNCAN SÜMER, e-mail: fsumer@adu.edu.tr

INTRODUCTION

Leguminosae is the third largest family of flowering plants, consisting of over 20.000 species (Doyle and Luckow, 2003). Legumes are a nutritious fibre in diets around the world. They are an inexpensive source of protein, vitamins, mineral substances, complex carbohydrates, and dietary fibre (Grusak, 2002; Erbersdobler et al., 2017; Parca et al., 2018). Thus, it is consumed as a complementary food to low-protein and high-energy foods in developing countries (Ton et al., 2014). Legumes also help to prevent many health problems, such as reduced risks of developing heart disease, type 2 diabetes, hypertension, cancer, Alzheimer's disease, and Parkinson's disease (Willett et al., 1995; Fung et al., 2009; Scarmeas et al., 2009; Esposito et al., 2010; Alcalay et al., 2012).

Peas are the third most-produced legume in the world after beans and chickpeas (FAO, 2020). However, it comes after other legumes, with 1.5 tons of production in Turkey (TUIK, 2020). Due to the favorable climatic conditions and large agricultural area in Turkey, the production of peas can be increased. However, in recent years, pea cultivation areas have been decreasing due to the preference of producers for high-yielding crops such as corn or cotton, increased labor costs, and the lack of an effective and continuous market.

Fertilizing is one essential practice to improve plant production. Foliar mineral fertilizer can increase the seed yield by being a practical application and acting faster. Zinc is an essential element required in the biosynthesis of plant hormones and is a component of some enzymes such as Indole acetic acid (IAA). Zinc plays an essential role in synthesizing nucleic acid and protein (Kitagishi et al., 1987; Cakmak, 2000). Besides, it plays an essential role in synthesizing RNA nucleic acids, which contribute to the production of proteins responsible for the formation of enzymes and plant hormones (Price et al., 1972; Togay et al., 2004). The zinc element contributes to building and forming chlorophyll molecules, has an important role in building and forming proteins, and activates many enzymes, including starch production (Mohamed, 1977).

Foliar and soil application of zinc can be made. The pH of the soil is a determining factor in the way zinc is applied. In alkaline soils with high pH, zinc uptake by the roots is limited and the usefulness of the zinc taken up may be low. Therefore, foliar application is more appropriate in soils with high pH (Slaton et al., 2005; Hafeez et al., 2013). Foliar zinc fertilization is necessary to obtain vegetative tissue with a sufficient zinc content (Cakmak, 2008). It also helps in utilizing phosphorus, nitrogen, chlorophyll, and protein synthesis (Rohith et al., 2020). Zinc application may have stimulated vegetative growth by increasing photosynthesis products in the plant. Vegetative growth results in increased products of photosynthesis, such as carbohydrates and protein (El-Tohamy and El-Greadly, 2007; Garg et al., 2008). Moreover, carbohydrate metabolism and activation of many enzymes are synthesized by zinc application (Rohith et al., 2020). It enhanced the absorption of zinc, nitrogen, and potassium (Ashoka et al., 2008). Zinc is a vital microelement essential for human health (Ferenik and Ebringer, 2003). Zinc deficiency is a problem that affects approximately one-third of the world's population, especially children and pregnant women (Ahmed et al., 2012). Due to zinc deficiency, the immune system deteriorates, and physical growth retardation is observed (Hotz and Brown, 2004; Bouis and Saltzman, 2016). The zinc content of products taken from soils deficit zinc content is low; as a result, zinc deficiency occurs in people consuming these products (Sillanpää and Vlek, 1985; Cakmak et al., 2017). It is a common problem in earthlands (Cakmak, 1999). Therefore, agricultural activities are essential to solve the problem. Better crop production leads to better nutritional health (Cakmak and Hoffland, 2012).

Foliar application is a shorter-term approach that allows for more efficient use of nutrients. It will be effective in a shorter time frame than the deficiencies with soil application (Fageria et al., 2009). It is a more practical method for maximum uptake of applied zinc (Cakmak 2008).

Studies on peas are limited in this region, which has a Mediterranean climate and soils with a high pH. The plant can not take zinc through its roots in such alkaline soils. In the present study, foliar treatments were more effective than soil treatments. Therefore, foliar zinc application was made in this study. This study aimed to increase the grain yield and yield components of peas by foliar application of zinc to increase grain yield in alkaline soils.

MATERIALS AND METHODS

Features of Trial Area

The study was conducted in the experimental area (27° 51'E, 37° 51'N, altitude 50 m) of the Department of Field Crops, Faculty of Agriculture, Aydin Adnan Menderes University, in the 2019-2020 growing season.

Some physical and chemical properties of the soils of the trial area are given in Table 1.

Table 1. Soil properties of the trial area

Soil Texture			pH	Organic Matter (%)	Phosphorus (ppm)	Potassium (ppm)	Calcium (ppm)	Sodium (ppm)
sand (%)	silt (%)	clay (%)						
72	16.7	11.3	8.4	1.2	21	176	2978	101
Sandy loam			High	Low	High	Low	High	Low

According to the soil analysis results (Table 1), the experimental area has a sandy loam texture, low organic matter, and alkaline character. It has been determined that the amount of potassium is low, the amount of phosphorus and calcium is high, and the amount of sodium is moderate.

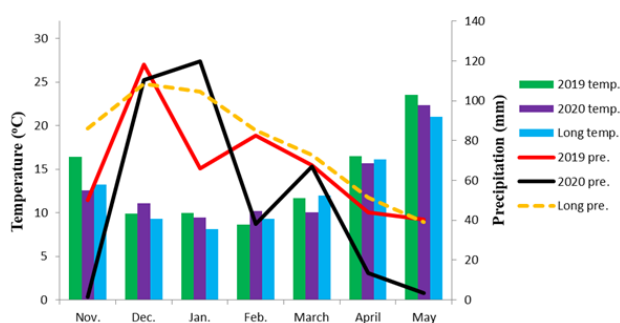


Figure 1. Meteorological data of the trial years (Aydin Meteorology Station, 2021)

According to the meteorological data (Figure 1), the average temperature was low in November and February (2020). It was observed that the total precipitation was irregularly distributed between the months in both years and that excessive precipitation occurred in January of the second year. Also, in May of the second year, the total amount of rain that fell was the least.

Materials

The experiment was conducted in a split plots trial design in randomized blocks with three replications. Karina and Utrillo, pea two genotypes, were used as plant material in the experiment. The seeds were sown with a six-row planting machine with a row spacing of 20 cm. Each plot size was 7.2 m². Sowing density was calculated as 70-90 plants per square meter. Sowing was done on November 4, 2019 in the first year and November 14, 2020 in the second year.

During both years, zinc was applied as zinc sulfate (% ZnSO₄·7H₂O) fertilizer in three doses (0-30-60 kg ha⁻¹). The amounts of pure zinc were 0, 11.0 and 22.0 kg Zn ha⁻¹ in the experiment.

Methods

Before sowing, 40 kg ha⁻¹ of nitrogen, phosphorus, and potassium were applied as 15-15-15 fertilizer. The weeds were controlled twice at the stages of the beginning and post-flowering period by hand. Nitrogen fertilization (20 kg N ha⁻¹) after sowing was applied at a 10-15 cm plant height.

Foliar zinc applications were applied at the beginning of the flowering period. Foliar treatments were applied with a portable hand-held field plot sprayer at 250 kPa pressure using a water carrier volume of 400 L ha⁻¹.

The crop was harvested on May 15 in the first year and May 20 in the second year.

In this study, plant height (cm), plant stem diameter (mm), the number of pods per plant, and pod length (cm) were investigated on ten randomly selected plants when the plants were matured.

Plant stem diameter was measured using a caliper between the second and third node on the main stem. The number of seeds per pod was determined by counting the seeds in the ten pods per plant. Approximately 500 g samples were dried at 70°C for 48 h. 100-seed weight (g) was determined by counting from dry seeds and weighing four replicates of 100 seeds.

Harvesting was done in an 4 m² in each plot for the seed yield (t ha⁻¹).

Protein yield was calculated with the formula:

Protein yield (t ha⁻¹) = seed protein content (%) * seed yield (t ha⁻¹)

Seed protein content (%), seed ash content (%), seed fiber content (%), and seed oil content (%) were measured by NIRS-FT (Bruker MPA) at Adnan Menderes University Agricultural Biotechnology and Food Safety Application and Research Center (ADÜ-TARBIYOMER) (Gislum et al., 2004).

The seed grain's content (mg kg⁻¹) was determined by atomic absorption spectrometry after ashing samples at 550°C and dissolving ash in 3.3% HCl (Cakmak et al., 1996).

Statistical Analysis

Statistical analyses were conducted using JMP Software (version Pro 13) in the split-plot design. The experimental data about each parameter of the study were subjected to statistical analysis using the analysis technique of variance, and their significance was tested by the "F" test (Gomez and Gomez 1984). When differences were found in ANOVA, means were compared using Fisher's protected least significant difference (LSD) test at P ≤ 0.05.

RESULTS AND DISCUSSION

The differences between the two years were significant for all observed characteristics (untabulated data). Therefore, data for years were evaluated separately.

Table 2. Analysis of variance (mean squares) for analyzed characters

Source	Plant Height (cm)		Plant Stem Diameter (mm)		Number of Seeds Per Pod		Pod Length (cm)		100-Seed Weight (SW) (g)		Seed Yield (t ha ⁻¹)	
	2019	2020	2019	2020	2019	2020	2019	2020	2019	2020	2019	2020
Cultivars	4.1	118.1*	2.275*	0.02	0.32	2.65	0.347	1.71	39.3	1.59	0.034	0.09*
Doses	151.9	30.2	0.552	0.12	8.12*	6.85*	6.66*	10.4*	40.22*	44.1*	0.204*	0.22*
C*D	69.3	17.2	0.28	0.11	1.68*	5.26	0.648	0.42	8.68	4.17	0.046*	0.002
Source	Seed Protein Content (%)		Protein Yield (t ha ⁻¹)		Seed Fibre Content (%)		Seed Ash Content (%)		Seed Oil Content (%)		Seed Zinc Content (mg kg ⁻¹)	
	2019	2020	2019	2020	2019	2020	2019	2020	2019	2020	2019	2020
Cultivars	0.38	1.14	4.307	27.5	3.27	0.52	3.29	1.59*	0.03	0.06	14.60*	19.4*
Doses	20.4*	21.5*	585.4*	643.5*	0.72	0.78	1.34	0.57	0.34	0.08	7.94*	12.3*
C*D	2.04	1.31	0.713	8.9	0.13	1.03	0.04	0.37	0.06	0.44	3.9	0.105

** : Significant at P < 0.01; * : Significant at P < 0.05; ns: Non-significant (C*D: Cultivars*Doses)

According to table 2, the mean of squares of the first year, zinc doses were statistically significant in the number of seeds per pod, 100 seed weight, seed yield, protein ratio, and protein yield. It was determined that the cultivar was insignificant in the characters measured, but the cultivar*dose interaction was significant in protein ratio and grain yield.

According to table 2, the mean of squares of the first year, zinc doses were statistically significant in many characteristics such as the number of grains per pod, pod length, 100 seed weight, seed yield, protein ratio, protein yield and seed zinc content.

The effects of zinc doses or cultivars on plant height were not significant in the first growing season, while the differences between cultivars were significant ($p \leq 0.05$) in plant height in the second growing season. The highest plant height (42.32 cm) was obtained from the Karina, 60 kg Zn ha⁻¹ in 2020 (Table 3). The increase in plant height might be due to the contribution of zinc to different physiological events such as IAA synthesis and chlorophyll formation in the plant (Habib, 2009; Yassen et al., 2010).

There is a relationship between stem thickness and strength in peas (Skubisz et al., 2007). Cultivars with strong stems are less likely to lodging. Seed shedding and yield loss increase with lodging. Plant growth and development are limited.

Therefore, carbohydrate assimilation affects the flowering of the plant and its photosynthetic ability (Akgün and Topal, 2006). Although the cultivars were close, utrillo (4.54 mm) stem diameter was measured higher in 2019.

Seeds per pod are a vital yield component and were significantly improved by zinc foliar doses in both years. Zinc, which plays an essential role in the biological process in the plant, has a positive effect on the yield components (Gobarah et al., 2006). The highest values (9.45 and 9.30) were obtained from the 60 kg zinc ha⁻¹ in two years.

Pod length was not significantly affected by zinc foliar application and cultivars. Pod length was 9.88 cm and 7.96 cm in 2019 and 2020. Similar results were reported by Pathak et al., 2012. Some researchers have determined a positive and significant relationship between pod length and yield (Lacic et al., 2017). Long pod length is one of the main contributors to seed yield (Uguru 1996).

100-Seed weight is an important seed yield contributing parameter. It was increased significantly ($p \leq 0.05$) with zinc foliar application in both years. 100-seed weight mean values were found as 34.10 g (2019) and 33.73 g (2020), and the highest data was obtained from 36.45 g by Karina with 60 kg zinc ha⁻¹.

Seed yield was significantly ($p \leq 0.05$) affected by zinc levels in both years. Maximum seed yield (3.02 t ha⁻¹ and 2.87 t ha⁻¹) was observed with Karina (60 kg zinc ha⁻¹). Zinc is an essential micronutrient for plant growth and development. Zinc application affects pollen production and grain yield (Pathak et al., 2012). Zinc deficiency is reduced at the beginning of flowering with foliar application of zinc. In previous studies, similar to this study, grain yield increased with increasing zinc application (Sujatha, 2001; Choudhary, 2006; Jeyakumar et al., 2008; Pandey et al., 2013; Alag, 2015; Rafique et al., 2015; Koca 2016; Alhasany 2019; Suliman and Alhubaiti, 2020).

As shown in Table 4, while zinc foliar application significantly ($P \leq 0.05$) improved plant seed protein content, protein yield, and seed zinc content were found to be significant, but seed fibre content, seed ash content, and seed oil content were not found to be significant with zinc foliar application in both production seasons. Seed protein content was increased with zinc foliar doses.

The Effects of Foliar Zinc Application on Yield and Quality Components of Pea (*Pisum sativum* L.) in Mediterranean Climate Conditions

Table 3. Mean±standard deviation of seed yield and yield components

2019				2020		
Plant Height (cm)						
Zinc Foliar Application Levels (kg ha ⁻¹)	Utrillo	Karina	Mean	Utrillo	Karina	Mean
0	59.27±3.72	53.70±3.63	56.48	36.30±0.94	38.07±0.08	37.18
30	61.00±1.71	69.00±4.69	65.00	38.30±2.45	43.37±2.53	40.83
60	65.17±0.45	65.60±3.59	65.38	37.00±0.37	45.53±1.27	41.27
Mean	61.81	62.77	62.29	37.20 b	42.32 a	39.76
LSD (Zinc*Cultivar)	ns			ns		
CV (%)	12.9			7.41		
Plant Stem Diameter (mm)						
Zinc Foliar Application Levels (kg ha ⁻¹)	Utrillo	Karina	Mean	Utrillo	Karina	Mean
0	4.93±0.16	3.75±0.20	4.34	4.03±0.08	3.92±0.02	3.98
30	4.00±0.45	3.67±0.20	3.83	3.93±0.20	4.32±0.16	4.13
60	4.68±0.41	4.07±0.16	4.38	4.28±0.27	4.23±0.16	4.26
Mean	4.54 A	3.83 B	4.18	4.08	4.16	4.12
LSD (Zinc*Cultivar)	ns			ns		
CV (%)	7.89			8.02		
Number of Seed Per Pod						
Zinc Foliar Application Levels (kg ha ⁻¹)	Utrillo	Karina	Mean	Utrillo	Karina	Mean
0	6.56±1.39 e	7.73±0.53 d	7.14 B	6.20±0.82	6.67±0.24	6.44 B
30	8.33±0.33 c	8.87±0.58 bc	8.60 A	7.90±0.90	8.50±0.41	8.20 A
60	9.90±0.20 a	9.00±0.08 b	9.45 A	9.30±0.82	9.13±0.86	9.22 A
Mean	8.26	8.53	8.61	7.80	8.10	7.96
LSD (Zinc*Cultivar)	0.536			ns		
CV (%)	3.21			12.5		
Pod Length (cm)						
Zinc Foliar Application Levels (kg ha ⁻¹)	Utrillo	Karina	Mean	Utrillo	Karina	Mean
0	8.30±0.20	8.13±0.24	8.22 B	6.88±0.27	6.87±0.41	6.88 C
30	9.43±0.16	9.40±0.41	9.42 A	8.83±0.57	8.00±0.33	8.42 B
60	9.80±0.16	10.83±0.04	10.32 A	10.00±0.20	9.00±0.12	9.50 A
Mean	9.18	9.46	9.32	8.57	7.96	7.96
LSD (Zinc*Cultivar)	ns			ns		
CV (%)	5.04			8.23		
100-Seed Weight (SW) (g)						
Zinc Foliar Application Levels (kg ha ⁻¹)	Utrillo	Karina	Mean	Utrillo	Karina	Mean
0	29.5±0.41	28.0±0.82	28.8 B	30.6±0.82	30.5±0.92	30.5 C
30	32.3±0.82	26.6±2.94	29.5 B	32.1±0.41	31.1±0.08	31.6 B
60	34.4±0.20	32.7±0.29	33.6 A	36.5±0.61	34.4±1.22	33.7 A
Mean	32.1	29.1	30.6	33.0	32.0	31.9
LSD (Zinc*Cultivar)	ns			ns		
CV (%)	9.31			7.50		
Seed Yield (t ha ⁻¹)						
Zinc Foliar Application Levels (kg ha ⁻¹)	Utrillo	Karina	Mean	Utrillo	Karina	Mean
0	2.72±0.07 d	2.90±0.04 cd	2.81 B	2.55±0.08	2.65±0.02	2.60 C
30	2.93±0.12 bc	3.13±0.07 a	3.03 A	2.74±0.3	2.90±0.04	2.82 B
60	3.24±0.02 a	3.12±0.02 ab	3.18 A	2.96±0.04	3.07±0.03	3.02 A
Mean	2.96	3.05	3.01	2.75 b	2.87	2.81
LSD (Zinc*Cultivar)	0.17			ns		
CV (%)	2.99			2.45		

LSD: Least Significant Differences

In two years by 60 kg zinc ha⁻¹, the mean seed protein content was% 26.34 and% 28.20. This result was similar to the previous study (Borah et al., 2021). The first-year interaction (zinc*cultivar) of seed protein content was found to be significant, and the highest value (27.21%) was obtained from Karina (60 kg ha⁻¹). While the variety was found to be nonsignificant in both years, Hassan (2002) determined that various effects were significant on the seed protein content. In addition, the foliar application of zinc protects the enzyme activity and ensures the formation of disulphide, which causes an increase in protein synthesis (Cakmak et al., 1989). Seed quality improves with an increase in protein content. Protein yield consists of both grain protein content and seed yield. The zinc application effect on protein yield was found to be significant in both years. In two years, the highest protein yield (8.36 and 8.45) was obtained from 60 kg zinc ha⁻¹ zinc.

The Effects of Foliar Zinc Application on Yield and Quality Components of Pea (*Pisum sativum* L.) in Mediterranean Climate Conditions

The effect of the interaction (zinc*cultivar) on seed ash content was significant ($P \leq 0.05$) in the second production season. The highest ash value (% 9.86) was obtained from the Utrillo with 30 kg zinc ha⁻¹. Ash content of about % 9 is in two cultivars.

The effects of zinc foliar application and cultivars on seed oil content were insignificant; however, the average seed oil content values increased with zinc application. The seed oil content of around % 0.8 is within the expected range (Onwuliri and Obu, 2002 (1.0–1.2%); Boye et al., 2010 (0.83%)). The highest seed oil contents (% 0.88 and % 0.83) were obtained from 60 kg zinc ha⁻¹ in both years. Even though zinc didn't have much of an effect, as in previous studies (Riley et al., 2000; Pable and Patil, 2011; Choudhary et al., 2014; Ashkiani et al., 2020), the amount of oil in the seeds went up as more zinc was added.

The foliar application of zinc significantly increases the zinc content in seed. The increase in zinc in the seed is desirable for most soils, especially zinc-deficient soils. Recently, half of the world's population has been affected by zinc-deficiency (Cakmak 2008; Cakmak 2008; Takka et al., 1989). The majority of the population in India is struggling with diseases caused by zinc deficiency. Crops grown in zinc-deficient soils have low zinc content because of the low uptake. Utrillo responded better to zinc foliar application, and higher seed zinc content (31.37 (2019)–31.52 (2020) mg kg⁻¹) was obtained compared to Karina.

Table 4. Mean±standard deviation of quality characteristics

2019				2020		
Seed Protein Content (%)						
Zinc Foliar Application Levels (kg ha ⁻¹)	Utrillo	Karina	Mean	Utrillo	Karina	Mean
0	22.79±0.76	21.97±0.64	22.38 C	24.41±0.07	24.63±0.37	24.63 C
30	24.09±0.39	22.99±0.82	23.54 B	26.96±0.09	25.40±0.25	25.40 B
60	25.47±1.06	26.42±0.48	25.94 A	28.38±0.51	28.20±0.33	28.20 A
Mean	24.11	23.79	23.95	26.58	26.08	26.33
LSD (Zinc*Cultivar)	ns			ns		
CV (%)	2.59			2.35		
Protein Yield (t ha ⁻¹)						
Zinc Foliar Application Levels (kg ha ⁻¹)	Utrillo	Karina	Mean	Utrillo	Karina	Mean
0	62.12±3.66	63.62±1.05	62.87 C	62.25±0.08	65.35±0.02	62.25 C
30	70.59±1.75	71.84±0.93	71.21 B	73.95±0.03	73.73±0.04	73.95 B
60	82.45±3.90	82.35±0.94	82.40 A	82.24±0.04	86.77±0.03	82.24 A
Mean	71.72	72.60	72.16	62.25	65.35	62.25
LSD (Zinc*Cultivar)	ns			ns		
CV (%)	5.46			3.37		
Seed Fibre Content (%)						
Zinc Foliar Application Levels (kg ha ⁻¹)	Utrillo	Karina	Mean	Utrillo	Karina	Mean
0	19.00±0.07	17.82±1.83	18.41	15.88±1.90	16.07±0.55	15.98
30	19.14±0.05	18.50±0.43	18.82	14.72±0.24	15.96±0.45	15.34
60	19.47±2.44	18.74±1.47	19.11	16.15±1.60	15.76±0.54	15.95
Mean	19.20	18.35	18.78	15.58	15.93	15.76
LSD (Zinc*Cultivar)	ns			ns		
CV (%)	11.8			8.76		
Seed Ash Content (%)						
Zinc Foliar Application Levels (kg ha ⁻¹)	Utrillo	Karina	Mean	Utrillo	Karina	Mean
0	6.53±0.74	7.21±1.27	6.87	8.75±0.84	8.17±0.16	8.46
30	6.37±0.09	7.26±0.60	6.81	9.46±0.08	8.36±0.03	8.91
60	5.52±0.31	6.51±1.26	6.02	8.38±0.06	8.27±0.05	8.32
Mean	6.14	6.99	6.57	8.86 A	8.27 B	8.56
LSD (Zinc*Cultivar)	ns			ns		
CV (%)	15.5			5.02		

The Effects of Foliar Zinc Application on Yield and Quality Components of Pea (*Pisum sativum* L.) in Mediterranean Climate Conditions

Table 4. continuation

Seed Oil Content (%)						
Zinc Foliar Application Levels (kg ha⁻¹)	Utrillo	Karina	Mean	Utrillo	Karina	Mean
0	0.41±0.22	0.50±0.25	0.46	0.64±0.09	0.55±0.04	0.59
30	0.87±0.26	0.84±0.38	0.86	0.82±0.10	0.52±0.39	0.67
60	1.02±0.35	0.73±0.38	0.88	0.47±0.15	1.19±0.22	0.83
Mean	0.77	0.69	0.73	0.64	0.75	0.70
LSD (Zinc*Cultivar)	ns			ns		
CV (%)	58.3			55.1		
Seed Zinc Content (mg kg⁻¹)						
Zinc Foliar Application Levels (kg ha⁻¹)	Utrillo	Karina	Mean	Utrillo	Karina	Mean
0	30.26±0.09	28.47±0.31	29.37 C	29.94±0.28	28.07±0.37	29.01 C
30	31.28±0.29	29.48±0.38	30.38 B	31.55±0.37	29.57±0.27	30.56 B
60	32.56±0.16	30.76±0.36	31.66 A	33.06±0.33	30.68±0.03	31.87 A
Mean	31.37 a	29.57 b	30.47	31.52 a	29.44 b	30.48
LSD (Zinc*Cultivar)	ns			ns		
CV (%)	0.95			1.34		

LSD: Least Significant Differences

CONCLUSION

Researchers have looked at the effects of foliar zinc on peas before, but this is the first study done in our area, which has a Mediterranean climate.

It was observed that Karina grew faster and competed better with weeds. Utrillo showed slower growth in the early development stages, but the difference was closed during the flowering period.

In the study, protein content, protein yield, seed zinc content, and some yield components such as some seeds per pod, 100-grain weight increased from 0 to 60 kg ha⁻¹ zinc application dose. Therefore, a linear relationship exists between zinc application doses and the characteristics studied. So, it is suggested to keep doing studies based on foliar zinc doses of 60 kg ha⁻¹ to find the highest dose at which the linear relationship stops

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Ahmed T, Hossain M, Sanin KI, 2012. Global burden of maternal and child undernutrition and micronutrient deficiencies. *Ann Nutrition Metabolism* 61(1):8–17. DOI: 10.1159/000345165.
- Akgün N, Topal A 2006. Tahıllarda yatma (Derleme). *Bitkisel Araştırma Dergisi* 1: 36– 42.
- Alag MK, Abdul-Razak MMA, Ahmed SAH, Hamzah IA, 2015. Effect of spraying benzyl adenine (ba), zinc and boron on yield and components of faba bean. *Journal of Biotechnology Research Center* 9(1):67-76.
- Alcalay RN, Gu Y, Mejia-Santana H, Cote L, Marder KS, Scarmeas N, 2012. The association between mediterranean diet adherence and parkinson's disease. *Mov Disord: Off J Mov Disord Soc.* 27 (6):771–74.
- Alhasany A, Noaema AH, Alhmadi HB, 2019. The role of spraying copper and zinc on the growth and yield of vicia faba l. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 571.
- Andreini C, Bertini I, Rosato A, 2009. Metalloproteomes: a bioinformatic approach. *Accounts of Chemical Research* 42:1471–1479.

- Ashoka MP, Desai BK, 2008. Effect of micronutrients with or without organic manures on yield of baby corn-chickpea sequence. *Karnataka Journal of Agricultural Sciences* 21(4):485-487.
- Borah L, Saikia J, Abstractary AB, 2021. Consequences of foliar zinc application on soil properties and quality of garden pea (*pisum sativum* l.) In assam condition. *The Pharma Innovation Journal* 10(7): 1219-1223.
- Bouis HE, Saltzman A, 2017. Improving nutrition through biofortification: a review of evidence from harvest plus. *Global Food Security* 12, 49–58.
- Boye J, Zare F, Pletch A, 2010. Pulse proteins: processing, characterization, functional properties and applications in food and feed. Review. *Food Research International*, 43, 414–431.
- Choudhary M, 2006. Response of clusterbean [*cyamopsis tetragonoloba* (l.) Taub.] to sulphur and zinc fertilization. Rajasthan Agricultural University, M. Sc. (Ag.) Thesis, pp.56.
- Choudhary M, Jhajharia A, Kumar R, 2014. Influence of sulphur and zinc fertilization on yield, yield components and quality traits of soybean (*Glycine max* L.). *The Bioscan* 9(1): 137-142.
- Cakmak I, Marschner H, Bengert F, 1989. Effect of zinc nutritional status on growth, protein metabolism and levels of indole-3-acetic acid and other phytohormones in bean (*Phaseolus vulgaris* L.). *Journal of Experimental Botany*. 40: 405–412.
- Cakmak I, 2000. Role of zinc in protecting plant cells from reactive oxygen species. *New Phytologist* 146:185-205.
- Cakmak I, 2008. FAI Annual Seminar, New Delhi, SII-2pp. 1-8.
- Cakmak I, 2008. Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? *Plant Soil* 302: 1-17. DOI 10.1007/s11104-007-9466-3.
- Cakmak I, Hoffland E, 2012. Zinc for the improvement of crop production and human health. *Plant Soil* 361:1-2. DOI 10.1007/s11104-012-1504-0.
- Cakmak I, McLaughlin MJ, White P, 2017. Zinc for better crop production and human health. *Plant Soil* 411:1-4. DOI 10.1007/s11104-016-3166-9.
- Dahl WJ, Foster LM, Tyler RT 2012. Review of the health benefits of peas (*Pisum sativum* L.). *British Journal of Nutrition* 108, S3-S10. DOI:10.1017/S0007114512000852.
- Doyle JJ, Luckow MA, 2003. The rest of the iceberg. Legume diversity and evolution in a phylogenetic context. *Plant Physiology* 131(3): 900-910.
- El-Tohamy WA, El-Greadly NHM, 2007. Physiological responses growth yield and quality of snap beans in response to foliar application of yeast vitamin e and zinc under sandy soil conditions. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 1(3): 294-299.
- Erbersdobler FH, Barth CA, Jahreis G, 2017. Legumes in human nutrition. *Ernaehrungs Umschau international* 9. DOI: 10.4455/eu.2017.034.
- Esposito K, Maiorino M I, Ceriello A, Giugliano D, 2010. Prevention and control of type 2 diabetes by mediterranean diet: a systematic review. *Diabetes research and clinical practice* 89(2): 97-102.
- Fageria NK, Filho MPB, Moreirab A, Guimaraes CM, 2009. Foliar fertilization of crop plants. *Journal of Plant Nutrition* 32: 1044–1064.
- FAO 2020. Dünyada yemelik dane baklagil üretimi. <https://www.fao.org/faostat/en/#data>. Erişim Tarihi: 20.04.2022.
- Ferencik M, Ebringer L, 2003. Modulatory effects of selenium and zinc on the immune system. *Folia Microbiol* 48 (3), 417–426.
- Fung TT, Rexrode KM, Mantzoros CS, Manson JE, Willett WC, Hu FB, 2009. Mediterranean diet and incidence of and mortality from coronary heart disease and stroke in women 119(8): 1093-1100.
- Garg OK, Hemantaranjan A, Ramesh C, 2008. Effect of iron and zinc fertilization on senescence in french bean (*Phaseolus vulgaris* L.). *Journal of Plant Nutrition* 9(3-7): 257-266.

- Girish Chandra Pathak GC, Gupta B, Pandey N, 2012. Improving reproductive efficiency of chickpea by foliar application of zinc. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 24(3): 173-180.
- Gislum R, Micklander E, Nielsen JP, 2004. Quantification of nitrogen concentration in perennial rye grass and red fescue using near- infrared reflectance spectroscopy (NIRS) and chemometrics. *Field Crops Research* 88: 269- 277
- Gobarah ME, Mohamed MH, Tawfik MM, 2006. Effect of phosphorus fertilizer and foliar spraying with zinc on growth, yield and quality of groundnut under reclaimed sandy soils. *Journal of Applied Science Research* 2(8): 491-496.
- Gomez KA, Gomez AA, 1984. *Statistical procedures for agricultural research- hand Book*. John Wiley & Sons, New York.
- Grusak M, 2002. Enhancing Mineral Content in Plant Food Products. *Journal of the American College of Nutrition* 21:178-183.
- Habib M, 2009. Effect of foliar application of Zn and Fe on wheat yield and quality. *African Journal of Biotechnology* 8 (24): 6795-6798.
- Hafeez BMKY, Khanif YM, Saleem M, 2013. Role of zinc in plant nutrition-a review. *American Journal of Experimental Agriculture* 3(2): 374.
- Hassan AA, 2002. *Production of Beans vegetables*. Dar Al Arabiya for Publishing and Distribution, First Edition, Cairo, Egypt, pp. 422.
- Hotz C, Brown KH, 2004. Assessment of the risk of zinc deficiency in populations and options for its Control. *Food and Nutrition Bulletin* 25(1): 94–204.
- Jeyakumar PG, Rajundran VJ, Amutha R, Savery MAJR, Chidambaram C, 2008. Varied responses of blackgram (*vigna munga*) to certain foliar applied chemicals and plant growth regulators. *Legume Research* 31(2):110-113.
- Kitagishi K, Obata H, Kondo T, 1987. Effect of zinc deficiency on 80s ribosome content of meristematic tissues of rice plant. *Soil Science and Plant Nutrition* 33(3): 423-429, DOI: 10.1080/00380768.1987.10557588.
- Koca YO, 2016. Effect of nutrients supply with foliar application on growing degree days, protein and fatty yield of corn in mediterranean conditions. *Scientific Papers. Series A. Agronomy, Vol. LIX*. ISSN 2285-5785; ISSN CD-ROM 2285-5793; ISSN Online 2285-5807; ISSN-L 2285-5785.
- Lakić Ž, Živanović L, Popović S, 2017. Productivity of spring forage Pea (*Pisum sativum*) in divergent agroecological conditions. *Poljoprivreda i Sumarstvo* 63(2): 83.
- Mohamed AAK, 1977. *Principles of plant nutrition*. Baghdad University. Ministry of Higher Education and Scientific Research, Iraq.
- Onwuliri VA, Obu JA, 2002. Lipids and other constituents of *vigna unguiculata* and *phaseolus vulgaris* grown in northern nigeria. *Food Chemistry* 78: 1–7.
- Pable D, Patil DB, 2011. Effect of sulphur and zinc on nutrient uptake and yield of soybean. *International Journal of Agricultural Sciences* 7(1): 129-132.
- Pandey N, Girirsh BG, Pathak C, 2013. Enhanced yield and nutritional enrichment of seeds of *pisum sativum* L. through foliar application of zinc. *Scientia Horticulturae* 164: 474-483.
- Parca F, Koca YO, Ünay A, 2018. Nutritional and antinutritional factors of some pulses seed and their effects on human health. *International Journal of Secondary Metabolite* 5(4): 331-342. DOI: 10.21448/ijsm.488651.
- Pathak GC, Gupta B, Pandey N, 2012. Improving reproductive efficiency of chickpea by foliar application of zinc. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 24(3): 173-180.
- Price CA, Clark HE, Funkhouser HE, 1972. Functions of micronutrients in plants. In: *Micronutrients in Agriculture*. Soil Science Society of America, Madison/Wisconsin: 731-742.

- Rafique E, Yousra M, Mahmood-Ul-Hassan M, Sarwar S, Tabassam T, Choudhary TK, 2015. Zinc application affects tissue zinc concentration and seed yield of pea (*Pisum sativum* L.). *Pedosphere* 25(2): 275–281.
- Riley NG, Zhao FJ, McGrath SP, 2000. Availability of different forms of sulfur fertilizer on wheat and oil grain rape. *Plant and Soil* 222 (1–2):139–47.
- Rohith R, David AA, Thomas T, 2020. Effect of different levels of NPK and zinc on physico-chemical properties of soil, growth and yield of pea [*Pisum sativum* L.] Var. Bliss-101. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 9(9): 3307-3312.
- Scarmeas N, Stern Y, Mayeux R, Manly JJ, Schupf N, Luchsinger JA, 2009. Mediterranean diet and mild cognitive impairment. *Archives of Neurology* 66(2): 216-225.
- Sillanpää M, Vlek PLG, 1985. Micronutrients and the agroecology of tropical and mediterranean regions. *Fert Res* 7:151–167.
- Skubisz G, Kravtsova T I, Velikanov LP, 2007. Analysis of the strength properties of pea stems. *International Agrophysics* 21(2).
- Slaton NA, Norman RJ, Wilson JrCE, 2005. Effect of zinc source and application time on zinc uptake and grain yield of flood-irrigated rice. *Agronomy Journal* 97(1): 272-278.
- Sujatha KB, 2001. Effect of foliar spray of chemicals and bioregulators on growth and yield of greengram (*Vigna radiata* L.). Tamil Nadu Agriculture University Master Science Thesis, Coimbatore.
- Suliman MS, Alhubaity AJ, 2020. Effect of spraying zinc element fertilizer on the growth and yield of green pea (*Pisum sativum* L.) seeds. *Plant Archives* 20 (1): 2553-2564.
- Takkar PN, Chibba IM, Mehta SK, 1989. Twenty years of coordinated research on micronutrients in soils and plants. *IISS Bulletin No.1*pp.1-394. Indian Institute of Soil Science, Bhopal.
- Togay N, Ciftci V, Togay Y, 2004. The effects of zinc fertilization on yield and some yield components of drybean (*Phaseolus vulgaris* L.). *Asian Journal of Plant Science* 3(6): 701-704.
- Ton A, Karaköy T, Anlarsal AE, 2014. Türkiye’de yemeklik tane baklagiller üretiminin sorunları ve çözüm önerileri. *Türk Tarım Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi* 2(4),175-180.
- TUIK 2020. Legume production in Turkey. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2020-33737>.(Accessed:20.04.2022).
- Uguru MI, 1996. Correlation and path-coefficient analysis of major yield components in vegetable cowpea (*Vigna unguiculata* L.) Walp.). In Proc. 14th HORTSON Conference, Ago-Iwoye: 1-4.
- Willett WC, Sacks F, Trichopoulos A, Drescher G, Ferro-Luzzi A, Helsing E, Trichopoulos D, 1995. Mediterranean diet pyramid: a cultural model for healthy eating. *The American Journal of Clinical Nutrition* 61(6):1402–1406. <https://doi.org/10.1093/ajcn/61.6.1402S>
- Yadav SL, Rai HK, Yadav IR, Kumar A, Choudhary M, 2022. Effect of zinc application strategies on growth and yield of soybean in central India. *International Journal of Plant & Soil Science* 33(24):490-497.
- Yassen, A, El-Nour A, Shedeed S, 2010. Response of wheat to foliar spray with urea and micronutrients. *Journal of American Science* 6(9):14-22. ISSN: 1545-1003

Atf İçin: Temel I, Keskin B, Temel S, 2022. Kıraç Şartlarda Yetiştirilen Selvi Sirken (*Atriplex nitens*)'in Otonun Kalitesi Üzerine Farklı Ekim Zamanları ve Biçim Dönemlerinin Etkileri Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1831 - 1842.

To Cite: Temel I, Keskin B, Temel S, 2022. The Effects of Different Sowing and Harvesting Times on Hay Quality of Mountain spinach (*Atriplex nitens*) Grown in Arid Conditions. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1831 - 1842.

Kıraç Şartlarda Yetiştirilen Selvi Sirken (*Atriplex nitens*)'in Otonun Kalitesi Üzerine Farklı Ekim Zamanları ve Biçim Dönemlerinin Etkileri

Işıl TEMEL¹, Bilal KESKİN^{2*}, Süleyman TEMEL²

ÖZET: Bu araştırma 2019 ve 2020 yıllarında Iğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi'ne ait deneme arazisinde kuru şartlarda yürütülmüştür. Ekim (Mart ortası, Mart sonu, Nisan başı ve Nisan ortası) ve hasat dönemlerinin (vejetatif dönem sonu, çiçeklenme başlangıcı ve tam çiçeklenme dönemi) Selvi sirken (*Atriplex nitens*)'in ham protein oranı (HP), nötr çözücülerde çözünemeyen lif (NDF), asit çözücülerde çözünemeyen lif (ADF), kuru madde sindirilebilirliği (KMS), kuru madde tüketimi (KMT), sindirilebilir enerji (SE), metabolik enerji (ME) ve nispi yem değeri (NYD) üzerine etkileri belirlenmiştir. Deneme tesadüf bloklarında bölünmüş parseller deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Araştırmanın ikinci yılında elde edilen ham protein oranı birinci yıla göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Diğer incelenen yem kalite özellikleri yıllara göre herhangi bir değişiklik olmamıştır. Ekim zamanları incelenen tüm besin içerikleri üzerine önemli etkileri olmuştur. Ekim zamanlarının geciktirilmesiyle NDF ve ADF oranında düşüşler olurken, HP, KMS, KMT, SE, ME ve NYD miktarlarında artışlar olmuştur. Hasat dönemlerinin geciktirilmesiyle NDF ve ADF oranlarında artış olurken, HP, KMS, KMT, SE, ME ve NYD miktarlarında düşüşler olmuştur. Yıl, ekim ve biçim dönemlerine göre HP oranları %5.94 ile %13.86, NDF oranları %50.29 ile %64.33, ADF oranları %29.48 ile %41.01, KMS oranları %56.96 ile %65.93, KMT oranları %1.86 ile %2.39, SE miktarı 2.71 ile 3.09 Mcal kg⁻¹, ME miktarı 2.22 ile 2.54 Mcal kg⁻¹ ve NYD değeri 82.40 ile 121.97 arasında olmuştur. Araştırma sonuçlarına göre kuru şartlarda *Atriplex nitens*'den yüksek kalitede ot elde edilebilmesi için ilk ekim zamanı olan Mart ortasında ekimlerinin yapılması ve vejetatif dönem sonunda hasat edilmesi gerektiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Atriplex nitens*, selvi sirken, ekim zamanı, hasat dönemi, kuru ot kalitesi

The Effects of Different Sowing and Harvesting Times on Hay Quality of Mountain spinach (*Atriplex nitens*) Grown in Arid Conditions

ABSTRACT: This research was carried out in dry conditions in the trial land of Iğdır University Faculty of Agriculture in 2019 and 2020. Effects on crude protein (CP), neutral detergent fiber (NDF), acid detergent fiber (ADF), dry matter digestibility (DMD), dry matter intake (DMI), digestible energy (DE), metabolizable energy (ME) and relative feed value (RFV) of sowing (mid-March, late-March, early-April and mid-April) and harvesting times (end of vegetative period, beginning of flowering and full flowering period) of mountain spinach (*Atriplex nitens*) were determined. The experiment was set up in randomized blocks according to the split plot design with 3 replications. It was determined that the crude protein obtained in the second year of the study was higher than the first year. Other examined hay quality characteristics did not change over the years. Sowing times had significant effects on all the nutrients studied. Delaying the sowing times resulted in decreases in NDF and ADF ratios, and increases in CP, DMD, DMI, DE, ME and RFV. While the NDF and ADF ratios increased with the delay of the harvest periods, there were decreases in the CP, DMD, DMI, DE, ME and RFV amounts. According to year, sowing and harvesting periods, CP ratios between 5.94% and 13.86%, NDF ratios 50.29% and 64.33%, ADF ratios 29.48% and 41.01%, DMD ratios 56.96% and 65.93%, DMI ratios 1.86% and 2.39%, DE amount 2.71 and 3.09 Mcal kg⁻¹, ME amount 2.22 and 2.54 Mcal kg⁻¹ and RFV value 82.40 and 121.97 was found. According to the results of the study, it was determined that in order to obtain high quality herbage from mountain spinach in dry conditions, it should be sown in mid-March, which is the first sowing time, and harvested at the end of the vegetative period.

Keywords: *Atriplex nitens*, Mountain spinach, sowing time, harvest period, hay quality

¹ Işıl TEMEL ([Orcid ID: 0000-0001-5968-3609](https://orcid.org/0000-0001-5968-3609)), Department of Plant Protection Faculty of Agricultural, Iğdır University, Iğdır, Turkey

² Bilal KESKİN ([Orcid ID: 0000-0001-6826-9768](https://orcid.org/0000-0001-6826-9768)), Süleyman TEMEL ([Orcid ID: 0000-0001-9334-8601](https://orcid.org/0000-0001-9334-8601)), Department of Field Crops, Faculty of Agricultural, Iğdır University, Iğdır, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Bilal KESKİN, e-mail: bilalkeskin66@yahoo.com

INTRODUCTION

Feeding of animals is mostly met from meadow, pasture areas and forage crops cultivated in the field. In field agriculture, mostly alfalfa, corn, vetch and sainfoin are grown. When most of these plants are cultivated in field agriculture, are grown in extreme climate and soil conditions such as arid, salty and alkaline, there may be significant losses in yield and quality. Due to the decrease in yield and quality of these forage crops in extreme soil and climatic conditions, intensive searches have been initiated for alternative forage crops (Geerts et al., 2009; Razzaghi, 2011; Kır, 2016; Tan and Temel, 2017; Kır and Temel, 2017). Mistakes made in agricultural practices lead to significant increases in salinization and alkalization of soils. On the other hand, climatic changes, erosion, fertilizer application and irrigation, and the lack of application of the crop rotation system cause an increase in the salinization and alkalization rates of the soils, and as a result, the yield strength of the soils decreases (Türkeş, 2012).

There are 400 species belonging to the *Atriplex* genus, which are members of the *Chenopodiaceae* family and grow naturally, most of which are resistant to arid and salty conditions (Temel and Tan, 2012; Benzarti et al., 2013). In studies on *Atriplex* species, it has been determined that animal feed has a high value and contains many important organic compounds for the industry (Koocheki, 2000; Acar and Günçan, 2002; Aganga et al., 2003; Boughalleb et al., 2009; El Shaer, 2010; Benzarti et al., 2013).

Atriplex nitens is an annual herbaceous plant and is commonly found in natural areas in many parts of the world (Acar and Dursun, 2012; Anonymous 2021a). *Atriplex nitens*, which is generally known as weed, is evaluated as animal feed and human food (Acar and Günçan, 2002; Redzic, 2006; Acar and Dursun, 2012; Acar et al., 2017). *Atriplex nitens* have high adaptability to arid and cold climates and saline soils (Acar and Günçan, 2002; Christman, 2003; Acar and Dursun, 2012; Akinshina et al., 2014; Acar et al., 2019a). Studies have shown that *Atriplex nitens* plant has high nutritional values for animals (Watson, 1990; Rabbimov et al., 2011; Acar et al., 2019b). Nutritional value and digestibility of feed are significantly affected by plant species and varieties, environmental factors, cultural practices, sowing times and harvest times (Buxton, 1996; Aganga et al., 2003; Collins and Fritz, 2003; Özyiğit and Bilgen, 2006; Önal Aşçı and Acar, 2018; Temel and Keskin, 2020).

Very few agronomic and nutrient content studies have been conducted on the plant *Atriplex nitens*. On the other hand, there are very few studies on the effects of sowing and harvesting times on the nutrient content of *Atriplex nitens*. This study was carried out to determine the effects of different sowing and harvesting times of *Atriplex nitens* on animal feed quality in arid conditions.

MATERIALS AND METHODS

The experiment was carried out in the research fields of Iğdır University Agricultural Application and Research Directorate under dry conditions for 2 years (2019 and 2020). In 2019, when the experiment was conducted, the temperature was 13.8 °C, the precipitation was 162.4 mm and the relative humidity was 57.3%. In 2020, the temperature was 13.7 °C, the precipitation was 297.0 mm and the relative humidity was 57.7%. Although there was no significant change in temperature and relative humidity between the years in terms of climate data, the amount of precipitation in 2020 was higher in terms of precipitation (Anonymous, 2021b). The soils in the area where the experiment was established were analyzed and it was determined that the soils were clayey-loamy, very low in organic matter, slightly alkaline, slightly salty, low in phosphorus and high in potassium (Richards, 1954; Ülgen and Yurtsever, 1974; FAO, 1990).

Seed sowing of *Atriplex nitens* was done in 4 (four) times, namely mid-March, late March, early April and mid-April. *Atriplex nitens* in 2019 and 2020, mid-March sowing on 14 March and 21 March, late March sowing on 28 March and 31 March, early April sowing on 8 April and 10 April, mid-April sowing on 18 April and 20 April, respectively.

In the experiment, the total parcel area was determined as 11.25 m², with each parcel length 5 m and parcel width 2.25 m. The plants in the plots were sowing at 45 cm row spacing and 10 cm intra-row spacing (Acar et al., 2019b). No irrigation or fertilizer application was made before sowing and during the experiment.

Harvests of *Atriplex nitens* plants were made in 3 (three) different harvest periods (end of vegetative period, beginning of flowering and full flowering). Harvest dates of plants according to sowing times and harvest time are given in Table 1. Plants were harvested 10 cm above the soil level after leaving 50 cm at the beginning of the plot and one row at the plot edges as edge effects (Acar et al., 2019b; Kır and Temel, 2017; Temel and Keskin, 2020). From the harvested plants, 10 plants were selected to represent the parcel and after drying for a while in the shade, they were allowed to dry in the drying oven at 70 °C until their weight stabilized. The dried samples were ground to a size of 1 mm in a laboratory type herb mill and made ready for analysis.

Table 1. Harvest dates of plants according to sowing times and harvest time

	End of the vegetative period	Beginning of flowering	Full flowering
2019 year			
1. Sowing time	16.06.2019	18.07.2019	22.07.2019
2. Sowing time	20.06.2019	23.07.2019	24.07.2019
3. Sowing time	29.06.2019	25.07.2019	29.07.2019
4. Sowing time	02.07.2019	29.07.2019	03.08.2019
2020 year			
1. Sowing time	22.06.2020	19.07.2020	30.07.2020
2. Sowing time	25.06.2020	22.07.2020	01.08.2020
3. Sowing time	29.06.2020	25.07.2020	03.08.2020
4. Sowing time	02.07.2020	28.07.2020	05.08.2020

Crude protein ratio in the ground hay samples was determined by using the micro kjeldahl method and the total nitrogen content was determined and the crude protein content was determined by multiplying the amount of nitrogen found with the coefficient of 6.25 (AOAC, 1997). NDF and ADF ratios were determined using the method suggested by Van Soest et al. (1991). Dry matter digestibility, dry matter intake, digestible energy, metabolic energy and relative feed value were determined according to the following methods and formulas.

- DMD rate = [88.9 - (0.779xADF)] (Oddy et al., 1983).
- DMI ratio = [120/NDF] (Sheaffer et al., 1995)
- DE amount = [0.27+0.0428x(DMD)] (Fonnesbeck et al., 1984)
- ME amount = [0.821xDE] (Khalil et al., 1986)
- RFV value = [DMDxDMI/1.29] (Sheaffer et al., 1995)

The significance levels of factors and interactions were determined by using the JMP (5.0.1) (JMP, 2003) statistical program of the research data, and the averages of the important factors were grouped according to the LSD test.

RESULTS AND DISCUSSION

Crude Protein Ratio

Animals need adequate protein intake for their growth, development and health. The protein has important contributions to the formation of meat, milk, feathers and fleece of animals. In addition to protein needs, if the energy needs of the animals are met, the efficiency to be obtained in the animals will increase and the healthy development of the animals will be ensured (Kutlu et al., 2005; Kutlu and Özen, 2009).

Crude protein ratios of *Atriplex nitens* grown in dry conditions are given in Table 2. Crude protein content was 8.53% in 2019 and 9.60% in 2020. Crude protein content of *Atriplex nitens* was higher in its second year. It is estimated that the high amount of precipitation in the second year causes the plants to develop better and the crude protein content to be higher. Excessive precipitation will cause an increase in the leaf rate in the plant and therefore an increase in the amount of protein (Fales and Fritz, 2007; Temel and Keskin, 2020). It has been determined that *Atriplex nitens* has higher leaf and lower stem content in years when precipitation is high (Keskin and Temel, 2022).

Crude protein ratios were 8.59%, 9.24%, 9.04% and 9.40% in mid-March, late March, early April and mid-April sowing times, respectively (Table 2). Crude protein content in the first sowing time was the lowest compared to the later sowing times. There was no significant difference between the crude protein contents of the next three sowing times. It has been reported that in late sowings, the plants will enter the generative period earlier with the effect of increasing temperature, and therefore the stem thickness will be low and the stem rate will be low, so the amount of crude protein will be high (Collins and Fritz, 2003; Özyiğit and Bilgen, 2006; Önal Aşçı and Acar, 2018; Acar et al., 2019a; Keskin and Temel, 2022). In the studies carried out on *Atriplex* and *Chenopodium* species, it was determined that there would be a significant change in the crude protein ratio according to the sowing times, and especially in late sowings, the leaf ratio and the stem ratio were low in the plant, and therefore the protein amount was high (van Niekerk et al., 2009; Grzeszczuk et al., 2010; Temel and Keskin, 2020; Temel and Yolcu, 2020).

There were significant changes in crude protein ratios of *Atriplex nitens* according to the harvest periods. Crude protein ratios were 11.68%, 8.19% and 7.33% at the end of the vegetative period, the beginning of flowering and the full flowering periods, respectively. With the delay of the harvest period, there were significant decreases in crude protein rates. Studies on *Atriplex* species have determined that there are significant changes in the crude protein ratio according to the form periods (Watson, 1990). The amount of intracellular substances such as protein and carbohydrates will also be high, as the leaf ratios and stem ratios are low in the early development stages, the cell walls of the plants are not yet developed and the number of young cells is high (Hoffman et al., 2003; Kacar et al., 2006; Papanastasis et al., 2008; Önal Aşçı and Acar, 2018; Acar et al., 2019b; Temel and Keskin, 2022). It has been determined that there is a decrease in the protein ratio due to the increase in the amount of cellulose in the late harvest periods (Aganga et al., 2003; Frost et al., 2008; Yousef Elahi, 2013).

When the year, sowing time and harvest period were evaluated together, the crude protein ratio varied between 5.94% and 13.86%. The highest crude protein ratio was detected with 13.86%, which was harvested at the second sowing time and at the end of the vegetation period in 2019, and the lowest crude protein ratio with 5.94% was determined in 2019 in *Atriplex nitens* plants planted at the first sowing time and harvested in full flowering.

The Effects of Different Sowing and Harvesting Times on Hay Quality of Mountain spinach (*Atriplex nitens*) Grown in Arid Conditions

Table 2. Crude protein and NDF contents of *Atriplex nitens* according to different years, sowing time and harvest periods

Year (Y)	Sowing time (ST)	Crude protein (%)				Neutral detergent fiber (%)			
		Harvest time (HT)				Harvest time (HT)			
		End of the vegetative period	Beginning of flowering	Full flowering	Year Aver.	End of the vegetative period	Beginning of flowering	Full flowering	Year Aver.
2019	ST.1	10.90 d	6.57 jk	5.94 k	8.53 b	ST.1	50.29 m	61.54 c-e	64.33 a
	ST.2	13.86 a	6.38 jk	5.94k		ST.2	51.09 lm	62.38 b-d	62.32 b-d
	ST.3	9.73 ef	6.81 ij	8.76 g		ST.3	55.94 hi	61.42 de	62.92 a-d
	ST.4	11.50 cd	7.36 hi	8.62 g		ST.4	50.94 l	58.63 f	60.51 e
2020	ST.1	11.43 cd	10.20 e	6.52 jk	9.60 a	ST.1	54.31 ij	53.55 jk	63.23 a-c
	ST.2	12.54 b	9.24 fg	7.47 hi		ST.2	52.41 kl	57.18 f-h	64.24 a
	ST.3	11.68 c	9.75 ef	7.53 h		ST.3	51.59lm	57.70 fg	63.50 ab
	ST.4	11.79 c	9.24 fg	7.87 h		ST.4	50.72 lm	56.71 gh	62.92 a-d
HT averg.		11.68 a	8.19 b	7.33 c	HT averg.	52.16 c	58.64 b	62.99 a	
ST Aver.		LSD value and significant				ST Aver.		LSD value and significant	
ST.1	8.59 b	Y		0.23**	ST.1	57.88 a	Y	1.26 öd	
ST.2	9.24 a	ST		0.37**	ST.2	58.27 a	ST	0.98**	
ST.3	9.04 a	Y x ST int.		0.53*	ST.3	58.85 a	Y x ST int.	1.38 öd	
ST.4	9.40 a	HT		0.24**	ST.4	56.88 b	HT	0.60**	
		Y x HT int.		0.35**			Y x HT int.	0.85 **	
		ST x HT int.		0.49**			ST x HT int.	1.21**	
		Y x ST x HT int.		0.69**			Y x ST x HT int.	1.71**	

ST-1: mid-March, ST-2: late March, ST-3: early April, ST-4: mid-April

** : p>0.01, * : p>0.05, the difference between data shown with the same letters is not statistically significant.

Neutral Detergent Fiber Ratio

Cellulose, hemicellulose, lignin and silicon contents are expressed as NDF (Neutral Detergent Fiber). NDF is an indicator of volumetric capacity of the feed, degree of digestibility of the feed by the animals and specific gravity of feeds (Kutlu et al., 2005).

Neutral Detergent Fiber ratios of *Atriplex nitens* are given in Table 2. The NDF rate was measured as 58.53% and 57.34% in 2019 and 2020, respectively. The NDF ratio of *Atriplex nitens* did not differ significantly between years.

There were significant changes in NDF ratios according to the sowing times. While there was no significant difference between the NDF rates in the first three sowing times (mid-March, late March, early April), the NDF rate in the last sowing time (56.88%) was slightly lower than the other sowing times. Due to the fact that *Atriplex nitens* is a C3 plant, the plants grown in arid conditions accelerate the transition to the generative period with the effect of increasing temperature in the summer period. The stem rate of plants that cannot show sufficient vegetative development remains lower. It has been reported that there are significant differences in the amount of NDF depending on the sowing time in many species of *Atriplex* and *Chenopodium* genus, and in case of low stalk ratio, the plant causes a decrease in the amount of cellulose and hemicellulose, and therefore a decrease in the NDF ratio (Aganga et al., 2003; Collins and Fritz, 2003; Özyiğit and Bilgen, 2006; van Niekerk et al., 2009; Önal Aşçı and Acar, 2018; Temel and Keskin, 2022).

NDF rates were determined as 52.16%, 58.64% and 62.99%, respectively, when *Atriplex nitens* was harvested at the end of the vegetative period, the beginning of flowering and the full flowering periods. While the NDF rate was low in the early harvest period, there was an increase in the NDF rate as the harvest was delayed. Studies have shown that the protein and non-structural carbohydrate contents of the plant begin to decrease with the delay of the harvest period, and on the contrary, structural carbohydrates such as hemicellulose and cellulose increase (Watson, 1990; Hoffman et al., 2003; Frost et al., 2008; Papanastasis et al., 2008; Yousef Elahi, 2013; Önal Aşçı and Acar, 2018; Acar et al., 2019b).

NDF ratio varied between 50.29% and 64.33% according to the interactions of the year, sowing time and harvest period. The lowest NDF ratio was 50.29%, which was harvested at the first sowing time and at the end of the vegetation period in 2019, and the highest NDF ratio with 64.33% was

obtained in 2019 in *Atriplex nitens* plants, which were planted at the first sowing time and harvested at full bloom in 2019.

Acid Detergent Fiber Ratio

Acid Detergent Fiber contains cellulose, lignin and silicon. It is an indicator of the digestibility of animal feeds and the ability of animals to obtain energy from feeds (Kutlu et al., 2005).

The ADF of *Atriplex nitens* is given in Table 3. The ADF rate was determined as 35.90% in 2019 and 36.10% in 2020. There was no significant difference in the ADF ratios obtained in both years of the trial.

While there was no significant difference in ADF ratios in mid-March, end-March and early-April sowing, the ADF ratio was lower in mid-April, the last sowing time, compared to the other three sowing times. C3 plants cultivated in arid conditions complete their vegetative development early in the summer and pass to generative development. It was determined that this situation caused a decrease in the stem rate of the plants and therefore a decrease in the amount of cellulose (Collins and Fritz, 2003; van Niekerk et al., 2009; Temel and Keskin, 2022).

Delaying the harvest periods caused increases in ADF rates. ADF rates were found to be 31.65%, 37.10% and 39.24% at end of the vegetative period, beginning of flowering and full flowering periods, respectively. It has been determined that late harvesting of *Atriplex nitens* causes increases in ADF rates. As can be seen in the studies, it has been reported that delaying the harvest period causes an increase in structural carbohydrates (Watson, 1990; Aganga et al., 2003; Hoffman et al., 2003; Fales and Fritz, 2007; Frost et al., 2008; Papanastasis et al., 2008; Jung, 2012; Yousef Elahi, 2013; Acar et al., 2019b).

ADF ratio varied between 29.48% and 41.01% according to the interactions of the year, sowing time and harvest time. The lowest ADF ratio was 29.48%, which was harvested at the first sowing time and at end of vegetation period in 2019, and the highest ADF ratio was 41.01% in 2019, in *Atriplex nitens* plants planted at the first sowing time and harvested in full bloom.

Dry Matter Digestibility, Dry Matter Intake, Digestible Energy, Metabolizable Energy

Animals' feed consumption and digestibility rates (DMD and DMI) and the energy values (DE and ME) obtained from feeds have important effects on the development, growth, productivity and healthy survival of animals. Digestible energy is the energy obtained by subtracting the amount of energy excreted in the feces from the total energy. Metabolic energy, on the other hand, refers to the remaining energy by subtracting the energy excreted by urine and methane gas from digestible energy (Kutlu et al., 2005; Kutlu and Özen, 2009).

According to the data obtained in the study, DMD, DMI, DE and ME contents did not show any significant change in both years of the experiment.

When *Atriplex nitens* was sown in mid-March, late March, early April and mid-April, the DMD rates were 60.63%, 60.73%, 60.37% and 61.70%, the DMI rates were 2.09%, 2.08%, 2.05% and 2.13%, the DE amounts were 2.87 Mcal kg⁻¹, 2.87 Mcal kg⁻¹, 2.85 Mcal kg⁻¹ and 2.91 Mcal kg⁻¹ and ME amounts were 2.35 Mcal kg⁻¹, 2.36 Mcal kg⁻¹, 2.34 Mcal kg⁻¹ and 2.39 Mcal kg⁻¹, respectively. While no significant changes were observed in the contents of DMD, DMI, DE and ME in the first three sowing times (mid-March, late-March and early April), there was an increase in the contents of DMD, DMI, DE and ME in the last sowing time (mid-April). It is estimated that due to the delay in sowing time, the plants switch to the generative period in the early summer period and the decrease in stem rates causes these results to be obtained. As a matter of fact, it has been determined in studies that

The Effects of Different Sowing and Harvesting Times on Hay Quality of Mountain spinach (*Atriplex nitens*) Grown in Arid Conditions

plants are rich in non-structural carbohydrates due to delaying the sowing period and entering the generative period earlier (Hoffman et al., 2003; Fales and Fritz, 2007; Frost et al., 2008; Papanastasis et al., 2008; Jung, 2012; Yousef Elahi, 2013).

There were significant decreases in DMD, DMI, DE and ME contents of *Atriplex nitens* plants harvested at end of vegetative period, beginning of flowering and full flowering periods. Delaying the harvest period increases amount of structural carbohydrates (Cellulose, hemicellulose, lignin) in the plant. Increases in structural carbohydrates also cause a decrease in content such as DMD, DMI, DE and ME, which significantly affect feed value (Hoffman et al., 2003; Fales and Fritz, 2007; Papanastasis et al., 2008; Yousef Elahi, 2013).

According to the year, sowing time and harvest periods, the DMD ratios were between 56.96% and 65.93%, the DMI ratios were between 1.86% and 2.39%, the DE amount was between 2.71 and 3.09 Mcal kg⁻¹, the ME amount was between 2.22 and 2.54 Mcal kg⁻¹.

Table 3. ADF and DMD contents of *Atriplex nitens* according to different years, sowing time and harvest periods

Year (Y)	Sowing time (ST)	Acid detergent fiber (%)				Dry matter digestibility (%)			
		Harvest time (HT)			Year averg.	Harvest time (HT)			Year averg.
		End of the vegetative period	Beginning of flowering	Full flowering		End of the vegetative period	Beginning of flowering	Full flowering	
2019	ST.1	29.48 k	38.14 c-e	41.01 a	35.90	ST.1	65.93 a	59.19 g-i	56.96 k
	ST.2	30.21 k	38.96 b-d	39.83 a-c		ST.2	65.37 a	58.55 h-i	57.87 i-k
	ST.3	33.41 hi	39.93 a-c	36.47 ef		ST.3	62.87 cd	57.79 i-k	60.49 fg
	ST.4	29.56 k	37.36 d*f	36.44 ef		ST.4	65.87 a	59.80 f-h	60.52 fg
2020	ST.1	34.25 g-1	34.30 gh	40.54 ab	36.10	ST.1	62.22 c-e	62.18 de	57.32 jk
	ST.2	31.26 jk	35.99 fg	40.75 ab		ST.2	64.55 ab	60.86 ef	57.15 jk
	ST.3	32.76 h-j	36.55 ef	40.65 ab		ST.3	63.38 b-d	60.43 fg	57.24 jk
	ST.4	32.29 ij	35.54 fg	38.29 c-e		ST.4	63.75 bc	61.21 ef	59.07 g-1
HT averg.		31.65 c	37.10 b	39.24 a	HT averg.	64.24 a	60.00 b	58.33 c	
ST Aver.		LSD value and significant				ST Aver.		LSD value and significant	
ST.1	36.29 a	Y		1.03 öd	ST.1	60.63 b	Y	0.80 öd	
ST.2	36.17 a	ST		0.80**	ST.2	60.73 b	ST	0.63**	
ST.3	36.63 a	Y x ST int.		1.14 öd	ST.3	60.37 b	Y x ST int.	0.88 öd	
ST.4	34.91 b	HT		0.70**	ST.4	61.70 a	HT	0.54**	
		Y x HT int.		0.98**			Y x HT int.	0.77**	
		ST x HT int.		1.39**			ST x HT int.	1.08**	
		Y x ST x HT int.		1.97**			Y x ST x HT int.	1.53**	

ST-1: mid-March, ST-2: late March, ST-3: early April, ST-4: mid-April

** : p>0.01, * : p>0.05, the difference between data shown with the same letters is not statistically significant.

Table 4. DMI and DE contents of *Atriplex nitens* according to different years, sowing time and harvest periods

Year (Y)	Sowing time (ST)	Dry matter intake (%)				Digestible energy (Mcal kg ⁻¹)			
		Harvest time (HT)			Year Aver.	Harvest time (HT)			Year Aver.
		End of the vegetative period	Beginning of flowering	Full flowering		End of the vegetative period	Beginning of flowering	Full flowering	
2019	ST.1	2.39 a	1.95 i-k	1.86 l	2.07	ST.1	3.09 a	2.80 f-h	2.71 j
	ST.2	2.35 a-c	1.92 i-l	1.92 i-l		ST.2	3.07 a	2.78 g-i	2.75 h-j
	ST.3	2.15 f	1.95 ij	1.91 j-l		ST.3	2.96 c	2.75 h-j	2.86 ef
	ST.4	2.36 ab	2.05 h	1.98 i		ST.4	3.09 a	2.83 e-g	2.86 ef
2020	ST.1	2.21 e	2.24 de	1.90 j-l	2.11	ST.1	2.93 cd	2.93 cd	2.72 ij
	ST.2	2.29 cd	2.10 f-h	1.87 l		ST.2	3.03 ab	2.88 de	2.71 ij
	ST.3	2.32 bc	2.08 gh	1.89 kl		ST.3	2.98 bc	2.85 ef	2.72 ij
	ST.4	2.37 ab	2.11 fg	1.91 j-l		ST.4	3.00 bc	2.89 de	2.80 f-h
HT averg.		2.30 a	2.05 b	1.91 c	HT averg.	3.02 a	2.84 b	2.77 c	
ST Aver.		LSD value and significant				ST Aver.		LSD value and significant	
ST.1	2.09 ab	Y		0.05 öd	ST.1	2.87 b	Y	0.03 öd	
ST.2	2.08 bc	ST		0.04**	ST.2	2.87 b	ST	0.03**	
ST.3	2.05 c	Y x ST int.		0.05 öd	ST.3	2.85 b	Y x ST int.	0.04 öd	
ST.4	2.13 a	HT		0.02**	ST.4	2.91 a	HT	0.02**	
		Y x HT int.		0.03**			Y x HT int.	0.03**	
		ST x HT int.		0.04**			ST x HT int.	0.05**	
		Y x ST x HT int.		0.06**			Y x ST x HT int.	0.06**	

ST-1: mid-March, ST-2: late March, ST-3: early April, ST-4: mid-April

** : p>0.01, * : p>0.05, the difference between data shown with the same letters is not statistically significant.

The Effects of Different Sowing and Harvesting Times on Hay Quality of Mountain spinach (*Atriplex nitens*) Grown in Arid Conditions

Table 5. ME and RFV contents of *Atriplex nitens* according to different years, sowing time and harvest periods

Year (Y)	Sowing time (ST)	Metabolizable energy (Mcal kg ⁻¹)			Year Aver.	Relative feed value				
		End of the vegetative period	Beginning of flowering	Full flowering		End of the vegetative period	Beginning of flowering	Full flowering	Year Aver.	
2019	ST.1	2.54 a	2.30 h-j	2.22 l	2.36	ST.1	121.97 a	89.50 ij	82.40 l	98.05
	ST.2	2.52 ab	2.28 i-k	2.26 j-l		ST.2	119.10 ab	87.33 jk	86.37 j-l	
	ST.3	2.43 de	2.25 j-l	2.35 gh		ST.3	104.53 de	87.53 jk	89.50 ij	
	ST.4	2.54 a	2.32 g-i	2.35 gh		ST.4	120.40 ab	94.87 gh	93.10 hi	
2020	ST.1	2.41 ef	2.41 ef	2.23 kl	2.35	ST.1	106.63 d	108.07 d	84.33 kl	99.66
	ST.2	2.49 bc	2.36 fg	2.23 kl		ST.2	114.67 c	99.03 fg	82.83 l	
	ST.3	2.45 c-e	2.34 gh	2.23 kl		ST.3	114.33 c	97.43 fg	83.50 kl	
	ST.4	2.46 cd	2.37 fg	2.30 h-j		ST.4	116.93 bc	100.43 ef	87.37 jk	
HT averg.		2.48 a	2.33 b	2.27 c	HT averg.	114.82 a	95.53 b	86.23 c		
ST Aver.		LSD value and significant			ST Aver.	LSD value and significant				
ST.1	2.35 b	Y		0.03 öd	ST.1	98.82 b	Y		2.03 öd	
ST.2	2.36 b	ST		0.02**	ST.2	98.22 b	ST		1.97**	
ST.3	2.34 b	Y x ST int.		0.03 öd	ST.3	96.21 c	Y x ST int.		2.78*	
ST.4	2.39 a	HT		0.02**	ST.4	102.18 a	HT		1.50**	
		Y x HT int.		0.03**			Y x HT int.		2.13**	
		ST x HT int.		0.04**			ST x HT int.		3.01**	
		Y x ST x HT int.		0.05**			Y x ST x HT int.		4.25**	

ST-1: mid-March, ST-2: late March, ST-3: early April, ST-4: mid-April

** : p>0.01, * : p>0.05, the difference between data shown with the same letters is not statistically significant.

Relative Feed Value

The relative feed value is accepted as a quality measure developed for alfalfa crop in the USA (Ball et al., 1996). The relative feed value is calculated using NDF and ADF values (Rohweder et al., 1978; Ball et al., 1996; Morrison, 2003). The relative feed value determined for alfalfa is accepted as 100 and it is accepted that the quality of the feeds falling below this value decreases (Redfearn et al., 2006). RFV value above 150 indicates that the grass is of first quality. RFV value between 125 and 150 2nd quality, 103-124 is 3rd quality, 87-102 is 4th quality, 75-86 is 5th quality, and below 75 is 6th quality (Rohweder et al., 1978).

The relative feed value varied between 82.40 and 121.97 according to the year, sowing time and harvest periods (Table 5). There has been no significant different in RFV value over the years. However, sowing time and harvest periods caused significant changes in RFV value. While the lowest RFV value (96.21) was obtained at the third sowing time, the RFV value (102.18) was the highest at the last sowing time. On the other hand, delaying the harvest periods caused significant decreases in the RFV value. It has also been determined in many studies that the RFV value starts to decrease with the progress of the development periods (Türk and Albayrak, 2012; Panahi et al., 2012; Temel and Keskin, 2019; Hou et al., 2021).

Relative feed value of *Atriplex nitens* was Class 5, even at the first sowing time of 2019, when the lowest RFV value was obtained (82.40) and harvests in full flowering. On the other hand, relative feed value of *Atriplex nitens* was 4th Class in the first sowing time of 2019 and the harvest at the end of the vegetative period, when the highest RFV value (121.97) was obtained.

CONCLUSION

The crude protein ratio of *Atriplex nitens* differed between 2019 and 2020 when the research was conducted. However, the other examined quality characteristics did not change over the years. Sowing and harvesting times had significant effects on all quality features. While NDF and ADF rates were low in late sowing, CP, DMD, DMI, DE, ME and RFV contents were high. CP, DMD, DMI, DE, ME and RFV of the early harvested plants were high, while NDF and ADF were low. According to results of research, it was determined that in order to obtain high quality forage from *Atriplex nitens* in dry

conditions, it should be sown in mid-March, which is the first sowing time, and harvested at the end of the vegetative period.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Acar R, Dursun S, 2012. Importance and Agricultural Usage of *Atriplex nitens* Schkuhr. International Journal of Ecosystems and Ecology Sciences, 2(3): 173-176.
- Acar R, Günçan A, 2002. Determination of the Morphological Characteristics and Crude Protein Contents of Some Wild Species Which Can Be Used As Forage Crops. Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences, 16 (29): 79-83.
- Acar R, Kayak N, Dal Y, Kal Ü, Seymen M, Koç N, Türkmen Ö, 2019a. The Effect of Different Sowing Times on Plant Characteristics of Mountain Spinach (*Atriplex hortensis* = *Atriplex nitens*). Manas Journal of Agriculture Veterinary and Life Sciences, 9(2): 81-84.
- Acar R, Özköse A, Kahraman O, Özbilgin A, Özcan MM, Özcan MM, 2019b. Determination of some plant characteristics and feed value of drought-resistant Mountain Swan (*Atriplex nitens*). Zeitschrift für Arznei- & Gewürzpflanzen, 24(2): 94-96.
- Acar R, Özköse A, Koç N, 2017. Investigation of Alternative Use Potential of *Atriplex nitens* Schkuhr. Journal of Bahri Dagdas Crop Research, 6 (2): 18-22.
- Aganga AA, Mthetho JK, Tshwenyane S, 2003. *Atriplex nummularia* (Old Man Saltbush): A Potential Forage Crop for Arid Regions of Botswana. Pakistan Journal of Nutrition, 2(2): 72-75.
- Akinshina N, Toderich K, Azizova A, Saito L, Ismail S, 2014. Halophyte Biomass, A Promising Source of Renewable Energy. Journal of Arid Land Studies, 24(1): 231-235.
- Anonymous, 2021a. *Atriplex nitens* Schkuhr. TUBİVES. http://194.27.225.161/yasin/tubives/index.php?sayfa=1&tax_id=1896, (Date of access: 26.10.2021).
- Anonymous, 2021b. Republic of Turkey Ministry of Environment, Urbanization and Climate Change, Directorate General for Meteorological Service.
- AOAC, 1997. Official Methods of Analysis. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists AOAC Intl., Gaithersburg, MD.
- Ball DM, Hoveland CS, Lacefield GD, 1996. Forage Quality in Southern Forages. Publ. By the Williams Printing Company, 124-132.
- Benzarti M, Ben Rejeb K, Debez A, Abdelly C, 2013. Environmental and Economical Opportunities for the Valorisation of the Genus *Atriplex*: New Insights. In: Hakeem K, Ahmad P, Ozturk M, (eds) Crop Improvement. Springer, Boston, MA.
- Boughalleb N, Trabelsi L, Harzallah-Skhiri F, 2009. Antifungal activity from polar and non-polar extracts of some *Chenopodiaceae* wild species growing in Tunisia. Nat Prod Res, 23:988–997.
- Buxton, D.R. 1996. Quality related characteristics of forages as influenced by plant environment and agronomic factors. Anim. Feed Sci. Technol. 40: 109-119.
- Christman S, 2003. *Atriplex hortensis*. <https://floridata.com/plant/709> (date of access: 25.02.2022).
- Collins, M. and Fritz, J.O. 2003. Forage Quality. In: Barnes RF, Nelson CJ, Collins M, Moore KJ (editors). Forages, Vol. I. 6th ed. Oxford, UK: Blackwell Publishing Company, pp. 363-390.

- El Shaer HM, 2010. Halophytes and salt-tolerant plants as potential forage for ruminants in the Near East region. *Small Ruminant Research*, 91:3–12.
- Fales SL, Fritz JO, 2007. Factors Affecting Forage Quality. Barnes RF, Nelson CJ, Moore KJ, Collins M, editors. *Forages*. 6th Edition Vol. II Chapter 37, A Blackwell Publishing, pp. 569-580.
- Fonnesbeck PV, Clark DH, Garret WN, Speth CF, 1984. Predicting energy utilization from alfalfa hay from the Western Region. *Proceeding of American Society of Animal Sciences (Western Section)*, 35: 305-308.
- Frost RA, Wilson LM, Launchbaugh KL, Hovde EM, 2008. Seasonal change in forage value of rangeland weeds in Northern Idaho. *Invasive Plant Science and Management*, 1; 343-351.
- FAO, 1990. Micronutrient assessment at the country level: An international study, *FAO Soil Bulletin*, No: 63, Rome
- 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.
- Grzeszczuk M, Jadczyk D, Kawecka A, Długosz I, 2010. Effect of sowing date on biological value of garden orache. *Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus*, 9(4): 163-169.
- Hoffman PC, Lundberg KM, Bauman LM, Shaver RD, 2003. The effect of maturity on NDF digestibility. *Focus on Forage* 5: 1-3.
- Hou L, Bai W, Zhang Q, Liu Y, Sun H, Luo Y, Song S, Zhang WH, 2021. A new model of two-sown regime for oat forage production in an alpine region of northern China. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-14.
- JMP, 2003. JMP 5.0.1, A Business Unit of SAS, Cary, NC.
- Jung HG, 2012. Forage Digestibility: The Intersection of Cell Wall Lignification and Plant Tissue Anatomy [online]. Website <https://animal.ifas.ufl.edu/apps/dairymedia/rns/2012/12junggrns2012.pdf> [accessed 12 February 2022].
- Kacar B, Katkat AV, Ozturk S, 2006. *Plant Physiology*. 2. ed. Ankara: Nobel Publication Distribution.
- Keskin B, Temel S, 2022. The Effects of Different Sowing and Harvest Periods on Herbage Yield and Some Yield Components of Mountain Spinach (*Atriplex nitens* Schkuhr) Grown in Rainfed Conditions. *Turkish Journal of Agricultural and Natural Sciences*, 9(2): 340-349.
- Khalil JK, Sawaya WN, Hyder SZ, 1986. Nutrient composition of *Atriplex* leaves grown in Saudi Arabia. *Journal of Range Management*, 39: 104-107.
- Kır AE, 2016. Determination of Seed Yield and Some Characteristics of Different Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Variety and Populations In Iğdir Ecological Conditions. Master Thesis, Iğdir University, Institute of Science and Technology, Iğdir.
- Kır AE, Temel S, 2017. Determination of Seed Yield and Some Agronomical Characteristics of Different Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Genotypes under Irrigated Conditions. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 7(1): 353-361.
- Koocheki A, 2000. Potential of Saltbush (*Atriplex* spp.) as a Fodder Shrub for the Arid Lands of Iran. pp: 178-183. In: (Eds) Gintzburger, G, Bounejmate M, Nefzaoui A, 2000. *Fodder Shrub Development in Arid and Semi-arid Zones*. Proceedings of the Workshop on Native and Exotic Fodder Shrubs in Arid and Semi-arid Zones 27 Oct-2 Nov 1996, vol: I, Hammamet, Tunisia.

- Kutlu HR, Görgülü M, Çelik LB, 2005. General Animal Nutrition-Lecture Note. Çukurova University, Faculty of Agriculture, Department of Animal Science, Department of Feeds and Animal Nutrition, Adana.
- Kutlu HR, Özen N, 2009. Recent Advances in Animal Nutrition. VI. National Animal Science Congress, Erzurum.
- Morrison JA, 2003. Hay and pasture management. Chapter 6, Hay and Pasture. <http://extension.cropsciences.illinois.edu/handbook/pdfs/chapter06.pdf> (date of access: 21.02.2022).
- Oddy VH, Robards GE, Low SG, 1983. Prediction of in vivo dry matter digestibility from the fiber nitrogen content of a feed. In: Robards, G.E., Packham, R.G. (Eds.), Feed Information and Animal Production. Common wealth Agricultural Bureau, Farnham Royal, UK.
- Önal Aşçı O, Acar R, 2018. Quality of Roughage. Ankara, Turkey: Positive Printing and Packaging Industry Trade Company.
- Özyiğit Y, Bilgen M, 2006. Effect of different cutting stages on some quality factors in various legume forage crops. Mediterranean Agricultural Sciences, 19: 29-34.
- Panahi F, Assareh MH, Jafari M, Jafari A, Arzani H, Tavili A, Zandi Esfahan E, 2012. Phenological effects on forage quality of *Salsola arbuscula*, *Salsola orientalis* and *Salsola tomentosa* in three habitats in the central part of Iran. Middle-East Journal of Scientific Research, 11: 800-807.
- Papanastasis VP, Yiakoulaki MD, Decandia M, Dini-Papanastasi O, 2008. Integrating woody species into livestock feeding in the Mediterranean areas of Europe. Animal Feed Science and Technology, 140: 1-17.
- Rabbimov A, Bekchanov B, Mukimov T, 2011. Chemical Composition and Palatability of Some Species of Halophytes. Arid Ecosystems, 1(2): 104-109.
- Razzaghi F, 2011. Acclimatization and agronomic performance of quinoa exposed to salinity, drought and soil-related abiotic stresses. (MSc), Department of Agroecology Science and Technology, Aarhus University.
- Redzic SJ, 2006 Wild edible plants and their traditional use in the human nutrition in Bosnia-Herzegovia. Ecology of Food and Nutrition, 45: 189-232.
- Richards LA, 1954. Origin and nature of saline and alkali soil, In: Diagnosis and improvement of saline and alkali soil. Agricultural Handbook No: 60, USDA, Washington, D.C., USA, 1-6.
- Redfearn D, Zhang H, Caddel J, 2006. Forage quality interpretations. Oklahoma Cooperative Extension Service F-2117. <http://pods.dasnr.okstate.edu/docushare/dsweb/Get/Document-2557/F-2117web.pdf> (date of access: 09 March 2022).
- Rohweder DA, Barnes RF, Jorgensen N, 1978. Proposed hay grading standards based on laboratory analyses for evaluating quality. Journal of Animal Science, 47: 747-759.
- Sheaffer CC, Peterson MA, Mccalin M, Volene JJ, Cherney JH, Johnson KD, Woodward WT, Viands DR, 1995. Acid detergent fiber, neutral detergent fiber concentration and relative feed value. North American Alfalfa Improvement Conference, Minneapolis.
- Tan M, Temel S, 2017. Studies on the adaption of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) to Eastern Anatolia Region of Turkey. AGROFOR International Journal, 2(2): 33-39.
- Temel I, Keskin B, 2019. The effects on nutrient content of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) of different row spacing and intra-row spacing. International Journal of Agriculture and Wildlife Science (IJAWS), 5(1): 110 – 116.

- Temel S, Keskin B, 2020. The effect of morphological components on the herbage yield and quality of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) grown in different dates. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 44(5): 533-542.
- Temel S, Keskin B, 2022. The effect of different sowing and harvest periods on herbage yield and some yield components in Mountain Spinach as alternative forage resource. International Journal of Agriculture and Wildlife Science, 8(1): 92-107.
- Temel S, Tan M, 2012. Alternatif Yem Bitkileri (Alternative Forage Crops). Atatürk University Faculty of Agriculture Course Publications, No: 246.
- Temel S, Yolcu S, 2020. The effect of different sowing time and harvesting stages on the herbage yield and quality of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). Turkish Journal of Field Crops, 25(1): 41-49.
- Türk M, Albayrak S, 2012. Effect of harvesting stages on the forage yields and quality in pea cultivars of differing leaf types. Turkish Journal of Field Crops, 17: 111-114.
- Türkeş M, 2012. A Detailed Analysis of the Drought, Desertification and the United Nations Convention to Combat Desertification. Marmara Journal of European Studies, 20(1): 7-56.
- Ülgen N, Yurtsever N, 1974. Turkey Fertilizer and Fertilization Guide (Türkiye Gübre ve Gübreleme Rehberi). Soil and Fertilizer Research Institute Technical Publication No:28, Ankara.
- van Niekerk WA, Hassen A, Vermaak PJ, Coertze RJ, 2009. Influence of species/cultivar and season on the quality of *Atriplex* grown at different sites in South Africa. South African Journal of Animal Science, 39 (1): 238-241.
- Van Soest PJ, Robertson JB, Lewis BA, 1991. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber and non-starch polysaccharides in relation to animal nutrition. Journal of Dairy Science, 74: 3583-3597.
- Watson MC, 1990. *Atriplex* species as irrigated forage crops. Agriculture, Ecosystems and Environment, 32: 107-118.
- Yousef Elahi M, 2013. Determination of nutritive value of five species of halophyte plants used by camel in East South Iran. International Research Journal of Applied and Basic Sciences, 4(9): 2721-2725.

To Cite: Gültekin Ş, Kaya E, 2022. The Use of Whey Powder Additions for Grass Silage: Effects on Nutrient Content, Fermentation Properties and Aerobic Stability. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1843 - 1848.

The Use of Whey Powder Additions for Grass Silage: Effects on Nutrient Content, Fermentation Properties and Aerobic Stability

Şevin GÜLTEKİN¹, Emrah KAYA^{2*}

ABSTRACT: The aim of this study was to determine the nutrient content, fermentation properties, and aerobic stability of grass ensiled with the addition of different doses of whey powder. Freshly cut grasses (*Festuca arundinacea*, *Festuca rubra*, *Poa pratensis*, and *Lolium perenne*) were ensiled with the addition of whey powder at a rate of 0, 2, 4, and 6% in the laboratory in 1.5-liter plastic jars with 4 replications. At the end of the 60-day ensiling period, the nutrient content, fermentation properties, and aerobic stability values of silages were investigated. The pH measurements revealed that the silages were of high quality. Although dry matter (DM), crude protein (CP), and ether extract (EE) values increased depending on the increase in whey powder rate in the silages, crude ash (CA), ADF, and NDF values decreased. The lowest pH and the highest Fleig Score (FS) were obtained in silage with a 6% whey powder addition. Except in the control group, no mold formation was detected in silage groups after the seven-day aerobic stability test. As a result, different mixing ratios of grass and whey powder did not cause negative results in silages and increased the quality. According to Fleig scores and aerobic stability results, the best quality silages were obtained from silages with 4 and 6% whey powder additions. It was concluded that the ensiling of grass with whey powder was effective in improving the nutritional and fermentation quality of silages and provided a partial solution to environmental pollution.

Keywords: Grass, silage, whey powder, fermentation, aerobic stability

¹ Şevin GÜLTEKİN ([Orcid ID: 0000-0002-6879-0817](https://orcid.org/0000-0002-6879-0817)), İğdır University, Postgraduate Education Institution, Department of Animal Science, İğdır, Türkiye

^{2*} Emrah KAYA ([Orcid ID: 0000-0001-7337-0406](https://orcid.org/0000-0001-7337-0406)), İğdır University, Faculty of Agriculture, Department of Animal Science, İğdır, Türkiye

*Corresponding Author: Emrah KAYA, e-mail: emrah.kaya@igdir.edu.tr

This study was produced from Şevin Gültekin's MSc thesis and supported by the İğdır University Scientific Research Projects Coordination Unit under project number ZIF0621Y19.

INTRODUCTION

Roughages are very important in terms of eliminating the feeling of hunger, providing satiety, and the nutritional physiology of animals (Kılıç, 2006). In addition to the feed expenses, which constitute 60-70% of the production cost in animal nutrition, the inability to reach quality roughages is also an important problem. Since the quality roughage consumption of animals decreases, the requirements cannot be met, which reduces the yield and quality. As in all seasons, in order to increase meat and milk yield in winter, green fodder plants, which are abundant in other seasons, should be stored by making silage and fed to animals in winter (Karşlı and Bingöl, 2009, Levendoğlu and Karşlı, 2010). Grasses are more cost-effective and require fewer labor force when compared with other roughage sources. However, feeding with the grass after it has dried causes nutrient losses and necessitates more labor. In order to increase the usefulness of grass in the nutrition of ruminants, it is important to feed and keep it by making silage instead of giving it by drying (Akyıldız, 1986; Kamalak et al., 2009; Kaya et al., 2009). Considering both the feed value and the production cost, the importance of intensive use of silage feeds in the nutrition of ruminants is emphasized (Yüksel, 2011).

When the benefits of silage are considered, it is the most important roughage source for ruminants (Machin, 1999). To improve the nutritional qualities of silages and increase their utility for animals, various silage additives are applied during the silage production process of roughages (Kung et al., 2000; Cajarville et al., 2012; Atalay and Kamalak, 2017). The search for alternative feed materials has directed producers and researchers in the livestock sector to natural resources, and studies on the evaluation, processing, and use of waste and residues have been emphasized. It has been reported that the demand for cheap and easily available raw material sources has increased in order to reduce the cost of feed and to provide natural nutrition.

Most of the whey, which is released as waste material as a result of cheese production, is discarded without being evaluated (El-Shewy, 2016; El-Tanboly et al., 2017). Whey powder, which is used in some foods, meat products, and beverages, is known to contain high levels of lactose as an industrial raw material (Küçüköner, 2011). Due to its high lactose content, it is thought that it can be used as an additive with the potential to increase silage quality in the silage of feeds with low water-soluble carbohydrate content (Castano and Villa, 2017; Keener, 2019).

Within the scope of this study, it was thought that adding whey powder to grass could increase the dry matter content of silages, decrease pH, and improve silage quality. The aim of this study was to determine the nutrient content, fermentation properties, and aerobic stability of grass ensiled with the addition of different doses of whey powder.

MATERIALS AND METHODS

The silage material for the research was grown in Iğdır University Şehit Bülent Yurtseven Campus in 2021; a mixture of *Festuca arundinacea* (50%), *Festuca rubra* (20%), *Poa pratensis* (5%), and *Lolium perenne* (25%) formed grasses. Whey powder, which is used as an additive, comes from a private recycling company in Tekirdağ that enables the evaluation of whey; it was obtained after concentrating pasteurized whey, reducing the minerals with the demineralization process, and obtaining it by the spray dry method. The whey powder consists of 11% protein, 6% ash, 1% fat, and 70% lactose.

The grasses cut with automatic mowers were spread on clean ground and homogeneously mixed with the whey powders at the ratios of 0, 2, 4, and 6%, which were previously weighed and prepared.

Afterwards, this mixture was hand-pressed into 1.5-liter capacity plastic jars in such a way that there was no air left. Each treatment was prepared in triplicate.

The silage period of grass was determined as 60 days. At the end of the ensiling period, the samples were opened and physical and chemical analysis methods were used to obtain the findings of pure and whey powder-added grass silages. Dry matter (DM), crude ash (CA), ether extract (EE), and crude protein (CP) contents of the silages were determined according to the method reported by AOAC (1990). ADF and NDF contents were determined by Van Soest et al. (1991) according to the method reported. The pH of the silage samples was determined by an electronic pH meter with a sensitivity of 0.01 and a digital display. The temperature change that occurred after the contact of the grass silage with the air was recorded every hour by means of the temperature probes (TMC6-HD), and the data was loaded into the loggers. These data were then transferred to a computer to determine the aerobic stability of the silage materials (Kung et al., 2000).

In order to determine the quality of grass silages, Fleig scores (FS) (Kılıç, 1984) and Required pH (RpH) (Meeske, 2005) values were determined according to the equations given below.

$$\text{Fleig Score} = 220 + (2 \times (\% \text{ DM} - 15)) - (40 \times \text{pH}) \quad (1)$$

The following Fleig Scores are used to identify silage quality classes;
0-20: bad; 21-40:medium; 41-60:satisfactory; 61-80:good; 81-100:very good; 100+:excellent

$$\text{Required pH value} = (0.00359 \times \text{DM}) + 3.44 \quad (2)$$

The study's data were statistically evaluated (Tukey 5%) using one-way analysis of variance (One-way ANOVA) with SPSS (2017).

RESULTS AND DISCUSSION

Nutrient content, fermentation properties, and aerobic stability results of silages are given below. In comparison to the control group (Table 1), adding whey powder to grass silages increased the level of DM by 2.9% in the samples with 6%, 1.53% in 4%, and 0.85% in 2%. The CA, ADF, and NDF levels of silage samples were significantly reduced with the whey powder addition ($P < 0.05$). The addition of whey powder had no statistically significant influence on the CP and EE contents, which varied from 20.49 to 22.95% and 3.48 to 3.80%, respectively.

Table 1. Nutrient content of silage mixtures.

Treatments	DM	CA	CP	EE	ADF	NDF
Grass + % 0 WP	25.77 ^c	12.35 ^a	20.49	3.48	11.41 ^a	15.24 ^a
Grass + % 2 WP	26.62 ^b	11.77 ^b	20.81	3.80	8.30 ^b	13.55 ^a
Grass + % 4 WP	27.30 ^b	11.61 ^b	21.86	3.59	9.86 ^{ab}	11.10 ^{ab}
Grass + % 6 WP	28.67 ^a	11.84 ^b	22.95	3.76	7.87 ^b	8.33 ^b
SEM	0.254	0.136	1.713	0.955	0.904	1.323
Sig.	***	***	NS	NS	***	***

^{abc} Column means with common superscripts do not differ ($P > 0.05$). WP: Whey powder. DM: Dry matter (%). CA: Crude ash (% of DM). CP: Crude protein (% of DM). EE: Ether extract (% of DM). ADF: Acid detergent fiber (% of DM). NDF: Neutral detergent fiber (% of DM). SEM: standard error mean. Sig: Significant level. ***: $P < 0.05$. NS: Non-significant.

Contrary to Nkosi et al. (2013), the whey powder additives seemed to have a significant effect on the crude fiber values of the silages. The crude fiber content of grass silages decreased significantly with the addition of whey powder. This decrease in crude fiber values is in accordance with the findings of Kamalak et al. (2009) and Özüretmen et al. (2022).

Some research are also stated that adding whey to the silage significantly increased the dry matter level, which is consistent with the data obtained from the current study (Nkosi et al., 2013;

The Use of Whey Powder Additions for Grass Silage: Effects on Nutrient Content, Fermentation Properties and Aerobic Stability

Atalay and Kamalak, 2018; Atalay and Öztürk, 2018; Atalay and Öztürk, 2019; Güven and Kamalak, 2021). The fact that the additions are in powder form is assumed to be the reason for the increase in the dry matter content of grass silages. The crude ash content of grass silages varied between 11.16 and 12.35% and decreased significantly with the increase in whey powder usage rate. The reason for this decrease in the crude ash content of silages is that the crude ash content of the additive is lower than that of grass. This decrease in crude ash values is in accordance with the findings of Atalay and Öztürk (2018), and Güven and Kamalak (2021).

The pH, FS, and RpH values of silage samples were significantly affected by the whey powder addition ($P < 0.05$). The data presented in Table 2 shows that whey powder addition decreased the pH value and improved the fermentation quality of studied silages. As the dose increased, the pH of the groups decreased, with the lowest value found in the 6% whey powder added group.

Table 2. Fermentation properties of silage mixtures.

Treatments	pH	FS	RpH
Grass + % 0 WP	4.73 ^a	67.21 ^c	4.36 ^c
Grass + % 2 WP	3.95 ^b	99.98 ^b	4.39 ^b
Grass + % 4 WP	3.73 ^b	110.14 ^{ab}	4.42 ^b
Grass + % 6 WP	3.69 ^b	114.74 ^a	4.47 ^a
SEM	0.105	4.018	0.009
Sig.	***	***	***

^{abc} Column means with common superscripts do not differ ($P > 0.05$.) WP: Whey powder. FS: Fleig score. RpH: Required pH value. SEM: standard error mean. Sig: Significant level. ***: $P < 0.05$.

According to Özüretmen et al. (2022), the addition of whey powder to alfalfa decreased the pH value of silage samples. The results of the current study are in accordance with the findings of Özüretmen et al. (2022). In another study, 10% whey addition to corn silage showed a 7% decrease in silage pH compared to the control group, while in the current study, a decrease of nearly 22% was observed between the control group and the highest dose, 6%, with whey powder addition (El-Tanboly et al., 2017). It is predicted that this difference is due to the difference in lactose concentration in powder and liquid form.

On the other hand, whey powder increased the Fleig Score by improving the physical properties. The FS of silages significantly increased with the whey powder addition and varied between 67.21 and 114.74 ($P < 0.05$). In comparison to the control group (Table 2), adding whey powder to grass silages increased the level of FS by “excellent” in the samples with 4 and 6%, and “very good” in the 2% addition. In the study of Özüretmen et al. (2022); 4% whey powder added to alfalfa silage could increase the silage quality from “medium” to “good”, while the quality of grass silage increased to “excellent” with the same amount of additives. It is estimated that this difference between the results is due to the difference between the parameters used in the calculation of the Fleig Score.

The RpH value of silages significantly increased with the whey powder addition and varied between 4.36 and 4.47 ($P < 0.05$). This increase in RpH values is in accordance with the findings of Güven and Kamalak (2021). Since the required pH results were calculated using the dry matter values of the current silages, the effects of additives on the dry matter of silages directly affect these results.

The effects of adding different doses of whey powder to grass silages on the aerobic stability of silages were determined by measuring the temperature changes of the silages for the first seven days. The time of degradation and temperature changes in silages are shown in Figure 1.

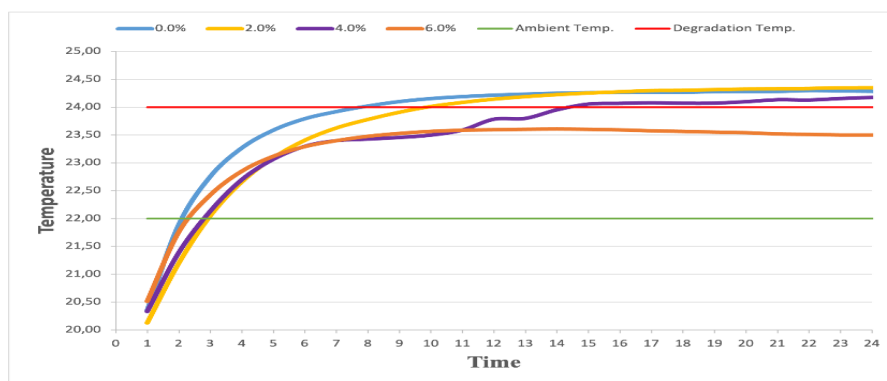


Figure 1. Effect of whey powder on aerobic stability of grass silages.

The temperatures measured from the silages with 0, 2, and 4% additives were higher than the ambient temperatures. However, the temperature change of the silage with 6% whey added was lower than the ambient temperature, ensuring that the silage did not show degradation. After the seven-day aerobic stability test, no mold formation was found in the silage groups except the control group. Özüretmen et al. (2022) reported that the addition of whey powder to alfalfa silages prevented mold formation in the added groups. As a result of both studies, it was concluded that the addition of whey powder additives prevented the formation of mold.

CONCLUSION

The findings obtained in this study support the notion that completely organic whey powder, rich in water-soluble carbohydrates and lactose, which was used as an additive in the production of different silages, can be used to obtain better quality meadow silages and will provide added value to the economy. The nutrient content, fermentation properties, and aerobic stability of grass silage were improved with whey powder addition. The additive provided a crucial improvement in aerobic stability and prevented the mold growth. Considering the nutrient content, fermentation properties, and aerobic stability results, it has been reported that the most effective doses of whey powder additive that can be used for silage of grasses will be 4 and 6%. Also, it is concluded that utilizing whey powder, an industrial waste, as a silage additive would yield economic gains and a partial solution to environmental pollution.

Acknowledgement

This study was produced from Şevin Gültekin's MSc thesis and supported by the Iğdır University Scientific Research Projects Coordination Unit under project number ZIF0621Y19.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Akyıldız AR, 1986. Yemler Bilgisi ve Teknolojisi. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları No: 974, Ders Kitabı: 286. s: 411. Ankara, Türkiye.
- AOAC, 1990. Official method of analysis. Association of Official Analytical Chemists, 15th ed., pp. 66-88. DC, Washington, USA.
- Atalay AI, Kamalak A, 2017. The use of Locust Bean Fracture as a Silage Additive for Grass. IV. IMCOFE International Multidisciplinary Congress of Eurasia, 2017, Rome.

The Use of Whey Powder Additions for Grass Silage: Effects on Nutrient Content, Fermentation Properties and Aerobic Stability

- Atalay, AI, Kamalak, A. 2018. Keçiyoynuzu kırığının çayır otu silajının *in vitro* ve *in situ* parçalanmasına etkisi. Journal of the Institute of Science and Technology, 8(4), 361-367.
- Atalay AI, Öztürk, D, 2018. Melas ve Defne Yaprağı Karışımının Yonca Silajı Yapımında Kullanımı. Iğdır International Conference On Multidisciplinary Studies, 2018, Iğdır.
- Atalay AI, Öztürk D, 2019. Melas Ve Defne Yaprağı Karışımının Yonca Silajının İn Vitro Gaz Üretimi, Metabolik Enerji Ve Organik Madde Sindirim Derecesine Etkisi. UMTEB 6. Uluslararası Mesleki Ve Teknik Bilimler Kongresi.2019, Iğdır.
- Cajarville C, Britos A, Garcarena D, Repetto JL, 2012. Temperate Forages Ensiled with Molasses or Fresh Cheese Whey: Effects on Conservation Quality, Effluent Losses and Ruminant Degradation. Animal Feed Science and Technology, 171(1): 14-19.
- Castano GA, Villa LM, 2017. Use of Whey and Molasses as Additive for Producing Silage of Cuba OM-22 (*Cenchrus purpureus x Cenchrus glaucum*). Cuban Journal of Agricultural Science, 51: 61-70.
- El-Shewy AA, 2016. Whey as a Feed Ingredient for Lactating Cattle. Science International, 4: 80-85.
- Güven İ, Kamalak A, 2021. The Use of Honey Locust Pods as a Silage Additive for Grass. Black Sea Journal of Engineering and Science, 4(1): 22-28.
- El-Tanboly ES, El-Hofi M, Khorshid, 2017. Recovery of Cheese Whey, a By-Product from the Dairy Industry for Use as an Animal Feed. Journal of Nutritional Health and Food Engineering, 6(5): 148-154.
- Kamalak A, Bal MA, Aydın R, Atalay AI, 2009. Gladiçya Meyvesinin Katkı Maddesi Olarak Yonca Silajında Kullanımı. Tubitak Proje Raporu. 1: 64, Ankara, Türkiye.
- Karsli MA, Bingöl NT, 2009. The Determination of Planting Density on Herbage Yield and Silage Quality of Jerusalem Artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) Green Mass. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 15, 581-586.
- Kaya İ, Ünal Y, Elmalı DA, 2009. Effects of Different Additives on the Quality of Grass Silage and Rumen Degradability and Rumen Parameters of the grass Silage in Rams. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 15(1): 19-24.
- Keener L, 2019. Whey Powder and Food Safety Risks: A Lesson in Validation and Verification. Food Safety Magazine. 16 April 2019.
- Kılıç A, 1984. Silage Feed. Bilgehan Press, 350 pp. Izmir, Turkey.
- Kılıç A, 2006. Hayvan Beslemede Kullanılan Tampon Maddeler. Hasad hayvancılık. 21/251, S. 50-51.
- Kung LJ, Robinson JR, Ranjit NK, Chen JH, Golt CM, Pesek JD, 2000. Microbial Populations, Fermentation End Products, and Aerobic Stability of Corn Silage Treated with Ammonia or a Propionic Acid-Based Preservative. Journal of Dairy Science, 83, 1479-1486.
- Küçüköner E, 2011. Peynir Tozu ve Peynir Altı Suyu Tozu Üretimi, 1.Ulusal Helal ve Gıda Kongresi, Gıda Katkı Maddeleri Sorunlar ve Çözüm Önerileri, Ankara, 80-85 s.
- Levendoğlu T, Karslı MA, 2010. The possibilities of ensiling of wet sugar beet pulp with wheat bran and the determination of silage quality and digestibility (I. Silage quality). Yüzüncü yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 21(3), 175-178.
- Machin DH, 1999. The Potential Use of Tropical Silage for Livestock Production with Special Reference to Smallholders. FAO Elec-tronic conference on tropical silage. Rome, Italy, 161.
- Meeske R, 2005. Silage additives: Do they make a difference? South African Journal of Animal Science, 6: 49-55.
- Nkosi BD, Groenewald IB, Meeske R, Motiang MD, Langa T, 2013. Effects of Inoculating Citrus (*Citrus Sinensis*) Tree Leaves with Either Bacterial or Whey on the Fermentation and Aerobic Stability of Silage. African Journal of Agricultural Research, 8(9): 792-796.
- Özüretmen S, Özelçam H, İpçak HH, 2022. Effects of Whey Powder on Fermentation Quality, Nutritive Value, and Digestibility of Alfalfa Silage. Journal of Animal and Feed Sciences, 31(1): 65-72.
- SPSS, 2017. Statistics for Windows, Version 25.0. Chicago, IL: SPSS Inc.
- Van Soest PV, Robertson JB, Lewis BA, 1991. Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides In Relation To Animal Nutrition. Journal of Dairy Science, 74(10): 3583- 3597.
- Yüksel Ş, 2011. Anason Posalarına Melas ve/veya Laktik Asit Bakteri İnokulantları İlavesinin Silaj Fermantasyon Özellikleri ve Aerobik Stabilitate Üzerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ. 44

Bibliometric Analysis for Genomic Selection Studies in Animal Science

Hasan ÖNDER¹, Cem TIRINK^{2*}

ABSTRACT: The animal breeding studies rapidly increased over the last century. When the genomic selection tool introduced, scientists and animal breeders have a new area to work with increasing computer power and genomic tools. In this study, it was aimed to show the situation of last 25 years of the genomic selection studies. Results showed that the number of authors per article showed that the genomic selection is a collaborative work that its tasks should be shared by group of scientists. Only about 1/3 of the genomic selection studies related to animal science. Its reason may be hardness of working with animals and generation interval which is more easy for plant breeding. When the article issues examined it can be seen that most of the articles were related to dairy science because this method widely use for dairy industry especially to determine candidate sire. The keyword “genomic selection” is widely used even this is a prediction method. It is the proof that the genomic selection is generally accepted idiom. Citation values of the most cited articles also showed that this method mostly affect the dairy science.

Keywords: Genomic selection, genomic prediction, animal breeding, bibliometry, citation

¹ Hasan ÖNDER ([Orcid ID: 0000-0002-8404-8700](https://orcid.org/0000-0002-8404-8700)), Ondokuz Mayıs University, Faculty of Agriculture, Department of Animal Science, Biometry and Genetic Unit, TR55139, Samsun, Türkiye

² Cem TIRINK ([Orcid ID: 0000-0001-6902-5837](https://orcid.org/0000-0001-6902-5837)), Iğdır University, Faculty of Agriculture, Department of Animal Science, Biometry and Genetic Unit, TR76000, Iğdir, Türkiye

*Corresponding Author: Cem TIRINK, e-mail: cem.tirink@gmail.com

INTRODUCTION

In order to improve animal production and product quality, which are of great importance in human nutrition, it is necessary to improve environmental conditions and improve genetic structures for farm animals (Önder and Abacı, 2015; Abacı and Önder, 2020). In general, the aim of animal breeding is to genetically improve the population by changing the allele frequency of the relevant yield trait so that farm animals produce more efficiently under expected future production conditions. Genetic improvement for economic traits can be achieved by selecting the best individuals of the current generation and using them as parents of the next generation (Önder et al., 2015; Olfaz et al., 2019). Traditional genetic improvement in farm animals has been very successful in predicting breeding values using phenotypes and pedigree information. Unlike traditional animal breeding methods, it is able to estimate breeding values more accurately using information on variation in DNA sequence among animals (Goddard and Hayes, 2007; Wan et al., 2016). The frontier of the genomic studies began with marker-assisted selection (MAS) which appeared in 1980's for dairy cattle. It was assumed that the main benefit of marker-assisted selection would be extensive use of young bulls based on both pedigree and marker information. Several breeding programs based on this strategy were applied to dairy cattle beginning in the first decade of 21th century (Weller et al., 2017).

Animal breeding studies getting hard because decreasing the genetic variation by selection pressure and genomic selection methods can be used as alternative way to sustainability of animal breeding (Seyedsharifi et al., 2018). The revolution in animal breeding has been created by Genomic selection (GS). Unlike traditional selection methods, GS estimates the genetic value of individuals with all genotypes, even if the phenotype has not been determined, based on estimates of marker effects (Ding et al., 2013). With genomic selection (GS) theory, instead of using a limited number of marker belonging to individual animals, the breeding value obtained by using the information belonging to all the markers in the genome has been named as genomic estimated breeding value (GEBV) using the genomic prediction (GP) of additive genetic merits of selection candidates (Taylor et al., 2016; Abacı and Önder, 2020). Different statistical models for GP were first described by Meuwissen et al. (2001), who used simulation to evaluate the performance of linear mixed models and Bayesian mixture models for estimation of marker effects and GEBVs (Taylor et al., 2016). With the introduction of high-density (including >50,000 markers) SNP chips in 2008, genomic selection begun to take place. This technology was successfully implemented in the many countries. The adoption of breeding programs based on genomic selection in major milk producing countries has led to significant changes in the dairy industry worldwide (Weller et al., 2017).

In this study, the literature related to genomic selection since its started to be worked was examined to understand the evaluation and spreading of genomic selection.

MATERIALS AND METHODS

In this study, studies related to genomic selection between the years 1995-2021 were taken into account. In this context, the "genomic selection" expression was used for searching on the Web of Science (WoS) database. In addition, the WoS categories were refined for the "Agriculture dairy animal science". The bibliographic information under the heading "Agriculture dairy animal science" of 1293 of 4002 studies on genomic selection from 1995 to 2021 was used as material.

The bibliometric analysis method is a computer-assisted scientific analysis method that determines all published researches, authors and the relationships between them (Han et al., 2020). In addition, bibliometric analysis can afford an all-inclusive network of visualizations and associative information about the chosen topic to understand the overall picture. Initially, the bibliometric analysis method was

used when examining the most effective publications primarily by author or citation information. Recently, it has adopted using bibliometric analysis, sociometric analysis and network analysis methods based on data such as keywords, titles and abstracts. The main step to perform bibliometric analysis is the data collection process. In this context, the process started to search for the issue with the essential keywords in WoS.

In this study, the bibliometric analysis for genomic selection term in animal science studies was performed with R software (R Core Team, 2020). For this aim, the bibliometrix package were used (Aria and Cuccurullo, 2017). The bibliographic data were obtained from the WoS system in Plain text format. Further, the data was changed as the data frame by using “convert2pdf” function. The biblioAnalysis function was used for performing the bibliometric analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

The researchers published a total of 1293 studies from 77 sources such as journals, books, etc., about "genomic selection in animal science" by 2973 authors. In the 1293 authors, only 61 studies has been single authored documents of afromentioned topic. The genomic selection in animal science examined within the scope of authors collaboration that there were 2.3 authors per document. When the collaboration index examined, there were 2.41. The annual percent growth rate for scientific production is approximately 7.134388. The graphic of the number of publications in terms of yearly scientific output is given in Figure 1. According to Figure 1, while the number of genomic selection studies in animal science was 1 in 1996, how much this subject has been used over the years can be seen.

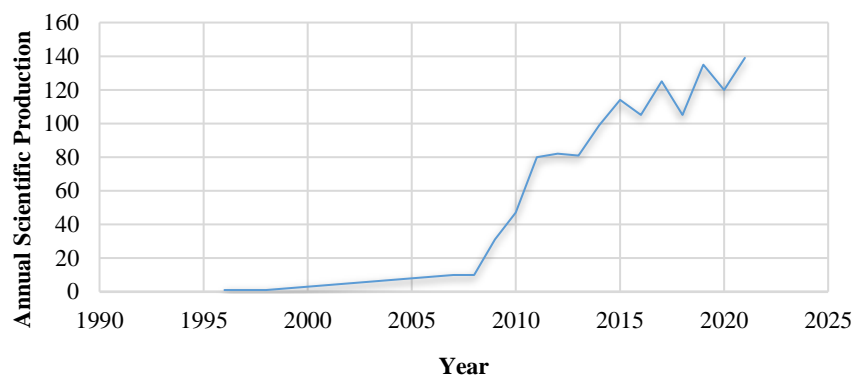


Figure 1. Annual scientific production about genomic selection in animal science

In addition, general information on bibliographic data on genomic selection in animal science is given in Table 1. According to Table 1, journals, books, etc. A total of 1293 studies have been published in some sources.

Table 1. The primary information of the data

Information	Number
Documents	1293
Sources (Journals, Books, etc)	77
Average years from publication	6.03
Average citations per document	23.75
Average citations per year per document	2.628
References	24661
Authors of single-authored documents	61
Documents per Author	0.435
Authors per Document	2.30
Co-Authors per Documents	5.30
Collaboration Index	2.41

A total of 4001 studies were utilized about the genomic selection. However, 1293 studies were used about the genomic selection in the animal science (Table 2). According to Table 2, the most common form of publication related to genomic selection is the article. In addition, there are twenty-four book chapters, two early access studies, forty-one proceeding papers, and 80 reviews about genomic selection in animal science.

Table 2. Document types for genomic selection

Document Types	Number
Article	1045
Book chapter	24
Early access	2
Proceeding paper (Article)	36
Correction	2
Editorial material	15
Meeting abstract	84
Review	80
Proceeding paper	5

Table 3 provides information about which journals the published articles are published in about the genomic selection in animal science. In this context, the top 10 journals of the list were shared. According to Table 3, the researchers published 259 articles in the Journal of Dairy Science journal as the first chosen journal. The second journal was Genetics Selection Evolution with the number of 201 articles. The least selected journal was INRA Productions Animales with thirty-one articles.

Table 3. The most published articles in journals

Sources	Number of Articles
Journal of Dairy Science	259
Genetics Selection Evolution	201
Journal of Animal Science	189
Journal of Animal Breeding and Genetics	96
Animal	68
Livestock Science	56
Animal Genetics	48
Animals	42
Animal Production Science	33
INRA Productions Animales	31

Figure 2 shows that the most preferred keywords in publications by the authors. According to Figure 2, genomic selection expression was used as the 10 most preferred keywords. In addition, expressions such as dairy cattle, genomic prediction, accuracy, beef cattle, SNP have been used extensively.

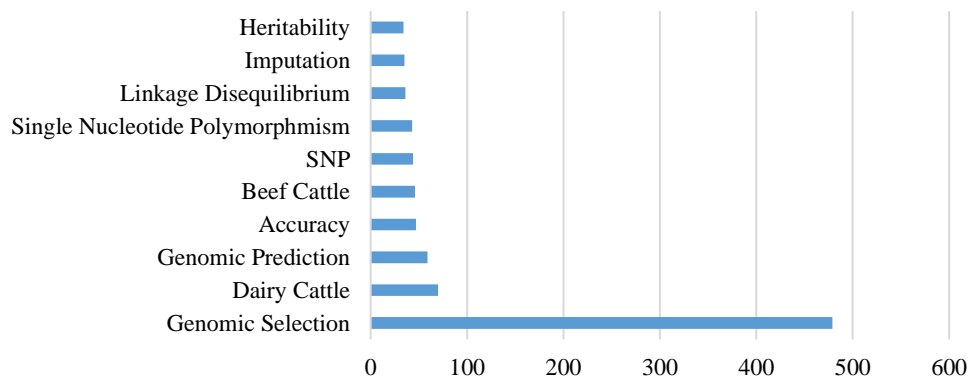


Figure 2. The most chosen keywords for genomic selection

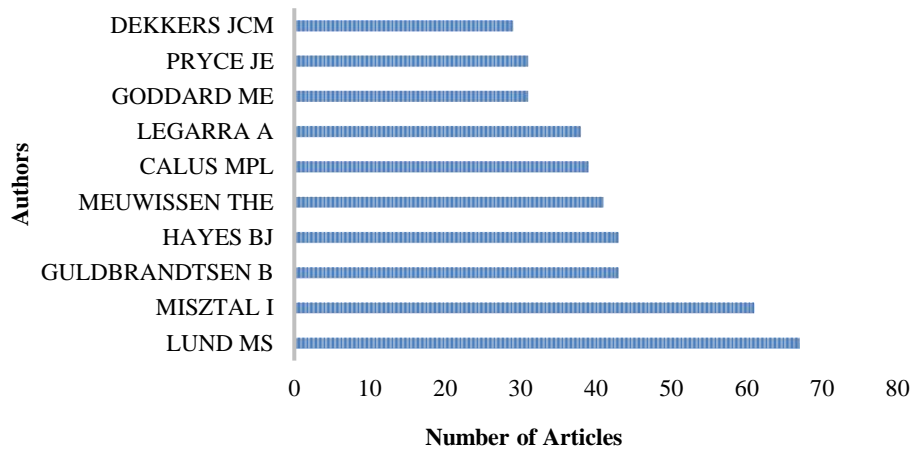


Figure 3. Productive authors for genomic selection

Figure 3 shows the most leading authors for the genomic selection researches. According to Figure 3, the most leading author was Lund MS and Misztal I, with 67 and 61 articles about genomic selection, respectively. In addition, Dekkers JCM is the author with the least number of publications in the top 10 today, with 29 articles.

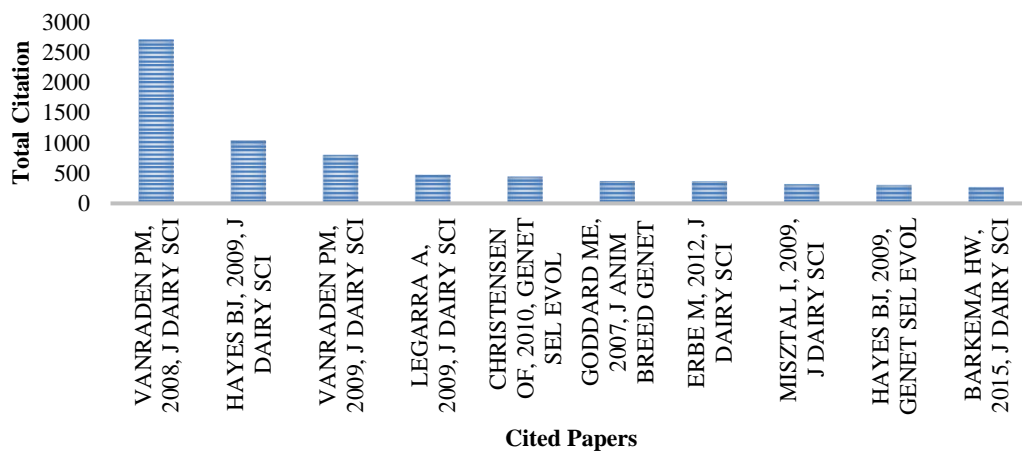


Figure 4. The most cited article

Figure 4 provides information on the most cited articles on genomic selection. As a result of the bibliometric analysis made in this context, it was determined that the most citations were made to the article written by Vanraden PM. Published in the journal J Dairy Sci in 2008, this article receives 180.3 citations per year. In this context, the second most cited article is the article published by Hayes BJ in 2009 in the journal J Dairy Sci. This article receives an average of 74.8 citations per year. When the articles cited in the top 10 were examined, it was determined that the most cited journal was J Dairy Sci with 7 articles.

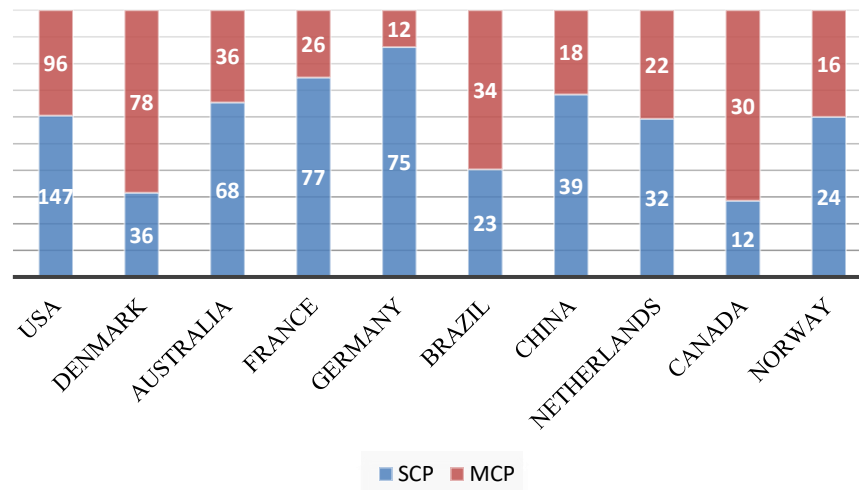


Figure 5. Collaborative information about genomic selection studies

The collaborative evaluation of genomic selection by country is given in Figure 5. Figure 5 shows that the USA is the most productive country by number of single country publication (SCP) and multiple country publication (MCP). Germany is the country that follows the USA in terms of SCP, while Denmark follows the USA in terms of MCP.

Co-Citation

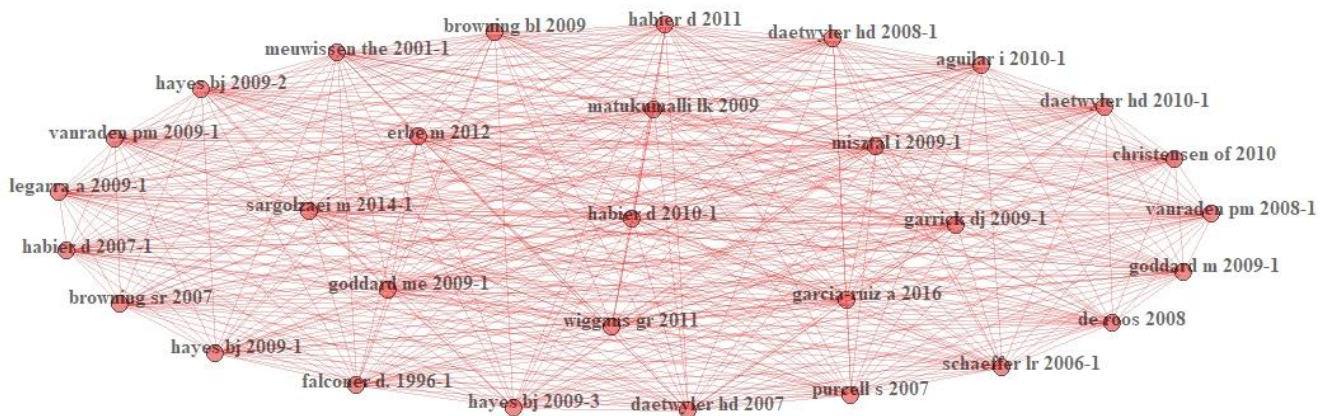


Figure 6. Co-citation report about genomic selection

Figure 6 shows the common citation network of studies on genomic selection. Figure 7 shows the conceptual structure of the keywords used in studies in the field of genomic selection. In the Figure, 3 clusters were formed according to the keywords used by the authors.

The bibliographic information under the heading "Science of Agricultural Dairy Livestock" of 1293 of 4002 studies on genomic selection conducted between 1995-2021 was used as material. In this context, the subject is a subject that has not lost its originality. In genomic selection studies, the USA stands out as the country with the highest publication speed.

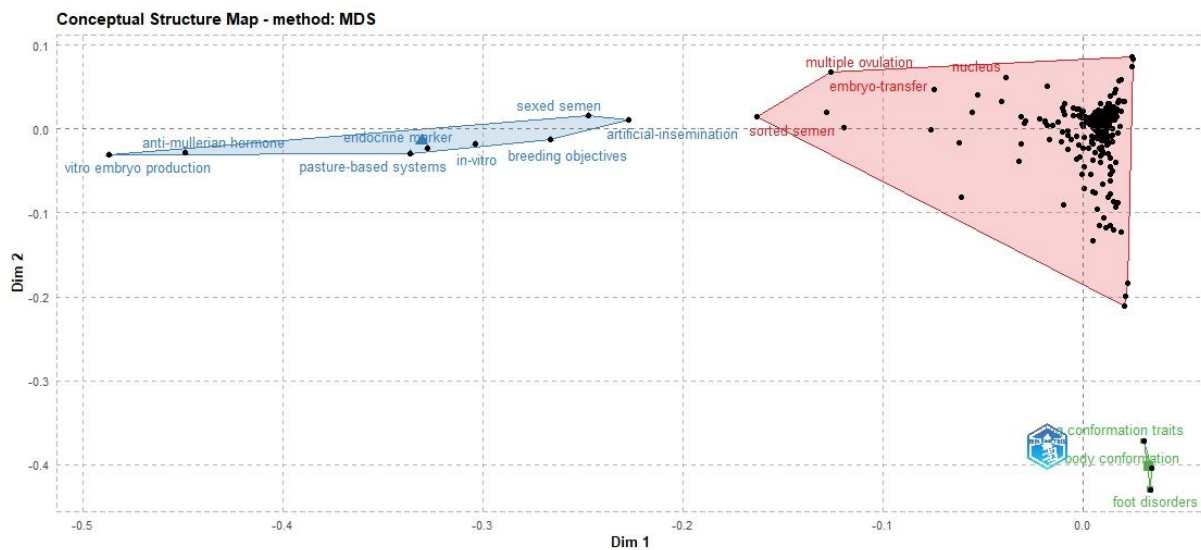


Figure 7. The conceptual structure for genomic selection

CONCLUSION

The number of authors per article showed that the genomic selection is a collaborative work that its tasks should be shared by group of scientists. Only about 1/3 of the genomic selection studies related to animal science. Its reason may be hardness of working with animals and generation interval which is more easy for plant breeding. When the article issues examined it can be seen that most of the articles were related to dairy science because this method widely use for dairy industry especially to determine candidate sire. The keyword “genomic selection” is widely used even this is a prediction method. It is the proof that the genomic selection is generally accepted idiom. Citation values of the most cited articles also showed that this method mostly affect the dairy science. Results showed that the Denmark and Canada have higher multiple country publications where the Germany leader to produce single country publication. This situation may be the result of educational relationships.

Information gathered from this bibliometric work showed that genomic selection studies will be increased rapidly in the future as a long time. Also SNP densities will grow up (still the scientific world reach about 270k of 3000k SNP of cattle) and with increasing computer power and help of new algorithms more detailed and reliable works will be conducted for genomic selection.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

CT and HO collected and analyzed data and wrote the manuscript. HO and CT revised the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

REFERENCES

- Abacı SH, Önder H, 2020. Comparison of BLUP and Bayesian methods for different sizes of training population in genomic selection. *Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences*, 44(5): 994-1002. doi:10.3906/vet-2001-52.
- Aria M, Cuccurullo C, 2017. bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. *Journal of informetrics*, 11(4): 959-975.

- Ding X, Zhang Z, Li X, Wang S, Wu X, Sun D, Yu Y, Liu J, Wang Y, Zhang Y, Zhang S, Zhang Y, Zhang Q, 2013. Accuracy of genomic prediction for milk production traits in the Chinese Holstein population using a reference population consisting of cows. *Journal of Dairy Science*, 96(8): 5315-5323. doi:10.3168/jds.2012-6194.
- Goddard ME, Hayes BJ, 2007. Genomic selection. *Journal of Animal breeding and Genetics*, 124(6): 323-330.
- Han J, Kang HJ, Kim M, Kwon GH, 2020. Mapping the intellectual structure of research on surgery with mixed reality: Bibliometric network analysis (2000–2019). *Journal of Biomedical Informatics*, 109: 103516.
- Meuwissen THE, Hayes BJ, Goddard ME, 2001 Prediction of total genetic value using genome-wide dense marker maps. *Genetics*, 157(4): 1819-1829.
- Olfaz M, Tırınk C, Önder, H, 2019. Use of CART and CHAID algorithms in Karayaka sheep breeding. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 25 (1): 105-110. doi: 10.9775/kvfd.2018.20388.
- Önder H, Abacı SH, 2015. Path Analysis for Body Measurements on Body Weight of Saanen Kids. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 21(3): 351-354. DOI: 10.9775/kvfd.2014.12500.
- Önder H, Şen U, Takma Ç, Ocak S, Abacı SH, 2015. Genetic Parameter Estimates for Growth Traits in Saanen Kids. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 21(6): 799-804. DOI: 10.9775/kvfd.2015.13407.
- R Core Team, 2020. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Seyedsharifi R, Azizyan S, Boustan A, Seifdavati J, Mojtahedin A, 2018. Investigating the Bias Resulted from Ignoring Bulmer Effect on the Genetic and Economic Output in Progeny Test and Genomic Selection Program. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 24(1): 137-144. DOI: 10.9775/kvfd.2017.18618.
- Taylor JF, Taylor KH, Decker JE, 2016. Holsteins are the genomic selection poster cows. *PNAS*, 113: 28. doi: 10.1073/pnas.1608144113.
- Wan C, Huang Y, Shi S, Fu G, Cheng L, Chen H, Fu Q, Chen C, Hu K, 2016. Complete Genome Sequence of Goose Parvovirus Isolated from *Anser cygnoides* in China. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 22(1): 155-158, DOI: 10.9775/kvfd.2015.14242.
- Weller JI, Ezra E, Ron M, 2017. Invited review: A perspective on the future of genomic selection in dairy cattle. *Journal of dairy science*, 100(11): 8633-8644. doi: 10.3168/jds.2017-12879.

Atıf İçin: Kaygısız A, Tapkı İ, Daş Ö, 2022. Kahramanmaraş İli Andırın İlçesinde Faaliyet Gösteren Sığırcılık İşletmelerinde Buzağı Yetiştirme Teknikleri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1857 - 1870.

To Cite: Kaygısız A, Tapkı İ, Daş Ö, 2022. Calf Breeding Practices in Dairy Farms in Andırın District of Kahramanmaraş Province. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1857 - 1870.

Kahramanmaraş İli Andırın İlçesinde Faaliyet Gösteren Sığırcılık İşletmelerinde Buzağı Yetiştirme Teknikleri

Ali KAYGISIZ^{1*}, İbrahim TAPKI², Ömer DAŞ³

ÖZET: Bu çalışma, Kahramanmaraş ili Andırın ilçesinde 10 baş ve üzeri sığıra sahip süt sığırcılığı işletmelerdeki sığır ve buzağı yetiştirme uygulamalarını ortaya koymak amacıyla yürütülmüştür. Anket sonuçlarının değerlendirilmesinde, işletme sahiplerinin %66'sı orta yaş grubunda (30-49 yaş) yer almakta olup, %74'ü ilköğretim mezunudur. İşletme sahiplerinin %97'sinin hayvancılıkla ilgili herhangi bir eğitimi bulunmamaktadır. İşletmelerdeki ortalama sığır varlığı 34.31 baş, sağmal inek sayısı 18.90 baş olup, inek başına ortalama günlük süt verimi 16.44 litre olarak gerçekleşmiştir. İşletmelerdeki buzağı ölüm oranı ortalama %7.89 olup, ölümlerin tamamına yakını ilk 30 günde gerçekleşmiştir. İşletmelerde buzağuların %92 oranında 1 ile 3 ay arasında süttten kesildikleri belirlenmiştir. Buzağuların doğum sonrası ilk 12 saat içerisinde annelerinden ayıran işletme oranı %98'dir. İşletmelerin %96'sında buzağuların kolostrum almaları sağlanmakta, göbek kordonu tentürdiyot ile dezenfekte edilmekte ve yavru zarlari inekten uzaklaştırılmaktadır. İşletmelerin %77'sinde buzağular süt ihtiyacını annelerini emerek karşılamakta, %92'sinde kaba ve kesif yem buzağulara 30. günden sonra verilmektedir. Su ise birinci haftadan itibaren buzağulara içirilmektedir. İshal vakası görülen işletme oranı %99 olarak gerçekleşmiştir. İşletmelerin %93'ünde boynuz köreltme işlemi yapılmamaktadır. Buzağularını grup halinde barındıran işletme oranı %99 olup, bu işletmelerin de %82'si buzağular ile ergin sığırları aynı barınak içerisinde tutmaktadır. Sonuç olarak Kahramanmaraş ili Andırın ilçesinde faaliyette bulunan sığırcılık işletmelerinde ergin sığır ve buzağı yetiştirme konusunda teknik hataların olduğu, hayvan sağlığı ve sağlık hizmeti alımında ciddi eksikliklerin olduğu ve işletmelerin ekonomik olarak sürdürülebilir olmadıkları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kahramanmaraş, sığır, buzağı yetiştirme, yetiştiricilik yapısı

Calf Breeding Practices in Dairy Farms in Andırın District of Kahramanmaraş Province

ABSTRACT: This study was carried out to reveal the cattle and calf breeding practices in dairy farms with 10 or more cattle in Andırın district of Kahramanmaraş province. 66% of business owners are in the middle age group (30-49 years old) and 74% are primary school graduates. 97% of business owners do not have any training on animal husbandry. The average cattle presence was 34.31 heads, the number of milking cows was 18.90 heads, and the average daily milk yield per cow was 16.44 liters. The average calf mortality rate in the farms was 7.89%, and almost all of the deaths occur in the first 30 days. It has been determined that 92% of the calves in the farms are weaned between 1 and 3 months. The rate of separate their calves from their mothers within the first 12 hours was 98%. In 96% of the farms, calves were provided with colostrum, the umbilical cord was disinfected with tincture diode and calf membranes were removed from the cow. In 77% of the farms, the calves meet their milk needs by sucking their mothers, and in 92%, roughage and concentrate feed was given to the calves after the 30th day. Water was given to the calves from the first week. The rate of diarrhea cases was 99%. In 93% of the enterprises, dehorning was not performed. The ratio of enterprises that house their calves as a group was 99%, and 82% of these enterprises housed calves and adult cattle in the same barn. As a result, it was determined that there were technical problems in raising adult cattle and calves in the cattle enterprises operating in the Andırın district of Kahramanmaraş province, there were serious deficiencies in the procurement of animal health and health services, and the enterprises were not economically sustainable.

Keywords: Kahramanmaraş, cattle, calf breeding, breeding structure

¹Ali KAYGISIZ ([Orcid ID: 0000-0002-5302-2735](https://orcid.org/0000-0002-5302-2735)), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

²İbrahim TAPKI ([Orcid ID: 0000-0002-4552-6941](https://orcid.org/0000-0002-4552-6941)), Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Hatay, Türkiye

³Ömer DAŞ ([Orcid ID: 0000-0001-7027-8153](https://orcid.org/0000-0001-7027-8153)), Andırın Tarım ve Orman İlçe Müdürlüğü Andırın-Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ali KAYGISIZ, e-mail: alikaygisiz@ksu.edu.tr

Etik Kurul Onayı / Ethics Committee Approval: Bu makale için KSÜ Fen ve Mühendislik Bilimleri Etik Kurulu'ndan 13.04.2021 tarih ve 2021/7-4 sayılı toplantısında etik kurul izni alınmıştır.

GİRİŞ

Süt sığırcılığında başarılı ve karlı bir üretim için; işletmelerin yeterli araziye sahip olmaları, yem bitkisi üretimi ve genetik olarak yüksek verimli ırklar ile üretim yapılması gerekmektedir (Koçyiğit ve ark., 2015; Göncü ve Gökçe, 2017). Süt ve döl verim performansı, işletmelerin en önemli iki ekonomik faaliyet alanı olup, ineklerden yüksek düzeyde süt verimi ile döl verimini elde edebilmek ancak her inekten yılda bir buzağı alınması ile mümkündür (Karakas, 2002; Varışlı ve Akyol, 2018). Türkiye’de süt sığırcılığını geliştirmek ve gelişmiş ülkelerle rekabet edebilir hale getirebilmek için yetiştiricilerin hayvan yetiştirme, örgütlenme, kaliteli süt üretimi, üretilen ürünlerin değer fiyata pazarlanması, damızlık hayvan temini, kaliteli kaba ve kesif yem temini, sürü yönetimi, hayvan sağlığı, hayvan barındırma ve refahı konularında eğitilmesi ve bu konudaki projelerin devlet tarafından desteklenmesi gerekmektedir. Ayrıca, devlet tarafından sağlanan desteklerle bilimsel standartlara uymayan klasik barınak tiplerinin değiştirilerek, modern barınaklara dönüştürülmesi sağlanmalıdır (Koçyiğit ve ark., 2015). Süt sığırlarında döl verim performansı ekonomik ve biyolojik açıdan çok büyük öneme sahiptir (Osoro ve Wright, 1992).

Diğer hayvan türlerinde olduğu gibi sığırlarda da döl verimi bir sığırcılık işletmesinde iyi bir ekonomik sonuç almada daima göz önünde tutulması gereken oldukça önemli bir faktördür (Uygur, 2004). Süt sığırcılığı işletmelerinin sürdürülebilirliği, başarılı bir buzağı yetiştirme programına bağlıdır. Sağlıklı buzağı yetiştirme, her yıl çeşitli nedenlerle sürüden ayıklanan ineklerin yerlerine yeni damızlık sığırların ikamesi bakımından çok büyük öneme sahiptir (Schmidt ve ark., 1988). Buzağı yetiştirme programlarında, buzağı sağlığını olumsuz etkileyen faktörler arasında buzağılara yeterli düzeyde ve yüksek kalitede kolostrumun sağlanamaması, buzağuların kötü beslenmesi, kötü şartlarda barındırılması ve yetersiz sağlık koruma programının olması gelmektedir (Erdem ve Atasever, 2005). Tüm dünyada yüksek buzağı ölüm oranı, hayvan refahının ve sürü yönetiminin kötü olduğunu gösteren en önemli parametrelerdir (Koyuncu ve Karaca, 2018). Diğer yandan işletmelerde buzağular dışında yetiştirilen inekler ile farklı çağdaki sığırların beslenmesi, barındırılması, sürü yönetimi ve sağlık koruma da çok büyük öneme sahiptir. Sığırlarda yetersiz barınma alanı, kötü besleme, başarısız sürü yönetimi ve sağlık koruma hayvanların süt verim ve üreme performansı ile refahını olumsuz yönde etkilemektedir. Sığırlarda, hayvan başına ayrılan barınma alanı küçüldükçe, hayvanların refahı azaldığından yatma ve dinlenme süreleri kısaltmakta, anormal davranış özellikleri ise artmaktadır (Fisher ve ark., 1997; Tucker ve ark., 2021).

Yetiştirici şartlarında yürütülen bu çalışma ile Kahramanmaraş ili, Andırın ilçesinde faaliyet gösteren sığırcılık işletmelerinin sosyo-demografik yapıları, teknik ve yapısal özellikleri, işletmelerin karşılaştıkları problemler ile bu problemlerin çözümüne yönelik öneriler getirilmeye çalışılmıştır.

MATERYAL ve METOT

Materyal

Araştırmanın materyalini Kahramanmaraş ili Andırın ilçesinde süt sığırcılığı yapan 10 baş ve üzeri hayvana sahip olan 100 adet tarım işletmesi oluşturmuştur. Bu çalışma, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Etik Kurulunun 13.04.2021 tarih, 2021/7 sayılı, 4 no’lu karar izni ile işletme sahipleriyle 2021 yılında yüz yüze anket çalışması şeklinde yapılmıştır. Araştırma kapsamında 100 işletmede 1 391 başı sağmal inek olmak üzere toplam 3 431 baş sığıra ait verim kayıtları kullanılmıştır.

Metod

Anket yöntemiyle veriler toplandığında tam sayım yoluyla elde edilen bilgiler daha doğru sonuçlar yansıtmaktadır. Ancak toplam işletme sayısını gösteren N (popülasyon büyüklüğü) bilinmesine rağmen, elde detaylı bilgi bulunmadığı durumlarda (standart sapma ve varyans gibi) anket sayısını belirlemek için basit tesadüfi örnekleme yöntemi kullanılabilir (Çiçek ve Erkan, 1996; Yamane, 2010). Bu nedenle Eşitlik 1’de verilen örnekleme formülü kullanılmıştır. Araştırmanın örnek sayısının belirlenmesi 10 baş ve üzeri sığıra sahip olan 460 işletme esas alınarak yapılmıştır.

$$n = \frac{N * t^2 * p * q}{(N-1) * D^2 + t^2 * p * q} \quad (1)$$

Bu formülde;

n= Örnek büyüklüğü

N= İşletme sayısı

D= Kabul edilen veya arzu edilen örnekleme hatası (%10)

t= Tablo değeri ($\alpha = 0.05$ için $t=1.96$)

p= Hesaplanması istenen oran (0.5) $q=1-p$

$$n = \frac{460 * 1.96^2 * 0.5 * 0.5}{(460-1) * 0.1^2 + 1.96^2 * 0.5 * 0.5} = 80 \quad (2)$$

Örnekleme sayısı 80 adet olarak tespit edilmiş olup, bu örnekleme büyüklüğünün %25 fazlası alınarak anket sayısı 100’e tamamlanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

İşletme Sahiplerinin Sosyo-Demografik Özellikleri

İncelenen işletmelerde işletme sahiplerinin %10’u 0-29 yaş, %66’sı 30-49 yaş ve %24’ü ise 50 ve üzeri yaşadadır. Yaş dağılımları incelendiğinde, işletme sahiplerinin büyük çoğunluğu orta yaş grubunda yer almış olup, ortalama işletme sahibi yaşı 48.7 yıl olarak hesaplanmıştır. İşletmelerin %15’inde aile birey sayısı 1-3 kişi arasında, %66’sında 4-6 kişi arasında, %19’unda ise 7 kişi ve üzeri olarak belirlenmiştir. Sığırcılık işletmelerindeki aile birey sayısına ilişkin benzer sonuçlar Tapkı ve ark. (2018) ve Tapkı ve ark. (2020) tarafından da bildirilmiş olup, Tapkı ve ark. (2020)’de 4.4 kişi, Tapkı ve ark. (2018)’de ise 5.14 kişi olarak belirtilmiştir. İşletme sahiplerinin eğitim düzeyleri incelendiğinde ise, sadece 1 işletme sahibinin okuryazar olduğu, 74 işletme sahibinin ilköğretim mezunu (%74.00), 13 işletme sahibinin ortaokul mezunu (%13.00), 8 işletme sahibinin lise mezunu (%8.00), 2 işletme sahibinin önlisans mezunu (%2.00) ve 2 işletme sahibinin ise üniversite mezunu olduğu (%2.00) tespit edilmiştir (Çizelge 1). Sadece 1 işletmede aile bireyi olmayan işçi çalıştırılmakta olup, diğer işletmelerin tamamında aile işgücü kullanılmaktadır.

Süt sığırcılığı işletmelerinde sosyo-demografik yapı konusunda yürütülen diğer bazı araştırmalarda da benzer sonuçlar bulunmuş olup, işletme sahiplerinin çoğunlukla 36-65 yaş arasında olduğu, ortalama işletme sahibi yaşının 51.2 yıl ve çoğunluğunun ilköğretim mezunu (%72) olduğu ifade edilmiştir (Aydın ve Keskin, 2019). Bu konuda, Kaylan ve ark. (2019)’da yetiştiricilerin %32.7’sinin ortaokul, %28.4’ünün lise ve %1.9’unun ise Önlisans mezunu olduklarını tespit etmişlerdir. Tatar (2007) tarafından Ankara ve Aksaray illerinde bulunan işletme sahiplerinin eğitimine ilişkin yapılan çalışmada, ilköğretim mezunlarının oranı Ankara ilinde %63, Aksaray ilinde ise %76 olarak belirlenmiştir. Mundan ve ark. (2018)’de ise Şanlıurfa ilindeki süt sığırcılığı işletmelerinde ilköğretim diplomasına sahip yetiştiricilerin oranının %31.71 olduğunu belirlemişlerdir. Kaygisız ve Özkan (2021) Samsun ili Tekkeköy ilçesinde işletme sahiplerinin yaş ortalamasının 53.1 yıl ve %91.25 gibi önemli bir kısmının

da ilköğretim mezunu olduğunu bildirmişlerdir. Diler ve ark. (2022) Erzurum ili İspir ilçesinde işletme sahiplerinin yaş ortalamasının 55.2 yıl ve %68.8 gibi önemli bir kısmının da ilköğretim mezunu olduğunu bildirmişlerdir. İşletme sahiplerinin eğitim durumu ile ilgili elde edilen araştırma sonuçları Tatar (2007), Mundan ve ark. (2018), Aydın ve Keskin (2019), Kaylan ve ark. (2019), Kaygısız ve Özkan (2021) ve Diler ve ark. (2022)'nin bildirdiği araştırma sonuçları ile uyum içerisindedir.

Çizelge 1. İşletme sahiplerinin sosyo-demografik özellikleri

Özellikler	Gruplar	%
Yaş Grupları	0-29	10
	30-49	66
	50 ve üzeri	24
	Toplam	100
Aile Birey Sayısı	1-3	15
	4-6	66
	7 ve üzeri	19
	Toplam	100
Eğitim	Okuryazar	1
	İlkokul	74
	Ortaokul	13
	Lise	8
	Üniversite Ön Lisans	2
	Üniversite Lisans	2
	Toplam	100

Çizelge 2. Hayvancılıkla ilgili kurs ve eğitim alma durumu

Kurs veya Eğitim Türü	%
Yok	97
Sürü yönetimi sertifikası	1
Yaygın çiftçi eğitimi	1
Çobanlık belgesi	1
Total	100

İşletme sahiplerine hayvancılıkla ilgili kurs ya da herhangi bir eğitim alıp almadıkları sorusu yöneltilmiştir. İşletme sahiplerinin 97 tanesi (%97.00) herhangi bir kurs eğitimi almadığını belirtirken, 2 tanesi (%2.00) T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı taşra teşkilatının açmış olduğu hayvancılık kursuna katıldığını ve 1 tanesi ise (%1.00) çobanlık eğitimi aldığını ve belge sahibi olduğunu belirtmiştir. İşletmelerin 89 (%89.00)'u damızlık sığır yetiştiricileri birliğine üye olduğunu ve 11 işletme (%11.00) ise üye olmadıklarını ifade etmiştir (Çizelge 2).

Bu konuda yapılan diğer bazı çalışmalarda hayvancılıkla ilgili kursa/eğitime katılma oranı Alkan ve Ünlü (2019) tarafından %17.60; Tapkı (1996) tarafından %3; Koçyiğit ve ark. (2015) tarafından %17 ve Bakan ve Aydın (2016) tarafından ise %34.3 olarak bildirilmiştir. Yine bu konuda Tapkı ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, sığır yetiştiriciliği konusunda eğitim alma oranının %22.32 olduğu, eğitim alan yetiştiricilerin %68'inin tarım teşkilatlarından, %16'sının özel kuruluşlardan, %12'sinin okullardan, ve % 4'ünün de deneyimli yetiştiricilerden eğitim aldıkları belirlenmiştir. İşletme sahiplerinin hayvancılık ile ilgili eğitim alma durumuna ilişkin elde edilen araştırma sonuçları, Tapkı (1996), Koçyiğit ve ark. (2015), Bakan ve Aydın (2016), Tapkı ve ark. (2018) ve Alkan ve Ünlü (2019)'nün bildirdiği araştırma sonuçları ile uyum içerisindedir. Araştırma sonuçlarına göre, sığır yetiştiriciliği ile uğraşan yetiştiricilerin büyük çoğunluğunun geleneksel yöntemlerle hayvancılık yaptıkları ve hayvancılık konusundaki yenilikleri takip etmediği ya da buna ihtiyaç duymadığı gözlemlenmiştir.

İşletmelerin %47'si 20-30 baş arası sığıra sahip olup, işletmelerde yetiştirilen ortalama sığır sayısı 34.31 baş olarak hesaplanmıştır. Elli baş ve daha fazla sayıda sığırı olan işletme oranı ise %15 olarak gerçekleşmiştir. İşletmelerdeki mevcut sağmal inek sayısı ise ortalama 18.90 baş ve günlük süt verim ortalaması ise 16.44 lt olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3). İşletmelerdeki aynı konuda yürütülen

diğer çalışmalarda ise sağmal inek sayısı ortalama 11.69 baş (Tapkı ve ark., 2018) ve 20.63 baş (Kaygısız ve ark., 2022) olarak belirlenmiştir. Mevcut araştırma sonuçlarına göre, işletmelerdeki ortalama sağmal inek sayısı, bildirilen diğer araştırma sonucundan daha düşük sayıda gerçekleşmiştir.

Çizelge 3. İşletmelerde bulunan büyükbaş hayvan varlığı

İşletme Grupları	%
İşletmelerdeki toplam sığır varlığı	
10-20	18
20-30	47
30-40	18
40-50	2
50 ve üzeri	15
Total	100
Sağmal inek sayısı ve süt verimi	
Ortalama sığır sayısı (baş)	34.31
Sağmal inek sayısı (baş)	18.90
İneklerin ortalama günlük süt verimi (lt)	16.44

Çizelge 4. Günlük süt verim ortalamalarına göre işletme sayıları ve oranları

Günlük Süt Verimi (litre)	%
14	2
15	52
16	11
17	11
18	6
20	17
25	1
Toplam	100

İşletmelerin tamamında kültür melezi sığırlar yetiştirilmekte olup, hiçbirinde yerli ve kültür sığır ırkı yetiştirilmemektedir. İşletmelerin 96 tanesinde sadece sığır yetiştirildiği, tüm işletmelerde kapalı bağlı duraklı ahır tipinin tercih edildiği, 98 (%98.00) işletmenin hayvanlarına otlatma + yemleme ve 2 işletmenin (%2.00) ise ahırda elden yemleme yaptığı belirlenmiştir. Mevcut araştırma kapsamında incelenen işletmelerde yetiştirilen sığırların tamamının kültür ırkı melezi sığırlar olduğu tespit edilirken, Tapkı ve ark. (2018) Hatay ili damızlık sığır yetiştiricileri birliği üyesi işletmelerdeki kültür ırkı sığır oranını %80.6 olarak açıklamışlardır.

İşletmelerdeki ineklerin günlük süt verimleri incelendiğinde, sadece 1 işletmedeki ineklerin günlük ortalama süt verimi 25 kg olarak belirlenmiş olup, işletmelerin %52'sinde ineklerin günlük süt verim ortalaması 15 kg olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4). Süt verimi konusunda Afyonkarahisar'da yapılan bir çalışmada ortalama günlük süt veriminin 15.4 litre olduğu (Şahanoğlu ve Koçak, 2014), Hatay İli Damızlık Sığır Yetiştiricileri Birliği (HDSYB)'ne üye olan işletmelerde 17.38 kg (Tapkı ve ark. 2018), Ankara ili Yenimahalle ve Elmadağ ilçelerinde ise 17.35 kg (Kaygısız ve ark. 2022) olduğu tespit edilmiştir. İşletmelerdeki ineklere ait günlük süt verim ortalamaları, Şahanoğlu ve Koçak (2014) bildirdiği araştırma sonuçları ile benzer, Tapkı ve ark. (2018) ve Kaygısız ve ark. (2022)'nin bildirdiği miktardan ise daha düşük düzeyde gerçekleşmiştir.

İşletmelerdeki yıllık canlı buzağı doğum ve ölümlerine ilişkin veriler Çizelge 5'te verilmiştir. Buna göre işletmelerdeki yıllık ortalama canlı doğan buzağı oranı %89.55, yıllık buzağı ölüm oranı ise %7.89 olup, ölümlerin %97.61'i doğum sonrası ilk 30 günde, %2.39'u ise 31-60 günler arasında gerçekleşmektedir. Hızlı ve ark. (2017) Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsünde yetiştirilen Siyah Alaca buzağılarda ölüm oranını %2.88, Yılmaz ve Sarıözkan (2020) yaptıkları bir çalışmada Kayseri ili Yahyalı ilçesindeki işletmelerdeki buzağı ölüm oranını %3.3 ila %6.1 arasında; Kaygısız ve ark. (2022) Ankara ili Elmadağ ve Yenimahalle ilçelerinde %5.14, Zhang ve ark. (2021) Çin'deki 31 farklı Holstein sürüsünde %5.5, Morek-Kope'c ve ark. (2021) Polonya yetiştirilen Holstein sürüsünde %5.79 olarak bildirmişlerdir. Malatya İlinde yetiştirici şartlarındaki buzağılarda 7. güne kadar ölüm

oranları ise Siyah Alaca ırkında %2.2, Simental ırkında %1.6 ve Esmer ırkında ise %0.5 olarak belirtilmiştir (Koşum ve Kaygısız, 2019). Buzağı ölüm oranlarına ilişkin araştırma sonuçları, Hızlı ve ark. (2017), Koşum ve Kaygısız, (2019), Yılmaz ve Sariözkan (2020), Morek-Kope'c ve ark. (2021) ve Zhang ve ark. (2021)'in bildirmiş olduğu buzağı ölüm oranlarından daha yüksek olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 5. İşletmelerdeki buzağuların dönemlere ait doğum ve ölüm oranları

Dönemler	%
İşletmelerdeki yıllık ortalama canlı doğan buzağı oranı	89.55
İşletmelerde yıllık ortalama buzağı ölüm oranı	7.89
İlk 30 günde ölen buzağı oranı	97.61
31-60. gün arasında ölen buzağı	2.39
61-90. gün arasında ölen buzağı	0
91-180. gün arasında ölen buzağı	0

İşletmelerdeki buzağılardaki süttten kesim yaşı, doğum sonrası buzağuların annelerinden ayrılma durumları ile süreleri Çizelge 6'da gösterilmiştir.

Çizelge 6. İşletmelerde buzağuların süttten kesim yaşı

Buzağuların Sütle Besleme Dönemi ve Süttten Kesim	%
Süttten kesim yaşı	
1-3 ay	92
4-6 ay	8
Annelerinden ayrılma durumu	
Evet	98
Hayır	2
Annelerinden ayrılma süreleri	
12 saat	90
12-24 saat	4
Sürekli	2
Hemen doğum sonrasında	4
Toplam	100

İncelenen işletmelerde buzağuların süttten kesim yaşı incelenmiş ve işletmelerin %92'si 1-3 ay arasında, %8'i ise 4-6 ay arasında buzağularını süttten kesmişlerdir (Çizelge 6). İşletmelerin %97'si süttten kesim kriteri olarak yaşı, %2'si canlı ağırlığı ve %1'i ise yem tüketimini dikkate almıştır. Buzağuların süttten kesim yaşı konusunda yürütülen diğer birçok çalışmada, süttten kesim yaşının 2 ile 3 ay arasında olduğu ve bu yöntemi uygulayan işletme oranının ise %47.5 - %91.0 arasında olduğu belirtilmiştir (Hozman, 2014; İnal, 2014; Hötzel ve ark. 2014, Savaş ve Yenice, 2016; Kaygısız ve ark., 2022). Kaylan ve ark. (2019)'nın yetiştiricilerin buzağulara süt içirme süreleri hakkındaki araştırma sonuçları incelendiğinde işletmelerin %17.9'unun 3 ay, %51.9'unun 4 ay ve %30.2'sinin 5 ay sonra buzağularını süttten kestikleri belirlenmiştir. Akkuş (2009) tarafından Konya ilindeki süt sığırcılığı işletmelerinde yapılan çalışmada ortalama süttten kesim yaşı 68.28 gün olarak hesaplanmıştır. Buzağuların süttten kesim yaşına ilişkin elde edilen araştırma sonuçları, Akkuş (2009), İnal (2014), Hötzel ve ark. (2014), Hozman (2014), Savaş ve Yenice (2016) ve Kaylan ve ark. (2019)'nın bildirdiği araştırma sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

İşletmelerin %98'inde buzağuların doğumundan sonra annelerinden ayrıldığı belirlenmiştir. Buzağularını annelerinden ayırdığını ifade eden işletmelerden 90'ını ayırma işlemini ilk 12 saatte, 4'ü 12-24 saat arasında ve 4'ü ise doğum sonrasında hemen ayırdıklarını belirtmişlerdir (Çizelge 6). Buzağuların anneleriyle birlikte kalma süreleri bakımından Koçyiğit (2022) 3 gün tutanların oranını %79.4; Diler ve ark. (2017) 3 gün tutanların oranını %26.0, 7 gün tutanların oranını %61.0 ve 7 günden daha fazla süre tutanların oranını ise %13.0 olarak ifade etmişlerdir. Yine Koçyiğit ve ark. (2015) işletmelerin %57'sinin yeni doğan buzağularını anneleriyle birlikte 7 günden fazla, %24'ünün 7 gün ve %19'unun ise 3 gün süreyle birlikte tuttuklarını belirtmiştir. Vasseur ve ark. (2010) işletmelerin

%73.2'sinin doğum sonrası ilk 12 saatte ve %26.8'inin ise doğumdan sonraki ilk 2 saatte buzağuların analarından ayrıldığını bildirmişlerdir. Hötzel ve ark. (2014) işletmelerin %71.3'ünde doğumdan 12 saat sonra, %17.8'inde 24-72 saat ve %10.9'unda 72 saatten fazla buzağuların anneleriyle birlikte kaldıklarını tespit etmişlerdir. Konu ile ilgili Sakarya ili Hendek ilçesinde yapılan çalışmada doğan buzağuları anasından ayırmayan işletme oranı %29.4 (Karaca, 2020), Ankara ili Yenimahalle ve Elmadağ ilçelerinde doğum sonrası buzağının annesinden ayrılması konusunda, hemen ayıran, >12 saatte ayıran, 12-24 saatte ayıran ve süttten kesime kadar ayırmayan işletmelerin oranları sırasıyla %49.5, %25.0, %3.0 ve %22.5 şeklinde (Kaygısız ve ark., 2022), Bangladeş'te yapılan bir çalışmada ise %66.0 olarak bildirilmiştir (Chowdhury ve ark., 2017). Buzağuların doğum sonrası annelerinden ayrılma süreleri bakımından elde edilen araştırma sonuçları, Vasseur ve ark. (2010), Hötzel ve ark. (2014), Koçyiğit ve ark. (2015), Chowdhury ve ark. (2017), Diler ve ark. (2017), Karaca (2020), Kaygısız ve ark. (2022) ve Koçyiğit (2022)'nin bildirdiği araştırma sonuçları ile uyum içerisindedir.

İşletmelerde yeni doğan buzağılara uygulanan bakımlar incelendiğinde, işletmelerin %96'sında doğum sonrası buzağuların bakım sıralamasının kolostrum içirilmesi, göbek kordonu bakımı, yavru zarlarının uzaklaştırılması şeklinde yapıldığı belirlenmiştir. İşletmelerde göbek kordonu bakımının nasıl yapıldığı hakkında soru sorulmuş ve işletmelerin %95'nin tentürdiyot sürerek, %2'si göbek kordonunu bağlayarak ve %2'si ise hem tentürdiyot sürerek ve hem de bağlayarak göbek kordonu bakımı yaptıklarını belirtmiştir (Çizelge 7). Karaca (2020) tarafından yapılan bir çalışmada Sakarya ili Hendek ilçesi işletmelerinde %20.6 oranında göbek kordonu bakımı yapılmadığı bildirilmiştir. Klein-Jobstl ve ark. (2015) Avusturya'daki sığırcılık işletmelerinde göbek kordonu dezenfeksiyonunun %69.5 oranında yapıldığını bildirmişlerdir. Aynı çalışmada daldırma veya sprey yöntemini kullanarak göbek kordonu bakımı yapanların oranı ise %28.4 olarak bildirilmiştir. Türkiye dışında yapılan çalışmalarda göbek kordonu bakımı yapılmayan işletme oranı Kanada da %36.8 (Vasseur ve ark., 2010), Çek Cumhuriyetinde ise %11.8 (Stanek ve ark., 2014) olarak bildirilmiştir. Buzağuların göbek kordonu bakımına yönelik araştırma bulguları Ünal ve ark. (2013) ile Özyürek ve ark. (2014) bildirdikleri araştırma sonuçlarından daha yüksek, Koçyiğit (2022)'in bildirdiği sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Buzağılarda göbek kordonu bakım oranı Ünal ve ark. (2013)'te %72.9; Özyürek ve ark. (2014)'te %85.7 ve Koçyiğit (2022)'de ise %100 olarak belirtilmiştir. İşletmelerin buzağılara doğum sonrası septisemi aşısı yaptırma oranının %32.0 ila %64.0 arasında değiştiği bildirilmiştir (Kibar ve Bakır, 2019; Koçyiğit ve ark., 2018; Savaş ve Yenice, 2016; Koçyiğit ve ark., 2016; Ünal ve ark., 2013). Koçyiğit (2022)'de buzağılara septisemi aşısı yaptırma oranını ise %96.2 olarak açıklanmıştır. Duguma ve ark. (2012) Kenya'daki sığırcılık işletmelerinde buzağı ve gebe ineklere septisemi uygulamasının düzenli olarak yapılmadığını bildirmişlerdir.

Çizelge 7. Yeni doğan buzağılara yapılan bakım durumu

Buzağuların Doğumda Bakımı	%
Bakım sıralaması	
Kolostrum, Göbek kordonu bakımı, yavru zarlarının uzaklaştırılması	96
Göbek kordonu bakımı, yavru zarı uzaklaştırma, kolostrum	2
Göbek kordonu bakımı, yavru zarlarının uzaklaştırılması, Kolostrum	1
Bakım Yapılmıyor	1
Göbek kordonu bakım Şekli	
Tentürdiyot sürerek	95
Bağlayarak	2
Tentürdiyot + bağlama	2
Yok	1
Toplam	100

İşletmelerde buzağılara kolostrum doğum sonrasında ilk 2 saat içerisinde verilmektedir. İşletme sahiplerine kolostrumu depolayıp, depolamadıkları yönünde bir soru yöneltilmiş ve sadece 1 işletmenin buzdolabında kolostrum depoladığı tespit edilmiştir. Koçyiğit ve ark. (2022) işletmelerin %99.3'ünün buzağılara kolostrum içirdiğini, yetiştiricilerin %57.1'inin 2 gün ve %12.4'ünün ise 3 gün süreyle buzağılara kolostrum içerdiklerini tespit etmişlerdir. Erzurum ili Narman ve Hınıs ilçelerinde yapılan çalışmalarda buzağılara kolostrumu içiren işletme oranları %53.0 ve %75.0, kolostrumun içirilme süresi ise her 2 ilçede de 3 gün olarak ifade edilmiştir (Diler ve ark., 2017; Koçyiğit ve ark., 2015). Erzincan ilinde yapılan diğer bir çalışmada ise kolostrum içiren işletme oranı %98.9 ve kolostrum içirme süresi ise 3 gün olarak bildirilmiştir (Özsağlıcak ve Yanar 2021). İşletme sahiplerinin 92'sinin kolostrumda kalite kontrolü yapmadığı, 7'sinin görsel olarak kalite kontrolü yaptığı ve 1'inin ise kolostrumetre ile kalite kontrolü gerçekleştirdiği belirlenmiştir (Çizelge 8).

İşletmelerin %23'ünün sütü biberonla buzağılara içirdiği, %77'sinin ise annesini emzirdiği belirlenmiştir (Çizelge 8). İncelenen işletmelerin hiçbirinde buzağılara atık süt ile besleme uygulanmamıştır. İşletmelerde hem doğum sonrası ilk 30 günlük yaşa kadar verilen süt miktarı ve hem de 31 gün ile süttten kesim arası dönemde içirilen günlük ortalama süt miktarının aynı olduğu (5 kg olduğu) tespit edilmiştir. Koçyiğit (2022) süt sığırcılığı işletmelerinin %75.4'ünde buzağuların ağız sütünü annelerini emerek aldıklarını, biberonla ağız sütü içiren işletme oranının %21.3 olduğunu ifade etmiştir. Bu konuda yürütülen diğer birçok çalışmada buzağuların ağız sütünü annelerini emerek alma oranının %57.0 - %92.0 arasında olduğu bildirilmiştir (Kurt ve ark., 2020; Demirhan ve Yenilmez 2019; Diler ve ark., 2017; Savaş ve Yenice, 2016; Koçyiğit ve ark., 2015). Hannien ve ark. (2007) işletmelerin %51.3'ünün kolostrumu buzağılara biberonla, %36.5'inin kova ile içirdiklerini; Vasseur ve ark. (2010) işletmelerin %92.0'sinin sütün kovalarla, %17.7'sinin ise biberonla buzağılara içirdiğini; Hötzel ve ark. (2014) ise kolostrumu buzağılara annesini emerek sağlayan işletme oranının %54.6 ve biberonla içirenlerin oranının ise %45.4 olduğunu ifade etmişlerdir.

Çizelge 8. Kolostrumun kalite yönünden değerlendirilmesi ve buzağılara süt içirme yöntemi

	Sayı
Kolostrumda Kalite Kontrol Durumu	
Hiç yapılmıyor	92
Görsel olarak yapılıyor	7
Kolostrumetre ile yapılıyor	1
Süt İçirme Yöntemi	
Biberonla	23
Annesini Emerek	77
Toplam	100

İşletmelerde buzağuların kesif ve kaba yem tüketimleri ile su içmeleri kapsamında, kesif yemin 28 işletmede ilk haftadan itibaren ve 72 işletmede ise 30 günden itibaren buzağuların önlerine konulduğu belirtilmiştir. Kaba yem 99 işletmede 30 günden sonra buzağuların önlerine konulmakta ve 1 işletmede ise kaba yemin meradan sağlandığı ifade edilmiştir. İşletmelerin tamamı buzağılara kesif yemi pelet formunda vermektedir. Yetmiş altı işletme suyu buzağuların önüne ilk haftadan itibaren koyarken, 23 işletme beşinci günden sonra ve 1 işletme ise 10. günden sonra koymaktadır (Çizelge 9).

İşletmelerde yetiştirilen buzağılarda görülen sağlık problemleri ile uygulanan boynuz köreltme işlemlerine ilişkin istatistik veriler Çizelge 10'da sunulmuştur.

Çizelge 9. İşletmelerde buzağılara kesif ve kaba yem ile su verme süreleri

	%
Kesif yem verme süresi	
İlk birinci haftada	28
30. günden sonra	72
Kaba yem verme süresi	
30. günden sonra	99
Sadece meraya gönderen	1
Su verme süresi	
İlk haftadan itibaren	76
Beşinci günden sonra	23
Onuncu günden sonra	1
Toplam	100

Çizelge 10. Buzağılarda görülen sağlık sorunları ve boynuz köreltme uygulaması

Sağlık Problemleri ve Boynuz Köreltme	%
Sağlık problemleri durumu	
İshal	94
İshal + zatürre	5
Kas bozukluğu	1
Boynuz köreltme durumu	
Boynuz köreltmesi yapmıyor	93
Boynuz köreltmesi yapıyor	7
Buzağılarda boynuz köreltme yaşı	
2 haftadan küçük	3
2-4 hafta	4
Toplam	100

Buna göre işletmelerde yetiştirilen hayvanlarda en çok görülen hastalıklar %94 oranında ishal, %5 oranında ishal + zatürre, %1 oranında kas bozukluğu olduğu belirlenmiştir. İncelenen işletmelerin %8'inin Brucella S-19 aşısını kullandığı, %1'inin şap + çiçek aşısı kullandığı tespit edilmiştir. İncelenen işletmelerin sadece 7'sinde (%7) boynuz köreltme işlemi yapılmakta olup, bu işletmelerin tamamında boynuz köreltme kimyasal yolla yapılmaktadır (Çizelge 10).

İşletmelerdeki buzağılara ait barınma ile ilgili istatistikler Çizelge 11'de gösterilmiştir. Buna göre işletmelerin 99'u buzağuları grup halinde, sadece 1 işletme bireysel bölmelerde barındırdıklarını ifade etmiştir. İşletmelerin 82'sinde buzağılar, ergin sığırlarla birlikte aynı ahırda, 18'inde ise buzağılar ergin sığırlardan ayrı bölmelerde barındırılmaktadır. Buzağı barınaklarında ağaç malzeme kullanan işletme sayısı 82 olup, plastik malzeme kullananların sayısı 2, tuğla kullananların sayısı 12 ve beton malzeme kullananların sayısı ise 4 olarak belirlenmiştir. İşletmelerin tamamında buzağı bölmelerinde altlık malzemesi olarak saman ve talaş kullanıldığı gözlenmiştir (Çizelge 11).

Çizelge 11. Buzağuların barınma durumu

	%
Barınma yöntemi	
Grup halinde	99
Bireysel bölmelerde	1
Yerleşim tipi	
Ergin sığırlarla birlikte aynı ahırda	82
Buzağılar için yapılan ayrı ahırda	18
Barınak malzeme türü	
Ağaç	82
Plastik	2
Tuğla	12
Beton	4
Buzağuların bireysel bölmelerde kalma süreleri	
4-6 hafta	1
6-8 hafta	94
8 haftadan daha fazla	5
Toplam	100

Buzağılarını buzağı bölmelerinde 6-8 hafta tutan işletme oranı %94, 8 haftadan daha fazla tutanların oranı %5 ve 4-6 hafta arasında tutanların oranı ise %1 olarak belirlenmiştir. İşletmelerin tamamında buzağı bölmelerinin temizliğinin günlük olarak yapıldığı ifade edilmiştir. Konu ile ilgili Chowdhury ve ark. (2017) işletmelerin %97'sinde, Şahanoğlu ve Koçak (2014) %95'inde, Kaygısız ve ark. (2022) %81'inde buzağuların grup olarak barındırıldığını ifade ederken; Vasseur ve ark. (2010) işletmelerin Kanada'da % 87.9 ve ABD'de % 67.0'unda, Hotzel ve ark. (2014) işletmelerin %70.2'sinin ve Akbay (2010) ise %60.9'unun bireysel bölmeleri tercih ettiğini bildirmişlerdir. Buzağuların barınma şekilleri bakımından elde edilen sonuçlar, Chowdhury ve ark. (2017) ve Şahanoğlu ve Koçak (2014)'nın bildirdiği araştırma sonuçları ile benzerlik gösterirken, Hotzel ve ark. (2014) ve Akbay (2010)'ın bildirdiği araştırma sonuçları ile farklılık göstermektedir. Hotzel ve ark. (2014) ve Akbay (2010) buzağuların çoğunlukla bireysel bölmelerde barındırıldıklarını ifade etmiştir. Buzağuların barınak içerisindeki yerleşim durumlarına ilişkin araştırma sonuçları, Klein-Jobstl ve ark. (2015) ve Vasseur ve ark. (2010)'nın bildirmiş olduğu araştırma sonuçları ile benzerlik gösterirken, Hotzel ve ark. (2014)'nın araştırma sonuçlarından farklılık göstermektedir. Klein-Jobstl ve ark. (2015) işletmelerin %46.3'ünde ve Vasseur ve ark. (2010) ise %79.6'sında, buzağı bölmelerinin ergin sığır ahırında içerisinde olduğunu ifade ederken, Hotzel ve ark. (2014) ise işletmelerin %81'inde buzağı bölmelerinin ayrı bir kapalı barınakta olduğunu bildirmiştir.

SONUÇ

Kahramanmaraş ilinin Andırın ilçesinde 10 baş ve üzeri sığira sahip süt sığırcılığı işletmelerinin ergin sığır ve buzağı yetiştirme uygulamalarının tespit edildiği bu çalışmada; işletme sahiplerinin %66'sının orta yaş grubunda yer aldığı, %74'ünün ilkökul mezunu olduğu, %97'sinin hayvancılıkla ilgili herhangi bir eğitim almadığı belirlenmiştir. İncelenen işletmelerin ortalama sığır varlığı 34.31 baş, sağmal inek sayısı 18.90 baş olup, inek başına ortalama günlük süt verimi ise 16.44 litre olarak hesaplanmıştır. İşletmelerdeki buzağı ölüm oranı ortalama %7.89 olup, ölümlerin %97.61'i ilk 30 günde gerçekleşmektedir. İşletmelerin %92'sinde buzağular 1 ile 3 ay arasında süttten kesilmiştir. İşletme sahiplerinin %98'i doğum sonrası buzağularını ilk 12 saat içerisinde annelerinden ayırdıklarını belirtmiştir. İşletmelerin %96'sı doğum sonrasında öncelikle buzağularına kolostrumu içirmekte, göbek kordonunu tentürdiyot ile dezenfekte etmekte ve yavru zararlarını inekten uzaklaştırmaktadır. İşletmelerin %77'sinde buzağular süt ihtiyacını annelerini emerek karşılamakta olup, işletmelerin %92'sinde kaba ve kesif yem buzağulara 30. günden sonra yedirilmektedir. Su ise birinci haftadan itibaren buzağulara verilmektedir. İşletmelerde yetiştirilen buzağularda en fazla görülen sağlık problemi ishal olup, oranı %99 olarak gerçekleşmiştir. İşletmelerin %93'ünde boynuz köreltme işlemi yapılmamaktadır. Buzağularını grup halinde barındıran işletme oranı %99 olup, bu işletmelerin de %82'si buzağularını ergin sığırlar ile aynı barınak içerisinde tutmaktadır.

Sonuç olarak Kahramanmaraş ili Andırın ilçesinde faaliyette bulunan sığırcılık işletmelerinde ergin sığır ve buzağı yetiştirme konusunda teknik hataların olduğu, hayvan sağlığı ve sağlık hizmeti alımında ciddi eksikliklerin olduğu ve ekonomik olarak sürdürülebilir olmadıkları belirlenmiştir. Andırın ilçesindeki sığır yetiştiricilerinin sürdürülebilir bir hayvancılık yapabilmelerinin sağlanabilmesi için sığırcılık konusunda faaliyet yürüten birlik ve kooperatifler ile T.C. Tarım ve Orman Bakanlığının ilgili kurum ve kuruluşları ile iş birliğinin artırılması, işletme kapasitelerini artırmaya ve modern karlı bir yetiştiriciliğe dönüşmeleri için kredi ve desteklerin artırılması ve yetiştiricilerin hayvan yetiştiriciliği, sürü sağlığı ve yönetimi konusunda eğitilmelerinin gerekli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder

KAYNAKLAR

- Akbay AH 2010. Tekirdağ İli Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Hayvan Refahına Uyumu. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Zootekni Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Akkuş Z 2009. Konya İlinde Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Yapısal Özellikleri. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Alkan S, Ünlü H 2019. Giresun İlindeki Sığırcılık İşletmelerinin Genel Yapısının Belirlenmesi. *Mediterranean Agricultural Sciences*, 32(1): 109-115.
- Aydın MK, Keskin M 2019. Muğla İlinde Süt Sığırcılığı Yetiştiriciliğinin Mevcut Durumu, Bazı Verim ve Yapısal Özellikleri. *Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 59(2): 57-63.
- Bakan Ö, Aydın R 2016. Ağrı İl Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Sosyo-Ekonomik Özellikleri. *Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 47(2): 113-122.
- Chowdhury S, Barua SR, Rakib TM, Rahman MM, Ferdushy F, Hossain MA, Islam MS, Masuduzzaman M 2017. Survey of Calf Management and Hygiene Practices Adopted in Commercial Dairy Farms in Chittagong, Bangladesh. *Advances in Animal and Veterinary Sciences*, 1: 14-22.
- Çiçek A, Erkan O 1996. Tarım Ekonomisinde Araştırma ve Örneklem Yöntemi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 12, Ders Notları Serisi No: 6, Tokat.
- Demirhan SA, Yenilmez M 2019. Current Situation, Problems And Solution of Dairy Cattle Enterprises in Uşak Province. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology* 7(12): 2198-2203.
- Diler A, Güler O, Aydın R, Yanar M, Koçyiğit R 2017. Erzurum İli Narman İlçesi Sığırcılık İşletmelerinde Çiftlik Yönetimi ve Buzağı Yetiştirme Uygulamaları. *Alinteri Journal of Agriculture Science* 32(1): 39-45.
- Diler A, Özdemir VF, Aydın R, Yanar M, Koçyiğit R, Tosun M 2022. Socio-Economic Structure of Cattle Enterprises in Northeast Anatolia Region: An Example of İspir County of Erzurum Province . *Black Sea Journal of Agriculture* , 5 (2): 150-159 . DOI: 10.47115/bsagriculture.1069977.
- Duguma B, Kechero Y, Janssens GPJ 2012. Survey of Major Diseases Affecting dairy cattle in Jimma Town, Oromia, Ethiopia. *Global Veterinaria* 8 (1): 62-66.
- Erdem H, Atasever S 2005. Yeni Doğan Buzağlarda Kolostrumun Önemi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20(2): 79-84.
- Fisher AD, Crowe MA, Kiely PO, Enright WJ 1997. Growth, Behaviour, Adrenal and Immune Responses of Finishing Beef Heifers Housed on Slatted Floors at 1.5, 2.0, 2.5 or 3.0 m² space allowance. *Livestock Production Science*, 51: 245-254.
- Göncü S, Gökçe G 2017. Türkiye’de Sığır Besiciliği İşletmelerinde Karlı ve Sürdürülebilir Üretim İçin Teknolojik Uygulamalar. *Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 32(1): 29-34.
- Hannien L, Hepola H, Raussi S, Saloniemi H 2007. Effect of Colostrum Feeding Method and Presence of Dam on The Sleep, Rest and Sucking Behavior of Newborn Calves. *Applied Animal Behaviour Science*, 112(3-4): 213–222.

- Hızlı H, Ayaşan T, Asarkaya A, Coşkun MA, Yazgan E 2017. Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsünde Yetiştirilen Siyah Alaca Buzağılarda Büyüme Performansı ve Yaşama Gücü. *Journal of the Institute of Science and Technology* 7 (1): 383-389/
<https://dergipark.org.tr/tr/pub/jist/issue/34624/389800>.
- Hozman BS 2014. Sivas İli Damızlık Sığır Yetiştiricileri Birliğine Üye Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Hayvan Besleme Uygulamaları. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Zootekni Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Hötzel MJ, Longo C, Balcao LF, Cardoso CS, Costa JH 2014. A Survey of Management Practices That Influence Performance and Welfare of Dairy Calves Reared in Southern Brazil. *PLoS One*, 9(12): 1-17.
- İnal H 2014. Bursa İli Büyükorhan İlçesinde Damızlık Sığır Yetiştiricileri Birliği ve Merkez Kooperatife Kayıtlı Sığırcılık İşletmelerinin İncelenmesi ve Karşılaştırılması. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Karaca M 2020. Hendek İlçesi Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Buzağılarda Yaşama Gücü İle İlgili Yönetmelik Uygulamaları. Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Karakaş E 2002. Bursa-Yenişehir İlçesinde Yetiştirilen Holştayn Buzağularının Doğum Ağırlığı Sütten Kesim Yaşı, Süt Tüketimleri ve Yaşama Güçleri. *Uludağ Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 21(1-3): 77-81.
- Kaygısız A, Özkan İ 2021. Samsun Tekkeköy İlçesindeki Süt Sığırcılık İşletmelerinin Yapısal Özellikleri ve Hijyen Koşulları. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 25(2): 225- 233. DOI: 10.29050/harranziraat.879606.
- Kaygısız A, Yılmaz İ, Şanver N, Serim ST 2022. Ankara İli Elmadağ ve Yenimahalle İlçelerinde Sığır Yetiştiriciliğinin Yapısal Analizi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12 (2):1163-1176.
- Kaylan V, Yılmaz İ, Yanar M 2019. Iğdır İlinde Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Buzağı Yetiştirme Üzerine Bir Araştırma. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi* 22(Ek Sayı 1): 169-178.
- Kıbar M, Bakır G 2019. Muş İlinde Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Sağlık Yönetiminin Belirlenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology* 9(4):2409-2419.
- Klein Jobstl D, Arnholdt T, Sturmlechner F, Iwersen M, Drillich M, 2015. Results of an Online Questionnaire to Survey Calf Management Practices on Dairy Cattle Breeding Farms in Austria and to Estimate Differences in Disease Incidences Depending on Farm Structure and Management Practices. *Acta Veterinaria Scandinavica*, 57(44): 1-10. Doi:10.1186/s13028-015-0134-y
- Koçyiğit R 2022. Süt Sığır İşletmelerinde Sığır Ve Buzağı Yetiştirme Uygulamaları: Erzurum İli İspir İlçesi Örneği. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi* 25 (2): 1163-1178/<https://doi.org/10.18016/ksutarimdogavi.1073396>.
- Koçyiğit R, Aydın R, Diler A 2015. Erzurum İli Büyükbaş Hayvancılığının Durumu Ve Gelişmesine Yönelik Öneriler. *Alinteri Ziraat Bilimler Dergisi*, 29(2): 34-46.
- Koçyiğit R, Diler A, Yanar M, Güler O, Aydın R, Avcı M 2016. Erzurum İli Hınıs İlçesi Sığırcılık İşletmelerinin Yapısal Durumu: Çiftlik Yönetimi ve Buzağı Yetiştirme Uygulamaları. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5 (4): 85-97.

- Koçyiğit R, Yanar M, Aydın R, Diler A, Güler O 2018. Sığırcılık İşletmelerinde Hayvan Sağlığı, Veteriner Sağlık Hizmetleri ve Yetiştirici Memnuniyeti Ve Beklentileri: Erzurum İli Narman İlçesi Örneği. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Doğa Bilimleri Dergisi, 21(2): 203-208.
- Koşum S, Kaygısız A 2019. Malatya İlindeki Siyah Alaca, Simental ve Esmer Irkı Sığırların Hasar Kapsamında Sigortadan Hasar Alma Tazminatları Bakımından Karşılaştırılması. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 23 (4): 422-431. DOI: 10.29050/harranziraat.594988.
- Koyuncu M, Karaca M 2018. Buzağılarda Yaşama Gücünün Anahtarı “Kolostrum”. Hayvansal Üretim Derg, 59(1): 67-78.
- Kurt Ö, Şahin O, Çoban ÖB 2020. Muş İli Merkez İlçesi Sığırcılık İşletmelerinde İneklerin ve Buzağuların Beslenmesi Açısından Mevcut Durum ve Çözüm Önerileri. Akademik Ziraat Dergisi, 9(2): 337-344.
- Morek-Kopeć M, Zarnecki A, Ptak E, Otwinowska-Mindur A 2021. Effect of Calving Difficulties and Calf Mortality on Functional Longevity in Polish Holstein-Friesian Cows. Animals 11 (10): 2792. <https://doi.org/10.3390/ani11102792>.
- Mundan D, Atalar B, Meral BA, Yakışan MM 2018. Modern Süt Sığırı İşletmelerinin Yapısal ve Teknik Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi, 13(2):201-210.
- Osoro K, Wright IA 1992. The Effect of Body Condition, Live Weight, Breed, Age, Calf Performance, and Calving Date on Reproductive Performance of Spring-Calving Beef Cows. Journal of Animal Science, 70: 1661-1666.
- Özsağlıcak S, Yanar M 2021. Feed Usage and Cattle Feeding Practices in Cattle Enterprises in The Eastern Anatolia Region: The Case of Central County of Erzincan Province. Journal of Animal Science and Products, 4(2): 136-152.
- Özyürek S, Koçyiğit R, Tüzemen N 2014. Erzincan İlinde Süt Sığırcılığı Yapan İşletmelerin Yapısal Özellikleri: Çayırılı İlçesi Örneği. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 11(3): 19-26.
- Savaş S, Yenice G 2016. Rize İlinde Yapılan Süt Sığırcılığının Mevcut Durumunun Araştırılması. Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi, 11(1): 78-83.
- Schmidt, G.H., L.D. Van Vleck, M.F. Hutjens 1988. Principles of Dairy Science (Hardcover). 2 Sub edition, Prentice Hall.
- Stanek S, Zink V, Dolezal O, Stolc L 2014. Survey of Prewaning Dairy Calfrearing Practices in Czech Dairy Herds. Journal of Dairy Science, 97: 3973-3981.
- Şahanoğlu E, Koçak S 2014. Afyonkarahisar İli Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Hayvan Refahının Barınak ve Yetiştirme Şartları Yönünden Değerlendirilmesi. Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi, 54(2): 47-55.
- Tapkı İ 1996 Hatay İli Ve Çevresinde Süt Sığırı Yetiştiriciliği ve Sığır Besiciliği Yapılan Tarım İşletmelerinin, Teknik, Ekonomik ve Yapısal Özellikleri. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Tapkı N, Tapkı İ, Dağıstan E, Selvi MH, Kaya A, Güzey YZ, Demirtaş B, Çelik AD 2018. Hatay İli Damızlık Sığır Yetiştiricileri Birliği Üyesi İşletmelerin Sosyo- Ekonomik Özellikleri. Hayvansal Üretim, 59(1): 25-32/<https://dergipark.org.tr/en/pub/hayuretim/issue/38622/410517>.
- Tapkı, N., Dağıstan, E., Ertürküner, N., Ertürküner, AA 2020. Hatay İli Sığır Yetiştiriciliği İşletmelerinde Pazarlama Yapısı, Sorunlar ve Çözüm Önerileri: Payas İlçesi Örneği. Mustafa Kemal Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 25(3): 413-421.

- Tatar, AM 2007. Ankara ve Aksaray Damızlık Sığır Yetiştiricileri İl Birliklerine Üye Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Yapısı ve Sorunları. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Tucker CB, Jensen MB, de Passillé AM, Hänninen L, Rushen J 2021. Invited Review: Lying time and the Welfare of Dairy Cows. *Journal of Dairy Science*, 104(1): 20-46.
- Uygur AM 2004. Süt Sığırcılığı Sürü Yönetiminde Döl Verimi. *Ege Tar Araş Ens, Hayvansal Üretim*, 45(2): 23-27.
- Ünalın A, Serbest U, Çınar M, Ceyhan A, Akyol E, Şekeroğlu A, Erdem T, Yılmaz S 2013. Niğde İli Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Mevcut Durumu, Başlıca Sorunları Ve Çözüm Önerileri. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(2): 67-72.
- Varışlı Ö, Akyol N 2018. Süt Sığırcılığında Üreme Verimini Etkileyen Faktörler. *Lalahan Hayvancılık Araştırma Dergisi*, 58 (Özel Sayı): 1-6.
- Vasseur E, Borderas F, Cue RI, Lefebvre D, Pellerin D, Rushen J, De Passillé AM 2010. A Survey of Dairy Calf Management Practices in Canada That Affect Animal Welfare. *Journal of Dairy Science* 93(3): 1307-1316.
- Yamane , T .2010. Temel Örnekleme Yöntemleri. Literatür Yayınları, İstanbul.
- Yılmaz H, Sarıözkan S 2020. Kayseri İli Yahyalı İlçesi Süt Sığırcılık İşletmelerinde Suni Tohumlama Uygulamaları ve Başarıyı Etkileyen Faktörler. *Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 17(2): 95-102.
- Zhang H, Wang Y, Chang Y, Luo H, Brito LF, Dong Y, ... Liu L 2019. Mortality-Culling Rates of Dairy Calves And Replacement Heifers And Its Risk Factors In Holstein Cattle. *Animals*, 9(10): 730-741.

Atıf İçin: Malgaz M, Atalay A İ, 2022. Sonbaharda Dökülen Ağaç Yapraklarının Kimyasal Kompozisyonu ve Metan Üretim Kapasiteleri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1871 - 1883.

To Cite: Malgaz M, Atalay A İ, 2022. Chemical Composition and Methane Production Capabilities of Fallen Tree Leaves in Autumn. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1871 - 1883.

Sonbaharda Dökülen Ağaç Yapraklarının Kimyasal Kompozisyonu ve Metan Üretim Kapasiteleri

Müjde MALGAZ¹, Ali İhsan ATALAY^{1*}

ÖZET: Bu çalışmanın amacı, sonbahar aylarında dökülen ağaç yapraklarının kimyasal kompozisyonun, Metabolik Enerji (ME), Organik Madde Sindirim Dereceleri (OMSD) ve metan üretim kapasitelerinin belirlenmesidir. Çalışmada şeftali, erik, kiraz, kayısı, elma, kara erik, armut ağacı yaprakları incelenmiştir. Kuru madde (KM) içerikleri %26.79 ile 43.43 arasında değişmiştir. KM içeriği en yüksek şeftali yaprağında bulunmuştur. Ham kül (HK) içeriği en düşük %9.09 ile armut yaprağında, %20.55 ile en yüksek kayısı yaprağında tespit edilmiştir. Ağaç yapraklarının Nötral Deterjan Fiber (NDF) içerikleri %28.67 ile 44.48 arasında değişmiştir. En düşük NDF içeriği kiraz yaprağında bulunurken en yüksek şeftali yaprağında bulunmuştur. En yüksek Asit Deterjan Fiber (ADF) değeri %26.07 ile armut yaprağında görülürken en düşük %21.52 ile kayısı yaprağında görülmüştür. Ham protein (HP) içeriği en düşük %5.43 ile armut yaprağında bulunurken en yüksek %9.27 ile erik yaprağında tespit edilmiştir. Ağaç yapraklarının gaz üretim değerleri ve net metan üretim değerleri sırasıyla 84.53 ile 113.86 ml ve 10.52 ile 15.63 ml arasında değişmiştir. Ağaç yapraklarının yüzdelik metan üretim değerleri % 12.09 ile 14.56 arasında değişirken en düşük armut yaprağında görülmüştür. OMSD içerikleri %70.31-81.42 arasında bulunmuştur. En yüksek OMSD içeriği kayısı yaprağında, en düşük ise armut yaprağında bulunmuştur. ME değerleri 7.67-9.13 arasında tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağaç yaprakları, gaz üretimi, kimyasal kompozisyon, metan üretimi, metabolik enerji

Chemical Composition and Methane Production Capabilities of Fallen Tree Leaves in Autumn

ABSTRACT: The aim of this study is to determine the chemical composition, metabolic energy (ME), organic matter digestibility (OMD) and methane production capacities of tree leaves in the form of ghazel that fall in autumn. In this study, the leaves of peach, plum, cherry, apricot, apple, blackplum, and pear trees were examined. Drymatter (DM) content varied between 26.79 and 43.43%. The highest dry matter content was determined in peach leaves. The lowest crude ash (CA) content was observed in the pearleaf at 9.09%, while the highest was observed in the apricot leaves at 20.55%. The Neutral Detergent Fiber (NDF) contents of tree leaves were changed between 28.67 and 44.48%. The lowest NDF content was determined in cherry leaves, while the highest was determined for peach leaves. The highest acid detergent fiber (ADF) values were observed in pear leaves at 26.07%, while the lowest were obtained from apricot leaves with 21.52%. The lowest crude protein (CP) content was determined for pear leaves with 5.43%, while the highest was determined for plum leaves at 9.27%. Gas production values and net methane production values of tree leaves ranged from 84.53 to 113.86 ml, and 10.52 to 15.63 ml respectively. While the percent methane production values of tree leaves ranged between 12.09 and 14.56%, the lowest was observed in pear leaves. OMD contents were changed between 70.31-81.42%. The highest OMD content was determined in apricot leaves and the lowest in pear leaves. ME values ranged between 7.67-9.13, respectively.

Keywords: Tree leaves, gas production, chemical composition, methane production, metabolic energy

¹Müjde MALGAZ ([Orcid ID: 0000-0002-7000-9444](https://orcid.org/0000-0002-7000-9444)), Ali İhsan ATALAY ([Orcid ID: 0000-0002-7379-9082](https://orcid.org/0000-0002-7379-9082)), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, İğdır, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Ali İhsan ATALAY, e-mail: aliihsanatalay66@hotmail.com

Bu çalışma Müjde MALGAZ'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Hayvancılık ülke ekonomisinde yüksek katma değere sahip düşük maliyetli ve insan gücüne ihtiyaç duyan sektörler arasında yer almaktadır (Peşmen ve Yardımcı, 2008). Ülkemizde hayvancılık ekonomi ve tarım sektörü açısından çok önemli bir değere ve güce sahiptir. Hayvansal üretim etkinlikleri bazı bitkisel ve sanayi atıklarının değerlendirilmesi, işgücünün azaltılması, işletme karının ve olası risk faktörlerinin azaltılması vb. etmenler bakımından işletmeleri olumlu yönde etkiler. Ekolojik koşullar ve doğal kaynaklar açısından Türkiye hayvancılığa oldukça elverişlidir. Ancak uygulanan yanlış politikalar yüzünden hayvancılık sektörü gerilemiş ve buna bağlı olarak hayvan sayısı azalırken, hayvansal ürünlerin fiyat artışına bağlı olarak da tüketim azalmıştır (Vural ve Fidan, 2007). Türkiye’de hayvancılığın en önemli sorunlarından biri de ruminant beslenmesinde çok önemli yeri olan kaba yem yeterince üretilmemesidir (Başaran ve ark., 2006). Geviş getiren hayvanların beslenmesinde hayati öneme sahip olan kaba yemler, genel olarak ucuz yem kaynakları olmanın yanında sindirim fizyolojisi için gerekli olmaları nedeniyle önemli bir işleve sahiptir. Ruminant besleme yüksek miktarda ürün elde etmek için kaliteli yemler gerektirir. Yem giderlerinin işletme girdilerinin yarısından fazlasını oluşturması nedeniyle, konsantre yeme göre daha ucuz olan yüksek kaliteli kaba yem kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek kaliteli kaba yem, besin ihtiyacını karşılamak için geviş getirenlerin rasyonuna konulabilecek karma yem miktarının daha az olması anlamına gelir. Böylece elde edilecek ürünün maliyeti düşecek ve net kar artacaktır (Gbaguidi ve Sarıççek, 2021).

Çizelge 1. Türkiye’deki büyükbaş ve küçükbaş hayvan sayıları (TUİK,2021)

Yıllar	Küçükbaş	Sığır - Kültür	Kültür melezi	Sığır - Yerli	Manda
2010	29382924	4197890	4707188	2 464722	84726
2015	41924100	6385343	5733803	1874925	133766
2020	54112626	8 838 498	7594127	1532857	192489

Dünya hayvan varlığı içinde büyükbaş hayvan varlığı FAO (2021) verilerine göre 987 milyar 75 milyondur. 2020 yılı itibariyle Türkiye’de 54112626 küçükbaş, 8838498 kültür ırkı sığır, 7594127 kültür melezi ırkı sığır, 1532857 yerli sığır ve 192489 manda olmak üzere toplam 18157971 büyükbaş (Çizelge 1.) hayvan bulunmaktadır. Genel toplamda büyükbaş ve küçükbaş hayvan varlığı 72 270597’dir (TUİK, 2021).

Çizelge 1. Türkiye’de tarımı yapılan bazı yem bitkilerinin durumu (TUİK,2021)

	Yonca	Korunga	Fiğ	Mısır	Yulaf
Ekilen alan (da)	6628887	1744949	3759436	5262613	3240182
Üretim miktarı (ton)	19290519	1934697	4542965	27313091	3850475

Ülkemizdeki mevcut hayvan varlığına göre yapılan hesaplamada yaklaşık 350 milyon ton un üzerinde yeşil ota ihtiyaç duyulmaktadır.

Ülkemizde 2020 yılı itibariyle yaklaşık 60 milyon ton kaba yem üretimi yapılmıştır. Üretilen kaba yem ihtiyacı karşılayamamaktadır. Bu açığı kapatmak için çayır ve meralar, sanayi atıkları, meyve suyu fabrika atıkları ve çiftçi şartlarında alternatif yem kaynağı olarak ağaç yaprakları değerlendirilebilmektedir.

Özellikle kıtlık dönemlerinde ağaç yaprak ve dallarının hayvan beslemede kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Ağaç dal ve yaprakları koyun, keçi ve geyik gibi ruminant hayvanları beslemede diyetin önemli bir kısmını kapsamaktadır (Kamalak ve ark., 2005; Ulger ve ark., 2017). Geleneksel yöntemlerle yıllar boyunca kullanılan çalı ve ağaç yapraklarının besin değerleri konusunda az bilgi mevcut olup, hayvan besleme açısından üzerinde araştırma yapılmamış ağaçların dal ve yapraklarının besin değerlerinin belirlenmesi çok faydalı olacaktır (Ammar ve ark., 2005). Ağaç yaprakları

ülkemizde koyun keçi gibi küçükbaş hayvanların besin madde ihtiyaçlarını karşılamının yanı sıra saponin, esansiyel yağ ve kondense tanin gibi ikincil bileşikler de içermektedirler. Son yıllarda yapılan çalışmalarla, bu ikincil bileşiklerin ruminantlarda anti-proteolitik ve anti-metanojenik özellikleri ortaya konmaya başlanmıştır (Sallama ve ark., 2011; Jayanegara ve ark., 2011; Jayanegara ve ark., 2014; Denek ve ark., 2017).

MATERYAL ve METOT

Çalışmada kullanılan şeftali (*Prunus persica*), kayısı (*Prunus armeniaca*), kiraz (*Prunus avium*), erik (*Prunus domestica*), kara erik (*Prunus domestica* spp.), elma (*Malus domestica*), armut (*Pyrus communis*) ağaç yaprakları en az 5 ağaç ve 5 bahçe olacak şekilde Iğdır ili ve köylerinden 2020 yılının kasım ayında Iğdır bölge yağışları başlamadan toplanmıştır. Ağaç yaprakları toplandıktan sonra laboratuvara getirilerek kuruması için gölgede bırakılmıştır.

Kimyasal Kompozisyon

Ağaç yaprakları kurutulduktan sonra 1 mm elekten geçecek şekilde değirmende öğütülmüş ve yapılacak analizler için hazırlanmıştır. Ağaç yapraklarının kimyasal kompozisyonunu belirlemek için KM, HK, HP, ham yağ (HY) (AOAC, 1990), ADF ve NDF (Van Soest ve ark., 1991) analizleri üçer tekerrür olacak şekilde yapılmıştır.

Fermentasyon parametreleri

Hassas terazide tartılan yaklaşık 0.5 gr ağırlığındaki öğütülmüş ağaç yaprakları gaz üretimlerinin belirlenmesi için 100 ml hacme sahip cam şırıngalara konulmuştur. Cam şırınga pistonlarına son kısmından 2 parmak uçtan ise 3 parmak temiz kalacak şekilde vazelin sürülmüştür. Vazelin sürülmüş pistonlar içlerinde örnek bulunan cam şırıngalara 30 ml çizgisine kadar itilip silikon hortumlu ucu klips yardımıyla kapatılmıştır. Analizde kullanılacak şırınga sayısına göre tartım işleminden sonra, ilk olarak yapay tükürük sıvısı hazırlanmıştır. Hazırlanan yapay tükürük sıvısı üzerine kesimhaneden alınmış rumen sıvı homojen şekilde süzülüp karıştırılarak dökülmüştür. 100 ml'lik cam şırıngaların içine büret yardımıyla hazırlanan çözeltiden 30 ml (10 ml rumen sıvısı + 20 ml yapay tükürük) eklenmiştir. Örnekler üç tekerrür olacak şekilde 39 °C sabit sıcaklıkta bulunan su banyosunda inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondaki cam şırıngalarda üretilen gazların ölçümleri 24. saatte yapılmıştır (Menke ve Steingass, 1988).

Metan üretimi

24 saatlik fermentasyon sonucu oluşan gaz, cam şırıngalardan 100 ml'lik plastik şırıngalara çekilmiştir. Daha sonra S-AMG 1010 cihazında metan oranı belirlenerek sonuçları % ve ml olarak yazılmıştır (Goel ve ark., 2008).

Taksimat Faktörü (TF)

$$PF24 = \frac{\text{gerçek sindirim KM}}{\text{gaz üretimi}} \quad (1)$$

formülüne göre hesaplanmıştır (Blummel ve ark., 1997).

Mikrobiyal Protein (MP)

$$MP = GSKM - (GÜ * 2.2) \quad (2)$$

formülüne göre hesaplanmıştır (Blummel ve ark., 1997).

Mikrobiyal Protein Sentezleme Etkinliği (MPSE)

$$EMP = GSKM - (\text{gaz üretimi} * 2.2) / GSKM \quad (3)$$

formülüne göre hesaplanmıştır (Blummel ve ark., 1997).

Gerçek Sindirim Derecesi (GSD)

Yirmi dört saatlik inkübasyon işleminin sonunda şırıngalarda kalan yem, hazırlanan 70 ml NDF solüsyonu ve tamponlanmış rumen sıvısı ile birlikte 250 ml'lik behere konulmuştur. Beherlere konularak hazırlanan bu karışım ısıtıcıda 1 saat kaynatılarak por numarası 1 olan krozelerle süzme işleminden geçirilmiştir. Süzdürme işleminden sonra içerisinde örnek bulunan krozeler etüvde 75 °C 2-4 saat bekletildikten sonra tartılmıştır. Aşağıdaki formüllere göre hesaplama yapılmıştır (Blummel ve ark., 1997).

$$GSD(\%) = \frac{\text{Başlangıçtaki KM} - \text{Süzmeden kalan KM} * 100}{\text{Başlangıçtaki KM}} \quad (4)$$

Organik Madde Sindirilebilirlik Derecesi (OMSD)

$$OMSD(\%) = 14.88 + 0.889 GÜ + 0.45 HP + 0.0651 HK \quad (5)$$

formülüne göre hesaplanmıştır (Menke ve ark.,1979).

Metabolik Enerji (ME)

$$ME (Mj/kg KM) = 2.2 + 0.1357 GÜ + 0.057HP + 0.002859HY \quad (6)$$

formülüne göre hesaplanmıştır (Menke ve ark., 1979).

NEL

$$NEL(MJ/kg KM) = 0.101 GÜ + 0.051 HP + 0.112 HY \quad (7)$$

formülüne göre hesaplanmıştır (Menke ve Steingass, 1988).

İstatistik analiz

Elde edilen parametreler varyans analizine (ONEWAYANOVA) tabi tutulmuş ve Duncan çoklu karşılaştırma testi ile ortalamalar arasındaki farklar belirlenmiştir (SPSS, 2012).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Dökülen bazı ağaç yapraklarının kimyasal kompozisyonları Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge3. Dökülen bazı ağaç yapraklarının besin madde kompozisyonları

Ağaçlar	%KM	%HK	%NDF	%ADF	%HP	%HY
Şeftali	43.43 ^a	16.43 ^c	44.48 ^a	22.26 ^{cd}	8.34 ^{ab}	13.36 ^{ab}
Erik	29.67 ^d	15.23 ^d	37.13 ^b	22.33 ^{cd}	9.27 ^a	10.80 ^e
Kiraz	38.07 ^b	9.28 ^f	28.67 ^e	23.66 ^{bc}	7.74 ^{bcd}	14.09 ^a
Kayısı	26.79 ^e	20.55 ^a	38.89 ^b	21.52 ^d	7.04 ^{cd}	10.39 ^{de}
Elma	28.38 ^{de}	11.34 ^e	31.31 ^d	25.19 ^{ab}	6.83 ^d	12.92 ^{abc}
Kara Erik	35.93 ^c	17.34 ^b	37.19 ^b	22.31 ^{cd}	7.99 ^{bc}	11.51 ^{cde}
Armut	29.33 ^d	9.09 ^f	33.79 ^c	26.07 ^a	5.43 ^e	12.27 ^{bcd}
SHO	1.279	0.905	0.405	1.102	0.272	0.331
ÖS	***	***	***	**	***	**

^{abc}Aynı sütunda yer alan farklı simgeye sahip ortalamalar birbirinden farklıdır. SHO: standart hata ortalaması, ÖS: önem seviyesi, **: p<0.01, ***: p<0.001, KM: kuru madde, HK: ham kül, NDF: nötral deterjan fiber, ADF: asit deterjan fiber, HP: ham protein, HY: ham yağ.

KM değerleri %26.79 ile 43.43 arasında değişmiştir. En yüksek kuru madde içeriğine %43.43 ile şeftali ağaç yaprakları sahip olmuştur. Kuru madde içerikleri bakımından şeftali>kiraz>kara erik>erik=armut≥elma≥kayısı şeklinde olmuştur. Özdemir ve Kaya (2020), farklı ağaç yapraklarıyla yaptıkları çalışmada KM değerlerini %79.21 ile 95.40 arasında bulmuşlardır. Bu çalışmadan elde edilen kuru madde değerleri daha düşük bulunmuştur. Şeftali ağaç yapraklarının KM içerikleri Kaya (2019)'nın bildirdiği değerlere benzerlik gösterirken, kayısı ağaç yapraklarının KM içerikleri ise düşük bulunmuştur. Mevcut çalışmada ağaç yapraklarının KM içerikleriyle ilgili bulunan değerler Yılmaz (2021)'in çalı formülü bazı ağaç yaprakları için bildirdikleri değerlerden düşük bulunmuştur. Çalışmada

ağaç yapraklarının KM içerikleri ile ilgili elde edilen değerler Denek ve ark. (2014)'nin asma, akasya, okaliptüs, biberiye ağaç yaprakları için bildirdiği değerlerden düşük bulunmuştur. Yolcu ve ark. (2014), sandal, menengiç, kermes meşesi, mazi meşesi, akçakesme maki türlerinin haziran ayına ait KM içeriklerini sırasıyla % 41.91, 51.70, 54.04, 55.10, 53.11, eylül ayında KM içeriklerini %52.60-62.82 arasında bildirmişlerdir. Eylül ayında bulunan KM içerikleri bu çalışmada elde edilen değerlerden yüksek bulunurken, Haziran ayında sandal bitkisinin KM içeriği bu çalışmadaki şeftali yaprağıyla kısmen benzer bulunurken diğer maki türlerine ait KM içerikleri daha yüksek bulunmuştur. Maki türlerinin nisan ayına ait KM içerikleri %28.52-33.68 arasında değişmiş olup, bu çalışmadaki değerlerle kısmen benzer bulunmuştur. Kuru madde içeriğindeki bu farklılıkların sebebi toplanan yaprak örneklerinde ağaç türü, dökülme zamanı, iklim ve yağış gibi etmenlerin doğrudan etkilediği düşünülmektedir.

Ham kül değeri %9.09 ile en düşük armut yapraklarında, en yüksek %20.55 ile kayısı yapraklarında tespit edilmiştir. Ham kül değerleri açısından sıralama kayısı>kara erik>şeftali>erik>elma>kiraz=armut şeklinde olmuştur. Yılmaz (2021), çalı formu bazı ağaç yapraklarıyla yaptıkları çalışmada HK içeriklerini %4.42 ile 9.18 arasında bildirmiştir. Bu çalışmadan elde edilen değerler %9.09 ile 20.55 arasında değişmiş olup daha yüksek bulunmuştur. Mevcut çalışmada elde edilen ham kül içerikleri Denek ve ark. (2014)'nin akasya, biberiye, okaliptus ve asma ağaç yaprakları için bildirdiği değerlere (8.44-18.14) benzerlik göstermiştir. Şeftali ve kayısı ağaç yapraklarının ham kül içerikleri Kaya (2019)'nin bildirdiği değerlerden yüksek bulunmuştur. Başer (2019)'in bazı baklagil ağaç yaprakları için bildirdiği HK içerikleri (%4.87-12.35) arasında değişmiştir. Özdemir ve Kaya (2020), yaptıkları çalışmada akasya, kavak, kayın, meşe ve söğüt ağaç yapraklarının ham kül içeriklerini sırasıyla %12.17, 5.98, 10.64, 8.09, 12.49 olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmadaki değerlerle kıyaslandığında kısmen benzerlik göstermiştir. Mevcut çalışmada elde edilen değerler daha yüksektir. Güven (2012), dört farklı dut türüne ait ham kül içeriklerini %17.50, 15.40, 22.36, 17.70 olarak tespit etmiştir. Bu çalışmadaki değerlerle kısmen benzer bulunmuştur. Abdelfattah (2013), yaptıkları çalışmada şeftali ve erik yapraklarına ait ham kül içeriklerini %8.4 ve 16.9 bildirmişlerdir. Yapılan çalışmada bulunan ham kül içerikleri ile kısmen benzer bulunmuştur. Ham kül içeriklerinin yem çeşidi, uygulanan tarım teknikleri ve hava koşullarına göre değişebileceği düşünülmektedir. Ham kül oranının %17'nin üzerinde olduğu durumlarda yemin herhangi bir nedenden kirlenmiş olabileceği ifade edilmiştir (Kılıç, 2006).

Şeftali ağaç yaprağında NDF %44.48 bulunurken kiraz ağaç yaprağında %28.67 bulunmuştur. NDF içerikleri bakımından sıralama şeftali>kayısı=kara erik=erik>armut>elma>kiraz şeklinde olmuştur. Denek ve ark. (2014), yaptıkları bir çalışmada dört farklı ağaç çeşidine ait NDF içeriklerini %20.74 ile 40.22 arasında bildirmişlerdir. Bulunan değerler mevcut çalışmadan elde edilen değerlere (%28.67-44.48) benzerlik göstermiştir. Özdemir ve Kaya (2020), farklı ağaç yapraklarıyla yaptıkları çalışmada NDF içeriklerini %25.53-45.88 arasında bildirmişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen değerlerle benzerlik göstermiştir. Başer (2019), farklı ağaç yapraklarıyla yaptığı çalışmada NDF değerlerini %44.70-56.38 arasında bildirmiştir. Mevcut çalışmada tespit edilen NDF içerikleri daha düşük bulunmuştur Dökülgen ve Temel (2015), yaprağını döken karaçalı türünün farklı yem tipi ve gelişme dönemlerine göre NDF içeriklerini yaprakta sırasıyla, %27.84, 34.55, 42.10, yaprak+ sürgünde %29.87, 35.87, 48.53 olarak bulmuşlardır. Mevcut çalışmadaki değerlerle kıyaslandığında kısmen benzerlik göstermiştir. Özyazıcı ve Açıkbaz (2020), yaptıkları çalışmada 35 farklı ihlamur ağacı yapraklarına ait NDF içeriklerini %31.58-57.03 arasında tespit etmişlerdir. Bu çalışmadaki değerlerle kısmen benzer bulunmuştur. Can (2020), farklı illerde yetişen salkım söğüt NDF içeriklerini %36.99-45.93 arasında bulmuştur. Bulunan değerler bu çalışma ile kısmen benzerlik göstermiştir. Yem

içerisindeki NDF oranının yüksek olması hayvanlardaki sindirimi yavaşlattığından hayvanın tok hissetmesine sebep olur. Buna bağlı olarak hayvanın aldığı yem miktarı azalır (Van Soest, 1994, Sevim ve ark., 2017). Görüldüğü gibi farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda NDF değerleri arasında farklılıklar gözlenmiştir. Bu farklılığın başlıca sebebi hasat zamanı, iklim, toprak yapısına bağlı olarak değiştiği düşünülmektedir. Kuru madde bazında NDF (Nötral Deterjan Fiber) oranının %16-25 aralığında olması, geviş getiren hayvanların yeteri kadar tükürük üretmesini engeller. Buna bağlı olarak Rumen asidozisi oluşur, Rumen papillaları zarar görür ve yemden yararlanma oranı düşer. NDF oranı kuru madde bazında %25-32 arasında olduğunda en iyi düzeyde verim alınabilmektedir. Tükürük artışına bağlı olarak Rumen pH'sı tamponlanır ve böylece uçucu yağ asitleri (UYA) üretimi en iyi şekilde meydana gelir. Kuru madde bazında NDF oranının %32'nin üstünde olduğu durumda yem alımı azalır ve rumen ortamındaki selülotik mikroorganizmalar artar (Khafipourve ark., 2009). Bu da rumen ortamında istenmeyen bir durumdur. Selülotik bakteriler metan üretimi yapan bakterilerdir. Enerji kaybının yanında sera gazı olarak da atmosfere salındığı için rumen ortamında fazla metan üretimi istenmez (Tekce ve Gül, 2014).

ADF içeriği en düşük %21.52 ile kayısı ağaç yaprağında bulunurken %26.07 ile en yüksek armut ağacı yapraklarında görülmüştür. Armut>elma>kiraz>şeftali= erik=kara erik>kayısı şeklinde olmuştur. Özdemir ve Kaya (2020), farklı ağaç yapraklarıyla yaptıkları çalışmada ADF içeriklerini %16.15-26.45 arasında tespit etmişlerdir. Mevcut çalışmada elde edilen değerlerle kısmen benzer bulunmuştur. Dökülgen ve Temel (2015), yaptıkları çalışmada yaprağını döken karaçalı (Paliruspina-christiMill.) türüne ait ADF değerlerini ilkbahar, yaz, sonbahar dönemlerinde yaprakta sırasıyla %9.64, 11.56, 10.39, yaprak+sürgünde ise sırasıyla % 11.53, 15.12, 14.87 olarak bulmuşlardır. Bu çalışmadaki değerler daha yüksek bulunmuştur. Özyazıcı ve Açıkbaş (2020), yaptıkları çalışmada 35 farklı ıhlamur ağacı yapraklarına ait ADF içeriklerini %21.25-35.73 arasında tespit etmişlerdir. Bu çalışmadaki değerlerle kısmen benzer bulunmuştur. Can (2020), farklı illerde yetişen salkım söğüt yapraklarının ADF değerlerini %19.17-27.77 bulmuştur. Değerler bu çalışmayla kısmen benzer bulunmuştur. ADF içeriği arttıkça yemin sindirim derecesi azalmaktadır (Van Soest, 1994). Kalite standardına göre %31'den küçük ADF değerleri ilk (başlangıç) yem sınıfına girmektedir. Bu çalışmada ağaç yapraklarının ADF değerleri %21.52-26.07 arasında değişmiş olup kalite standardına göre kaliteli kaba yem standardına uymaktadır. NDF değerleri bakımından erik, kara erik, armut, kiraz, kayısı, elma ağaç yaprakları ilk kalite standardına, şeftali ağaç yaprakları ise 1. kalite standardına uymaktadır.

Ham protein içeriği en yüksek %9.27 ile erik ağacı yaprağında bulunurken %5.43 ile en düşük armut ağacı yaprağında tespit edilmiştir. Ham protein içerikleri erik>şeftali>karaerik>kiraz>kayısı>elma>armut şeklindedir. Kaya (2019), farklı ağaç yapraklarıyla yaptığı çalışmada ham protein içeriklerini %1.78-9.25 arasında bulmuştur. Yapılan çalışmada elde edilen değerler benzer bulunmuştur. Dört farklı ağaç yapraklarıyla yapılan çalışmada ağaç yapraklarına ait ham protein içeriklerini sırasıyla, %39.31, 41.01, 11.95, 31.35 olarak bildirmişlerdir (Denek ve ark., 2014).Yapılan çalışmada ham protein içerikleri daha düşük bulunmuştur. Spangheroet al. (2010), yaptıkları çalışmada kuru yonca, yonca samanı, mısır koçanı, mısır silajı, fermente edilmiş tahıllar, çayır samanı, çavdar otu, soya kabukları, buğday kepeği, buğday samanına ait ham protein içeriklerini %2.6-28.9 arasında bildirmişlerdir. Yapılan çalışmada bulunan HP içerikleri alt seviyeden benzer içeriktedir. Dökülgen ve Temel (2015), yaptıkları çalışmada yaprağını döken karaçalı (Paliruspina-christiMill.) türüne ait ham protein değerlerini ilkbahar, yaz, sonbahar dönemlerinde yaprakta sırasıyla %17.75, 14.39, 12.35, yaprak+sürgünde ise sırasıyla %12.41, 9.25, 8.61 olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada elde edilen bazı değerler kısmen benzer bulunurken, bazı değerlerde düşük bulunmuştur. Özyazıcı ve Açıkbaş (2020), yaptıkları çalışmada 35 farklı ıhlamur ağacı yapraklarına ait ham protein

içeriklerini %13.52-23.82 arasında tespit etmişlerdir. Bu çalışmadaki değerler daha düşük bulunmuştur. Ruminant hayvanların yaşamsal faaliyetlerini devam ettirebilmeleri için rasyonda en az %7-8 oranında ham protein bulunması gerekmektedir (Van Soest, 1994). Bu çalışmada armut ve elma ağaç yaprakları hariç, diğer ağaç yapraklarının ham protein oranı %7 üzerindedir. Görüldüğü gibi armut ve elma ağaç yaprakları hariç diğer ağaç yapraklarının hayvanların protein ihtiyacını tek başına karşılayabileceği ancak, antibesinsel faktör düzeyleri dikkate alınarak kontrollü bir şekilde yedirilmelidir. Samana ait ham protein değerleri %2-3 arasında değişmektedir (Kalkan ve Filya, 2011). Ağaç yapraklarının ham protein değerleri samanla karşılaştırılınca en düşük ham proteine sahip armut yapraklarının bile samanın yaklaşık iki katı olduğu görülmektedir. Ayaşan ve ark. (2020) Ham protein içeriğine etki eden etmenler bitkinin türü, çeşidi, yetişen bölge, hasat zamanının olduğu bildirmişlerdir

Kiraz ağacı yapraklarında ham yağ içeriği %14.09 bulunurken kayısı ağaç yaprağında %10.39 ham yağ bulunmuştur. Ham yağ içerikleri kiraz>şeftali>elma>armut>karaerik>erik>kayısı şeklinde bulunmuştur. Kaya (2019), yaptığı çalışmada ham yağ içeriklerini %3.09-11.75 arasında bildirmiştir. Bulunan değerler kıyaslandığında mevcut çalışmadaki bazı ağaç yapraklarının ham yağ değerleri kısmen benzerlik göstermiştir. Özdemir ve Kaya (2020), farklı ağaç yapraklarıyla yaptığı çalışmada ham yağ değerlerini %3.09-4.31 arasında bulmuşlardır. Mevcut çalışmada elde edilen değerler daha yüksek bulunmuştur. Cengiz ve Kamalak (2020), farklı illerde yetişen söğütlerden elde edilen yaprakların ham yağ içeriklerini %2.32-2.97 arasında bildirmişlerdir. Bu çalışmada değerler daha yüksek bulunmuştur. Alatürk ve ark. (2014), yaptıkları çalışmada bazı çalı türlerinin mevsimlere göre ham yağ içeriklerini ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış ayında sırasıyla %3.52-7.49, %3.25-9.49, %4.35-8.06, %6.0-8.39 arasında tespit etmişlerdir.

İnkübasyon parametreleri

Ağaç yapraklarının net gaz üretim değerleri, metan içerikleri, %CH₄, TSM (toplam sindirilebilir madde) değerleri, TF (taksimat faktörü) değerleri, MP (mikrobiyal protein) ve mikrobiyal protein sentezleme etkinliği (Çizelge 4)'de verilmiştir. *In vitro* gaz üretiminde 0.5 gr örnek kullanılmıştır, bu yüzden gaz üretimi o doğrultuda belirlenmiştir. Diğer hesaplamalarda da bu gaz üretimi kullanılmıştır.

Çizelge 4.Dökülen bazı ağaç yapraklarının net gaz üretimi, metan üretim, % CH₄, toplam sindirilebilir madde, taksimat faktörü, mikrobiyal protein, mikrobiyal protein sentezleme etkinliği

Ağaçlar	Net Gaz	Metan ml	%Metan	TSM	TFmg/ml	MP	MPSE%
Şeftali	107.99 ^b	14.61 ^a	13.57	421.64 ^a	3.90 ^d	184.05 ^a	43.65 ^d
Erik	113.86 ^a	15.63 ^a	13.72	393.1 ^b	3.45 ^e	142.60 ^c	36.27 ^e
Kiraz	84.53 ^d	11.8 ^{bc}	13.92	372.36 ^c	4.41 ^a	186.37 ^a	50.05 ^a
Kayısı	105.58 ^b	15.36 ^a	14.56	419.57 ^a	3.97 ^{cd}	187.30 ^a	44.62 ^{cd}
Elma	90.91 ^c	13.05 ^{ab}	14.52	382.85 ^{bc}	4.25 ^{ab}	184.73 ^a	48.25 ^{ab}
Kara Erik	91.09 ^c	13.2 ^{ab}	14.51	390.73 ^b	4.29 ^{ab}	190.34 ^a	48.7 ^{ab}
Armut	86.95 ^{cd}	10.52 ^c	12.09	359.08 ^d	4.21 ^{bc}	167.79 ^b	46.72 ^{bc}
SHO	2.460	0.463	0.325	4.903	0.069	3.776	0.999
ÖS	***	**	ÖS	***	***	***	***

^{abc}Aynı sütunda yer alan farklı simgeye sahip ortalamalar birbirinden farklıdır. SHO: standart hata ortalaması ÖS: önem seviyesi, **: p<0.01, ***: p<0.001, TSM: toplam sindirilebilir madde, TF: taksimat faktörü, MP: mikrobiyal protein, MPSE: mikrobiyal protein sentezleme etkinliği

Ağaç yapraklarının yirmi dört saatlik inkübe işleminin sonunda üretilen net gaz miktarı 84.53 ml ile 113.86 ml 500 mgKg⁻¹KM arasında değişmiştir. En yüksek net gaz miktarı erik ağacı yapraklarında görülmüştür. Net gaz değerleri sıralaması Erik>şeftali=kayısı>kara erik=elma>armut>kiraz şeklindedir. Denek ve ark. (2014), yaptıkları çalışmada dört farklı ağaç yapraklarına ait yirmi dört saatlik inkübasyon sonucunda elde edilen gaz miktarını 139.54-189.32 ml arasında bildirmişlerdir.

Yapılan bu çalışmada gaz miktarı 84.53-113.86 ml arasında değişmiş olup daha düşük bulunmuştur. Kamalak ve ark. (2015), meşe yaprağı için bildirdikleri net gaz değeri 27.47 ml/200mg bulunmuştur. Mevcut çalışmada elde edilen gaz miktarı daha yüksek bulunmuştur. Özdemir ve Kaya (2020), farklı ağaç yapraklarına ait gaz miktarını 17.33-35.33 ml 200 mg⁻¹ KM arasında tespit etmişlerdir. Bulunan değerler kıyaslandığında mevcut çalışmadaki içeriklerin daha yüksek olduğu görülmektedir. Can (2020), farklı illerde yetişen salkım söğüt yapraklarının gaz miktarını 72.30-94.40 olarak bulmuştur. Bu çalışmadaki değerler kısmen benzer bulunmuştur. *In vitro* gaz üretimi yemlerin mikrobiyal fermantasyona uğraması sonrasında açığa çıkan karbondioksit (CO₂) gazının ölçülmesiyle belirlenir. Karbondioksit gazı yemlerin içeriğindeki karbonhidratların sindirilmesi ya da bu sindirim sonucunda ortaya çıkan UYA (uçucu yağ asitleri)'nin tampon çözeltiyle tepkimeye girmesi sonucu oluşur (Wolin, 1960). Ruminant hayvanların neredeyse %50-75'lik enerji ihtiyacı bu sindirim sonunda açığa çıkan uçucu yağ asitlerinden karşılanır (Faverdin, 1999). Metan, küresel ısınmaya etki eden sera gazları içerisinde oldukça yüksek paya sahiptir (Steinfeld ve ark., 2006). Tarımsal üretim, organik atıklar, hayvancılık faaliyetleri metan gazı salınımının en önemli kaynağını oluşturur. Toplam sera gazı salınımının %10-18'lik kısmını tarımsal üretim faaliyetleri oluştururken %3-5'lik kısmını ise ruminantlardan kaynaklı metan üretimi oluşturur (O'Mara, 2011).

Ağaç yapraklarının yirmi dört saatlik inkübe işlemi sonucu üretilen net metan miktarı 10.52 ile 15.63 ml aralığında değişmiştir. En yüksek metan üretimi erik ve kayısı ağaç yapraklarında görülmüştür. CH₄(ml) içerikleri bakımından erik=kayısı=şeftali>elma=kara erik>kiraz>armut şeklinde sıralanmıştır. Denek ve ark. (2014), yaptıkları bir çalışmada 4 farklı ağaç yapraklarına ait metan miktarını 9.80-18.58 ml arasında bildirmiştir. Yapılan çalışmada metan miktarı kısmen benzer bulunmuştur. Mevcut çalışmada bulunan metan değerleri Kamalak ve ark. (2015)'nin meşe yaprağı için bildirdiği değerden (3.14 ml) yüksek bulunmuştur. Yılmaz (2021), bazı ağaç yapraklarıyla yaptığı çalışmada alıç, dağ muşmulası, siyah meyveli kuşburnu, kuşburnu, kuş eriği, tüylü kartopu, yaban elma, yalancı iğde yapraklarının metan içeriğini sırasıyla 5.59 ml, 5.28 ml, 4.51 ml, 4.78 ml, 7.31 ml, 5.05 ml, 4.63 ml, 4.62 ml olarak bulmuştur. Bu çalışmada elde edilen metan içerikleri daha yüksek bulunmuştur. Yapılan çalışmada bulunan metan içerikleri Demirkol (2019)'un farklı dönemlerde akasya yaprakları için bulduğu değerlerden (4.11-5.56 ml) yüksek bulunmuştur. Özdemir ve Kaya (2020), farklı ağaç yapraklarına ait metan içeriklerini 2.70-5.41 ml olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışmadaki değerlere göre düşük bulunmuştur. Akçıl ve Denek (2013), yaptıkları çalışmada mısır silajına farklı seviyelerde %0-0.5-1-1.5-2-2.5 okaliptus (*Eucalyptus camaldulensis*) yaprağı ilave edilmesiyle bulunan CH₄ içeriklerini sırasıyla, 55.63, 50.32, 36.23, 34.17, 32.44, 29.97 ml g⁻¹ KM olarak bildirmişlerdir. Yapılan çalışmada bulunan değerler daha düşüktür. % CH₄ içerikleri ise en düşük %12.09 ile armut ağacı yaprakları %14.56 ml ile kayısı yaprakları sahip olmuştur. İstatistik analiz sonuçlarına göre aradaki fark önemsizdir. Ağaç yapraklarına ait % metan içeriği Denek ve ark. (2014)'nin bildirdiği değerlerden (%6.93-9.81) yüksek bulunmuştur. Başer (2019), farklı ağaç yapraklarıyla yaptığı çalışmada metan içeriklerini %11.08-15.71 arasında bulmuştur. Bu çalışmadan elde edilen %CH₄ içerikleriyle kısmen benzer bulunmuştur. Demirkol (2019), akasya ağaç yapraklarında dönemlere göre yaptığı çalışmada mayıs ayına ait % CH₄ içeriğini 10.60 olarak bildirmiştir. Mevcut çalışmada değerler daha yüksek tespit edilmiştir.

Cengiz ve Kamalak (2020), farklı illerden toplanan söğüt ağaç yapraklarına ait % CH₄ içeriklerini 14.07-15.53 arasında bulmuşlardır. Mevcut çalışmadaki değerlerle kısmen benzerlik göstermiştir. Yemlerin anti-metanojenik özellikleri fermantasyon sırasında çıkan gazın metan içeriğine göre belirlenmektedir. %11-14 arasında olan yemler düşük anti-metanojenik, %6-11 arasında orta anti-metanojenik, %0-6 arasında yüksek anti-metanojenik olarak sınıflandırılmıştır (Lopez ve ark., 2010).

Yapılan çalışmada elde edilen metan üretimleri bakımından düşük anti metanojenik potansiyele sahip olduğu görülmektedir.

TSM (Toplam Sindirilebilir Madde) değerleri bakımından 372.36 ile 421.64 mg arasında değişirken en yüksek şeftali ağacı yapraklarında rastlanmıştır. TSM içerikleri bakımından sıralama şeftali=kayısı>erik=kara erik>elma>kiraz>armut şeklindedir. Kaya (2019), farklı ağaç yapraklarıyla yaptığı çalışmada şeftali ağaç yapraklarına ait TSM değerini 423.97 mg bulmuştur. Bu çalışmada şeftali ağaç yapraklarına ait TSM değeri 421.64 olup birbirine benzer bulunmuştur. Ağaçların TF (Taksimat Faktörü) değerleri 3.45 ile 4.41 arasında değişmiştir. TF içerikleri en yüksek kiraz yapraklarında en düşük ise erik yapraklarında bulunmuştur. TF içerikleri bakımından sıralama kiraz>kara erik=elma>armut>kayısı>şeftali>erik şeklinde olmuştur. Başer (2019), top akasya, pembe çiçekli akasya, yalancı akasya, gülibrişim, kurşun, gladiçya ve keçiboynuzu ağaç yapraklarına ait PF değerlerini 3.61-6.02 mg/ml arasında bulmuştur. Yapılan çalışmada elde edilen değerlerle kısmen benzer bulunmuştur. Goelve ark. (2011), yaptıkları çalışmada T1 (Kına + neem ağacı), T2 (neemağacı+okaliptüs), T3 (kına+okaliptüs), T4 (neemağacı+kına+okaliptüs) PF içeriklerini sırasıyla, 3.24, 3.94, 4.47, 3.41 olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmadaki değerlerle kısmen benzerdir. Cengiz ve Kamalak (2020), farklı illerde yetişen söğüt yapraklarının PF değerlerini 4.04-4.69 arasında bulmuşlardır. Yapılan çalışmadaki değerlerle kısmen benzer bulunmuştur. Kaya (2019), yaptığı çalışmada 11 farklı ağaç yapraklarının PF değerlerini 2.80-4.95 arasında bulmuştur. Urnu dutunun PF değeri mevcut çalışmadaki şeftali değeriyle aynı bulunmuştur. Diğer ağaç yapraklarının PF içerikleri kısmen benzer bulunmuştur. Yemlerin PF değerleri teorik olarak 2.75 ile 4.41 arasında olabileceği bildirilmiştir (Blümmelve ark., 1997). Yapılan çalışmada elde edilen PF değerleri bu kriterin aralığında kalmaktadır.

Mikrobiyal protein (MP) değerleri en düşük 142.60 mg ile erik ağacı yaprağı sahip olurken en yüksek 190.34 mg ile kara erik ağaç yaprakları sahip olmuştur. Mikrobiyal protein değerleri dizilimi şeftali=kiraz=kayısı=elma=kara erik>armut>erik şeklindedir. Kaya (2019), farklı ağaç yapraklarıyla yaptığı çalışmada mikrobiyal protein değerleri 30.50 – 214.42 mg arasında bulunmuştur. Mevcut çalışmada elde edilen değerler kısmen benzer bulunmuştur.

Mikrobiyal protein sentezleme etkinliği (MPSE) sonuçlarına göre 50.05 ile en yüksek kiraz yaprakları 36.27 ile en düşük erik yaprakları sahip olmuştur. Mikrobiyal protein sentezleme etkinliği değerleri bakımından sıralama kiraz>elma=kara erik>armut>kayısı>şeftali>erik şeklinde olmuştur. Kaya (2019), bazı ağaç yapraklarıyla yaptığı çalışmada MPSE değerlerini %21.00-55.37 arasında tespit etmiştir. Bu çalışmadaki değerlerle kısmen benzer bulunmuştur. Kayısı ağaç yapraklarının 24 saatlik metan üretim miktarı, Kaya (2019)'nın bildirdiği değerden yüksek bulunmuştur. Ayrıca TSM, PF, MP içeriklerini sırasıyla 346.37 mg, 3.82, 146.17 olarak bildirmiştir. Aynı çalışmada şeftali ağaç yaprağının net metan değerleri bu çalışmadaki değerlerden düşük bulunurken yüzdeler metan daha yüksek bulunmuştur.

Ağaç yapraklarının gerçek sindirim derecesi, nötral deterjan fiber sindirim derecesi, organik madde sindirim derecesi, organik madde sindirimi, metabolik enerji, net enerji laktasyon değerleri ile ilgili sonuçlar Çizelge 5'de verilmiştir.

GSD değeri en yüksek 59.36 ile şeftali yaprağında, 46.11 ile en düşük kara erik yaprağında bulunmuştur. Gerçek sindirim derecesi bakımından sıralama şeftali>elma>erik=kayısı=kiraz>armut=kara erik şeklindedir. Cengiz ve Kamalak (2020), farklı bölgelerde yetişen söğüt ağaçlarına ait GSD değerlerini Kayseri, Erzurum, Tunceli, Yozgat, Kahramanmaraş, Iğdır illerinde 60.40 ile 84.46 arasında bulmuşlardır. Bu çalışmada elde edilen

değerler daha düşük bulunmuştur. Başer (2019), bazı baklagil ağaç yapraklarına ait GSD değerlerini %37.36-65.25 arasında bildirmiştir.

Çizelge 5. Dökülen ağaç yapraklarının GSD, NDFSD, OMSD, ME, NEL değerleri

Ağaçlar	GSD	NDFSD	OMSD	ME(mj/kgKM)	NEL(mj/kgKM)
Şeftali	59.36 ^a	85.32 ^a	74.30 ^{ab}	9.06 ^a	6.28 ^a
Erik	51.18 ^{bc}	79.88 ^{abc}	75.66 ^{ab}	9.13 ^a	6.30 ^a
Kiraz	48.53 ^{bc}	76.83 ^c	81.11 ^a	7.67 ^d	5.38 ^c
Kayısı	50.07 ^{bc}	84.84 ^{ab}	76.70 ^{ab}	8.64 ^b	5.77 ^b
Elma	53.93 ^b	79.09 ^{bc}	81.42 ^a	8.02 ^c	5.43 ^c
Kara Erik	46.11 ^c	84.01 ^{ab}	66.60 ^c	7.99 ^c	5.37 ^c
Armut	47.76 ^c	75.29 ^c	70.31 ^{bc}	7.89 ^{cd}	5.17 ^c
SHO	1.083	0.992	2.041	0.224	0.172
ÖS	**	**	**	***	***

^{abc}Aynı sütunda yer alan farklı simgeye sahip ortalamalar birbirinden farklıdır. SHO: standart hata ortalaması, ÖS: önem seviyesi, **: p<0.01, ***: p<0.001, GSD: gerçek sindirim derecesi, NDFSD: nötral deterjan fiber sindirim derecesi, OMSD: organik madde sindirim derecesi, ME: metabolik enerji, NEL: net enerji laktasyon.

NDFSD değerleri 75.29 ile 85.32 arasında değişirken en yüksek değere şeftali ağaç yaprakları sahip olmuştur. NDFSD sıralaması şeftali>kayısı=kara erik>erik>elma>kiraz=armut şeklindedir. Organik madde sindirim derecesi en yüksek 81.42 ile elma yapraklarında 66.60 ile en düşük kara erik ağacı yapraklarında bulunmuştur. Organik madde sindirim derecesi bakımından sıralama elma=kiraz>şeftali=erik=kayısı>armut>kara erik şeklinde olmuştur. Cengiz ve Kamalak (2020), yaptıkları çalışmada söğüt yapraklarının OMSD içeriklerini Kayseri, Erzurum, Tunceli, Yozgat, Kahramanmaraş ve Iğdır illerinde sırasıyla (55.26), (59.41), (61.61), (60.28), (63.46), (57.79) olarak bulmuşlardır.

Ağaç yapraklarının metabolik enerjileri 7.67 ile 9.13 mjk⁻¹KM arasında değişirken en yüksek 9.13 m^j kg⁻¹KM ile erik ağacı yaprakları sahip olmuştur. Metabolik enerji içerikleri sıralaması erik=şeftali>kayısı>elma=kara erik>armut>kiraz şeklinde olmuştur. Cengiz ve Kamalak (2020), farklı bölgelerde yetişen söğüt ağaçlarının ME değerlerini Kayseri, Erzurum, Tunceli, Yozgat, Kahramanmaraş, Iğdır illerinde sırasıyla 6.91, 7.87, 7.93, 7.83, 8.18, 7.44 200 mg örnek için olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmada bulunan ME değerleri kısmen benzer bulunmuştur. Mevcut çalışmada elde edilen ME değerleri Kaya (2019)'nın bildirdiği değerlere (5.67-9.84 m^j kg⁻¹) kısmen benzerlik göstermiştir. Yılmaz (2021), farklı ağaç yapraklarıyla yaptığı çalışmada metabolik enerji içeriklerini 7.57-9.11 m^j kg⁻¹ KM olarak bildirmiştir. Bu çalışmayla kıyaslandığında benzer bulunmuştur. Denek ve ark. (2014), yaptıkları çalışmada dört farklı ağaç yapraklarına ait metabolik enerji değerlerini sırasıyla (7.25), (6.78), (7.46), (9.34) olarak bulmuşlardır. Yapılan çalışmada elde edilen değerler benzer bulunmuştur. Mevcut çalışmada bulunan metabolik enerji değerleri Başer (2019)'in bulduğu değerlerden (5.69-7.34 m^j kg⁻¹KM) yüksek bulunmuştur. Kamalak ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada meşe yaprağının metabolik enerji değerini 6.65 M^j kg⁻¹ KM olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmada metabolik enerji değerleri yüksek bulunmuştur. Demirkol (2019), akasya yapraklarının mayıs, haziran, temmuz, ağustos dönemlerine ait ME değerlerini 7.21-8.27 M^jkg⁻¹ KM olarak bildirmiştir. Bu çalışmada bulunan değerlerle kısmen benzerlik göstermiştir. Demirkol (2019), akasya yapraklarının Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos dönemlerine ait ME içerikleri 7.21-8.27 M^j kg⁻¹ KM arasında bildirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen değerlerle benzer bulunmuştur. Özdemir ve Kaya (2020), farklı ağaç yapraklarına ait ME içeriklerini 4.61-7.03 M^j kg⁻¹ KM arasında bulmuşlardır. Bu çalışmada elde edilen değerler daha yüksek bulunmuştur. Dökülgen ve Temel (2015), yaptıkları çalışmada Karaçalı (Palirusspina-christiMill.) türüne ait ME (Mcal kg⁻¹) içeriklerini ilkbahar, yaz, sonbahar döneminde yaprakta sırasıyla, (3.08), (3.03), (3.06) Mcal kg⁻¹, yaprak+ sürgünde ise sırasıyla (3.03), (2.93), (2.94) Mcal kg⁻¹ olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmada bulunan değerler daha yüksektir. Akçil ve Denek

(2013), yonca kuru otuna farklı seviyelerde %(0-0.5-1-1.5-2-2.5) okaliptüs (*Eucalyptuscamaldulensis*) yaprağı eklenmesiyle bulunan ME değerlerini sırasıyla (11.54), (10.60), (8.79), (10.75), (10.44), (10.46) MJkg⁻¹ KM olarak bildirmişlerdir. Oktay ve Temel (2015), yaptıkları çalışmada Ebu Cehil çalışının farklı gelişme dönemlerine ait ME değerlerini 2.13-2.92 Mcalkg⁻¹ arasında tespit etmişlerdir. Bu çalışmadaki değerler daha yüksektir. Güven (2012), dört farklı dut türüne ait ME (MJ kg⁻¹ KM) değerlerini (10.46), (9.77), (9.41), (10.74) bildirmiştir. Bu çalışmada elde edilen değerlerle benzer bulunmuştur. Abdelfattah (2013), yaptıkları çalışmada şeftali ve erik yapraklarına ait ME değerlerini sırasıyla 5.7 MJ kg⁻¹ KM ve 4.1 MJ kg⁻¹ KM olarak bildirmişlerdir.

Net enerji laktasyon değerleri 5.17 ile en düşük armut yapraklarında görülürken en yüksek 6.30 ile erik ağacı yapraklarında görülmüştür. Net enerji laktasyon içerikleri bakımından sıralama erik=şeftali>kayısı>elma=kara erik=kiraz=armut şeklindedir. Yılmaz (2021), çalı formunda farklı ağaç yapraklarıyla yaptığı çalışmada alıç, dağ muşmulası, siyah meyveli kuşburnu, kuşburnu, kuş eriği, tüylü kartopu, yaban elma, yalancı iğde yapraklarına ait NEL değerlerini 4.34-5.35 mjpg⁻¹ KM arasında bulmuştur. Yapılan çalışmada NEL değerleri daha yüksek bulunmuştur. Özdemir ve Kaya (2020), farklı ağaç yapraklarıyla yaptığı çalışmada Akasya, Kavak, Kayın, Meşe, Söğüt ağaç yapraklarına ait NEL değerleri, 3.90 mjpg⁻¹ KM, 3.99 mjpg⁻¹ KM, 4.53 mjpg⁻¹ KM, 3.18 mjpg⁻¹ KM, 3.93 mjpg⁻¹ KM olarak bildirmiştir. Mevcut çalışmada elde edilen değerler daha yüksek bulunmuştur.

SONUÇ

Yapılan çalışma sonucunda elde elden veriler hayvancılığın yem açığının kısmen de olsa giderilmesi için yararlanılabilir düzeyde olduğunu göstermektedir. Ham protein içeriklerinin küçükbaş hayvanların yaşama payı ihtiyacını tek başına karşılayabilecek düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Ağaç yapraklarının içermiş oldukları anti-besinsel faktörler dikkate alınarak kontrollü bir şekilde yedirilmesine dikkat edilmelidir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda ağaç yapraklarının koyunların yem tüketimine, sindirim derecesine olan etkileri *in vivo* koşullarda değerlendirilmesi gerekmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abdelfattah ZMS, Zhou C, Tan Z, Miguel M, Moises CS, Mona MMYE, Nicholas EO, 2013. In vitro Ruminant Gas Production Kinetics of Four Fodder Trees Ensiled Withor Without Molasses and Urea. *Journal of Integrative Agriculture*, 12(7): 1234-1242.
- Akçıl E, Denek N, 2013. Farklı Seviyelerde Okaliptus (*Eucalyptuscamaldulensis*) Yaprığının Bazı Kaba Yemlerin *İn Vitro* Metan Gazı Üretimi Üzerine Etkisinin Araştırılması. *Harran Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 2(2): 75-81.
- Alatürk F, Alpars T, Gökkuş A, Coşkun E, AkbağHI, 2014. Bazı Çalı Türlerinin Besin Maddesi İçeriklerinin Mevsimsel Değişimi. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2(1): 133-141.
- Ammar H, Lopez S, GonzalezJS, 2005. Assessment of the digestibility of some Mediterranean shrubs by in vitro techniques. *Small Ruminant Research*, 119: 323-331.
- AOAC, 1990. Official method of analysis. Association of offici alanalytical chemists 15th.edition, Washington DC, USA, s. 66.
- Ayaşan T, Sucu E, Ülger İ, Hizli H, Cubukcu P, Ozcan BD, 2020.Determination of in vitro Rumen digestibility and potential feed value of tiger nut varieties. *South African Journal of AnimalScience*, 50(5):738-744.
- Başaran U, Acar Z, Mut H, Aşçı ÖÖ, 2006. Doğal olarak yetişen bazı baklagil yem bitkilerinin bazı morfolojik ve tarımsal özellikleri. *OMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21(3): 314-317.

- Başer A, 2019. Bazı baklagil ağaç yapraklarının anti metanojenik potansiyellerinin belirlenmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Blummel M, Makkar HPS, Chisanga G, Mtimuni J, Becker K, 1997. The prediction of dry matter in take of temperate and tropical roughages from *in vitro* digestibility/ gas production data, and the dry matter intake and *in vitro* digestibility of African roughages in relation to ruminant live weight gain. *Animal Feed science And Technology*, 69: 131-141.
- Can D, 2020. Farklı illerde yetişen salkım söğüt (*Salixbabylonica*) yaprağının potansiyel besleme değeri ve antimetanojenik potansiyelinin belirlenmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Cengiz T, Kamalak A, 2020. Farklı Bölgelerde Yetişen Söğüt Yapraklarının Potansiyel Besleme Değerlerinin ve Antimetanojenik Özelliklerinin Belirlenmesi. *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi*, 23(5), 1351-1358.
- Demirkol İ, 2019. Akasya Yaprığının Besleme Değeri ve Metan Üretim Potansiyelinin Belirlenmesi. Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Denek N, Avcı M, Can A, Daş B, Aydın SS, Savrunlu M, 2014. Kimi Kaba Yemlerde Farklı Bitki Yapraklarının İn Vitro Metan Üretimi Üzerine Etkisi. *Harran Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 3(2): 59-66.
- Denek N, Serkan S, Can A, 2017. The effects of dried pistachio (*Pistachiovera L.*) by-product addition on corn silage fermentation and *in vitro* methane production. *Journal of Applied Animal Research*, 45(1): 185-189.
- Dökülgen H, Temel S, 2015. Yaprığını Döken Karaçalı (*Paliruspina-christi* Mill.) Türünde Yaprak ve Yaprak + Sürgünlerinin Mevsimsel Besin İçeriği Değişimi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(3): 57-65.
- Faverdin P, 1999. The effect of nutrients on feed intake in ruminants. *Proceedings of the Nutrition Society*, 58(3): 523-531.
- Gbaguidi G, Sarıççek Z, 2021. Ruminant Beslenmesinde Alternatif Kaba Yem Kaynağı Olarak Bazı Tropikal Bitkilerin Kullanılabilirliği. *Karadeniz Tarım Dergisi*, 4(3): 107-111.
- Goel G, Makkar HPS, Becker K, 2008. Effect of Sesbaniases banand Cardu uspycno cephalus leaves and Fenugreek (*Trigonella foenum-graecum L*) seed sand the irextract on partitioning of nutrients from roughage-and concentrate-based feeds to methane. *Animal Feed Science and Technology*, 147(1-3): 72-89.
- Goel N, Sirohi SK, Dwivedi J, Chaudhary PP, 2011. Efficacy of different plant part combinations as Rumen fermentation modulator in wheat straw based diet evaluated *in vitro*. *Annals of Biological Research*, 2(6): 91-96.
- Güven İ, 2012. Effect of Species on Nutritive Value of Mulberry Leaves. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 18(5): 865-869.
- Jayanegara A, Wina E, Soliva CR, Kreuzer M, Leiber F, 2011. Dependence of forage quality and methanogenic potential of tropical plants on their phenolic fractions as determined by principal component analysis. *Animal Feed Science and Technology*, 163(2-4): 231-243.
- Jayanegara A, Wina E, Takahashi J, 2014. Meta analysis on methane emitting properties of saponin-rich sources in the rumen: Influence of additive on level and plant sources. *Asian Australasian Journal of Animal Science*, 27(10): 1426-1435.
- Kalkan, H., ve Filya, İ., (2011). Sellülaz Enziminin Buğday Samanının Besleme Değeri, *in vitro* Sindirimi ve Mikrobiyal Protein Üretimi Üzerine Etkileri. *Kafkas Univ Vet Fak Derg*, 17(4), 585-594.
- Kamalak A, Canbolat O, Gurbuz Y, Ozay O, Ozkose E, 2005. Chemical composition and its relationship to *in vitro* gas production of several tannin containing tree and shrub leaves. *Asian-Australasian Journal of Animal Science*, 18(2): 203-208.
- Kamalak A, Hassan KG, Ameen SM, Zebari HM, Hasan AH, Aslan F, 2015. Determination of Chemical Composition, Potential Nutritive Value and Methane Emission of Oak Tree (*Quercuscoccifera*) Leaves and Nuts. *Harran Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 4(1): 1-5.
- Kaya A, 2019. Sonbaharda Dökülen Bazı Ağaç Yapraklarının Anti metanojenik Özelliklerinin *İN Vitro* Gaz Üretim Yöntemi ile Belirlenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Khafipour E, Li S, Plaizier JC, Krause DO, 2009. Rumen microbiome composition determined using two nutritional models of subacute ruminal acidosis. *Applied and Environmental Microbiology*, 75: 7115-7124.
- Kılıç Ü, Sarıççek BZ, 2006. *In vitro* gaz üretim tekniğinde sonuçları etkileyen faktörler. *Hayvansal Üretim*, 47(2): 54-61.
- Lopez S, Makkar HPS, Soliva CR, 2010. Screening plant and plant products for methane inhibitors. In: Vercoe, P.E., Makkar, H.P.S., Schlink, A. (Eds): *In vitro* screening of plant resources for extra nutritional attributes in ruminants: Nucleus and related methodologies. Springer London, New York. pp. 191-231.
- Menke KH, Steingass H, 1988. Estimation of the energetic feed value obtained from chemical analysis and *in vitro* gas production using rumen fluid. *Animal Research And Development, Separate Print*, 28: 7-55.

- Menke KH, Raab L, Salewski A, Steingass H, Fritz D, Schneider W, 1979. The estimation of digestibility and metabolizable energy content of ruminant feed stuffs from the gas production when the yare incubated with Rumen liquor *in vitro*. Journal of Agricultural Science, Cambridge, 92: 217-222.
- O'Mara FP, 2011. The significance of livestock as a contributor to global green house gas emissions to day and in then ear future. Animal Feed Science and Technology, 166: 7-15.
- Oktay G, Temel, S, 2015. Ebu Cehil (*CalligonumPolygonoides* L. Ssp. Comosum (L'Hér.) Çalışının Yıllık Yem Değerinin Belirlenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 32 (1): 30-36.
- Özdemir Ö, Kaya A, 2020. Bazı Ağaç Yapraklarının *İn Vitro* Gaz Üretim Tekniğiyle Yem Değerlerinin Belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 30(3): 454-461.
- Özyazıcı MA, Açıkbaş S, 2020. Ihlamur Ağacı [*Tiliarubrasubsp. caucasica*(Rupr.) V. Engl.]Yapraklarının Yem Değeri Potansiyelinin Belirlenmesi. ISPEC Tarım Bilimleri Dergisi, 4(3):581-596.
- Peşmen G, Yardımcı M, 2008. Avrupa Birliği'ne Adaylık Sürecinde Türkiye Hayvancılığının Genel Durumu. Veteriner Hekimler Derneği Dergisi, 79(3): 51-56.
- Sallama SMA, Abdelgaleilb SAM, BuenocI CS, Nassera MEA, Araujod RC, Abdallac AL, 2011. Effect of some essential oils on *in vitro* methane emission. Archives of Animal Nutrition, 65(3): 203– 214.
- Sevim B, Ayaşan T, Ülger İ, Ergül Ş, Aykanat S, Coşkun AM, 2017. Farklı Maltlık Arpa Çeşitlerinin Besin Değerlerinin *In Vitro* Gaz Üretim Tekniği Kullanılarak Tespiti. Türk Tarım - Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5(10): 1216 - 1220.
- Spanghero M, Berzaghi P, Fortina R, Masoero F, Rapetti L, Zanfi C, Tassone S, Gallo A, Colombini S, Ferlito JC, 2010. Technical note: Precision and accuracy of *in vitro* digestion of neutral detergent fiber and predicted net energy of lactation content of fibrous feeds. Journal of Dairy Science, 93: 4855–4859.
- Steinfeld H, Gerber P, Wassenaar T, Castel V, Rosales M, de Haan C, 2006. Livestock's longshadow: environment alissue sandoptions. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 82-114.
- Tekce E, Gül M, 2014. Ruminant Beslemede NDF ve ADF'nin Önemi. Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi, 9(1): 63-73.
- TÜİK, 2021. Türkiye İstatistik Kurumu. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> tuik(Erişim Tarihi 01.12.2021).
- Ulger I, Kamalak A, Kurt O, Kaya E, Guven I, 2017. Comparison of the chemical composition and anti-methanogenicpotential of Liquidambar orientalis leaves with Laurus nobilis andEucalyptus globulus leaves using an *in vitro* gas production technique. Ciencia Investigacion Agraria, 44(1):75-82.
- Van Soest PJ, 1994. NutritionalEcology of theRuminant (2nd Ed.). Ithaca, N.Y.: Cornell UniversityPress.
- Van Soest PJ, RobertsonJB, LewisBA, 1991. MethodsForDietary Fiber, NeutralDetergent Fiber, andNonstarchPolysaccharides İn RelationToAnimalNutrition.Journal of DairyScience, 74: 3583-3597.
- Vural H, Fidan H, 2007. Türkiye'de hayvansal üretim ve hayvancılık işletmelerinin özellikleri. Tarım Ekonomisi Dergisi, 13(2): 49-59.
- WolinMJ, 1960. A theoreticalrumenfermentationbalance.Journal of DairyScience, 43(10): 1452-1459.
- Yılmaz F, 2021. Erzurum İlinde Yetişen Bazı Çalı Formlu Ağaç Yapraklarının *İn Vitro* Gaz Üretim Tekniğiyle Yem Değerlerinin Belirlenmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi(Basılmış).
- Yolcu Hİ, Okudan A, Başaran S, Özen N,2014. Küçükbaş Hayvanların Beslenmesi Açısından Bazı Maki Türlerinin Besin Madde İçeriklerinin Belirlenmesi. II. Ulusal Akdeniz Orman Ve Çevre Sempozyumu "Akdeniz ormanlarının geleceği: Sürdürülebilir Toplum ve Çevre", 22-24 Ekim 2014, Isparta.