

Cilt / Volume: 12, Sayı / Issue: 4

Aralık / December, 2022

ISSN 2146-0574

E-ISSN 2536-4618

**FBED / JIST**

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ  
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

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



# FBED / JIST

**IĞDIR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ**  
**ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

***Journal of the Institute***  
***of Science and Technology***

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



**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 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*, Bingöl University, Agricultural, Bingöl, 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

Öğr. Gör. Cansu ÇOLAK

**Tasarım / Design**

Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK

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

**Mail address:** fbed@igdir.edu.tr

ULUSAL EDİTÖRLER KURULU  
NATIONAL EDITORIAL BOARD

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

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

**ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU**  
**INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD**

Prof. Dr. Muhammad HANIF, <i>Mathematic</i> Lahore University, Lahore, Pakistan	Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, Food and Nutrition, Czech Uni. of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic
Prof. Dr. Çetin Kaya KOÇ, <i>Computer Engineering</i> University of California, Santa Barbara	Prof. Dr. Tan YANWEN, <i>Economics</i> South China Agricultural University, Guangzhou, China
Prof. Dr. Muhammad SARWAR KHAN, <i>Agri. Biotechnology</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Prof. Dr. Zafar IQBAL, <i>Veterinary Science</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
Prof. Dr. Abdul WAHID, <i>Department of Botany</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, <i>Dep. of Bus. Admin.</i> Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece
Prof. Dr. Khalid JAVED, <i>Dep. of Livestock Prod.</i> University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan	Dr. Reza ABDİ, <i>Physics</i> University of Bonab, İran
Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, <i>Forestry</i> , Beijing Forestry University, China	Dr. Asim FARAZ, <i>Zootekni</i> , Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan
Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, <i>Chemistry</i> , Neft Kimya Prosesleri Institutu, 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, <i>Horticulture</i> University of Florida, Florida, USA	

<b>DİL EDITÖRLERİ</b> <b>LANGUAGE CONSULTANTS</b>	<b>İSTATİSTİK EDITÖRLERİ</b> <b>STATISTICS CONSULTANTS</b>
Dr. Öğr. Üyesi Didem ERDEL İğdır University, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Samet Hasan ABACI Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Öğr. Gör. Barış YILDIZ İğdır University, İğdır, Türkiye	Dr. Cem TIRINK İğdır University İğdır, Türkiye
Öğr. Gör. Talha YILDIZ İğdır University, İğdır, Türkiye	

**2022 YILI CİLT 12 SAYI 2-3-4 HAKEM LİSTESİ**  
**REFEREE LIST OF 2022 YEAR VOLUME 12 ISSUE 2-3-4**

Prof. Abdulkadir KAN, Atatürk University	Dr.Öğr.Üyesi İbrahim Hakkı KARAKAŞ, Bayburt University
Doç. Dr. Abdulkerim KARABULUT, Erzurum Technical University	Dr.Öğr.Üyesi İbrahim KARAKURT, Erzincan Binali Yıldırım University
Doç. Dr. Abdullah AKPOLAT, Gaziantep University	Dr. Öğr. Üyesi İbrahim KARAKURT, Erzincan Binali Yıldırım University
Doç. Dr. Abdullah ASLAN, Fırat University	Dr.Öğr.Üyesi İbrahim Yiğit, Isparta University of Applied Sciences
Prof. Dr. Abdullah MART, Osmaniye Korkut Ata University	Dr.Öğr.Üyesi İdris BEKTAŞ, Amasya University
Dr. Öğr. Üyesi Abdullah TUNÇ, Bingöl University	Doç. Dr.. İhsan CANAN, Bolu Abant İzzet Baysal University
Dr. Öğr. Üyesi Abdussamat GÜZEL, Inonu University	Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, Atatürk University
Dr. Öğr. Üyesi Abdülmelik ARAS, İğdır University	Doç. Dr. İkrım ORAK, Bingöl Üniversitesi
Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT, Bilecik Şeyh Edebali University	Doç. Dr. İlhami GÖK, Kafkas University
Dr. Öğr. Üyesi Adem KORKMAZ, Muş Alparslan University	Dr.Öğr.Üyesi İlkey GÜMÜŞ, Mersin University
Dr. Öğr. Üyesi Adem RÜZGAR, Van Yüzüncü Yıl University	Doç. Dr. İlknur ŞENTÜRK, Sivas Cumhuriyet University
Prof. Dr. Adnan YILDIRIM, Isparta University of Applied Sciences	Dr. İlyas GÖNÜL, Çukurova Üniversitesi
Öğr. Gör. Ahmet BULUT, Çanakkale Onsekiz Mart University	Prof. Dr. İrfan ÖZBERK, Harran University
Prof. Dr. Ahmet Faruk ÖZDEMİR, Süleyman Demirel University	Prof. Dr. İsa Telci, Isparta University of Applied Sciences
Doç. Dr. Ahmet Özgür Doğru, İstanbul Technical University	Arş.Gör. İshak PACAL, İğdır University
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet POLAT, Atatürk University	Doç. Dr.. İsmail Cengiz Yılmaz, İstanbul Arel University
Arş. Gör. Ahmet POLAT, Bursa Uludağ University	Prof. Dr. İsmail ÇELİK, Van Yüzüncü Yıl University
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Sabri ÜNSAL, Harran University	Prof. Dr. İsmail ŞEN, Isparta University of Applied Sciences University
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SAVCI, Mus Alparslan University	Prof. Dr. İzzet AKÇA, Ondokuz Mayıs University
Prof. Dr. Ahmet SAYGAÇ, İstanbul University	Prof.Dr. Kağan KÖKTEN, Bingöl University
Doç. Dr. Ahmet Semih UZUNDUMLU, Atatürk University	Prof. Dr. Kamil Karut, Çukurova University
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TAŞER, Ağrı İbrahim Çeçen University	Doç. Dr.. Kamuran KAYA, Hatay Mustafa Kemal University
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Turan TEKEŞ, Kafkas University	Prof.Dr. Kemal KURT, Gumushane University
Doç. Dr. Ahmet TURŞUCU, Şırnak University	Prof. Dr. Kemal YILDIZ, Manisa Celal Bayar University
Prof. Dr. Ahmet Zafer TEL, İğdır University	Dr. Kerim KARADAĞ, Harran University
Doç. Dr. Akif Evren PARLAK, Fırat University	Doç.Dr. Kevser KARAMAN, Erciyes University
Doç. Dr. Ali BALTAKESMEZ, Ardahan University	Prof. Dr. Kürşat KORKMAZ, Ordu University
Doç. Dr. Ali KURT, Pamukkale University	Prof.Dr. Macid NURBAŞ, Eskişehir Osmangazi University
Dr. Öğr. Üyesi Ali Osman ER, Kırıkkale University	Arş.Gör. Mahmut ÇAMLICA, Bolu Abant İzzet Baysal University
Dr. Öğr. Üyesi Ali ÖZ, Atatürk University	Prof.Dr. Mahmut KAPLAN, Erciyes University
Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza DENİZ, Hakkari University	Doç. Dr. Mahmut Temel ÖZDEMİR, Fırat University
Doç. Dr. Alkan ÖZKAN, İğdır University	DoçDr. Mehmet Ali SARİDAS, Çukurova University
Prof Alper Osman ÖGRENİMİŞ, Fırat University	Prof.Dr. Mehmet Burhan KARAKOÇ, İnönü University
Doç. Dr. Alper TANER, Ondokuz Mayıs University	Arş.Gör.Dr. Mehmet Emin AYDEMİR, Harran University
Prof Arif BARAN, Sakarya University	Doç.Dr. Mehmet Emin ÖNCÜ, Dicle University
Prof. Dr. Arif SEMERCİ, Çanakkale Onsekiz Mart University	Dr.Öğr. Üyesi Mehmet Fatih TURHAN, Afyon Karahisar University
Dr. Arzu ÖZTÜRK KESEBİR, Atatürk University	Doç. Dr. Mehmet FİDAN, Sirt University
Doç. Dr. Arzu ÜNAL, İğdır University	Dr.Öğr. Üyesi Mehmet GÜÇYETMEZ, Sivas Bilim Ve Teknoloji University
Dr. Öğr. Üyesi Atılay Yağmur OKUTANER, Ahi Evran University	Doç. Dr. Mehmet GÜMÜŞ, Bulent Ecevit University
Dr. Öğr. Üyesi Atnan UĞUR, Ordu University	Doç. Dr. Mehmet Hadi AYDIN, Siirt University
Dr. Öğr. Üyesi Aybek YİĞİT, İğdır University	Dr.Öğr.Üyesi Mehmet KAYA, Yozgat Bozok University
Dr. Öğr. Üyesi Aybüke KAYA, Hatay Mustafa Kemal University	Dr.Öğr.Üyesi Mehmet KÖTEN, Kilis 7 Aralık University

- Dr. Öğr. Üyesi Aykut ŞİMŞEK, Kastamonu University  
Dr. Öğr. Üyesi Aysun ALTIKAT, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Ayşe KOÇAK SEZGİN, Kütahya Sağlık Bilimleri University  
Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Merve ŞENOL, The University of Health Sciences  
Prof. Dr. Ayşe ŞAHİN YAĞLIOĞLU, Amasya University  
Dr. Öğr. Üyesi Ayşe TAN, Muş Alparslan University  
Öğr. Gör. Aysegül AKPINAR, Bursa Uludağ Üniversitesi  
Doç. Dr. AYŞENUR KAYABAŞ, Çankırı Karatekin University  
Prof. Aytaç Gürhan GÖKÇE, Adnan Menderes University  
Prof. Dr. Bahri BAYRAM, Atatürk University  
Dr. Öğr. Üyesi Baki BAĞRIAÇIK, Çukurova University  
Öğr. Gör. Barış ÖZLÜ, Aksaray University  
Dr. Öğr. Üyesi Başak ULAŞLI, Hatay Mustafa Kemal University  
Öğr. Gör. Batuhan YARDIMCI, Zonguldak Bülent Ecevit University  
Doç. Dr. Baybars Ali FİL, Balıkesir University  
Dr. Öğr. Üyesi Bedriye Seda KURŞUN AKTAR, Çankırı Karatekin University  
Dr. Öğr. Üyesi Behlül SEVİM, Aksaray University  
Dr. Öğr. Üyesi Belkıs MUCA, Iğdır University  
Öğr. Gör. Beril GÜMÜŞ, Yıldız Technical University  
Doç. Dr. Beyhan KİBAR, Bolu Abant İzzet Baysal University  
Dr. Öğr. Üyesi Beyrul CANBAZ, İstanbul Yeni Yüzyıl University  
Dr. Öğr. Üyesi Beyza CABİR, Van Yüzüncü Yıl University  
Prof. Dr. Bilal KESKİN, Iğdır University  
Dr. Birkan AÇIKGÖZ, Marmara University  
Dr. Öğr. Üyesi Burak KUZU, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Burak YILDIRIM, Bingöl University  
Dr. Öğr. Üyesi Burcu Meryem BEŞER, Erzincan Binali Yıldırım University  
Doç. Dr. Burhan ÖZTÜRK, Ordu University  
Doç. Dr. Bünyamin AYGÜN, Ağrı İbrahim Çeçen University  
Doç. Dr. Bünyamin DEMİR, Mersin University  
Doç. Dr. Can Ali AGCA, Bingöl University  
Dr. Öğr. Üyesi Canan GÜLMEZ, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Cansu KURTULUS, Afyon Kocatepe University  
Arş. Gör. Dr. Cem TIRINK, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Cevdet TÜZÜN, Isparta University of Applied Sciences University  
Dr. Cihangir UYGUN, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Prof. Cüneyt AKI, Çanakkale Onsekiz Mart University  
Doç. Dr. Cüneyt ÇAĞLAYAN, Bingöl University  
Dr. Öğr. Üyesi Çağatay TEKE, Bayburt University  
Dr. Öğr. Üyesi Çağatay YILDIRIM, Ondokuz Mayıs University  
Doç. Dr. Çağrı KARAMAN, Atatürk University  
Doç. Dr. Çağrı Özgür ÖZKAN, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Öğr. Gör. Damla ÖZSAYIN, Çanakkale Onsekiz Mart University  
Arş. Gör. Davut ARI, Bitlis Eren University  
Arş. Gör. Deniz Çağla BAL, Namık Kemal University  
Dr. Öğr. Üyesi Derya GÜNGÖRDÜ SOLGUN, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Öğr. Üyesi Dilara ÖZTÜRK, Van Yüzüncü Yıl University  
Arş. Gör. Dr. Dilek VAROL, Pamukkale University  
Dr. Öğr. Üyesi Doğan İLHAN, Kafkas University  
Prof. Dr. Duried ALWAZEER, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Nuri ATALAR, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Nuri ATALAR, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Salih NAS, Iğdır University  
Öğr. Gör. Dr. Mehmet Zeki KOÇAK, Iğdır University  
Doç. Dr. Mehtap DURSUN, Galatasaray University  
Dr. Öğr. Üyesi Mehtap USTA, Trabzon University  
Dr. Öğr. Üyesi Melahat GÖKTAŞ, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Öğr. Üyesi Melek ZOR, Ağrı İbrahim Çeçen University  
Doç. Dr. Meltem TAN UYGUN, Van Yüzüncü Yıl University  
Prof. Dr. Meltem UZUNHİSARCIKLİ, Gazi University  
Öğr. Gör. Menekşe BULUT, Iğdır University  
Öğr. Gör. Menekşe BULUT, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN, Bursa Technical University  
Doç. Dr. Mesut ISIK, Bilecik Şeyh Edebali University  
Dr. Öğr. Üyesi Mete YAĞANOĞLU, Atatürk University  
Öğr. Gör. Metehan GUNDE, Iğdır University  
Prof. Dr. Metin YAVUZ, Ondokuz Mayıs University  
Doç. Dr. Mine AKSOY, Atatürk University  
Doç. Dr. Mine KOÇYİĞİT, İstanbul University  
Dr. Öğr. Üyesi Mubin KOYUNCU, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Ali KARA, Siirt University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed fatih CORAPSİZ, Atatürk University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Said YOLCI, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Yunus BİLGİLİ, Karadeniz Technical University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhittin KULAK, Iğdır Technical Bilimler Meslek Yüksekokulu  
Dr. Öğr. Üyesi Mukaddes KILIÇ BAYRAKTAR, Karabük University  
Doç. Dr. Murahari MANİKANTA, Koneu Lakshmaiah University  
Dr. Öğr. Üyesi Murat İNCE, Isparta University of Applied Sciences  
Dr. Öğr. Üyesi Murat KÖSEOĞLU, İnönü University  
Doç. Dr. Murat LÜY, Kirikkale University  
Prof. Dr. Murat ÜNAL, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Musa SEYMEN, Selcuk University  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Cansaran ERTAŞ, Erzurum Technical University  
Doç. Dr. Mustafa CENGİZ, Siirt University  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÇIRKA, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÇIRKA, Iğdır University  
Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMANCI, Harran University  
Prof. Dr. Mustafa GÜRSES, Atatürk University  
Doç. Dr. Mustafa İNCİ, Iskenderun Technical University  
Prof. Dr. Mustafa KELEŞ, Osmaniye Korkut Ata University  
Doç. Dr. Mustafa Kenan GEÇER, Abant İzzet Baysal University  
Doç. Dr. Mustafa Kenan GEÇER, Abant İzzet Baysal University  
Doç. Dr. Mustafa KÜSEK, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Doç. Dr. Mustafa Oğuzhan KAYA, Kocaeli University  
Prof. Dr. Mustafa SÜRMEK, Adnan Menderes University  
Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ŞEKER, Sivas Cumhuriyet University  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Şükrü KURT, Erzurum Technical University  
Prof. Dr. Mustafa TAN, Trakya University  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa TEKİN, Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Dr. Öğr. Üyesi Duygu KAYA, Fırat University  
Doç. Dr. Ebru BOZKURT, Atatürk University  
Doç. Dr. Ebru DERİCİ EKER, Mersin University  
Dr. Öğr. Üyesi Ebru YILMAZ İNCE, Isparta University of Applied Sciences  
Dr. Öğr. Üyesi Edip ÇETKİN, Batman University  
Dr. Öğr. Üyesi Elif AKIN KAZANCIOĞLU, Kilis 7 Aralık University  
Doç. Dr. Elif Duyuşen GÜVEN, Dokuz Eylül University  
Arş. Gör. Elif ULUTAŞ, Marmara University  
Prof. Dr. Emel Öykü ÇETİN, Ege University  
Prof. Dr. Emel USLU, Abant İzzet Baysal University  
Dr. Öğr. Üyesi Emine AYDIN, Duzce University  
Doç. Dr. Emine KÜÇÜKER, Siirt University  
Dr. Öğr. Üyesi Emine ŞAP, Bingöl University  
Arş. Gör. Emine UYGUR GÖÇER, Iğdır University  
Doç. Dr. Emrah DOKUR, Bilecik Seyh Edebali University  
Dr. Öğr. Üyesi Emrah KAYA, Iğdır University  
Doç. Dr. Emrah YERLİKAYA, Siirt University  
Doç. Dr. Emre DEMİRER DURAK, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Öğr. Üyesi Emre ÖZKOP, Karadeniz Technical University  
Dr. Öğr. Üyesi Enes EKİNCİ, İnönü University  
Doç. Dr. Engin NAS, Düzce University  
Doç. Dr. Enver KENDAL, Mardin Artuklu University  
Dr. Öğr. Üyesi Erbay KALAY, Kafkas University  
Prof. Dr. Ercan BURSAL, Muş Alparslan University  
Dr. Öğr. Üyesi Ercan Şerif KAYA, Alanya Alaaddin Keykubat University  
Dr. Öğr. Üyesi Erdem IŞIK, Munzur University  
Dr. Öğr. Üyesi Erdinc SAHİN, Giresun University  
Prof. Dr. Ergül YAŞAR, İskenderun Technical University  
Öğr. Gör. Erhan ÖZTÜRK, Iğdır University  
Prof. Dr. Erol BAYHAN, Dicle University  
Doç. Dr. Erol ORAL, Van Yüzüncü Yıl University  
Prof. Dr. Erol YILDIRIM, Atatürk University,  
Prof. Dr. Ertan YILDIRIM, Atatürk University  
Arş. Gör. Esin MUKUL, Galatasaray University  
Doç. Dr. Esmâ AHLATÇIOĞLU ÖZEROL, Yıldız Technical University  
Prof. Dr. Esra TANRIVERDİ EÇİK, Atatürk University  
Dr. Esra YAVUZ, Şırnak University  
Prof. Dr. Esvet AKBAŞ, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Evin POLAT AKKÖPRÜ, Van Yüzüncü Yıl University  
Öğr. Gör. Ezelhan ŞELEM, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Öğr. Üyesi Faruk GÜNER, Giresun University  
Doç. Dr. Faruk MARAŞLIOĞLU, Hitit University  
Doç. Dr. Fatih DADAŞOĞLU, Atatürk University  
Dr. Öğr. Üyesi Fatih DEMİREL, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Fatih KANTARCI, İnönü University  
Doç. Dr. Fatih TOSUNOĞLU, Erzurum Technical University  
Doç. Dr. Fatih YILMAZ, Isparta University of Applied Sciences  
Dr. Öğr. Üyesi Fatma EKMEKYAPAR TORUN, Atatürk University  
Dr. Öğr. Üyesi Fatma Esen SARIGÜLLÜ ÖNALAN, Kilis 7 Aralık University  
Dr. Öğr. Üyesi Fatma KARAGÖL, Atatürk University  
Arş. Gör. Dr. Fatma Özge ÖZKÖK, Erciyes University  
Doç. Dr. Ferdi AKMAN, Bingöl University  
Prof. Dr. Ferhan KÜÇÜKBASMACI SABIR, Selçuk University  
Dr. Öğr. Üyesi Fesih KESKİN, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Fevzi ALTUNER, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Fevzi TOPAL, Gümüşhane University  
Prof. Dr. Fikret YAŞAR, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Öğr. Üyesi Filiz UÇAN TÜRKMEN, Kilis 7 Aralık University  
Dr. Öğr. Üyesi Fuat LULE, Adıyaman University

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa YAŞAR, Muş Alparslan University  
Doç. Dr. Mümin Mehmet KOÇ, Kırklareli University  
Dr. Öğr. Üyesi Münevver KODAN, Uşak University  
Dr. Öğr. Üyesi Nadire Pelin BAHADIRLI, Hatay Mustafa Kemal University  
Dr. Öğr. Üyesi Namık KILINÇ, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Nazmiye SABANCI, Siirt University  
Dr. Öğr. Üyesi Nejdet DEĞERMENCİ, Kastamonu University  
Dr. Öğr. Üyesi Nermin SARIGÜL, Burdur University  
Arş. Gör. Dr. Neslihan BAL, Gazi University  
Doç. Dr. Neşe OKUT, Van Yüzüncü Yıl University  
Prof. Dr. Nimet KARA, Isparta University of Applied Sciences  
Doç. Dr. Nizamettin TURAN, Siirt University  
Prof. Dr. Nuray ATEŞ, Erciyes University  
Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan UZUN, Erciyes University  
Dr. Öğr. Üyesi Onur AKYILDIRIM, Kafkas University  
Prof. Dr. Onur KOLÖREN, Ordu University  
Dr. Öğr. Üyesi Onur SÖZÜDOĞRU, Atatürk University  
Doç. Dr. Onur TAŞKIN, Uludağ University  
Dr. Öğr. Üyesi Orçun AVŞAR, Hitit University  
Dr. Öğr. Üyesi Orhan ERMETİN, Yozgat Bozok University  
Öğr. Gör. Osman Nuri ASLAN, Atatürk University  
Doç. Dr. Osman ÖRNEK, Kırşehir Ahi Evran University  
Dr. Öğr. Üyesi Osman UYSAL, Malatya Turgut Özal University  
Prof. Dr. Ozan GÜRBÜZ, Bursa Uludağ University  
Dr. Öğr. Üyesi Ozgur TEKASLAN, Ostim Technical University  
Dr. Öğr. Üyesi Ömer TÜRK, Mardin Artuklu University  
Dr. Öğr. Üyesi Özbay DEDE, Ordu University  
Doç. Dr. Özcan ÇAĞLAR, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Özer KURT, Muş Alparslan University  
Arş. Gör. Özgür BALLI, Düzce University  
Doç. Dr. Özgür GÖLGE, Alanya Alaaddin Keykubat University  
Arş. Gör. Özüm ÖZOĞLU, Bursa Uludağ University  
Doç. Dr. Pınar GÜLLER, Atatürk University  
Prof. Dr. Ramazan DEMİRBOĞA, İstanbul Technical University  
Dr. Öğr. Üyesi Ramazan KALIN, Erzurum Technical University  
Dr. Öğr. Üyesi Ramazan TOPKAYA, Iğdır University  
Prof. Dr. Rasim BEHCET, İnönü University  
Prof. Dr. Recep AYDIN, Atatürk University  
Prof. Dr. Resul GERÇEKÇIOĞLU, Gaziosmanpaşa University  
Dr. Öğr. Üyesi Reşit ALDEMİR, Van Yüzüncü Yıl University  
Prof. Dr. Rıdvan POLAT, Bingöl University  
Dr. Öğr. Üyesi Rüya SAĞLAMTAŞ, Ağrı İbrahim Çeçen University  
Doç. Dr. S. Hakan YETGİN, Tarsus University  
Prof. Dr. Sabir RÜSTEMLİ, Bitlis Eren University  
Doç. Dr. Sabit HOROZ, Sivas Bilim Ve Teknoloji University  
Dr. Öğr. Üyesi Samet MEMİŞ, İstanbul Rumeli University  
Dr. Öğr. Üyesi Sandıpan ROY, University Of Bath  
Öğr. Gör. Seda ERDOĞAN BAYRAM, Ege University  
Dr. Öğr. Üyesi Selahaddin KIRAZ, Harran University  
Prof. Dr. Selahattin MADEN, Ordu University  
Prof. Dr. Selami SELVİ, Balıkesir University  
Dr. Öğr. Üyesi Selcuk EMİROĞLU, Sakarya University  
Prof. Dr. Selim ERDOĞAN, İnönü University  
Dr. Öğr. Üyesi Selim SOYLU, Aksaray University  
Prof. Dr. Selime ÖLMEZ BAYHAN, Dicle University  
Doç. Dr. Sema ASLAN, Muğla Sıtkı Kocman University  
Doç. Dr. Semet CELİK, Atatürk University  
Dr. Öğr. Üyesi Semra YURTTANÇIKMAZ, Atatürk University  
Dr. Öğr. Üyesi Serhat KILIÇARSLAN, Bandırma Onyediy Eylül University



Dr. Öğr. Üyesi Fuat YETİŞSİN, Muş Alparslan University  
Dr. Öğr. Üyesi Fundağül EREM, Zonguldak Bülent Ecevit University  
Dr. Öğr. Üyesi Furgan ASLANOĞLU, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Furkan YILDIRIM, Atatürk University  
Doç. Dr. Gafur GÖZÜKARA, Eskişehir Osmangazi University  
Prof. Dr. Gani KOZA, Bursa Uludağ University  
Doç. Dr. Gordana KAPLAN, Eskişehir Technical University  
Doç. Dr. Gökçen YILDIZ, Bursa Technical University  
Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ALTAY, Osmaniye Korkut Ata University  
Dr. Öğr. Üyesi Gökhan FİLİK, Ahi Evran University  
Dr. Öğr. Üyesi Gökhan KAPLAN, Atatürk University  
Dr. Öğr. Üyesi Göksu GÖREL, Çankırı Karatekin University  
Dr. Öğr. Üyesi Gulbin KURTAY, Ankara University  
Doç. Dr. Gül YAKALI, İzmir Katip Çelebi University  
Dr. Öğr. Üyesi Gülay ZULKADİR, Mersin University  
Dr. Öğr. Üyesi Gülen ÖZYAZICI, Siirt University  
Prof. Dr. Gülendem TÜMEN, Balıkesir University  
Dr. Öğr. Üyesi Gülşen TAŞKIN ÇAKICI, Sivas Cumhuriyet University  
Dr. Öğr. Üyesi Günay MERHAN MUĞLU, Atatürk University  
Dr. Öğr. Üyesi H. Lale ZEYNELGİL, İstanbul Technical University  
Dr. Öğr. Üyesi Hacer ÖZTURA, Yaşar University  
Dr. Öğr. Üyesi Hakan ASLAN, Sinop University  
Prof. Dr. Hakan ÇALIŞKAN, Uşak University  
Prof. Dr. Hakan GEREN, Ege University  
Doç. Dr. Hakan İNCİ, Bingöl University  
Dr. Öğr. Üyesi Hakan KUŞAN, Eskişehir Osmangazi University  
Doç. Dr. Hakan SÖYÜT, Bursa Uludağ University  
Prof. Dr. Haki KARA, Sivas Cumhuriyet University  
Doç. Dr. Hale SEÇİLMİŞ CANBAY, Burdur Mehmet Akif Ersoy University  
Prof. Dr. Halil DEMİR, Karabük University  
Prof. Dr. Halil YENİNAR, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Dr. Öğr. Üyesi Halime UGUR, Kütahya Sağlık Bilimleri University  
Doç. Dr. Hamdi ZENGİNBAL, Bolu Abant İzzet Baysal University  
Prof. Dr. Hamza MENKEN, Mersin University  
Dr. Öğr. Üyesi Handan ENGİN KİRİMLİ, Bursa Uludağ University  
Dr. Öğr. Üyesi Hande GÜNAY AKDEMİR, Giresun University  
Dr. Öğr. Üyesi Hanife AKYALÇIN, Çanakkale Onsekiz Mart University  
Dr. Öğr. Üyesi Harun YAKA, Amasya University  
Prof. Dr. Hasan AKAN, Harran University  
Doç. Dr. Hasan ESENOĞLU, İstanbul University  
Prof. Dr. Hasan TUNAZ, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Doç. Dr. Hasniye YAŞA, İstanbul University  
Prof. Dr. Hatice BOZOĞLU, Ondokuz Mayıs University  
Dr. Öğr. Üyesi Hatice Gamze SOĞUKÖMEROĞULLARI, Gaziantep University  
Dr. Öğr. Üyesi Hediye KUMBASAROĞLU, Erzincan Binali Yıldırım University  
Prof. Dr. Hilal KURU, Balıkesir University  
Doç. Dr. Hilal ŞEHİTOĞLU, Çanakkale Onsekiz Mart University  
Dr. Hilmi TORUN, Ministry of Agriculture and Forestry  
Doç. Dr. Huriye KADAKAL, Bayburt University  
Doç. Dr. Hülya ÇELİK ONAR, İstanbul University  
Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin CÜCE, Giresun University  
Prof. Dr. Hüseyin PEKER, Artvin Çoruh University  
Dr. Işıl Nihan KORKMAZ, Atatürk University  
Prof. Dr. İbrahim BOLAT, Harran University  
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim CELİK, Pamukkale University  
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim CENGİZ, Bayburt University  
Dr. İbrahim GÖZETEN, Van Yüzüncü Yıl University

Dr. Öğr. Üyesi Serkan GÜNDÜZ, Bursa Uludağ University  
Dr. Öğr. Üyesi Sevinç ŞENER, Akdeniz University  
Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Seyed Mohsen VIAND, İstanbul Altınbaş University  
Dr. Sıraç YAVUZ, Bingöl University  
Dr. Sibel ÖZÇAKMAK, Atakum District Agriculture and Forestry Directorate  
Doç. Dr. Sinan BAYINDIR, Bingöl University  
Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL, Bayburt University  
Dr. Öğr. Üyesi Sinan MARAŞ, Ondokuz Mayıs University  
Dr. Öğr. Üyesi Sinan VİCİL, Yozgat Bozok University  
Prof. Dr. Sukru KARATAS, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Doç. Dr. Şahin SÖNMEZ, Malatya Turgut Özal University  
Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ, Atatürk University  
Prof. Dr. Şebnem KUŞVURAN, Çankırı Karatekin University  
Dr. Öğr. Üyesi Şehnaz ÖZATAY, Çanakkale Onsekiz Mart University  
Prof. Dr. Şemsettin TEMİZ, İnönü University  
Dr. Öğr. Üyesi Şenol ALAN, Zonguldak Bülent Ecevit University  
Prof. Dr. Şerafettin ÇELİK, Harran Üniversitesi  
Doç. Dr. Şerif RÜZGAR, Batman University  
Prof. Dr. Şükrü TALAŞ, Afyon Kocatepe University  
Prof. Dr. T. Çetin AKINCI, İstanbul Technical University  
Prof. Dr. Tahir ATICI, Gazi University  
Doç. Dr. Tamer KAYIŞ, Adiyaman University  
Dr. Öğr. Üyesi Taner KALAYCI, Bandırma Onyediy Eylül University  
Prof. Dr. Temel KAYIKÇIOĞLU, Karadeniz Technical University  
Doç. Dr. Tolga AKTÜRK, Ordu University  
Doç. Dr. Tuba ACET, Gümüşhane University  
Doç. Dr. Tugay AYAŞAN, Osmaniye Korkut Ata University  
Prof. Dr. Tuğba ONGUN SEVİNDİK, Sakarya University  
Dr. Öğr. Üyesi Tulin AVCI HANSU, Siirt University  
Doç. Dr. Turgay KORKUT, Sinop University  
Doç. Dr. Turgut ATAY, Tokat Gaziosmanpaşa University  
Prof. Dr. Ugur ZULKADİR, Selçuk University  
Prof. Dr. Uğur ÇAKILCIOĞLU, Munzur University  
Doç. Dr. Uğur ÇALIGÜLÜ, Fırat University  
Dr. Öğr. Üyesi Uğur GÜLLER, Iğdır University  
Prof. Dr. Uğurcem HASAR, Gaziantep University  
Doç. Dr. Ulaş KILIÇ, Ege University  
Prof. Dr. Ünal KILIÇ, Ondokuz Mayıs University  
Prof. Dr. Vedat TÜRKÖĞLU, Van Yüzüncü Yıl University  
Arş. Gör. Veyysel Fatih Özdemir, Atatürk University  
Doç. Dr. Yahya TAŞGIN, Munzur University  
Prof. Dr. Yasin ÜNLÜTÜRK, Kırklareli University  
Dr. Öğr. Üyesi Yaşar KARATAŞ, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Yeliz DEMİR, Ardahan University  
Dr. Öğr. Üyesi Yunus KAYA, Bandırma University  
Prof. Dr. Yusuf DOĞAN, Mardin Artuklu University  
Doç. Dr. Yusuf KAVUN, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Doç. Dr. Zehra CAN, Bayburt University  
Prof. Dr. Zeki ACAR, Ondokuz Mayıs University  
Dr. Öğr. Üyesi Zeynep KÖKSAL, İstanbul Medeniyet University  
Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Neşe KURT ALBAYRAK, Atatürk University  
Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK, Erciyes University  
Dr. Öğr. Üyesi Züleyha REÇBER, Iğdır University  
Doç. Dr. Zülküf KAYA, Erciyes University  
Dr. Öğr. Üyesi Züriye GÜNDÜZ, Balıkesir University

**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) yayınlamaktadır.
5. Yayınlanması istenilen eserlerin herhangi bir yerde yayınlanmamış veya yayınlanmak üzere herhangi bir dergiye gönderilmemiş olması zorunludur.
6. Dergiye yayınlanmak üzere gönderilen eserlerle birlikte Telif Hakkı Devir Sözleşmesi de tüm yazarlarca (farklı adreslerde bulunan yazarlar forma ait tüm bilgileri doldurarak ayrıca imzalamak suretiyle gönderebilirler) imzalanarak gönderilmelidir.
7. Eserlerin tüm sorumluluğu yazarlarına aittir.
8. Aynı sayıda ilk isim olarak bir yazarın en çok iki makalesi basılır.
9. Eserler bilim etiği ilkelerine uygun olarak hazırlanmalı, gerekliyse Etik Kurul Raporu'nun bir kopyası eklenmelidir.
10. Herhangi bir sorunuz için lütfen [fbed@igdir.edu.tr](mailto: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](mailto:fbed@igdir.edu.tr)

## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

### Bahçe Bitkileri/ Horticulture

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Effect of Microalgae Use on Plant Growth in Spinach  
Mikroalg Kullanımının Ispanakta Bitki Gelişimi Üzerine Etkisi  
Büşra GÜNSAN CAN, Muhsin YILDIZ, Suat ŞENSOY

1884

#### Araştırma Makalesi / Research Article

The Effects of Different Organomineral and Chemical Fertilizers on Fruit Yield, Fruit Quality and Plant Nutrient Uptake in Strawberry (*Fragaria × ananassa* Duch) Cultivation  
Çilek (*Fragaria × ananassa* Duch.) Yetiştiriciliğinde Farklı Organomineral ve Kimyasal Gübrelerin Meyve Verimi, Kalitesi ve Bitki Besin Maddesi Alımı Üzerine Etkileri  
Hülya SAYGI

1896

### Bilgisayar Mühendisliği / Computer Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Finsler Curve Evolution Analysis for Image Processing  
Görüntü İşleme Uygulamaları İçin Finsler Eğri Evrim Modeli İncelemesi  
Haydar KILIÇ, Salim CEYHAN

1906

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Deep Learning Approaches for Classification of Breast Cancer in Ultrasound (US) Images  
Ishak PACAL

1917

### Bitki Koruma / Plant Protection

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Development Periods and Preferred Fruit Maturity Period of *Drosophila suzukii* Matsumura 1931 (Diptera: Drosophilidae) at Different Temperature Conditions  
Farklı Sıcaklık Koşullarında *Drosophila suzukii* Matsumura 1931 (Diptera: Drosophilidae)'nin Gelişim Süreleri ile Tercih Ettiği Meyve Olgunluk Döneminin Belirlenmesi  
Pınar ARIDICI KARA, M. Rifat ULUSOY

1928

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Germination Temperatures of White Mustard (*Sinapis alba* L.)  
Akhardal (*Sinapis alba* L.)'ın Çimlenme Sıcaklıklarının Belirlenmesi  
Olca BOZDOĞAN

1935

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Studies on *Eurygaster Laporte, 1832* Species (Hemiptera: Scutelleridae) and Damage Situations in Cereal Cultivation Fields of Iğdır Province  
İğdır İli Hububat Ekim Alanlarındaki *Eurygaster Laporte, 1832* Türleri (Hemiptera: Scutelleridae) ve Zarar Durumları Üzerine Araştırmalar  
Mustafa AÇIKGÖZ, Celalettin GÖZÜAÇIK

1942

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Identification of Sources of Resistance to Bacterial Fruit Stain Agent *Acidovorax citrulli*  
Bakteriyel Meyve Lekesi Etmeni *Acidovorax citrulli*'ye Karşı Dayanıklılık Kaynaklarının Belirlenmesi  
Işıl TEMEL, Mesude Figen DÖNMEZ

1949

### Biyoloji / Biology

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Female and Male Genital Morphology of *Labidostomis decipiens* Faldermann, 1837 (Chrysomelidae: Clytrinae)  
Didem CORAL

1960

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Three New Records from Euglenozoa In Acarlar Floodplain Lake For Turkish Freshwater Algal Flora  
Hatice TUNCA

1967

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Determination Effects of Rheum ribes L. against High Calorie Diet-induced Obesity: Investigation of Changes in Immunologic and Neurologic Enzymes Activities  
Bedia BATI

1975

**Araştırma Makalesi / Research Article**

The Protective Role of Vitamin C and E on Bendiocarb Induced Testicular Toxicity in Rats  
Ratlarda Bendiocarb'ın Sebep Olduğu Testikular Toksikite Üzerine Vitamin C ve E'nin Koruyucu Rolü  
Gizem BAŞPINAR SATICI, Enver Kerem DİRİCAN, Yusuf KALENDER

1985

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Eksenatidin 3D 3T3-L1 Adipositleri Üzerindeki Ekspresyon Profiline Mikro dizin Analizi ile Belirlenmesi  
Melih KOLDEMİR GÜNDÜZ, Güllü KAYMAK, Ertan KANBUR, Derya BERİKTEN, Meryem Cansu ŞAHİN,  
Harun ŞENER, Azmi YERLİKAYA

1995

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Molecular Identification and Determination of Antimicrobial Activity of *Micromonospora* and *Nonomuraea*  
Isolates

*Micromonospora* ve *Nonomuraea* İzolatlarının Moleküler Tanımlamaları  
Fadime ÖZDEMİR KOÇAK

2004

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Acetone O-(4-chlorophenylsulfonyl) Oxime as an Agent Alleviating the Adverse Effects of Drought Stress in Maize  
Fuat YETİŞSİN, İnci KARDEŞ

2014

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Contributions to the Knowledge of Dytiscidae (Insecta: Coleoptera) Fauna of Mardin Province  
Mardin ili Dytiscidae (Insecta: Coleoptera) Faunasına Katkıları  
Medeni AYKUT

2027

**Biyosistem Mühendisliği / Biosystems Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Multivariate Machine Learning Approach for Size and Shape Prediction of Sunflower Seeds  
Necati ÇETİN

2034

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Effects of Different Power Levels Used in Microwave Drying Method on Color Changes of Oyster Mushroom  
(*Pleurotus Ostreatus*)  
Sefa ALTIKAT, Mehmet Hakkı ALMA, Alper GULBE, Kaan KUCUKERDEM, Emrah KUS

2045

**Çevre Mühendisliği / Environmental Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Methylene Blue Removal by Electrooxidation Process Using Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> Anode and Stainless Steel Cathode: The Role of Operating Parameters  
Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> Anot ve Paslanmaz Çelik Katot Kullanılarak Elektrokoksidasyon Prosesi ile Metilen Mavisini Boyası Giderimi: İşletme Parametrelerinin Rolü  
Onur SÖZÜDOĞRU

2054

**Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Application of Industrial Internet of Things Based Sensor Card for Asynchronous Motors  
Asenkron Motorlar İçin Endüstriyel Nesnelerin İnterneti Tabanlı Sensör Kartı Uygulaması  
Hayati MAMUR, Atanur İZ, Haydar ŞİMŞEK, Ferhat ÇIRA

2064

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Forecasting the Day Ahead Electricity Energy Price By Using Data Analysis Methods  
Gün Öncesi Piyasasında Elektrik Enerjisi Fiyatının Veri Analizi İle Tahmin Edilmesi  
Canan KARATEKİN, Tanju BAŞARAN

2075

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Detection of Schizophrenia from EEG Signals by Permutation Entropy-Based Complexity Analysis  
Permütasyon Entropi Tabanlı Karmaşıklık Analizi ile EEG İşaretlerinden Şizofreni Tespiti  
Hasan POLAT

2085

**Endüstri Mühendisliği / Industrial Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Intuitionistic Fuzzy Multi-Criteria Decision-Making Approach for Agile Outsourcing Provider Selection in COVID-19: An Application in Turkish White Goods Industry  
COVID-19 Pandemisi Döneminde Çevik Dış Kaynak Sağlayıcısı Seçimi Problemi İçin Sezgisel Bulanık Çok Ölçütlü Karar Verme Yöntemi: Türk Beyaz Eşya Sektöründe Bir Uygulama  
Nazlı GÖKER

2097

**Fizik / Physics**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Intuitionistic Fuzzy Multi-Criteria Decision-Making Approach for Agile Outsourcing Provider Selection in COVID-19: An Application in Turkish White Goods Industry  
COVID-19 Pandemisi Döneminde Çevik Dış Kaynak Sağlayıcısı Seçimi Problemi İçin Sezgisel Bulanık Çok Ölçütlü Karar Verme Yöntemi: Türk Beyaz Eşya Sektöründe Bir Uygulama  
Nazlı GÖKER

2097

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Intersubband Transitions in Nonpolar ZnO/BeMgZnO Quantum Wells: Effects of Physical Dimension, Concentration and Donor Level  
Polar Olmayan ZnO/BeMgZnO Kuantum Kuyularında Altbantlar Arası Geçişler: Fiziksel Boyut, Konsantrasyon ve Donör Seviyesinin Etkileri  
Hasan YILDIRIM, Raşit ÇAKIR

2113

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Electrical Characterization of the  $GaxOyNz/p$ -Si Diode Structure Manufactured by Electrodeposition Method Under Illumination  
Işık Altında Elektrodpozisyon Yöntemi ile Üretilmiş  $GaxOyNz/p$ -Si Diyot Yapısının Elektriksel Karakterizasyonu  
Özcan BİRGİ, Abdulkadir Sertap KAVASOĞLU, Neşe KAVASOĞLU

2129

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Dark And Photoconductivity Behavior of  $CH_3NH_3PbI_3$  Thin Films Depending On Atmospheric Conditions  
Atmosferik Koşullara Bağlı Olarak  $CH_3NH_3PbI_3$  İnce Filmlerin Karanlık ve Fotoiletkenlik Davranışı  
Ayşegül TAŞÇIOĞLU, Gökhan YILMAZ

2140

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Magnetic and Structural Characterization of Permalloy ( $Ni_{79}Fe_{21}$ ) Thin Films with Uniaxial Magnetic Anisotropy  
Tek-eksenli Manyetik Anizotropiye Sahip Permalloy ( $Ni_{79}Fe_{21}$ ) İnce Filmlerin Manyetik ve Yapısal Karakterizasyonu  
Bayram KOCAMAN

2153

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Effects of Van der Waals Interaction and Hubbard Term Correction on First Principles Calculations of Structural and Lattice Dynamical Properties of AgCl  
Pınar BULUT

2166

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Investigation of Gamma Shielding Properties of Some Tungsten-Containing Minerals in a Wide Energy Range  
Bazı Tungsten İçerikli Minerallerin Gama Zırhlama Özelliklerinin Geniş Enerji Aralığında İncelenmesi  
Hatice GÜREL ÖZDEMİR, İlhami ERKOYUNCU, Meryem YILMAZ, Mustafa Recep KAÇAL, İskender DEMİRKOL, Ferdi AKMAN

2175

**Araştırma Makalesi / Research Article**

New  $Pd(II)PPh_3$  Complex Bearing Meta-Cyanobenzyl-Substituted NHC: Crystal Structure and Computational Studies  
Meta-Siyanobenzil-Sübstitüentli NHC İçeren Yeni  $Pd(II)PPh_3$  Kompleksi: Kristal Yapı ve Hesaplamalı Çalışmalar  
Betül ŞEN YÜKSEL

2188

**Gıda Mühendisliği / Food Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Determination of Mold Diversity of Some Fruits Sold in Eastern Turkey  
Dipak GHİMİRE, Ahmet ERDOĞAN, Alper BARAN, Mustafa GÜRSES, Hacer MERAL AKTAŞ

2199

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Cloning and Expression of the Bacterial Lipase Gene in *Pichia pastoris* and Purification of the Recombinant Enzyme

Bakteriyel Kaynaklı Lipaz Geninin *Pichia pastoris*'te Klonlanması, Ekspresyonu ve Rekombinant Enzimin Saflaştırılması

Fidan ERDEN KARAOĞLAN, Mert KARAOĞLAN

2209

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Drying of Lemon Peels with Hot Air, Microwave and Hot Air-Microwave Combination

Limon Kabuklarının Sıcak Hava, Mikrodalga ve Sıcak Hava-Mikrodalga Kombinasyonu ile Kurutulması

Mahmut Burak UYSAL, Sami Gökhan ÖZKAL

2223

**Araştırma Makalesi / Research Article**

The Effect of Packaging Type and Different Storage Conditions on Some Chemical and Biochemical Properties of Malatya Cheese Produced by Traditional Method

Geleneksel Yöntemle Üretilen Malatya Peynirinin Bazı Kimyasal ve Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Ambalaj Çeşidi ve Farklı Depolama Koşullarının Etkisi

Doğan YAŞAR, Şenol KÖSE

2237

**Araştırma Makalesi / Research Article**

The Effect of Using Some Additives on The Quality of Arabic Bread

Bazı Katkı Maddeleri Kullanımının Arap Ekmeğinin Kalitesine Etkisi

Mustafa SATOUF

2249

**İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Comparative Analysis of Video and Photograph Methods Used in 3D Modeling and Documentation of Underwater Objects

Su Altı Yapılarının 3B Modellemesi ve Dokümantasyonunda Kullanılan Video ve Fotoğraf Çekimi Yöntemlerinin Karşılaştırmalı Analizi

Seda Nur Gamze HAMAL, Ali ULVİ, Abdurrahman Yasin YİĞİT, Murat YAKAR

2262

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Waste Assessment and Construction Management of Floor Covering and Formwork Constructions

Yer Kaplaması ve Betonarme Kalıbı İmalatlarının Atık Değerlemesi ve İnşaatının Yönetimi

Önder Halis BETTEMİR, Enes Hakan ZAFER

2276

**Araştırma Makalesi / Research Article**

The Effect of Fly Ash on Adhesion and Compressive Strength of Waste Tire Additive Concretes

Atık Lastik Katkılı Betonlarda Uçucu kül Kullanımının Aderans ve Basınç Dayanımına Etkisi

Bülent ŞİMŞEK, Rıza POLAT, Rüstem GÜL

2290

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Sulfuric Acid Resistance of Pumice Based Geopolymer Mortars with Fly Ash and Calcium Aluminate Cement Additives

Uçucu Kül ve Kalsiyum Alüminat Çimentosu Katkılı Pomza Esaslı Geopolimer Harçların Sülfürik Asit Direnci

Cemal KARAASLAN, Engin YENER, Tamer BAĞATUR, Rıza POLAT, Rüstem GÜL

2302

**Kimya / Chemistry**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Fabrication of Mandarin (*Citrus reticulata L.*) peel essential oil and nano-calcium carbonate incorporated polylactic acid/polyvinylpyrrolidone electrospun webs

Fatma Nur PARIN, Yusuf SİCAK, Elif Ayşe ERDOĞAN ELİUZ, Pınar TERZİOĞLU

2313

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Analysis of Volatile Organic Compounds Considered to Have Harmful Effects on Human Health in Iğdır Central and Some Village School

Iğdır Merkez ve Bazı Köy Okullarında İnsan Sağlığı Üzerinde Zararlı Etkisi Olduğu Düşünülen Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi

Erkan MERT, Abdulmelik ARAS

2322

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Investigation of Enzyme Inhibition Effects of Interferon Beta-1a Drug

İnterferon Beta-1a İlacının Enzim İnhibisyon Etkilerinin İncelenmesi  
Lokman DURMAZ

2331

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Structural and Spectral Properties of 4-(5-methyl-[1, 2, 4] triazolo [1, 5-a] pyrimidine-7-yloxy) phthalonitrile:  
Analysis by TD-DFT Method, ADME Analysis, and Molecular Docking Simulations

4-(5-metil-[1, 2, 4] triazolo [1, 5-a] pirimidin-7-iloksi) ftalonitrilin Yapısal ve Spektral Özellikleri: TDDFT Yöntemi  
ile Analizi, ADME analizi ve Moleküler Doking Simülasyonları

Kenan ALTUN, Ümit YILDIKO, Aslıhan Aycan TANRIVERDİ, Ahmet Turan TEKEŞ, Ahmet Çağrı ATA, Barış  
KARTAL, İsmail ÇAKMAK

2340

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Glutathione S-transferase: Purification and Characterization from Sheep Spleen Tissue

Glutatyon S-transferaz: Koyun Dalak Dokusundan Safılaştırılması ve Karakterizasyonu

Fatih YÜKSEL, Yusuf TEMEL

2352

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Synthesis of Novel 3-Oxobutanohydrazide Derivatives in the Presence of Cerium Ammonium Nitrate

Seryum Amonyum Nitrat Varlığında Yeni 3-Oksobutanohidrazid Türevlerinin Sentezi

Furgan ASLANOĞLU

2364

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Antioxidant Properties, Total Phenolic Content and LC-MS/MS Analysis of *Mentha Pulegium*, *Lepidium Draba* and  
*Centaurea Solstitialis*

Adem NECİP, Mustafa DURGUN

2375

**Derleme Makalesi / Review Article**

Association of Acetylcholinesterase and Butyrylcholinesterase Enzymes with Alzheimer's Disease

Asetilkolinesteraz ve Bütirilkolinesteraz Enzimlerinin Alzheimer Hastalığı ile İlişkisi

Zahide DEMİR, Fikret TÜRKAN

2386

**Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Today's Sustainable Energy, Municipal Solid Wastes, and Turkey Potential

Günümüzün Sürdürülebilir Enerjisi Kentsel Katı Atıklar ve Türkiye Potansiyeli

Şükran EFE

2396

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Finite Element Analysis-Based Evaluation of the Patient-Specific Spinal Rods for a Reduced Risk of Adjacent

Segment Disease

Abdullah Tahir ŞENSOY

2408

**Matematik / Mathematics**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Asymptotic Expressions of Fourth Order Sturm-Liouville Operator with Conjugate Conditions

Olgun Cabri

2416

**Araştırma Makalesi / Research Article**

New Solutions for IOPM and (3+1)-Dimensional NLWE in Liquid with Gas Bubbles

Seyma TULUCE DEMIRAY, Emre CEREN

2425

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği / Metallurgical and Materials**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

The Effect of Load and Sliding Speed on Friction and Abrasion Performances of Pure and Glass Fiber Added PEEK  
Polymer

Saf ve Cam Elyaf Katkılı PEEK Polimerin Sürtünme ve Aşınma Performanslarına Yük ve Kayma Hızının Etkisi

Ahmet MASLAVI, Hüseyin ÜNAL, Alim KAŞTAN

2437

**Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

CaO and Graphene Oxide Enhances Drought Stress from Callus Tissues of *Medicago Sativa* L. Cultivars

Büşra Yazıcılar, Yen Ling Chang, Muthukumar Nadar, İsmail Bezirganoglu

2450

**Derleme Makalesi / Review Article**

Synthetic Lethal Interaction between Defective Homologous Recombination DNA Repair and PARP Inhibition Defektif Homolog Rekombinasyon DNA Tamiri ve PARP İnhibisyonu Arasındaki Sentetik Letal Etkileşim Yusuf TOY, Aydın SEVER, Mehmet Kadir ERDOĞAN, Ramazan GÜNDOĞDU	2459
<b>Tarla Bitkileri / Field Crops</b>	
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Determination of Important Quality Components of Some Peanut ( <i>Arachis hypogaea</i> L.) Genotypes Grown as Main Crop Ana Ürün Olarak Yetiştirilen Bazı Yerfıstığı ( <i>Arachis hypogaea</i> L.) Genotiplerinin Önemli Kalite Unsurlarının Belirlenmesi Ali Rahmi KAYA, Zeliha AYSABAR	2476
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Utilization Potential of Switchgrass ( <i>Panicum virgatum</i> L.) as Silage Dallı Darı ( <i>Panicum virgatum</i> L.)'nın Silaj Olarak Değerlendirilme Potansiyeli Halit Tutar, Kağan Kökten	2488
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Effect of PGPR Isolates on Plant Development in Some Bean Genotypes PGPR İzolatlarının Bazı Fasulye Genotiplerinde Bitki Gelişimi Üzerine Etkisi Hilal ANGIN, Esin DADAŞOĞLU	2495
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Determination of the Silage Quality of Quinoa ( <i>Chenopodium quinoa</i> Willd.) Varieties Grown with Different Row Spacing Under Dry Conditions Kuru Şartlarda Farklı Sıra Aralıklarla Yetiştirilen Kinoa ( <i>Chenopodium quinoa</i> Willd.) Çeşitlerinin Silaj Kalitesinin Belirlenmesi Zeynep GÜNER, Süleyman TEMEL	2506
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> The Effects of Sowing Date and Row Spacing Applications on Yield and Yield Properties of Chickpea Ekim Zamanı ve Sıra Arası Uygulamalarının Nohut Çeşitlerinde Verim ve Verim Özellikleri Üzerine Etkileri Haluk KULAZ, Mustafa ÇIRKA, Fatih ERDİN, İshak BARAN	2520
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Investigation of Genotype x Environment Interactions by AMMI Analysis of Oilseed Sunflower Genotypes Grown in Different Environmental Conditions Farklı Çevre Şartlarında Yetiştirilen Yağlık Ayçiçeği Genotiplerinin AMMI Analizi ile Genotip x Çevre İnteraksiyonlarının İncelenmesi Mustafa YAŞAR, Mehmet SEZGİN	2532
<b>Toprak Bilimi ve Bitki Besleme / Soil Science and Plant Nutrition</b>	
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Evaluation of Iğdır Province Land Use/Cover Change with CORINE Monitoring Iğdır ili arazi kullanımı/örtü değişiminin Corine izlemesi ile değerlendirilmesi Mücahit KARAOĞLU, Erhan ERDEL	2543
<b>Zootekni / Animal Science</b>	
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Organic Crop and Animal Production, Product, Knowledge, and Consumption Habits Organik Bitkisel ve Hayvansal Üretim, Ürün, Bilgi ve Tüketim Alışkanlıkları Tugay AYAŞAN, Esra GÜRSOY, Merve ÇETİN, Köksal KARADAŞ, Şenol ÇELİK, Şevval AYAŞAN	2558
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Effects of Re-ensilage with Bacterial Inoculant and Organic Acid Addition on Aerobic Stability and In Vitro Gas Production Parameters of Corn Silage Bakteriyel İnokulant ve Organik Asit İlavesi ile Yeniden Silolamanın Mısır Silajının Aerobik Stabilitesi ve In Vitro Gaz Üretim Parametreleri Üzerine Olan Etkileri Kadir ERTEN, Ali KAYA, Fisun KOÇ	2568
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Evaluation in terms of Animal Nutrition of Fish Meal Produced in Different Regions of the Black Sea Region in Türkiye Türkiye'de Karadeniz'in Farklı Bölgelerinde Üretilen Balık Unlarının Hayvan Besleme Açısından Değeri Reşit ALDEMİR, Ahmet TEKELİ, Berk ÜSTÜNDAĞ, Kazım BİLGEÇLİ, Ladine BAYKAL ÇELİK	2581



**Atf İçin:** Günsan Can B, Yıldız M, Şensoy S, 2022. Mikroalg Kullanımının Ispanakta Bitki Gelişimi Üzerine Etkisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 1884 - 1895.

**To Cite:** Günsan Can B, Yıldız M, Şensoy S, 2022. Effect of Microalgae Use on Plant Growth in Spinach. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 1884 - 1895.

## Mikroalg Kullanımının Ispanakta Bitki Gelişimi Üzerine Etkisi

Büşra GÜNSAN CAN<sup>1</sup>, Muhsin YILDIZ<sup>2</sup>, Suat ŞENSOY<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Deneme, potansiyel bir biyogübre olan mikroalg (*Chlorella vulgaris* Beyerinck (Beijerinck)) kullanımının ıspanak bitki gelişimi üzerine etkilerini ortaya koyabilmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Sera koşullarında saksı denemesi olarak yürütülen çalışmada beş farklı mineral gübre dozu (kontrol, %25 mineral gübre (MG), %50 MG, %75 MG, %100 MG) ve iki mikroalg uygulaması (kontrol ve  $2 \times 10^7$  alg mL<sup>-1</sup>) uygulama materyali olarak kullanılmıştır. Deneme sonunda, bitki boyu, kök boyu, gövde çapı, yaprak sayısı, yaprak alanı, yaprak taze ve kuru ağırlığı, kök taze ve kuru ağırlığı, yaprak oransal su içeriği, membran zararlanma indeksi, SÇKM (Suda çözünebilir kuru madde miktarı), klorofil miktarı, lipid peroksidasyonu ürünü malondialdehit (MDA) ve enzim aktiviteleri (SOD, CAT ve APX), belirlenip; yaprakta makro-mikro besin elementi [(Azot (N), fosfor (P), potasyum (K), magnezyum (Mg), kalsiyum (Ca), sodyum (Na), demir (Fe), mangan (Mn), bakır (Cu) ve çinko (Zn)] analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ıspanak gelişimi üzerine alg kullanımı bitki boyu, gövde çapı, yaprak alanı, yaprak yaş-kuru ağırlığı, kök yaş-kuru ağırlığı ve P değerleri üzerinde önemli artışlara yol açmıştır. Bununla birlikte Fe, Ca ve Na değerlerinde ise istatistiksel açıdan önemli düşüşler gözlenmiştir. Sonuçta, ıspanak yetiştiriciliğinde mineral gübre kullanımının %25 ile %50 oranlarında azaltılarak ve organik bir biyogübre olan mikroalg ile birlikte kullanımıyla birlikte daha çevre dostu ve sürdürülebilir bir üretim yapılmasının mümkün olacağı düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyogübre, *Chlorella vulgaris*, mikroalg, organik gübre

## Effect of Microalgae Use on Plant Growth in Spinach

**ABSTRACT:** The experiment was carried out in order to demonstrate the effects of using microalgae (*Chlorella vulgaris* Beyerinck (Beijerinck)), a potential bio-fertilizer, on spinach plant growth. Five different fertilizer doses (control, 25% mineral fertilizer (MG), 50% MG, 75% MG, 100% MG) and two doses of microalgae ( $2 \times 10^7$  algae mL<sup>-1</sup>) were used as materials in the study conducted as a pot experiment under greenhouse conditions. At the end of the study, plant height, root length, stem diameter, leaf number, leaf area, leaf fresh and dry weight, root fresh and dry weight, leaf proportional water content, membrane damage index, TSS (Total soluble solid content), chlorophyll content, lipid peroxidation product malondialdehyde (MDA) and enzyme activities (SOD, CAT, and APX), were determined and macro-micronutrient elements [Nitrogen (N), phosphorus (P), potassium (K), magnesium (Mg), calcium (Ca), sodium (Na), iron (Fe), manganese (Mn), copper (Cu) and zinc (Zn)] were analyzed in the leaves. Based on the results, the use of algae on spinach growth caused significant increases on plant height, stem diameter, leaf area, leaf wet-dry weight, root wet-dry weight and P values. However, statistically significant decreases were observed in Fe, Ca and Na values. As a result, it is thought that it will be possible to make a more environmentally friendly and sustainable production by reducing the use of mineral fertilizers by 25% to 50% and using it together with microalgae, an organic biofertilizer.

**Keywords:** Biofertilizer, *Chlorella vulgaris*, microalgae, organic fertilizer

<sup>1</sup>Büşra GÜNSAN CAN (Orcid ID: 0000-0003-4071-860X), Suat ŞENSOY (Orcid ID: 0000-0001-7129-6185), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

<sup>2</sup>Muhsin YILDIZ (Orcid ID: 0000-0002-0766-5174), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Gevaş MYO Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Suat ŞENSOY, e-mail: suatsensoy@yyu.edu.tr

## GİRİŞ

Dünya üzerinde tarım arazilerinin her geçen gün azalmasına karşın nüfus da önemli ölçüde artmakta ve bu nüfusun beslenmesi için gerekli gıda üretimi de aynı oranda artmaktadır. Azalan tarım alanlarından daha fazla ürün elde etmek için kimyasal bileşiklerin kullanımı oldukça artmış ve bu artış ile birlikte birim alandan daha fazla ürün elde edilmektedir. Tarımda fazla miktarda kimyasal gübre kullanımı sonucunda üretim miktarı ve verim artışı görülebilir fakat uzun süreli yetiştiricilikte toprak verimliliği ve doğal denge olumsuz yönde etkilenmektedir (Kütük, 2016). Bunların yanında dünyada ve ülkemizde, sağlıklı beslenme ve sağlıklı bir çevre için organik tarım gittikçe artmakta ve organik gübrelerin kullanımı da oldukça önem kazanmaktadır. Tarımsal üretim faaliyetlerinde bitkinin toprakta iyi bir gelişim sağlayabilmesi, yetiştiği toprak ortamının ile ilişkilidir. Toprağın fiziksel özelliklerini en uygun koşullara getirmek ve sürekliliğini sağlamak için en çok kullanılan yöntem toprağa organik kökenli madde eklemektir (Bender ve ark., 1998). Çiftlik gübresi, her türlü bitkisel atıklar, kompost, tavuk gübresi ve organik yapıdaki sanayi atıkları topraktaki organik madde eksikliğini gidermek amacıyla kullanılmaktadır. Bu maddeler toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine olumlu etki yaparak besin elementini artırmakta bu sayede de bitkisel üretimde kalite ve verimi de olumlu yönde etkilemektedir (Entry ve ark., 1997; Pascual ve ark., 1997; Madejon ve ark., 2001; Kütük ve ark., 2003; Bhattacharya ve ark., 2003; Şeker ve Turhan, 2004). Özellikle gelişmiş ülkelerde organik tarımda fazlaca değerlendirilen alg özleri, topraktaki inorganik besin maddelerinin alınmasında, ürün miktarını, tohum çimlenmesinin ve stres koşullarına direncin artmasında oldukça önemli rol oynamaktadır (Blunden, 1991). Turhan ve ark. (2022) rokada mikroalg uygulamalarının genelde bitki gelişimi üzerine olumlu etkileri olduğu bildirmektedirler. Tarım yapılan topraklarda kalite ve verimliliği sağlamak açısından organik gübrelerle desteklenerek daha kaliteli tarım yapmak mümkündür (Sönmez ve ark., 2008).

Dünyadaki toplam ıspanak üretimi incelendiğinde 30 995 069 ton olup, Türkiye 231 515 ton ile 4. sırada yer almaktadır (FAOSTAT, 2020). Bu bağlamda önemli bir ıspanak üreticisi olan ülkemizde hem insan sağlığı hem de uzun vadeli yetiştiricilik imkanı ile çevre kirliliğinin önüne geçmek oldukça önemli görünmektedir. Bu çalışma ile tarımda organik gübre olarak nitelendirilen mikroalg (*Chlorella vulgaris*) kullanımının değişik oranlarda mineral gübre ile birlikte ıspanak bitki gelişimi üzerine etkisinin incelenmiştir. Ispanak yetiştiriciliğinde mikroalg kullanımının başarılı olmasıyla birlikte üretimde fazla kimyasal gübre kullanımının önüne geçmek ya da en aza indirmek dolayısıyla toprak kirliliğinin önüne geçerek daha ekonomik, çevre dostu ve insan sağlığını tehdit etmeyen organik materyal kullanımını yaygın hale getirmek hedeflenmiştir.

## MATERYAL ve METOT

Bu araştırma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Araştırma ve Uygulama arazisinde bulunan cam sera içerisinde ilkbahar döneminde yürütülmüştür. Araştırmada kullanılan toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve araştırma süresince çalışmanın yürütüldüğü sera ortamına ait sıcaklık ve nem değerleri Çizelge 1 ve Şekil 1’de verilmiştir.

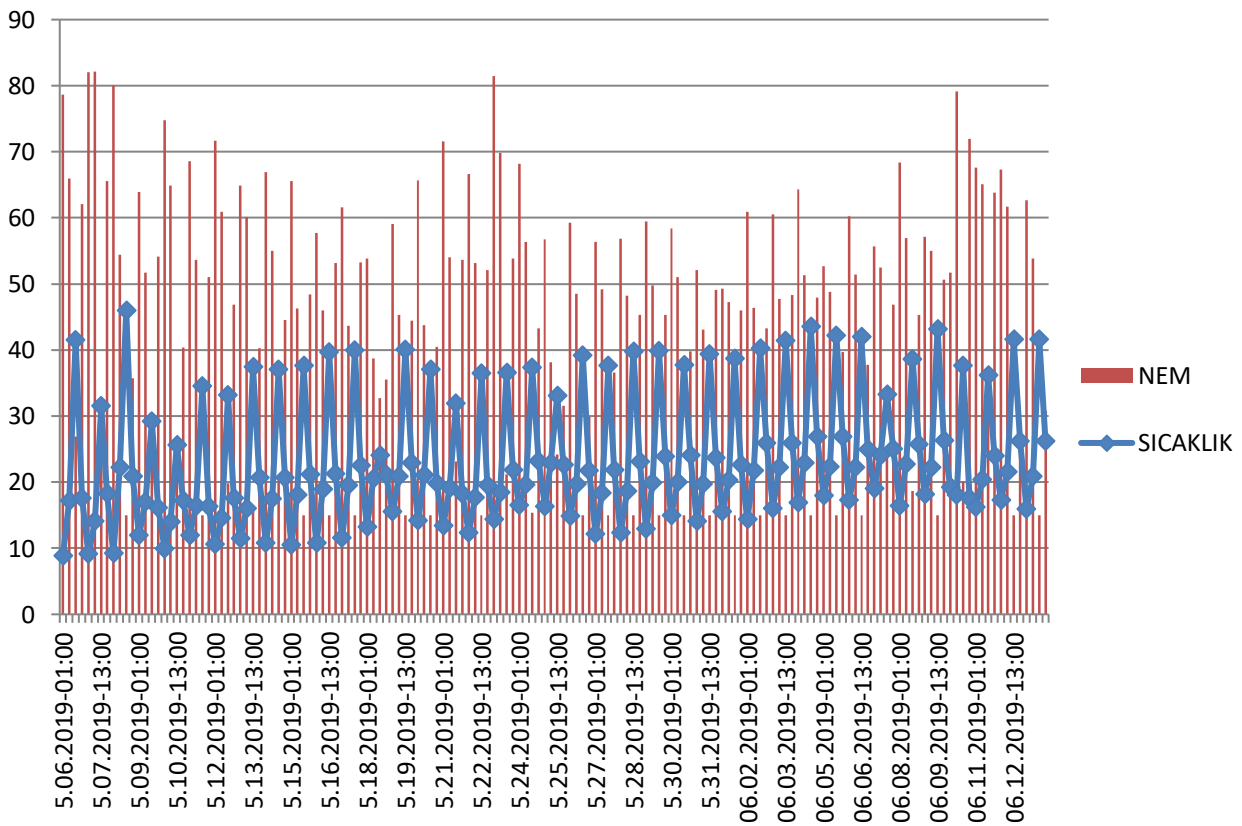
Çalışmada bitki materyali olarak Matador ıspanak (*Spinacia oleracea* L.) çeşidi kullanılmıştır. Tesadüf parselleri faktöryel deneme desenine göre 6 tekerrürlü olarak yürütülen çalışmada toplam 10 uygulama yer almıştır. 2019 yılı Mayıs ayının ilk haftası tohum ekimleri her saksıya 1 cm’lik 4 çukur ve her çukura 2 adet tohum atımıyla yapılmıştır. Tohum çimlenme sonucuna göre zayıf olan bitkiler gözlemlenmiş ve elle seyreltilmiştir. Toplamda her saksıda 2 bitki kalacak şekilde yetismeye bırakılmıştır. Haziran ayının ortalarına doğru ise hasat ve analizlere başlanmıştır ve yetiştirme toplam 6 hafta sürmüştür. Araştırma kapsamında ticari olarak satışı yapılan mineral gübre ve biyogübre olarak

daha önce etkinliği belirlenmiş Mikroalg [*Chlorella vulgaris* Beyerinck (Beijerinck)] kullanılmıştır yerleştirilmiştir (Ağırman, 2015). Çalışmada yapılan uygulamalar ve uygulama dozları Çizelge 2’de gösterilmiştir.

Çalışmada kullanılan mikroalg [*C. vulgaris* Beyerinck (Beijerinck)] tohum ekiminden itibaren önerilen dozda ( $2 \times 10^7$  alg mL<sup>-1</sup>) 15 gün ara ile topraktan uygulanmıştır. Uygulamada tüm bitkilere sabit oranda mikroalg gübrelenmesi yapılmıştır. Yetiştirmede kullanılan toprak elekten geçirilip, homojen karışım sağlandıktan sonra taban gübresi olarak %100 mineral gübre dozu 80 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg, 160 mg N/kg ve 100 mg K<sub>2</sub>O/kg şeklinde hazırlanmıştır. Üst gübre olarak ise 40 mg N/kg ekimden 1 ay sonra bitkilere uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan mikroalg (*C. vulgaris*) Çukurova Üniversitesi Su Ürünleri Bölümünden temin edilmiş ve Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü Doku Kültürü Laboratuvarında kültüre alınmıştır. Yıgım kültürlerin üretiminde Bold Wynne besi ortamı (NaNO<sub>3</sub>-0,250 g; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O-0,075 g; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-0,075 g; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>- 0,0175 g; NaCl-0,025 g; CaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O-0,025 g; Distile Su-1000 ml) kullanılmıştır (Yalçın Duygu, 2017).

**Çizelge 1.** Denemede kullanılan toprağın fiziksel ve özellikleri

Analiz Tipi	Sonuç	Durumu
Potasyum (K <sub>2</sub> O) kg/da	58.02	Yüksek
Fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) kg/da	3.12	Az
Kireç (%)	11.025	Orta Kireçli
Organik Madde (%)	1.98	Az
ToplamTuz (%)	0.036	Tuzsuz
pH	7.21	Nötr
Saturasyon (%)	31.1	Tınlı



**Şekil 1.** Deneme boyunca ölçülen sera içi sıcaklık-nem değerleri

**Çizelge 2.** Denemede yapılan uygulamalar

UYGULAMA
Kontrol
%25 Mineral Gübre (MG)
%50 MG
%75 MG
%100 MG
Mikroalg ( $2 \times 10^7$ alg mL <sup>-1</sup> )
%25 MG + Mikroalg( $2 \times 10^7$ alg mL <sup>-1</sup> )
%50 MG + Mikroalg( $2 \times 10^7$ alg mL <sup>-1</sup> )
%75 MG + Mikroalg( $2 \times 10^7$ alg mL <sup>-1</sup> )
%100 MG + Mikroalg( $2 \times 10^7$ alg mL <sup>-1</sup> )

Mineral Gübre(MG)

Tarımsal üretimde organik gübre olarak nitelendirilen mikroalg kullanımının değişik oranlarda mineral gübre ile birlikte ıspanak bitki gelişimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla deneme sonunda, bitki boyu, kök boyu, gövde çapı, yaprak sayısı, yaprak alanı, yaprak taze ve kuru ağırlığı, kök taze ve kuru ağırlığı, yaprak oransal su içeriği, membran zararlanma indeksi, SÇKM (suda çözünebilir madde miktarı), klorofil miktarı, lipit peroksidasyonu ürünü malondialdehit (MDA) ve enzim aktivitelerinin (Süperoksit dismutaz (SOD) aktivitesi, Katalaz (CAT) aktivitesi, Askorbat peroksidaz (APX) aktivitesi) yanı sıra yaprakta makro ve mikro besin elementi içerikleri incelenmiştir (İbrikçi ve ark., 1994; Jebara ve ark., 2005; Kuşvuran, 2010; Güneri Bağcı, 2010; Ergün, 2011).

Tesadüf parselleri faktöryel deneme desenine göre yürütülen denemenin sonuçları SPSS paket programında analiz edilmiş ve istatistiksel olarak önemli bulunan sonuçlarda, uygulamalar arasındaki farklılığı belirlemek amacıyla %1 veya %5 önem düzeyinde Duncan çoklu karşılaştırma testi (gübre miktarı) veya t-test (mikroalg uygulaması) uygulanmıştır.

**BULGULAR VE TARTIŞMA**

Gübre ve mikroalg uygulamalarının bitki boyu (cm), gövde çapı (mm), yaprak alanı (cm<sup>2</sup>/bitki), yaprak yaş ağırlığı (gr), yaprak kuru ağırlığı (gr), kök yaş ağırlığı (gr) ve kök kuru ağırlığı (gr) üzerine etkileri istatistiksel olarak  $p < 0.001$  düzeyinde önemli bulunmuştur (Çizelge 3). Çalışmada bitki boyunda önemli düzeyde bir farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Bitki boyu bakımından bütün gübre dozlarının kontrol (%0 gübre) uygulamasına göre daha yüksek bitki boyu değerleri elde edildiği görülmüştür. Alg uygulamalarının ortalamaları incelendiğinde ise, en yüksek değer 13.687 cm ile alg uygulaması yapılan grupta yer alırken, en düşük değer 11.860 cm ile alg uygulanmayan grupta yer almıştır. Genel olarak gübre ve ALG (+) uygulamalarında bitki boylarının tamamı kendi kontrolüne göre daha fazla artış göstermiştir. Ergün ve ark. (2020), su kültüründe kıvırcık marul yetiştiriciliğinde farklı mineral gübre dozları (%100 (kontrol), %80, %60 ve %40) üzerine mikroalg biyo-gübresi olarak *C. vulgaris* uygulamasının büyüme ve gelişme üzerine etkilerini araştırmış ve en yüksek bitki boyu %100 Besin+Mikroalg uygulamasında görülürken, Besin+Mikroalg uygulamalarında bitki boylarının tamamı kendi kontrolü olan mikroalgsiz besin uygulamasına göre %13.54-% 19.58 oranında artış göstermiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada gübre ve mikroalg birlikte kullanımı bitki boyu üzerine %4.85 - %24.99 oranında artışa neden olmuştur. Aydoğan ve ark. (2011), topraksız domates yetiştiriciliğinde farklı besin dozlarında (%100, %80, %60 ve %40) mikroalg (*C. vulgaris*) kullanımının etkileri araştırmışlar ve %100 Besin+Alg uygulaması dışında diğer uygulamalar kendi kontrollerinin üzerinde bitki boyu değerlerine ulaşmışlardır. Yılmaz ve ark. (2020), kıvırcık marul bitkilerinde biyo-gübrelere büyüme ve gelişme üzerine etkilerini araştırmışlar ve mikroalglerin marul bitki boyu üzerine etkileri mikoriza ve bakterilerden sonra gelmiştir. Rathore ve ark. (2009) soya bitkisinde deniz yosunu ekstraktının verim, bitki büyümesi ve besin alımına etkilerini araştırmışlar ve

en yüksek bitki boyunun %15 konsantrasyonda uygulanan deniz yosunu ekstraktında olduğu tespit edilmiştir.

Gövde çapı bakımından alg uygulamalarının ortalamaları incelendiğinde, en yüksek değer 3.381 ile ALG(+) uygulaması yapılan grupta yer alırken, en düşük değer 2.690 cm ile ALG(-) uygulanmayan grupta yer almıştır (Çizelge 3). Organik silajlık mısır bitkisi (*Zea mays* L.) üzerine biyogübre olarak *C. vulgaris* kullanımının mısır metabolik özellikleri ve büyüme parametrelerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada (Önalın, 2012), silajlık mısır bitkisinin kontrol grubu gövde çapı değeri ortalama 2.5 cm iken, *C. vulgaris* kullanılan grubun gövde çapı değeri ortalama 5 cm olarak ölçülmüştür. Yine mısır bitkisi (*Zea mays* L.) üzerine yapılan bir başka çalışmada ise mısır bitkisinin kontrol grubu gövde çapı değeri ortalama 7.5 cm iken, *C. vulgaris* kullanılan grubun gövde çapı değeri ortalama 11.5 cm olarak ölçülmüştür (Gezgin Demir, 2020). Mikroalg ile yapılmış olan bu çalışmalara paralel olarak yapmış olduğumuz çalışmada da ALG(+) uygulaması yapılan gruplarda gövde çapı değeri yüksek çıkmıştır. Yapmış olduğumuz çalışma ile yapılan bu çalışmalar birbirlerini destekler niteliktedirler. Özdemir (2014), domates fideleri üzerine biyogübre olarak mikroalg uygulamasının bitki büyüme gelişme üzerine etkisinin araştırmış ve köklere sıvı olarak yapılan alg uygulaması sonucu gövde çapı değeri, kontrol grubuna göre %21.5 artış göstermiştir. Yapmış olduğumuz çalışmaya bakacak olursak, gübre ve ALG (+) uygulamalarında gövde çaplarının tamamı kendi kontrolüne göre daha fazla artış göstermiş ve bu değer ortalama %25.68 olarak belirlenmiştir.

Gübre ortalamaları arasındaki değerler incelendiğinde, yaprak alanı için en yüksek değer 48.208 ile %25 gübre uygulamasında görülürken, en düşük değer 31.425 ile %0 gübre uygulamasında görülmüştür. %75 ve %50 gübre uygulamaları yaprak alanı değerleri, %25 gübre uygulaması grubunda yer almıştır (Çizelge 3). Mikroalg uygulamalarının ortalamaları incelendiğinde ise, en yüksek değer 45.867 ile alg uygulaması yapılan grupta yer alırken, en düşük değer 37.817 ile alg uygulanmayan grupta yer almıştır. Türkmen (2019)'in yapmış olduğu çalışmada, 4 kavun genotipi üzerine kontrol, tuz, tuz+mikroalg uygulamaları yapılarak tuz stresine karşı mikroalglerin etkisi incelenmiştir. Deneme sonunda yaprak alanı bakımından incelenen genotiplere bakıldığı zaman en yüksek değerler kontrol bitkilerinde bulunurken, en düşük değerler ise stresin etkisiyle tuz uygulaması yapılan grupta yer almıştır. Tuz+mikroalg uygulaması bu iki değer arasında yer alarak stresin engelleyici etkisini belirli bir seviyeye kadar azalttığı bildirilmiştir. Mufwanzala ve Dikinya (2010), ıspanak bitkisi üzerine biyogübre olarak tavuk gübresi kullanımının tuzluluğa, büyüme ve verimine etkisini araştırmışlar ve %10 gübre ilavesi yapılan grubun yaprak alanı değerleri kontrole göre önemli oranda artmış ve en yüksek değere ulaşmıştır. Peyvast ve ark., (2008) organik gübre olarak vermikompost (% 0, 10, 20 ve 30) kullanılmışlar ve ıspanak yaprak alanı üzerine %10 uygulamasında en yüksek değer elde edilmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada ıspanak bitkisi üzerine biyogübre olarak mikroalg kullanılmış ve yaprak alanı değerleri incelendiğinde sonuçlar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Moniem ve ark. (2008) ve Daşgan ve ark., (2010)'nın yapmış oldukları çalışmalarda da yukarıda bahsi geçen konulara paralel sonuçlar göstermektedir. Daşgan ve ark., (2010) ve Moniem ve ark., (2008) tarafından sırasıyla topraksız kabak yetiştiriciliği ve asma bitkisi üzerine *C. vulgaris* kullanımının büyüme ve gelişme üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmaların sonucunda yaprak alanı değerlerinin *C. vulgaris* kullanımına bağlı olarak artış gösterdiği bildirilmiştir.

Yaprak kuru ağırlığına bakıldığında alg uygulamaları için, en yüksek değer 0.851 ile ALG(+) uygulaması yapılan grupta yer alırken, en düşük değer 0.572 ile ALG(-) uygulanmayan grupta yer almıştır (Çizelge 3). Gübre ortalamaları arasındaki değerler incelendiğinde, en yüksek değer 0.923 ile %25 gübre uygulamasında görülürken, en düşük değer 0.554 ile %100 gübre uygulamasında görülmüştür. Yaprak yaş ağırlığı açısından elde edilen değerler incelendiğinde en yüksek değer

13.413 ile ALG(+) uygulaması yapılan grupta yer alırken, en düşük değer 9.091 ile ALG(-) uygulanmayan grupta yer almıştır. Gübre ortalamaları arasındaki değerler incelendiğinde, en yüksek değer 15.247 ile %25 gübre uygulamasında görülürken, en düşük değer 8.116 ile %0 gübre uygulamasında görülmüştür. Kholssi ve ark. (2018)'in yapmış olduğu benzer bir çalışmada ıspanak bitkisi üzerine biyogübre olarak *Anabaena sphaerica* ve *C. vulgaris* uygulaması yaprak ve topraktan olmak üzere iki şekilde yapılmış ve büyüme parametreleri üzerine etkileri incelenmiştir. Yaprak kuru ve yaş ağırlık değerleri tüm alg türü ve iki farklı uygulama yönteminde kontrole göre artış göstermiştir. Kuru ağırlık ortalama %24-29 oranında artış gösterirken, yaş ağırlık değerleri ise %21-25 oranında artışa neden olduğu bildirilmiştir. Bu sonuçlar yapmış olduğumuz çalışma bulguları ile birbirini destekler niteliktedir. Çalışmamız diğer çalışmalarla karşılaştırıldığı zaman %100 gübre uygulaması hariç birbirleriyle tutarlı sonuçlar elde edildiği gözlenmektedir. Ergün ve ark. (2020) su kültüründe kıvrıkcık marul yetiştiriciliğinde farklı mineral gübre dozları (%100 (kontrol), %80, %60 ve %40) üzerine mikroalg biyo-gübresi olarak *C. vulgaris* uygulamasının büyüme ve gelişme üzerine etkileri araştırılmışlar ve bitki yaş ağırlık üzerine en yüksek değer %80 Besin+Mikroalg uygulamasında görülürken, en düşük değer %40 Besin uygulamasında olduğunu tespit edilmiştir; yaprak kuru ağırlığında ise en yüksek değer %100 Besin uygulamasında görülürken, en düşük değer %80 Besin uygulamasında görülmüş; Kuru ve yaş ağırlık değerleri için *C. vulgaris* kullanımı ile %100 uygulaması hariç diğer tüm uygulamalar aynı besin dozunda daha yüksek yaş ağırlık değerlerine ulaşılmıştır. Yapmış olduğumuz çalışmada %100 gübre uygulaması hariç diğer tüm uygulamalarda alg kullanımıyla daha yüksek yaprak kuru ve yaş ağırlık değerleri elde edilmiştir. Böylece yapılan çalışma ile yapmış olduğumuz çalışmada mikroalg kullanımının yaprak kuru ve yaş ağırlığına etkisi bakımından paralel sonuçlar elde edilmiştir. Özdemir (2014), organik domates yetiştiriciliğinde *C. vulgaris* kullanımının bitki gelişimi, verim ve meyve kalitesi üzerine etkilerini araştırmış ve *C. vulgaris*'in bitki gelişimi (bitki boyu, gövde çapı, kök boyu, vejetatif aksam, kök yaş ve kuru ağırlığı), verim değerleri (toplam verim, ortalama meyve adedi), yaprak klorofil içeriği gibi parametrelerinde artırıcı etkiye neden olduğu bildirilmiştir. Dineshkumar ve ark. (2018), çeltikte biyogübre olarak *C. vulgaris* ve *Spirulina* kullanımının bitki gelişimi ve tohum verimi üzerindeki etkisinin araştırmışlar ve mikroalg uygulamalarının verimi %7-29 oranında artırdığı, toprağın biyolojik ve kimyasal açıdan iyileştirici etkisinin olduğunu ve her iki mikroalg türünün de biyogübre olarak başarı ile kullanılabileceği bildirmişlerdir. Yapmış olduğumuz çalışma sonucunda da kullanılan mikroalglerin ıspanak bitkisinde yaprak yaş ve kuru ağırlığı artırıcı etkiye sahip olduğu kanısına varılmıştır. Aydın (2011), sera topraksız domates yetiştiriciliğinde *C. vulgaris* uygulamasının bitki büyüme ve gelişmelerini incelenmiş ve %100 gübre uygulaması hariç diğer tüm uygulamalarda alg kullanımıyla birlikte kendi kontrollerinin üzerinde yaprak kuru ve yaş ağırlık değerleri elde edilmiştir. Böylece yapılan çalışma ile yapmış olduğumuz çalışmada mikroalg kullanımının yaprak kuru ve yaş ağırlığına etkisi bakımından paralel sonuçlar elde edilmiştir. Kopta ve ark., (2018), mikroalg (*C. vulgaris*) ve bakteri (*Bacillus licheniformis*, *B. megatherium*, *Azotobacter* sp., *Azospirillum* sp. ve *Herbaspirillum* sp.) uygulamalarının, marul yaprak verimi ve besin parametreleri üzerine etkilerini araştırmışlar ve taze bitki ağırlığı ve marul verimi üzerine olumlu etki ettiği belirtilmektedir.

Kök yaş ağırlığından elde edilen verilere bakıldığında en düşük değer 1.334 ile ALG(-) uygulanmayan grupta yer alırken, en yüksek değer 3.266 ile ALG(+) uygulaması yapılan grupta yer almıştır (Çizelge 3). Kök kuru ağırlığı açısından alg uygulamalarının ortalamaları incelendiğinde ise, en yüksek değer 0.266 gr ile alg uygulaması yapılan grupta tespit edilirken, en düşük değer 0.157 gr ile alg uygulanmayan grupta tespit edilmiştir.

Çizelge 3. Ispanakta gübre ve alg uygulamalarının morfolojik özellikler üzerine etkileri

Mineral Gübre (MG)	Mikroalg Gübre (Alg)	Bitki Boyu (cm)	Kök Boyu (cm)	Gövde Çapı (mm)	Yaprak Sayısı (adet)	Yaprak Alanı (cm <sup>2</sup> /bitki)	Yaprak Yaş Ağırlığı (gr)	Yaprak Kuru Ağırlığı (gr)	Kök Yaş Ağırlığı (gr)	Kök Kuru Ağırlığı (gr)
%0	ALG (-)	10.300	25.166 <sup>öd</sup>	2.825 <sup>öd</sup>	8.167 <sup>öd</sup>	26.933	6.195	0.413	0.870 <sup>öd</sup>	0.162
	ALG (+)	10.800	34.666	3.122	8.500	35.917	10.037	0.745	4.768	0.430
Ortalama		10.550B***	29.916 <sup>öd</sup>	2.973 <sup>öd</sup>	8.333 <sup>öd</sup>	31.425B**	8.116C***	0.579B**	2.819 <sup>öd</sup>	0.296A**
%25	ALG (-)	12.617	28.500	2.697	9.500	42.483	12.240	0.747	1.660	0.203
	ALG (+)	14.567	31.500	3.293	9.167	53.933	18.253	1.098	3.638	0.263
Ortalama		13.592A	30.000	2.995	9.333	48.208A	15.247A	0.923A	2.649	0.233AB
%50	ALG (-)	12.650	24.000	2.555	8.167	40.567	7.935	0.492	0.837	0.112
	ALG (+)	14.867	28.500	3.212	9.167	47.817	14.940	1.033	3.928	0.315
Ortalama		13.758A	26.250	2.883	8.667	44.192A	11.438BC	0.763AB	2.383	0.213BC
%75	ALG (-)	12.267	25.166	2.808	8.167	37.083	9.803	0.603	1.440	0.157
	ALG (+)	15.333	27.500	3.357	9.333	54.917	15.138	0.875	2.547	0.170
Ortalama		13.800A	26.333	3.083	8.750	46.000A	12.471AB	0.739AB	1.993	0.163BC
%100	ALG (-)	11.467	25.666	2.565	8.333	42.017	9.282	0.605	1.863	0.153
	ALG (+)	12.867	21.666	3.922	8.000	36.750	8.698	0.504	1.447	0.152
Ortalama		12.167A	23.666	3.243	8.167	39.383AB	8.990BC	0.554B	1.655	0.153C
<b>Mikroalg Ortalama</b>										
	ALG (-)	11.860B***	25.700 <sup>öd</sup>	2.690B**	8.467 <sup>öd</sup>	37.817B**	9.091B***	0.572B***	1.334B***	0.157***
	ALG (+)	13.687A	28.766	3.381A	8.833	45.867A	13.413A	0.851A	3.266A	0.266
Ortalama		12.773	27.233	3.036	8.650	41.842	11.252	0.712	2.300	0.212

Aynı büyük harf tarafından takip edilmeyen her ortalama uygulama için aynı sütundaki değerler, istatistiksel olarak önemli bir farkı gösterir (\* (P < 0.05), \*\* (P < 0.01) veya ) veya \*\*\* (P < 0.001)] Küçük harfler mikroalg x gübre einteraksiyonu içindir. <sup>öd</sup>: istatistiksel fark önemli değil.

Özdemir (2014) sera organik domates fideleri üzerine yapılan benzer bir çalışmada biyogübre olarak mikroalg uygulamasının bitki büyüme gelişme üzerine etkisinin araştırmış ve mikroalglerin kök yaş ve kuru ağırlığı üzerine artırıcı etkiye neden olduğu bildirilmiştir Yapmış olduğumuz çalışmada tüm gübre dozlarında kök yaş ağırlık değerleri alg kullanımıyla artış meydana gelerek diğer çalışmalarla tutarlı sonuçlar elde edilmiştir. Aynı şekilde kök kuru ağırlık değerleri için %100 gübre dozu haricindeki tüm dozlar kendi kontrollerine göre ALG(+) kullanımıyla birlikte artışa neden olarak, alglerin kök boyu ve gelişimine neden olması açısından benzer sonuçlar doğurmuştur. Mısırdaki yürütülen bir çalışma sonucunda mikroalg (*C. vulgaris*) ilavesinin, köklenme oranı ile birlikte kök ve gövde kuru ağırlıkları ve bitki boyunda kontrol bitkilerine oranla artış sağladığı ifade edilmiştir (Shaaban ve ark. 2001). Ergün ve ark. (2020), su kültüründe kıvırcık marul yetiştiriciliğinde farklı mineral gübre dozları (%100 (kontrol), %80, %60 ve %40) üzerine mikroalg biyo-gübresi olarak *C. vulgaris* uygulaması denenmiş ve *C. vulgaris* kullanımının kök yaş ağırlığı, kuru ağırlığı ve kuru ağırlık oluşturma yüzdesi artırıcı etkiye neden olduğu bildirilmiştir.

Farklı dozlarda gübre ve mikroalg (*C. vulgaris*) uygulamalarının ıspanakta (*Spinacia oleracea*) yaprak oransal su içeriği (%), Suda çözünabilir kuru madde miktarı (%), klorofil miktarı (mg g<sup>-1</sup>), lipid peroksidasyonu (µmol g<sup>-1</sup> T.A), APX enzim aktivitesi (nmol/g TA), CAT enzim aktivitesi (nmol/g TA) ve SOD enzim aktivitesi (ünite/g TA) üzerine etkileri Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Ispanakta gübre ve alg uygulamalarının fizyolojik özellikler üzerine etkileri

Mineral Gübre (MG)	Mikroalg Gübre (Alg)	Yaprak Oransal Su İçeriği (%)	Suda Çözünebilir Kuru Madde Miktarı (%)	Klorofil Miktarı (mg g <sup>-1</sup> )	Lipit Peroksidasyonu (µmol g <sup>-1</sup> T.A)	APX enzim aktivitesi (nmol/g TA)	CAT enzim aktivitesi (nmol/g TA)	SOD enzim aktivitesi (ünite/g TA)
%0	ALG (-)	86.312 <sup>öd</sup>	3.500 öd	44.633 öd	0.015 <sup>öd</sup>	0.009 <sup>öd</sup>	0.009	0.053 <sup>öd</sup>
	ALG (+)	85.768	4.700	45.516	0.027	0.006	0.012	0.069
Ortalama		86.040 <sup>öd</sup>	4.100 <sup>öd</sup>	45.075 <sup>öd</sup>	0.021 <sup>öd</sup>	0.008 <sup>öd</sup>	0.010B**	0.061 <sup>öd</sup>
%25	ALG (-)	84.132	3.900	45.450	0.017	0.006	0.010	0.024
	ALG (+)	90.278	4.700	47.083	0.022	0.011	0.014	0.074
Ortalama		87.205	4.300	46.266	0.019	0.008	0.012B	0.049
%50	ALG (-)	84.024	3.600	43.033	0.021	0.000	0.023	0.058
	ALG (+)	85.394	4.500	48.483	0.020	0.006	0.024	0.066
Ortalama		84.709	4.050	45.758	0.020	0.003	0.023A	0.062
%75	ALG (-)	88.071	3.800	41.166	0.021	0.003	0.010	0.086
	ALG (+)	85.427	4.800	44.016	0.015	0.015	0.008	0.103
Ortalama		86.749	4.300	42.591	0.018	0.009	0.009B	0.094
%100	ALG (-)	85.026	4.600	46.766	0.026	0.006	0.009	0.101
	ALG (+)	83.575	4.500	38.916	0.010	0.000	0.009	0.082
Ortalama		84.300	4.550	42.841	0.018	0.003	0.009B	0.092
<b>Mikroalg Ortalama</b>								
	ALG (-)	85.513 <sup>öd</sup>	3.880 <sup>öd</sup>	44.210 <sup>öd</sup>	0.020 <sup>öd</sup>	0.005 <sup>öd</sup>	0.012 <sup>öd</sup>	0.064 <sup>öd</sup>
	ALG (+)	86.088	4.640	44.803	0.018	0.008	0.013	0.079
Ortalama		85.800	4.260	44.506	0.019	0.006	0.013	0.072

Aynı büyük harf tarafından takip edilmeyen her ortalama uygulama için aynı sütundaki değerler, istatistiksel olarak önemli bir farkı gösterir \*\* (P < 0.01); öd: istatistiksel fark önemli değil

Yapılan gübre ve mikroalg (*C. vulgaris*) uygulamalarının yalnızca CAT enzim aktivitesi (nmol/g TA) üzerine etkileri istatistiksel olarak p<0.001 düzeyinde önemli bulunmuştur. %50 gübre uygulamasının katalaz (CAT) enzim aktivitesi üzerine etkisi bütün gübre dozlarına göre daha yüksek değer elde edildiği ve kontrole göre enzim aktivitesini %100 oranında arttırdığı görülmüştür. Alg uygulamalarının ortalamaları incelendiğinde ise en yüksek değer 0.013 ile ALG(+) uygulaması yapılan grupta yer alırken, en düşük değer 0.012 ile ALG(-) uygulanmayan grupta yer almıştır. Gübre ortalamaları arasındaki değerler incelendiğinde, en yüksek değer 0.023 ile Alg uygulamasına benzer şekilde %50 gübre uygulamasında görülürken, en düşük değer 0.009 ile %100 ve %75 gübre uygulamasında görülmüştür. Yapılan bir çalışmada sıvı alg gübresinin farklı konsantrasyonlarda uygulamasının börülce, fasulye mısır ve pirinç tohumları üzerine etkileri araştırılmıştır. Sıvı alg özütünde bekletilerek yetiştirilen bitkilerin enzim aktiviteleri incelenmiştir. Börülce, fasulye, pirinç ve mısır üzerine uygulanan analizler sonucunda kontrole göre alg uygulamalarının kök, gövde ve yapraklardaki CAT seviyesini artırıcı etkisi olduğu ve en yüksek CAT değerinin yapraklarda olduğu bildirilmiştir (Çaparkaya, 2009). Yapmış olduğumuz çalışmada %100 gübre dozlarında alg uygulamalarının etkisi görülmezken, %75 gübre dozu ile birlikte alg uygulaması yapılan grubun CAT değeri kendi kontrolüne göre düşük çıkmıştır. %0, %25, %50 gübre dozları ile birlikte alg uygulandığı takdirde CAT değerleri kendi kontrollerine göre yüksek bulunmuştur.

Farklı dozlarda gübre ve mikroalg (*C. vulgaris*) uygulamalarının ıspanakta (*Spinacia oleracea*) makro ve mikro besin elementi içerikleri üzerine etkileri Çizelge 5'te verilmiştir. Fosfor, kalsiyum, sodyum, demir, mangan makro ve mikro besin elementleri açısından istatistiksel olarak önemli farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Gübre ve mikroalg (*C. vulgaris*) uygulamalarının fosfor değeri üzerine etkileri incelendiğinde en yüksek değer (% 0.266) ALG(+) uygulaması yapılan grupta yer



alırken, en düşük değer (% 0.241) ALG(-) uygulanmayan grupta yer almıştır. Ca içeri bakımından gübre ortalamaları arasındaki değerler incelendiğinde, en yüksek değer (%1.651) %100 gübre uygulamasında görülürken, en düşük değer %1.256 Ca ile %25 gübre uygulamasında görülmüştür. Alg uygulamalarının ortalamalarına bakıldığında ise, en yüksek değer (%1.539) alg uygulaması yapılmayan grupta yer alırken, en düşük değer (%1.350) alg uygulaması yapılan grupta yer almıştır. Fe oranına ait değerlere baktığımızda alg uygulamaları için en yüksek değer (%1.97) ALG(-) uygulanmayan grupta yer alırken, en düşük değer %1.63 ile ALG(+) uygulaması yapılan grupta yer almıştır. Gübre uygulamalarının ortalamaları incelendiğinde elde edilen değerler önemli bulunmasa da en yüksek değer (%1.89) %50 gübre uygulamasında görülürken, en düşük değer (%1.69) %25 gübre uygulamasında görülmüştür. Farklı dozlarda gübre ve mikroalg (*C. vulgaris*) uygulamalarının ıspanakta (*Spinacia oleracea*) bitki Mn oranına baktığımızda Gübre ortalamaları arasındaki değerler için, en yüksek değer (179.0 ppm) %100 gübre uygulamasında görülürken, en düşük değer (129.8 ppm) %50 gübre uygulamasında görülmüştür. %100 gübre uygulaması yapılan grup diğer gübre dozu uygulamalarına göre daha yüksek bitki mangan (Mn) oranı değeri elde edilmiştir. %25 %50 %75 gübre dozları aynı grupta yer alarak %100 gübre uygulama doz grubuna göre daha düşük değerler elde edilmiştir. Alg uygulamaları sonucu elde edilen değerler önemli bulunmasa da en yüksek değer (147.1 ppm) ALG(-) uygulanmayan grupta yer alırken, en düşük değer (142.8 ppm) ALG(+) uygulaması yapılan grupta yer almıştır.

Yürütmüş olduğumuz çalışmada istatistiksel açıdan P, Ca, Na, Fe gibi besin elementleri için önemli bir fark olduğu ve mikroalg kullanımının olumlu sonuçlar doğurduğu gözlenmiştir. Nitekim Zodape ve ark. (2011), domates yetiştiriciliğinde %2.5 kontrol grubuna göre, %5 oranında deniz yosunu uygulaması yapılan grupta meyve verimi, meyve sayısı, makro ve mikro element içeriğinde önemli derecede artış olduğunu bildirmişlerdir. Yine Nikolaos ve ark. (2016)'nın *C. vulgaris* ve *Anabaena sphaerica* mikroalg türlerinin biyogübre olarak topraktan ve yapraktan kullanımının ıspanak üzerine etkilerini araştırdıkları bir çalışmada, her iki alg türü için de makro besin elementi (N, P ve K) değerlerinin kontrol bitkilerine kıyasla daha yüksek çıktığını ve sprey şeklinde yaprağa uygulanmış olanların ise daha etkili olduğunu bildirmişlerdir. Yapmış olduğumuz çalışmada da hemen hemen benzer sonuçlar elde edilmiş olup; N değeri %25 ve %50 gübre ile birlikte ALG(+) kullanıldığında artış meydana gelirken, P değeri istatistiksel açıdan önemli bulunarak, %50 gübre uygulamasındaki tüm uygulamalar için artış göstermiştir. K değerleri incelendiğinde %0 gübre uygulaması dışındaki tüm uygulamalar (%25, %50, %75, %100) için artış gözlenmiş yapılan çalışma ile benzer sonuçlar elde edildiği saptanmıştır. Çalışmamızdaki bazı gübre dozları için besin elementleri için artış gözlenmemesi, araştırmamızdaki mikroalg uygulamalarının topraktan yapılması ve uygulanmış olan konsantrasyon farkından kaynaklanıyor olduğu kanaatini güçlendirmiştir.

Genel olarak, rizosfer mikroorganizmaları, birbirleriyle çok yönlü yollarla ve çevredeki ortamlara tepki vererek etkileşime girebilmektedir. Ayrıca mikroalglerin AMF ve bakteriler ile karşılıklı etkileşimler kurabileceği bilinmektedir (Hristozkova ve ark., 2018; Abinandan ve ark., 2019; Kang ve ark., 2021). Hristozkova ve ark., (2018), hem mikroalgler hem de AMF ile ikili aşılamanın mikorizal işlevi uyardığını (glomalinle ilgili proteinlerin konsantrasyonu) ve mikorizal uyarım yoluyla hem doğrudan hem de dolaylı olarak bitki performansını iyileştirdiğini bildirmiştir. Kang ve ark. (2021), mikroalglerin ve bitki büyümesini teşvik eden bakterilerin (PGPR), biyoaktif bileşiklerin (örn., fito-hormonlar, amino asitler, ve karotenoidler) ve ayrıca bitki patojenlerini önleme yeteneklerini bildirmektedir. Abinandan ve ark. (2019), mikroalglerin karbon fiksasyonu, hücre dışı polisakkaritler ve biyolojik toprak kabuğunun başlatılması gibi potansiyel toprak özelliklerine sahip olabileceğini ve hem mikroalg (*Chlorella* sp.) hem de siyanobakterilerle ikili aşılamanın özellikle marjinal topraklarda

nitrojen ve toprak enzim aktivitelerinin ve mikrobiyal biyokütlenin iyileştirilmesi yoluyla toprak verimliliği için çok yararlı bir faktör olduğunu belirtmektedirler.

**Çizelge 5.** Ispanakta gübre ve alg uygulamalarının makro ve mikro besin elementi içerikleri üzerine etkileri

Mineral Gübre (MG)	Mikroalg Gübre (Alg)	N (%)	P (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Na (%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Zn(ppm)
%0	ALG (-)	5.594 <sup>öd</sup>	0.214 <sup>öd</sup>	8.931 <sup>öd</sup>	1.536	0.478 <sup>öd</sup>	2.05 <sup>öd</sup>	35.7	123.5	30.9 <sup>öd</sup>	63.1 <sup>öd</sup>
	ALG (+)	4.905	0.292	8.477	1.255	0.452	1.58	35.8	163.7	15.3	95.6
Ortalama		5.250 <sup>öd</sup>	0.253 <sup>öd</sup>	8.704 <sup>öd</sup>	1.397BC**	0.465 <sup>öd</sup>	1.82 <sup>öd</sup>	35.7B**	143.6B***	23.1 <sup>öd</sup>	79.4 <sup>öd</sup>
%25	ALG (-)	6.346	0.262	8.186	1.339	0.539	1.81	37.8	147.9	16.3	71.4
	ALG (+)	7.451	0.265	8.486	1.172	0.444	1.57	30.1	130.2	15.3	95.5
Ortalama		6.899	0.263	8.336	1.256C	0.492	1.69	33.9B	139.0B	15.8	83.5
%50	ALG (-)	6.629	0.257	8.022	1.544	0.496	2.35	37.0	126.9	13.8	90.8
	ALG (+)	7.316	0.227	8.885	1.528	0.563	1.43	37.0	132.8	20.3	63.4
Ortalama		6.973	0.242	8.454	1.536AB	0.530	1.89	37.0AB	129.8B	17.1	77.1
%75	ALG (-)	7.531	0.203	8.386	1.541	0.553	1.75	42.3	153.4	14.9	73.4
	ALG (+)	5.549	0.273	8.764	1.230	0.469	1.85	35.1	113.2	14.7	60.9
Ortalama		6.540	0.238	8.575	1.386BC	0.511	1.80	38.7 AB	133.3B	14.8	67.1
%100	ALG (-)	6.874	0.269	8.556	1.737	0.589	1.89	43.1	184.1	17.9	96.2
	ALG (+)	6.216	0.271	9.005	1.566	0.516	1.72	40.3	173.9	16.8	64.2
Ortalama		6.545	0.270	8.780	1.651A	0.552	1.81	41.7A	179.0A	17.3	80.2
<b>Mikroalg Ortalama</b>											
	ALG (-)	6.595 <sup>öd</sup>	0.241B*	8.416 <sup>öd</sup>	1.539A*	0.531 <sup>öd</sup>	1.97 A***	39.2 A**	147.1 <sup>öd</sup>	18.8 <sup>öd</sup>	79.0 <sup>öd</sup>
	ALG (+)	6.287	0.266A	8.723	1.355B	0.489	1.63 B	35.7 B	142.8	16.5	75.9
Ortalama		6.441	0.253	8.570	1.445	0.510	1.80	37.4	144.9	17.6	77.5

Aynı büyük harf tarafından takip edilmeyen her ortalama uygulama için aynı sütundaki değerler, istatistiksel olarak önemli bir farkı gösterir (\*\* (P < 0.01) veya ) veya \*\*\* (P < 0.001); <sup>öd</sup>: istatistiksel fark önemli değil

## SONUÇ

Mikroalgler hakkında güncel bilgiler sınırlı olduğundan dolayı mikroalg [*C. vulgaris* Beyerinck (Beijerinck)] kullanımının ıspanakta bitki büyüme ve gelişmesi üzerine etkileri merak konusu olmuştur. Yapmış olduğumuz çalışmada mikroalg uygulamalarının ıspanak bitki boyu üzerine gübre ile birlikte kullanıldığı takdirde olumlu sonuçlar oluşturmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre ıspanak gelişimi üzerine alg kullanımı bitki boyu, gövde çapı, yaprak alanı, yaprak yaş-kuru ağırlığı, kök yaş-kuru ağırlığı ve P değerleri üzerinde önemli artışlara yol açmıştır. Bununla birlikte Fe, Ca ve Na değerlerinde ise istatistiksel açıdan önemli düşüşler gözlenmiştir. Sonuç olarak, çalışmada mikroalg uygulamalarının özellikle mineral gübreyle birlikte verilmesi sonucunda bitki besin alınımını kolaylaştırdığı ve gelişmesi açısından olumlu sonuçlandığı görülmektedir. Ispanak yetiştiriciliğinde önerilen dozda mikroalg kullanımı ile kimyasal gübre kullanımını azaltarak toprak kirliliğinin önüne geçilebilmesi mümkün olabilecektir. Ispanak yetiştiriciliğinde mineral gübre kullanımının %25- %50 oranlarında azaltılarak ve de organik bir biyogübre olan mikroalg ile birlikte kullanımıyla toprakta fazla birikecek kimyasal gübrenin önüne geçilmesi, çevre dostu ve sürdürülebilir bir üretim ile daha kaliteli ürünlerin yetiştirilmesi ve üreticiler için daha ekonomik bir üretim gerçekleştirmesi mümkün olabilecektir. Ayrıca, gelecekte yapılacak çalışmalarda AMF ve PGPR gibi diğer faydalı mikroorganizmaların mikroalg ve rizosfer ile karşılıklı ilişkilerinin detaylı olarak incelenmesinin faydalı olabileceği düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL- 2019-8133 No'lu proje olarak desteklenmiştir. Ayrıca Çukurova Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi'ne mikroalg temini için 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

- Abinandan SSR, Subashchandrabose K, Venkateswarlu M, Megharaj M, 2019. Soil Microalgae and Cyanobacteria: The Biotechnological Potential in The Maintenance of Soil Fertility and Health. *Critical Reviews in Biotechnology*, 39(8): 981-998.
- Ağırman, N. (2015). *Chlorella vulgaris* ve *Scenedesmus acutus*' un gelişimi, pigment oluşumu, lipit ve protein içeriği üzerine farklı stres faktörlerinin etkileri. Fırat Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Aydöner G, 2011. Sera Topraksız Domates Yetiştiriciliğinde Mikroalg (*Chlorella vulgaris*) Kullanımının Etkileri, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Bhattacharyya P, Chakrabarti K, Chakraborty A, 2003. Residual Effects of Municipal Solid Waste Compost on Microbial Biomass and Activities in Mustard Growing Soil, *Archives of Agronomy and Soil Science*, 49(6): 585-592.
- Blunden G, 1991. Agricultural Uses of Seaweeds and Seaweed Products. *European seaweed resources uses and potential* (Giury MD and Blunden G. eds.), 65-81
- Çaparkaya D, 2009. *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*'den Sıvı Alg Gübre Eldesi ve Bazı Ticari Öneme Sahip Tohumlar Üzerine Biyokimyasal Etkileri, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Çoban GA, Daşgan H, Akhoundnejad Y, Çimen BA, 2020. Use of Microalgae (*Chlorella Vulgaris*) to Save Mineral Nutrients in Soilless Grown Tomato. *Acta Horticulturae*. 1273: 161-168.
- Daşgan HY, Aydoner G, Akyol M, 2010. Use of Some Microorganisms as Bio-Fertilizers in Soilless Grown Squash for Saving Chemical Nutrients, XXVIII International Horticultural Congress on Science and Horticulture for People (IHC2010): International Symposium on Greenhouse 2010 and Soilless Cultivation, 2010, August, Lisbon
- Dineshkumar R, Kumaravel R, Gopalsamy J, Sikder MNA, Sampathkumar P, 2018. Microalgae as Bio-Fertilizers for Rice Growth and Seed Yield Productivity. *Waste and Biomass Valorization*, 9(5): 793-800.
- Entry JA, Wood BH, Edwards JH, Wood CW, 1997. Influence of Organic by Products and Nitrogen Source on Chemical and Microbiological Status of an Agricultural Soil. *Biology and Fertility of Soils*, 24(2): 196-204.
- Ergün O, 2011. Su Kültüründe Yetiştirilen Kıvrıkcık Marul Bitkisinde Mikroalg (*Chlorella vulgaris*) Uygulamasının Etkileri, Çukurova Üniv., Fen Bilimleri Enst., Yüksek Lisans Tezi.
- Ergün O, Daşgan HY, Işık O, 2020. Effects of Micromikroalgae *Chlorella Vulgaris* on Hydroponically Grown Lettuce. *Acta Horticulturae* 1273: 169176.
- FAO, 2020. Food and Agriculture Organization of the United Nations Official Website. Grape production. <http://www.fao.org/faostat/en/#data> (Erişim tarihi: 01.03.2021).
- Gezgin DE, 2020. Mısır Yetiştiriciliğinde *Chlorella vulgaris* Beyerinck [Beijerinck] ve *Arthrospira Platensis* Gomont Taksonlarının Verim ve Kalite Parametrelerine Etkisi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi .
- Güneri BE, 2010. Nohut Çeşitlerinde Kuraklığa Bağlı Oksidatif Stresin Fizyolojik ve Biyokimyasal Parametrelerle Belirlenmesi, Ankara Üniv., Fen Bilimleri Enst., Doktora Tezi (Basılmamış).
- Hristozkova ML, Gigova M, Geneva I, Stancheva V, Velikova G, Marinova G. 2018. Influence of Mycorrhizal Fungi and Microalgae Dual Inoculation on Basil Plants Performance. *Gesunde Pflanzen*, 70(2): 99-107.
- İbrikçi H, Gülüt KY, Güzel N, 1994. Gübrelemede Bitki Analiz Teknikleri. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitapları No:8, s.16-17, Adana-Türkiye.
- Jebara S, Jebara M, Limam F, Aouani ME, 2005. Changes in Ascorbate Peroxidase, Catalase, Guaiacol Peroxidase and Superoxide Dismutase Activities in Common Bean (*Phaseolus Vulgaris*) Nodules under Salt Stress. *Journal of Plant Physiology*, 162(8): 929-936.
- Kang YM, Kim C, Shim S, Bae S, Jang S. 2021. Potential of Algae–Bacteria Synergistic Effects on Vegetable Production. *Frontiers in Plant Science*, 12: 556.
- Kholssi R, Marks EA, Miñón J, Montero O, Deboudi A, Rad C, 2019. Biofertilizing Effect of *Chlorella Sorokiniana* Suspensions on Wheat Growth. *Journal of Plant Growth Regulation*, 38(2): 644-649.

- Kholssi R, Marks EA, Montero O, Maté AP, Debdoubi A, Rad C, 2018. The Growth Of Filamentous Microalgae is Increased on Biochar Solid Supports. *Biocatalysis And Agricultural Biotechnology*, 13: 182-185.
- Kopta T, Pavlikova M, Şekara A, Pokluda R, Maršálek B, 2018. Effect of Bacterial-Algal Biostimulant on The Yield And Internal Quality of Lettuce (*Lactuca Sativa L.*) Produced for Spring and Summer Crop, *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 46(2): 615-621.
- Kuşvuran S, Abak K, 2012. Kavun Genotiplerinin Kuraklık Stresine Tepkileri, Çukurova Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 28- 5
- Küttük C, Çaycı G, Baran A, Başkan O, Hartmann R, 2003. Effects of Beer Factory Sludge on Soil Properties and Growth of Sugar Beet (*Beta vulgaris saccharifera L.*), *Bioresource Technology*, 90(1): 75-80.
- Küttük Y, 2016. Kimyasal Gübre, Yosun Kompostu ve Zeolitin Fasulye Verimi ve Toprağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Kısa Dönem Etkileri, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Madejon E, Lopez R, Murillo JM, Cabera F, 2001. Agricultural Use of Three (sugar-beet) Vinasse Composts: Effect on Crops and Chemical Properties of A Cambisol Soil in The Guadaquivir River Valley (SW Spain), *Agriculture, Ecosystem and Environment*, 84(1): 55-65.
- Moniem EAA, Abd-Allah ASE, 2008. Effect of Green Alga Cells Extact as Foliar Spray on Vegetative Growth, Yield and Berries Quality of Superior Grapevines *American-Eurasian Journal of Agriculture and Environmental Sciences*, 4(4): 427-433
- Moniem EAA, Abd-Allah ASE, Ahmed MA, 2008. The Combined Effect of Organic Manures. Mineral Fertilizers and Algal Cells Extract on Yield and Fruit Quality of Williams Banana Plants, *American-Eurasian Journal of Agriculture and Environmental Sciences*, 4(4): 417-426.
- Mufwanzala N, Dikinya O, 2010. Impact of Poultry Manure and Its Associated Salinity on The Growth and Yield of Spinach (*Spinacea Oleracea*) and Carrot (*Daucus Carota*). *International Journal of Agriculture And Biology*, 12(4): 489-494.
- Nikolaos G, Georgios P, Vayos K, Xenofon S, Nikolaos C, 2016. Effects of Manure Enriched with Algae (*Chlorella Vulgaris*) on Soil Chemical Properties, *Soil and Water Research*, 13(1): 51-59.
- Önalın S, 2012. Organik Silajlık Mısır Bitkisinin (*Zea mays L.*) Metabolik Özellikleri ve Büyüme Parametreleri Üzerine Gübre Olarak *Chlorella vulgaris* Kullanımının Etkileri, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Özdemir, S. 2014. Sera Organik Domates Yetiştiriciliğinde *Chlorella vulgaris* Beyerinck [Beijerinck]'in Biyogübre Olarak Kullanımının Bitki Gelişimi, Verim ve Meyve Kalitesi Üzerine Etkileri, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Peyvast G, Olfati JA, Madeni S, Forghani A, 2008. Effect of Vermicompost on The Growth and Yield of Spinach (*Spinacia Oleracea L.*), *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 6(1): 110-113.
- Rathore SS, Chaudhary DR, Borincha GN, Ghosh A, Bhatt BP, Zadape ST, Patolia JS, 2009. Effect Od Seaweed Extract on The Growth, Yield and Nutrient Uptake of Soybean (*Glycine Max*) under Rainfed Conditions, *South African Journal of Botany*, 75(2): 351-355.
- Shaaban MM, 2001. Nutritional Status and Growth of Maize Plants as Affected by Green Microalgae as Soil Additives, *Online Journal of Biological Sciences* 1(6): 475-479.
- Sönmez İ, Kaplan M, Sönmez S, 2008. Kimyasal Gübrelerin Çevre Kirliliği Üzerine Etkileri ve Çözüm Önerileri, *Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Derim Dergisi*, 25(2): 24-34.
- Şeker C, Turhan M. Effects of Some Organic and Mineral Fertilisers on Yield and Quality of Sugar Beet, *International Soil Congress (ISC) Natural Resource Managment for Sustainable Development*, 7-10 June 2004, Erzurum.
- Turhan AS, Can BG, Kabay T, Şensoy S, 2022. The Effect of Use of Microalgae [*Chlorella vulgaris* Beyerinck (Beijerinck)] in Different Fertilizer Applications on Plant Growth of Garden Rocket (*Eruca vesicaria ssp. sativa Mill.*), *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 10(2): 323-329.
- Türkmen TÖ, 2019. Kavunda Mikroalg (*Chlorella vulgaris* ) Kullanımının Genç Bitki Aşamasında Tuza Tolerans Üzerindeki Etkileri, Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Yılmaz D, 2020. Su Kültürü Marul Yetiştiriciliğinde Mikoriza Bakteri ve Mikroalg ile Mineral Gübrelerin Azaltılması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Zodape ST, Gupta A, Bhandari SC, Rawat US, Chaudhary DR, Eswaran K, Chikara J, 2011. Foliar Application of Seaweed Sap as Biostimulant for Enhancement of Yield and Quality of Tomato (*Lycopersicon Esculentum Mill.*), *Journal of Scientific & Industrial Research*, 70: 215- 219.

**Atf İçin:** Saygı H, 2022. Çilek (*Fragaria × ananassa Duch.*) Yetiştiriciliğinde Farklı Organomineral ve Kimyasal Gübrelerin Meyve Verimi, Kalitesi ve Bitki Besin Maddesi Alımı Üzerine Etkileri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 1896 - 1905.

**To Cite:** Saygı H, 2022. The Effects of Different Organomineral and Chemical Fertilizers on Fruit Yield, Fruit Quality and Plant Nutrient Uptake in Strawberry (*Fragaria × ananassa Duch*) Cultivation. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 1896 - 1905.

### Çilek (*Fragaria × ananassa Duch.*) Yetiştiriciliğinde Farklı Organomineral ve Kimyasal Gübrelerin Meyve Verimi, Kalitesi ve Bitki Besin Maddesi Alımı Üzerine Etkileri

Hülya SAYGI<sup>1</sup>

**ÖZET:** Tarımsal üretimde ürün verimi ve kalitesi bitki besleme ile yakından ilgilidir. Bitki beslemede kullanılan en önemli girdi ise gübrelere dir. Günümüz modern tarımında vazgeçilmez olarak kullanılan kimyasal gübreler, hem maliyetli olması hem de çevreye ve insanlara zararlı olması nedeniyle bu girdilere daha ekonomik ve etkili çözüm arayışları önem kazanmıştır. Bu çalışmada çilek yetiştiriciliğinde farklı organomineral ve kimyasal gübre uygulamalarının verim, kalite ve bitki besin alımı üzerine etkilerini belirlemek amaçlanmıştır. Bitki materyali olarak Sweet Charlie çilek çeşidi, organomineral gübre olarak Agronatura, Agrosülfür, 5x15, ve 30.0.0 ve kimyasal gübre olarak Agrohüm, Azurite ve 4x10 gübre materyalleri olarak kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen verilerin ortalama değerleri istatistiksel olarak olarak p<0.005 anlamlılık düzeyinde değerlendirildi. Araştırmada; bitki başına verim, ortalama meyve ağırlığı, suda çözünür kuru madde içeriği, meyve asitliği gibi kalite parametreleri, mikro (demir, çinko, manganez ve bakır) ve makro (azot, fosfor, potasyum ve kalsiyum) besin elementleri içerikleri incelenmiştir Bulgularımıza göre organomineral gübre uygulamalarının verim ve ortalama meyve ağırlığı kriterleri açısından en iyi sonucu vermiştir

**Anahtar Kelimeler:** Çilek, organomineral gübre, bitki başına verim, ürün kalitesi, besin elementleri

#### The Effects of Different Organomineral and Chemical Fertilizers on Fruit Yield, Fruit Quality and Plant Nutrient Uptake in Strawberry (*Fragaria × ananassa Duch*) Cultivation

**ABSTRACT:** Product yield and quality in agricultural production is closely related to plant nutrition. The most important input used in plant nutrition is fertilizers. Since chemical fertilizers, which are used as indispensable in today's modern agriculture, are both costly and harmful to the environment and people, the search for more economical and effective solutions to these inputs has gained importance. In this study, it was aimed to determine the effects of different organomineral and chemical fertilizer applications on yield, quality and nutrient intake in strawberry cultivation. Sweet Charlie strawberry variety was used as plant material, organomineral fertilizer (Agronatura, Agrosulfur, 5x15, and 30.0.0) and chemical fertilizers (Agrohüm, Azurite and 4x10) were used as fertilizer materials. The mean values of the measurements made at the end of the study were evaluated statistically. In the research; Quality parameters such as yield per plant, average fruit weight, water-soluble dry matter content, fruit acidity, micro (iron, zinc, manganese and copper) and macro (nitrogen, phosphorus, potassium and calcium) nutrient contents were examined. According to our findings, organomineral fertilizer applications gave the best results in terms of yield and average fruit weight criteria.

**Keywords:** Strawberry, organomineral fertilizer, yield per plant, fruit quality, nutrients

<sup>1</sup> Hülya SAYGI (Orcid ID: 0000-0002-2327-566X), Çukurova Üniversitesi, Yumurtalık Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Adana, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hülya SAYGI, e-mail: hulutas@cu.edu.tr

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Proje Destek Birimi tarafından desteklenen FBA-2019-12317 kodlu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

## GİRİŞ

Çilek, iştah açıcı tat ve aroması ile yılın her döneminde tüketilebilen ve yoğun talep gören bir meyvedir. Bu özelliği ile önemli bir gelir kaynağı olarak çilek yetiştiriciliği küçük, orta ve büyük her düzeydeki tarım işletmesi için uygundur. Çilek, çoğunlukla taze olarak tüketilmekle birlikte farklı gıda sanayi kollarında meyve suyu, marmelat, reçel ve pasta gibi ürünlerin üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesi de bu meyveye olan talebi arttırmıştır. Bu faydaları yanında günlük beslenme diyetlerinin önemli bir unsuru olan antioksidanların alımı açısından çilek önemli bir kaynaktır (Wang, 2014; Giampieri ve ark., 2014).

Ekonomik değeri yüksek olan çilek 8.861.381 tonluk üretim miktarı ile dünyada en çok yetiştirilen üzümü meyvelerden biridir (FAO, 2022). Türkiye’de, 2020 yılı verilerine göre 179.780 da alanda 546.525 tonluk çilek üretimi yapılmış ve ortalama verim 3.04 ton da<sup>-1</sup> olarak gerçekleşmiştir (FAO, 2022). TÜİK 2021 yılı verilerine göre ise Türkiye’nin çilek üretim miktarı 669.195 ton olarak gerçekleşmiştir (TÜİK, 2022). Bu veriler, Türkiye’nin çilek üretiminde istenilen verimlilik seviyesine ulaşamadığını kanıtlamaktadır.

Çilek yetiştiriciliğinde verimlilik ve meyve kalitesi çok önemli iki unsurdur. Çilekte meyve kalitesini etkileyen başlıca unsurun çeşitlerin genetik özelliklerinden kaynaklandığı belirtilmekle birlikte tat, koku, meyve büyüklüğü vb. kalite özelliklerini, bitki büyümesi ve gelişmesini etkileyen diğer bir önemli unsur ise yetiştiricilik koşullarıdır (Kays, 1999). Verimlilik artışı ve meyve kalitesini sağlamak için dengeli bir gübreleme yapılmalıdır. Ancak aşırı ve yanlış gübreleme toprakların tuzluluğunun artmasına neden olmakta, toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik aktivitesini üzerine olumsuz yönde etkilemektedir. Yapılan yanlış uygulamalar insan ve hayvan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Kimyasal gübreler yoğun kullanımı bu olumsuz etkilerin başında yer almaktadır. Kimyasal gübreler yüksek verimlilik ve üretim miktarında artış sağlarken, toprakların yapısını bozarak verimlilikte önemli olan organik madde miktarını azaltmaktadır (Singh, 2018). Son zamanlarda dünya nüfusunun artmasına paralel olarak kimyasal gübre kullanımı da artmıştır. Kimyasal gübrelere bilinçsizce kullanımının neden olduğu problemlerin, insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin anlaşılması, sürdürülebilir tarımsal üretim için yoğun uygulamaların yapıldığı tarım alanlarında alternatif bitki besleme uygulamalarının araştırılmasına neden olmuştur (Nicolopoulou-Stamati ve ark., 2016).

Toprak verimliliğini ve organik madde miktarını yükseltmek için organik atıkların kullanılması büyük önem taşımaktadır (Goss ve ark., 2013). Toprakta organik madde miktarının artırılması ve kültür bitkilerinin gelişimleri için gerekli olan besin maddelerinin karşılanması bakımından organomineral gübreler, sürdürülebilir tarım uygulamaları için alternatif olarak görülmektedir. Bu sebeple insanların ve çevrenin sağlığını korumak, toprakların sürdürülebilir verimliliğini sağlamak, topraktaki organik madde miktarını artırmak, ürünlerde verimliliği ve kaliteyi yükseltmek amacıyla alternatif üretim sistemleri geliştirilmeye çalışılmıştır (Bettiol ve ark., 2004). Üretimde kullanılan gübrelere genellikle yavaş salınımlı olması, içeriğinde bulunan besin maddelerinin dağılımının değişken yapıda olması sebebiyle organik gübreler birbirinden farklı olabilmektedir. Organomineral gübreler ise farklı olarak kimyasal gübre içeriğinde bulunan besin maddeleri ile organik madde birlikte bulunduğundan besin maddesi içerikleri daha standart halde bitkiye verilebilmektedir.

Bu çalışma ‘Sweet Charlie’ çilek çeşidi yetiştiriciliğinde farklı organomineral ve kimyasal gübrelere meyve verimi, kalitesi ve bitki besin maddesi içeriği üzerine olan etkilerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

## MATERYAL ve METOT

Çalışma; Adana ili Yumurtalık ilçesinde 2019-2020 yılları arasında yürütülmüştür. Yumurtalık ilçesi; Adana iline 80 km uzaklıkta, deniz seviyesinde olan Çukurova Üniversitesi Yumurtalık Meslek Yüksekokulu Araştırma ve Uygulama Arazisi’nde yürütülmüştür (Şekil 1).

## Deneme Alanı Toprak Özellikleri

Çalışmanın yürütüldüğü deneme alanına ait toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir. Çizelge 1’e göre deneme alanına ait toprağın fiziksel özellikleri killi tınlı, hafif alkali, hafif tuzlu ve fazla kireçli olarak belirlenmiştir. Çizelge 1’e göre deneme alanına ait toprağın kimyasal özellikleri organik madde miktarı, azot, demir, mangan ve çinko miktarı az, fosfor, potasyum, kalsiyum ve bakır miktarı yeterli, manganez miktarı ise fazla olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 1.** Deneme alanı toprağının fiziksel ve kimyasal özellikleri.

	Analiz Adı	Sonuçlar	
Fiziksel Analizler	Tekstür	-	Killi-Tınlı
	pH (1:2,5):	7.62	Hafif Alkali
	Tuzluluk (ECx106:micromhos)	0.34	Hafif tuzlu
	Kireç(%)	27.1	Fazla Kireçli
Kimyasal Analizler	Organik madde (Smith Weldon) (%)	1.94	Az
	N (Kjeldahl) (%)	0.12	Az
	P (Olsen-ICP) (mg/kg)	12.30	Yeterli
	K (A.Asetat-ICP) (mg kg <sup>-1</sup> )	150	Yeterli
	Ca (A.Asetat) (mg kg <sup>-1</sup> )	3198	Yeterli
	Mg (A.Asetat) (mg kg <sup>-1</sup> )	563.0	Fazla
	Fe (DTPA) (mg kg <sup>-1</sup> )	1.31	Az
	Cu (DTPA) (mg kg <sup>-1</sup> )	0.85	Yeterli
	Mn (DTPA) (mg kg <sup>-1</sup> )	1,86	Az
	Zn (DTPA) (mg kg <sup>-1</sup> )	0.49	Az

pH (bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesi), N (Azot), P (Fosfor), K (Potasyum) ve Ca (Kalsiyum), Mg (Magnezyum), Mn (Manganez), Cu (Bakır) ve Fe (Demir).

## Gübre Materyalleri

Denemede gübre materyalleri, organomineral gübre olarak Agronatura, Agrosülfür, 5x15, ve 30.0.0 ve kimyasal gübre olarak Agrohum, Azurite ve 4x10 kullanılmıştır. Denemede kullanılan gübre materyalleri piyasa koşullarında üretim yapan bir özel firmadan alınmıştır.

## Bitki Materyali

Denemede piyasa koşullarında ticari amaçla faaliyette bulunan özel bir firmadan satın alınan taze çilek fidesi kullanılmıştır. Bitkisel materyal olarak erkenciliği, görünümü ve tadıyla üreticiler arasında fazlaca talep edilmesi nedeniyle “Sweet Charlie” çilek çeşidi tercih edilmiştir (Yaltır, 2022). Ayrıca düşük rakımlı ve deniz kenarına yakın olan arazilerde çilek yetiştiriciliğine uygun bir çilek çeşidi olması (Anonim, 2022) diğer bir tercih nedenidir. Meyve içeriğinde yüksek oranda şeker ve C vitamini bulunan Sweet Charlie çilek çeşidi antraknoz'a dayanıklı, bitki besin elementleri açısından düşük azot, yüksek kalsiyum ve potasyum isteği olan bir çeşittir (Yaltır, 2022).

## Kültürel İşlemler

Uygulama alanlarının fiziksel ve kimyasal açıdan toprak özellikleri 0-30 cm derinlikten alınan toprak örnekleri analiz edilerek belirlenmiştir. Taze çilek fideleri deneme alanına genişliği 75 cm ve yüksekliği 20-25 cm olan siyah polietilenle kaplı masuralar üzerine 30x30 cm aralıklarla her bir parselde 30 bitki olacak şekilde 25.08.2019 tarihinde yaz dikim yöntemiyle dikilmiştir. Denemenin sağlıklı bir şekilde yürütülmesi için araştırma sürecinin her aşamasında gerekli zararlı ve hastalık kontrolleri yapılmış, bitkilere kültürel işlemler uygulanmıştır. Yabancı ot mücadelesi toprak hazırlık aşamasında başlayarak toprak işleme sürecinde yabancı ot kalıntıları temizlenmiş, malçlama işlemi yapılmış ve düzenli aralıklarla (15 günde bir) yabancı ot kontrolü yapılmıştır. Çilekte önemli zararlılardan kırmızı örümcek ve yaprak bitine karşı dikimden itibaren bitkinin özellikle dip yapraklarında düzenli kontroller yapılmış ve önlem olarak bu zararlıların görüldüğü yapraklar toplanarak imha edilmiştir. Bu zararlılara karşı, deneme alanının organik tarım sertifikalı onaylanmış

bir alan olması sebebiyle kimyasal mücadele yöntemleri yerine daha çok doğal mücadele yöntemleri tercih edilmiştir. Buna göre bu zararlılara karşı çığ inek sütü, un ve sudan oluşan karışım kullanılmıştır. Yine bölgede yoğun olarak karşılaşılan diğer bir zararlı olan salyangozlara karşı ise su ve odun külünden oluşan bir karışım kullanılmıştır. Deneme süresi boyunca hastalık kontrolü yapılmış ve herhangi bir hastalık belirtisine rastlanmamıştır. Deneme süresi boyunca deneme alanı toprak yapısı gereği 2 günde bir damla sulama yöntemi ile sulama işlemi yapılmıştır.

### Deneme Planı

Deneme, Tesadüf Blokları Deneme Desenine göre 4 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Araştırmada, 1) Kontrol 2) 30 kg da<sup>-1</sup> Agronatura; organomineral gübre, 3) 30 kg da<sup>-1</sup> Agrosülfür; organomineral gübre, 4) 30 kg da<sup>-1</sup> 5X15; organomineral gübre, 5) 30 kg da<sup>-1</sup> 30.0.0; organomineral gübre, 6) Agrohüm 30 kg da<sup>-1</sup> inorganik kompoze gübre, 7) 30 kg da<sup>-1</sup> Azurit kimyasal gübre ve 8) 30 kg/da 4X10 kimyasal gübre olmak üzere 8 farklı uygulama deseni oluşturulmuştur (Çizelge 2). Her bir uygulama desenine 30 adet taze fide dikimi yapılmıştır. Kontrol parselleri hariç konulara göre farklı organomineral ve kimyasal gübreler dikimden 20 gün (08.08.2019) önce, ilgili parselin yüzeyine dekara 30 kg doz hesabıyla homojen bir biçimde deneme desenine göre mini çapa makinesi ile 15 cm derinlikte toprağa iyice karıştırılmıştır. Denemede kullanılan gübrelerin içerikleri ve uygulama dozları Çizelge 2’de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Denemede yapılan gübre uygulamaları ve dozları

Uygulamalar	Gübrelerin İçeriği	Uygulama Dozu
Agronatura	Hümik+Fülvik Asit:%40+ K <sub>2</sub> O:%2+OM:%30	30 kg da <sup>-1</sup>
Agrosülfür	Hümik+Fülvik Asit:%10+ K <sub>2</sub> O:%2+OM:%20	30 kg da <sup>-1</sup>
5X15	NPK+S+Humik Asit + 15 OM	30 kg da <sup>-1</sup>
30.0.0	10(SO <sub>3</sub> )+10(OM)	30 kg da <sup>-1</sup>
Agrohüm	Hümik+Fülvik Asit:%10+ K <sub>2</sub> O:%2+OM:%20	30 kg da <sup>-1</sup>
Azurit	N:%20+NO <sub>3</sub> -N:%5+NH <sub>4</sub> -N:%5+Üre:%10	30 kg da <sup>-1</sup>
4X10	10.10.10+10 (SO <sub>3</sub> )+10 (OM)	30 kg da <sup>-1</sup>
Kontrol	0	0

### Deneme Kapsamında Yapılan Analizler

Araştırma kapsamında farklı organomineral ve kimyasal gübrelerin çilek yetiştiriciliği üzerine etkilerini belirlemek amacıyla; bitki başına verim (g bitki<sup>-1</sup>) değerleri kaydedildi ve çilekte meyve kalitesi üzerinde etkili olan bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesi (pH), suda çözünabilir toplam kuru madde miktarı (SÇKM) ve titre edilebilir asit (TA) değerlerini belirlemek için pomolojik analizler yapılmıştır. Analiz için hasat sürecinde her yinelemeden tesadüfi olarak seçilen 20 adet meyve kağıt saklamama ambalajlarında muhafaza edilerek en kısa sürede laboratuvarında saf su ile yıkama işleminden geçirildi. Yıkama işleminden sonra meyveler sık gözenek tül ile sıkıldı ve elde edilen meyve suyu kullanılarak aylık 3 tekerrürlü pomolojik analizler yapılmıştır. Kalite özelliklerinden pH pHmetre ile (Mettler Toledo, USA), SÇKM el refraktometresi ile (0-53 Brix<sup>o</sup> Ölçer ATAGO ATC-1, Tokyo, Japonya) % cinsinden ve TA, titrasyon yöntemiyle meyve suyunda sitrik asit cinsinden g 100 g<sup>-1</sup> hesaplanmış ve ‘%’ olarak sunulmuştur. TA değeri, analiz için hazırlanmış olan meyve suyundan alınan 1 mL meyve suyu üzerine 49 mL saf su eklenip karıştırıldı, elde edilen karışım pembe renk alıncaya kadar 0.1 N NaOH ilave edilerek ile titre edilmiş ve kullanılan sodyum hidroksit değeri belirlendi. Asitlik değeri sitrik asit cinsinden aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

Asit değeri (%) = Sitrik asit sabiti (0.0064) × Harcanan NaOH × NaOH faktörü × Alınan örnek miktarı × 100

Yaprak analizi için çiçeklenme döneminde gelişmiş ve bitkinin ortasında yer alan yapraklardan, (Jones ve ark., 1991), meyve analizi için ise hasat olgunluğuna ulaşmış meyvelerden örnekler



alınmıştır. Yaprak ve meyve örneklerinde gerekli temizleme ve yıkama işlemleri yapıldıktan sonra kurulanmıştır. Yaprak ve meyveler 65°C’de sabit ağırlığa gelinceye kadar etüvde kurutulmuştur (Tagliavini ve ark., 2004). Kurutulmuş meyve ve yaprak örnekleri öğütülüp, 0.2 g tartılarak (kuru yakma yöntemine göre) cam krozelerde 8 saat kül fırınında 550°C’de yakılmıştır. Yakılan örneklerin analiz için hazır hale getirilmesi için üzerine saf su (18 ml) ve 2 ml 1/3’lük HCL eklenmiş ve mavi bant filtre kağıdında süzdürülmüştür. Analize hazırlanmış olan örneklerin demir, mangan, çinko ve bakır değerlerini belirlemek için atomik absorpsiyon spektrofotometre (Perkin-Elmer) cihazından yararlanılmıştır (AOAC, 1990).

Barton yöntemine göre spektrofotometre ile fosfor analizleri gerçekleştirilmiştir (Barton, 1948). Khjeldal yöntemine göre yaş yakma sonucu ile çilek yapraklarındaki azot konsantrasyonları belirlenmiştir (Kirk, 1950).

#### İstatistiksel Analizler

SPSS 23 istatistik paket programı ile çalışma uygulamaları arasında anlamlı bir fark olup olmadığını değerlendirmek için varyans analizi (ONE-WAY ANOVA) ve Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış ve ortalamalar arasındaki fark  $p < 0.05$  anlamlılık düzeyinde değerlendirilmiştir.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı organomineral ve kimyasal gübrelerin çilekte, meyve verimi, meyve ağırlığı, suda çözünür kuru madde (SÇKM), pH ve titre edilir asitlik (TA) üzerine etkileri Çizelge 3’te verilmiştir.

**Çizelge 3.** Uygulamaların bitki başına verim, meyve ağırlığı, SÇKM, pH ve TA üzerine etkileri

Uygulamalar	Bitki Başına Verim gr bitki <sup>-1</sup>	Meyve Ağırlığı g meyve <sup>-1</sup>	SÇKM (%)	pH	TA (%)
Agronatura	409.25a	14.25ab	7.80abc	3.85a	0.79a
Agrosülfür	377.12ab	15.49a	8.06a	3.87a	0.80a
5X15	376.25ab	15.54a	7.81abc	3.88a	0.79a
30.0.0	367.75b	14.55ab	7.25abc	3.82a	0.66b
Agrohum	325.50c	14.89ab	7.65abc	3.79ab	0.57c
Azurit	321.75c	13.43bc	7.93ab	3.68ab	0.59c
4X10	341.25bc	12.00cd	7.16bc	3.77ab	0.42d
Kontrol	283.00d	10.50d	7.00c	3.32b	0.39d

Uygulama sonuçlarının, bitki başına verim ve meyve kalitesi üzerine etkileri istatistiksel açıdan  $p < 0.05$  anlamlılık düzeyinde önemli farklılık saptanmıştır. Bitki başına en yüksek verim Agronatura uygulamasından alınmıştır. En düşük ortalama değerler ise kontrol uygulamasından alınmıştır.

Organomineral ve inorganik kompoze gübrelerin çilek bitkisinde meyve kalitesine (meyve ağırlığı, meyve sertliği, pH, suda çözünen madde miktarı, meyve asitliği) etkisi değerlendirilmiştir.

Kalite özelliklerinden birincisi meyve ağırlığıdır. Bitkinin genetik özellikleri, çevresel faktörler ve kültürel işlemler (sulama, gübreleme, malçlama vb.) meyve ağırlığı üzerinde etkilidir. Agüero ve ark. (2015) meyve ağırlığının sıcaklık ve meyve yükünden etkilendiğini bildirmiştir. Meyve ağırlığında en yüksek değer, organomineral gübreler olan 5x15 (15.54 g) ve Agrosülfür (15.49 g) uygulamasından elde edilmiştir. Sweet Charlie çeşidinde ortalama meyve ağırlığını; Yommi ve ark. (2003) 5.98-16.26 g, Whitaker ve ark. (2011) 17.60 g, Gecer ve ark. (2013) 13.29-14.04 g olarak belirlemişlerdir. Çalışmamızdan elde edilen değerler ile bu değerler örtüşmektedir (Çizelge 3).

Diğer kalite özellikleri ise; pH, SÇKM ve meyve asitliğidir. Bayram (2020)’de yaptıkları çalışmada pH değerinin 3.61-3.76 arasında değişim gösterdiğini belirtmişlerdir. Nunes ve ark. (2021) çileklerde pH değerini 3.40-3.72 arasında, Veazie (1995) 3.5 ile 4.6 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Çalışmamızdan elde edilen pH değerleri, bu değerlere yakın bulunmuştur. Sourı ve ark. (2018) farklı çilek çeşitlerinde farklı dozlardaki potasyum uygulamalarının çilek meyve verim ve

**Çilek (*Fragaria × ananassa Duch.*) Yetiştiriciliğinde Farklı Organomineral ve Kimyasal Gübrelerin Meyve Verimi, Kalitesi ve Bitki Besin Maddesi Alımı Üzerine Etkileri**

kalitesi, bitki gelişimi üzerine etkilerini inceledikleri araştırmalarında pH değerini Camarosa çeşidinde 1.34-1.39, Selva çeşidinde 1.46-1.54 ve Parus çeşidinde 1.42-1.58 aralığında bildirmişlerdir.

Toplam şeker ile SÇKM ile arasındaki yüksek ilişki meyvelerde tadı belirlemede SÇKM'nin önemli bir parametre olarak görülmesini sağlamıştır. Watson ve ark. (2002) çilek meyvelerinin suda çözünen toplam kuru madde miktarının içeriğinin çevre koşullarından büyük oranda etkilendiğini belirtmişlerdir. Galletta ve ark. (1995), SÇKM değerlerinin çeşide bağlı olarak %7-12 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Pakyürek ve ark. (2020) Albion çilek çeşidinde farklı dozlardaki deniz yosunu uygulamalarının çilek meyve verim ve kalitesi, bitki gelişimi üzerine etkilerini inceledikleri araştırmalarında SÇKM değerini %7.05-7.46 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmamızdan elde edilen değerler ile bu değerler örtüşmektedir. Yommi ve ark. (2003) sweet charlie çeşidinde SÇKM değerini %8.45, Gecer ve ark. (2013), farklı çilek çeşitlerinde yürüttükleri bir çalışmada SÇKM değerini %8.17 ve Geçer ve ark. (2018) %8.76 olarak belirtmişlerdir. Bu değerler bizim çalışmamızdan elde edilen değerlerden yüksektir. Souri ve ark. (2018) SÇKM değerini Camarosa çeşidinde %5.30-5.50, Selva çeşidinde %5.10-5.30 aralığında ve Parus çeşidinde %5.20 bizim çalışmamızdan daha düşük değerler bildirmişlerdir.

Meyve suyundaki asit miktarı yeme kalitesini etkileyen parametredir. Cao ve ark. (2015), olgun meyvenin toplam suda çözünür madde miktarı ve asit içeriğinin büyük oranda genetik faktörlerden ve çevresel koşullardan etkilendiğini bildirmişlerdir. Taghavi ve ark. (1985), beslenme ya da ışık gibi çevre koşullarının olgun çilek meyvesinin asit içeriği üzerinde etkisi olabileceğini bildirmişlerdir. Bayram (2020) %0.75-1.05 değerlerini elde etmişlerdir. Pakyürek ve ark. (2020) Albion çilek çeşidinde asit içeriği değerini %0.69-0.80 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Denemede kullanılan Agronatura, Agrosülfür ve 5X15 organomineral gübre uygulamalarından alınan sonuçlar ile paralellik göstermektedir. Farklı organomineral ve kimyasal gübrelerin yaprak ve meyvede makro besin elementleri (azot, fosfor, potasyum ve kalsiyum) üzerine etkileri Çizelge 4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.** Farklı organomineral ve kimyasal gübre uygulamalarının çilek yaprak ve meyvelerindeki makro besin elementleri içeriği üzerine etkileri (%)

Uygulamalar	N		P		K		Ca	
	Yaprak	Meyve	Yaprak	Meyve	Yaprak	Meyve	Yaprak	Meyve
Agronatura	2.36bc	0.79c	0.32b	0.20ab	1.74bc	1.73a	1.55	0.22
Agrosülfür	2.61abc	0.72bc	0.35ab	0.17b	1.85ab	1.69ab	1.70	0.20
5X15	2.37bc	0.73bc	0.32b	0.20ab	1.78bc	1.68ab	1.61	0.21
30.0.0	2.53abc	0.68c	0.34ab	0.19ab	2.01a	1.70ab	1.64	0.20
Agrohum	2.86ab	0.94bc	0.34ab	0.18ab	1.79abc	1.68ab	1.41	0.19
Azurit	2.93a	1.33a	0.32b	0.18ab	1.85ab	1.63bc	1.31	0.19
4X10	2.88ab	1.00b	0.32b	0.20ab	1.87ab	1.61bc	1.54	0.21
Kontrol	2.16c	0.68c	0.37a	0.21a	1.61c	1.58c	1.31	0.19

Çizelge 4'te yer alan değerler incelendiğinde makro besin elementleri bakımından uygulamalar arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar olduğu tespit edilmiştir ( $p < 0.05$ ). Uygulamaların yaprak ve meyvede azot değeri üzerine etkileri incelendiğinde Azurit uygulamasında en yüksek azot miktarı elde edilirken, en düşük ortalama azot değeri kontrol uygulamasından elde edilmiştir.

Uygulamalardan alınan örneklerde yapılan yaprak ve meyve analizlerinde en yüksek fosfor değerleri kontrol grubundan elde edilmiştir. Diğer yandan bu duruma organomineral gübrelerin yavaş salınımlı olma özelliğinden kaynaklanan ve uzun sürede ortaya çıkan etkisinin neden olduğu tahmin edilmektedir (Tejada ve ark. 2005; Crusciol ve ark., 2020). Uygulamalarda en yüksek potasyum

**Çilek (*Fragaria × ananassa* Duch.) Yetiştiriciliğinde Farklı Organomineral ve Kimyasal Gübrelere Meyve Verimi, Kalitesi ve Bitki Besin Maddesi Alımı Üzerine Etkileri**

değerleri ise 30.0.0 gübre uygulamasında, meyvede en yüksek potasyum değeri ise Agronatura uygulamasında tespit edilmiştir (Çizelge 4).

Develi ve ark. (2021) San Andreas çilek çeşidinde farklı dozlardaki solucan gübresi uygulamalarının çilek meyve verim ve kalitesi üzerine etkilerini inceledikleri araştırmalarında yapraklardaki azot değerini %2.63-2.78 aralığında, fosfor değerini %0.32-0.41 aralığında ve potasyum değerini %2.05-2.12 aralığında bildirmişlerdir. Jones ve ark. (1991), yaprak analizleri açısından toplam azot yeterlilik düzeyini %2.50-4.00, Pritts (2015), toplam fosforu %0.25-0.40 arasında, toplam potasyumu %1.50-2.50 sınır değerleri arasında olduğunu bildirmişlerdir. Bizim bulgularımız verilen bu sınır değerleri arasında yer almıştır.

**Çizelge 5.** Farklı organomineral ve kimyasal gübre uygulamalarının çilek yaprak ve meyvelerindeki mikro besin elementleri içeriği üzerine etkileri (mg kg<sup>-1</sup>)

Uygulamalar	mg kg <sup>-1</sup>							
	Fe		Mn		Zn		Cu	
	Yaprak	Meyve	Yaprak	Meyve	Yaprak	Meyve	Yaprak	Meyve
Agronatura	173.16a	9.13	187.85a	10.75	43.79	4.67	20.00	4.31
Agrosülfür	174.27a	9.21	172.75ab	10.71	47.49	4.44	18.75	4.28
5X15	144.70ab	8.39	157.83ab	10.42	42.28	4.02	17.75	3.74
30.0.0	153.50ab	7.89	158.57ab	10.56	45.57	3.88	18.00	3.88
Agrohum	137.25bc	7.31	140.75bc	11.05	44.12	4.00	17.25	3.50
Azurit	145.75ab	7.03	152.00ab	10.56	46.07	3.72	17.48	3.35
4X10	137.75bc	9.31	143.50b	11.25	40.25	4.78	20.31	4.47
Kontrol	107.91c	9.05	108.25c	10.96	44.01	4.69	19.08	4.12

Uygulamaların yapraklarda ve meyvelerde mikro besin elementi üzerine etkileri incelendiğinde ise; demir ve mangan içeriklerinde p<0.05 anlamlılık düzeyinde istatistiksel açıdan önemli farklılık olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 5).

Çilek bitkisi yetiştiriciliğinde çok sık rastlanan demir noksanlığı problemi (Torun ve Ark., 2022). Develi ve ark. (2021) San Andreas çilek çeşidinde farklı dozlardaki solucan gübresi uygulamalarının çilek meyve verim ve kalitesi üzerine etkilerini inceledikleri araştırmalarında yapraklardaki demir miktarını 174.03 ile 191.08 mg kg<sup>-1</sup> aralığında ve çinko miktarını 18.48 ile 24.89 mg kg<sup>-1</sup> aralığında tespit etmişlerdir. Strik (2004) ve Pritts (2015), yapılan yaprak analizleri için toplam demir miktarı yeterlilik aralığını 60 ile 250 mg kg<sup>-1</sup>, toplam çinko miktarı yeterlilik aralığını 20 ile 50 mg kg<sup>-1</sup>, toplam bakır miktarı yeterlilik aralığını 6 ile 20 mg kg<sup>-1</sup>, NCDA&CS (2017), toplam mangan miktarı yeterlilik aralığını 30 ile 300 mg kg<sup>-1</sup> arasında bildirmişlerdir. Uygulamalarda elde edilen değerler belirtilen aralıklar ile uyumlu olup en yüksek demir ve mangan değeri Agronatura ve Agrosülfür organomineral gübresi uygulamasından elde edilmiştir. Uygulamaların birinci ve ikinci yılı verileri değerlendirildiğinde, tüm uygulamalarda bakır miktarı yeterli bulunmuştur.

Sayısal anlamda en yüksek verim değerlerinin alındığı organomineral gübre uygulamaları ile bitki besin elementleri arasında pozitif bir ilişki gözlenmektedir. Yaprak analiz sonuçlarına göre organomineral gübre uygulamaları makro besin elementlerinin alımında kimyasal gübrelere benzer performans gösterirken mikro besin elementlerinin alımında daha iyi performans ortaya koyduğu görülmektedir. En yüksek verim değerinin alındığı Agronatura ve Agrosülfür uygulamalarında demir alımı kimyasal gübrelere göre Azurit uygulaması hariç daha iyi performans ortaya koyduğu gözlenmiştir. Aynı şekilde Agronatura uygulamasında mangan alımında benzer bir durum gözlemlenmiştir.

## SONUÇ

Bu çalışmada organomineral ve kimyasal gübre uygulamalarının Sweet Charlie çilek çeşidinde; bitki başına verim, meyve kalitesi ve besin elementleri alımı üzerine etkileri araştırılmıştır. Uygulamalardan elde edilen bulgularımıza göre organomineral gübre uygulamaları kimyasal gübre uygulamalarına bitki başına verim parametresine göre daha olumlu sonuçlar alındığını desteklemektedir. Ayrıca yaprak ve meyvelerde yapılan besin elementleri analizinde toplam makro besin elementleri azot, fosfor, potasyum, demir ve toplam mikro besin elementi mangan istatistiksel açıdan  $p < 0.05$  anlamlılık düzeyinde önemli farklılık olduğu saptanmıştır. Meyvede toplam mikro besin elementleri demir ve mangan; hem yaprak hem de meyvede toplam makro besin elementi kalsiyum, toplam mikro besin elementleri çinko ve bakır alımlarında istatistiki açıdan  $p < 0.05$  anlamlılık düzeyinde önemli bir farklılık yaratmadığı saptanmıştır. Sonuç olarak, organomineral gübreler meyve verimini ve kalitesini pozitif yönde etkilediği belirlenmiştir. Bu nedenle diğer organomineral gübreler arasında en iyi performansı Agronatura, Agrosülfür vermiştir. Bu gübreler, kimyasal gübreye alternatif olarak önerilebilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Proje Destek Birimi tarafından desteklenen FBA-2019-12317 kodlu proje kapsamında 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

- Agüero JJ, Salazar SM, Kirschbaum DS, Jerez EF, 2015. Factors Affecting Fruit Quality in Strawberries Grown in a Subtropical Environment. *Inter. J Fruit Sci.*, 15(2), 223-234. <https://doi.org/10.1080/15538362.2015.1017427>
- AOAC, 1990. Official Methods of Analysis. 15th Edition, Association of Official Analytical Chemist, Washington DC. <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/aoac.methods.1.1990.pdf> (Erişim tarihi: 01.12.2021).
- Anonim, 2022. Sweet Charlie Strawberry Variety + Growing Tips. Modified: Jun 23, 2022 by Mr. Strawberry. <https://strawberryplants.org/sweet-charlie-strawberry-plants/> (Erişim tarihi: 01.07.2022)
- Barton CJ, 1948. Photometric Analysis On Phosphate Rock. *Ind. Anal. Eng. Chem.*, (20), 1068-1073. <https://doi.org/10.1021/ac60023a024>
- Bayram SE, 2020. Determination of Yield and Some Fruit Quality Characteristics of the Festival and Camarosa Strawberry Cultivars Grown in Aydın/Sultanhisar Conditions. *TURJAF.*, 8(7), 1564-1570. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v8i7.1564-1570.3451>
- Bettiol W, Ghini R, Galvao JAH, Siloto RC, 2004. Organic and Conventional Tomato Cropping Systems. *Sci Agric*, 61(3), 253-259. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162004000300002>
- Cao F, Guan C, Dai H, Li X, Zhang Z, 2015. Soluble solids content is positively correlated with phosphorus content in ripening strawberry fruits. *Scientia horticulturae*, (195), 183-187. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.018>

- Crusciol CAC, Campos Md, Martello JM, Alves CJ, Nascimento CAC, Pereira JCdR, Canterella H, 2020. Organomineral Fertilizer as Source of P and K for Sugarcane. Sci. Rep., **10**, 5398. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62315-1>
- Develi EA, Yavuz A, Erdoğan Ü, 2021. Vermikompost Uygulamalarının San Andreas (*Fragaria x ananassa* Duch.) Çilek Çeşidinin Bazı Verim ve Kalite Değerlerine Etkisi. Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology, 9(sp), 2641-2648. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v9isp.2641-2648.4950>
- FAO, 2020. <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL> (Erişim tarihi: 12.12.2020)
- Galetta GJ, Maas JL, Enns JM, Drapper AD, Dale A, Swartz HJ, 1995. 'Mohawk' stawberry. Hort Science:30(3), 631- 634. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.30.3.631>
- Gecer MK, Eyduran E, Yılmaz H, 2013. The Effect of Different Applications on Fruit Yield Characteristics of Strawberries Cultivated Under Van Ecological Condition. The Journal of Animal & Plant Sciences, 23(5), 1431-1435. <https://www.mendeley.com/catalogue/42897d62-8e9f-3775-aaaf-32688bbc11f7/> (Erişim tarihi: 12.12.2020)
- Geçer MK, Gündoğdu M, Başar G, 2018. Bazı Çilek Çeşitlerinin Merzifon (Amasya) Ekolojisindeki Verim Durumlarının Tespiti. Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der. 8(2), 11-15. <https://doi.org/10.21597/jist.427752>
- Giampieri F, Alvarez-Suarez JM, Battino M, 2014. Strawberry and human health: effects beyond antioxidant activity. J Agric Food Chem. 62(18), 3867-76. <https://doi.org/10.1021/jf405455n>
- Goss MJ, Tubeileh A, Goorahoo D, 2013. A Review of the Use of Organic Amendments and the Risk to Human Health. Advances in Agronomy. (120), 275-379. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407686-0.00005-1>
- Jones JR, Wolf B, Mills HA, 1991. Plant Analysis Handbook. Micro-Macro Publishing Inc., Athens, GA, 213p.
- Kays SJ, 1999 Preharvest factors affecting appearance. Postharvest Biology and Technology. 15, 233-247. [https://doi.org/10.1016/S0925-5214\(98\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S0925-5214(98)00088-X)
- Kirk PL, 1950. Kjeldahl Method for Total Nitrogen. Analyt. Chem. 22(2), 354-358. <https://doi.org/10.1021/ac60038a038>
- NCDA&CS, 2017. Strawberry Tissue Analysis. North Caroline Department of Agriculture Consumer Services Agronomic Division. <https://www.ncagr.gov/agronomi/documents/StrawberryInterpretationArticle2017.pdf> (Erişim tarihi 15.12.2021).
- Nicolopoulou-Stamati P, Maipas S, Kotampasi C, Stamatis P, Hens L, 2016. Chemical Pesticides and Human Health: The Urgent Need for a New Concept in Agriculture. Frontiers in Public Health. (4), 148. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2016.00148>
- Nune G, Teixeira F, Schwarz K, Camargo CK, Vilela de Resende TJ, Dos Santos E.F, Franco BC, Novello D, 2021. Influence of genetic variability on the quality of strawberry cultivars: sensorial, physical-chemical and nutritional characterization. Acta Scientiarum Agronomy. (43), 1-10. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v43i1.46862>
- Pakyürek M, Al-Shatrı AHN, Yaviç A, 2020. Effect of Seaweed Application on The Vegetative Growth of Strawberry Cv. Albion Grown Under Iraq Ecological Conditions. Applied Ecology and Environmental Research, 18(1), 1211-1225. [http://dx.doi.org/10.15666/aeer/1801\\_12111225](http://dx.doi.org/10.15666/aeer/1801_12111225)
- Pritts MP, 2015. Nutrient Management Practices in Perennial Strawberry are Informed by Understanding the Relationships among Carbohydrate Status, Nitrogen Availability, and Soil Composition. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 25(4), 1-5. <https://doi.org/10.21273/HORTTECH.25.4.447>
- Singh B, 2018. Are Nitrogen Fertilizers Deleterious to Soil Health? Agronomy. 8(4), 48. <https://doi.org/10.3390/agronomy8040048>
- Souri MK, Tohidloo G, Eskandarpour S, 2018. Growth and Fruit Biochemical Characteristics of Three Strawberry Genotypes under Different Potassium Concentrations of Nutrient Solution. Open Agriculture, 3, 356–362. <https://doi.org/10.1515/opag-2018-0039>

- Strik B, Righetti T, Buller G, 2004. Influence of rate, timing and method of nitrogen fertilization application on uptake and use of fertilizer nitrogen, growth and yield of June-bearing strawberry. J. Amer. Soc. Hort. Sci. (129) 165-174 <https://doi.org/10.21273/JASHS.129.2.0165>
- Taghavi T, Siddiqui R, Rutto LK, 2019. The Effect of Preharvest Factors on Fruit and Nutritional Quality in Strawberry. In T. Asao, & M. Asaduzzaman (Eds.), Strawberry - Pre- and Post-Harvest Management Techniques for Higher Fruit Quality. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84619>
- Tagliavini M, Baldi E, Lucchi P, Antonelli M, Sorrenti G, Baruzzi G, Faedi W, 2004. Dynamics of nutrients uptake by strawberry plants (*Fragaria×Ananassa* Dutch.) grown in soil and soilless culture. Europ. J. Agronomy. (23), 15-25. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2004.09.002>
- Tejada M, Benítez C, González JL, 2005. Effects of Application of Two Organomineral Fertilizers on Nutrient Leaching Losses and Wheat Crop. Agronomy Journal, 97, 960-967. <https://doi.org/10.2134/agronj2004.0092>
- Torun AA, Erdem N, Serçe S, Kaçar YA, Torun MB, 2022. Screening of Wild Strawberry Germplasm for Iron-deficiency Tolerance Under Hydroponic Conditions. Journal of Agricultural Sciences, 28(2), 189-199. <https://doi.org/10.15832/ankutbd.863463>
- TÜİK, 2021. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2021-37249&dil=1> (Erişim tarihi: 30.06.2022)
- Veazie PP, 1995. Growth and ripening of strawberry fruit. (Ed: J.Janick). John. Wiley and Sons. Inc. Horticultural Review. (17), 267-29. <https://doi.org/10.1002/9780470650585.ch8>
- Wang SY, 2014. Antioxidants and Health Benefits of Strawberries. Acta Hort. (1049), 49-62. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2014.1049.1>
- Watson R, Wright CJ, McBurney T, Taylor AJ, Linforth RST, 2002. Influence of harvest date and light integral on the development of strawberry flavor compounds. Journal of Experimental Botany. (53), 2121-2129. <https://doi.org/10.1093/jxb/erf088>
- Whitaker VM, Hasing T, Chandler CK, Plotto A, Baldwin E, 2011. Historical Trends in Strawberry Fruit Quality Revealed by a Trial of University of Florida Cultivars and Advanced Selections. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 46(4), 553–557. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.46.4.553>
- Yaltır, 2022. Çilek Fidesi Çeşitleri. <http://www.yaltir.com.tr/main.aspx?Id=3> (Erişim tarihi: 01.07.2022)
- Yommi AK, Borquez AM, Quipildor SL, Kirschbaum DS, 2003. Fruit Quality Evaluation of Strawberry Cultivars Grown in Argentina. Acta Hort. (628), 871-878 <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2003.628.111>

**Atf İçin:** Kılıç H, Ceyhan S, 2022. Görüntü İşleme Uygulamaları İçin Finsler Eğri Evrim Modeli İncelemesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 1906 - 1916.

**To Cite:** Kılıç H, Ceyhan S, 2022. Finsler Curve Evolution Analysis for Image Processing. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 1906 - 1916.

## **Görüntü İşleme Uygulamaları İçin Finsler Eğri Evrim Modeli İncelemesi**

Haydar Kılıç<sup>1\*</sup>, Salim Ceyhan<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada Finsler geometrisi ile kurulan ve varyasyonlar hesabı ile eğri evrim modeline dönüşen Finsler eğri evrim modeli incelenecektir. Bu model, Riemann eğri evrim modelinde olduğu gibi sadece görüntü uzayındaki konumlar değil yönlerde dikkate alınarak anizotropik bir uzayda kurulmuştur. Model, görüntüye izotropik bir yapı olarak bakan Riemann modelinin aksine anizotropik yapı olarak bakarak daha esnek bir çalışma alanı sunar. Bu nedenle görüntü işleme üzerine çalışan araştırmacıların sıklıkla üzerinde çalıştıkları bir model haline gelmiştir. Bu çalışmada ele alınan Finsler eğri evrim modelinin matematiksel analizi kullanılarak gelecekteki görüntü işleme alanında yapılacak çalışmalara katkı sağlanması amaçlanmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Finsler metrik, görüntü işleme, varyasyonlar hesabı, eğri evrimi

### **Finsler Curve Evolution Analysis for Image Processing**

**ABSTRACT:** In this study, the Finsler curve evolution model, which was established with Finsler geometry and turned into a curved evolution model with the calculation of variations, will be examined. This model is not constructed by considering only locations in the image space as in the Riemann curve evolution model. It was established in an anisotropic space by considering both locations and directions. The model offers a flexible operation in the image by eliminating the necessity of isotropic spaces. Therefore, it has become a model that researchers working on image processing mostly work on. It is aimed to contribute to future studies in the field of image processing by using the mathematical analysis of the Finsler curve evolution model discussed in this study.

**Keywords:** Finsler metric, image processing, variational calculus, curve evolution.

<sup>1</sup> Haydar Kılıç ([Orcid ID: 0000-0002-2551-3772](https://orcid.org/0000-0002-2551-3772)), Salim Ceyhan ([Orcid ID: 0000-0003-0274-6175](https://orcid.org/0000-0003-0274-6175)), Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Bilecik, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Haydar Kılıç, e-mail: haydar.kilic@bilecik.edu.tr

## GİRİŞ

Finsler geometrisi son yıllarda avantajlı geometrik araçlara sahip olması nedeniyle çeşitli disiplinlerde kullanılmaya başlanmıştır. Literatürde Finsler metrikleri kullanılarak görüntü işleme alanında gerçek dünya problemlerinden birini Melonakos ve ark., jeodezik aktif kontur çerçevesini yön bilgisi ile güçlendiren bir görüntü bölütleme tekniği önermiştir. İzotropik durumda, öklid metriği, ilgilenilen noktalar (nesne kenarları) üzerinde ağırlıklı eğri uzunluğu küçük olacak şekilde, görüntü bilgisine dayalı ve sadece konuma bağlı olan izotropik bir skaler konformal faktör ile çarpılır. Bu çalışmada, jeodezik aktif kontura yön bilgisi de ekleyerek Finsler metriği tanımlanması ile bir minimizasyon problemi elde edildiği gösterilmiştir. Problemin çözümü olan optimal eğriler, varyasyon hesabı veya dinamik programlama tabanlı şemalar kullanılarak elde edilmektedir (Melonakos ve ark., 2008). Zach ve ark., başlangıçta verilen bir tohum bölgesi veya bölgesel bir eğilim terimi ile Finsler aktif konturlar için sürekli ve dışbükey bir formülasyon sunmuşlardır. Bu çalışmada, Riemann metrikleri yerine yaygın Finsler metriklerinin kullanılması, segmentasyon sınırının uygun konumlarına (örn. güçlü görüntü süreksizliklerine) ve uygun yönlerine (örn. koyudan parlak noktalara görüntü gradyanlarıyla hizalanmış) izin vermesine neden olmaktadır (Zach, 2009). Yajima ve ark., anizotropik homojen olmayan ortamlarda incelenen sismik ışın teorisini, Finsler geometrisi kullanarak yeniden ele almışlardır. Çalışmada, iki boyutlu bir ışın yolu için, anizotropik ortamda sismik dalga cephesi Finsler parametreleri ile geometrik olarak ifade edilmiştir. Gerçek bir kayanın elastikiyet sabitleri kullanılarak, Finsler parametreleri yardımıyla kayada yayılan bir dalga cephesi şeklinin bir daire ile değil, süper elips adı verilen dışbükey bir eğri olduğu gösterilmiştir (Yajima ve ark., 2009). Yazarların sonraki yayını, gözenekli homojen olmayan ortam boyunca Darcy kanununa uyan akışkan akışını Finsler geometrisi kullanarak incelemiştir. Fermat'ın prensibinin varyasyonel hesabına göre Darcy akışının lineer olmayan yörüngesi bir Finsler uzayında geodezikler ile tanımlanmıştır. Homojen olmayan ortam için, yöne bağlı Darcy akışkanını Kropina metriği adı verilen özel bir Finsler metriği ile göstermişlerdir. Böylece, Darcy akışının yön bağımlılığının etkisi Riemann ve Finsler geodezikleri arasındaki farklarla gösterilmiştir (Yajima ve ark., 2015). Chen ve ark., bilgisayarlı görme alanında ağırlıklı Euler elastika eğrilere dayalı, kapalı kontur tespiti yoluyla görüntü bölütleme için yeni bir eğrilik cezalı minimal yol modeli önermişlerdir. Görüntü segmentasyon yöntemi, kullanıcı tarafından verilen bir dizi noktayı birbirine bağlayarak, kapalı bir kontur oluşturacak şekilde birleştirilen eğrilikle cezalandırılmış minimal jeodeziklerin bir koleksiyonunu oluşturmaktır. Global olarak optimal minimum yollar, bir eğrilik terimi de dahil olmak üzere jeodezik enerjinin küresel minimumunu bulmayı sağlayan yeni bir Finsler metriği kullanarak elde edilmiştir. Deneysel sonuçlarla, önerilen Finsler minimum yol modelinin hem yapay hem de gerçek görüntülerde son teknolojiye minimum yol modellerinden daha iyi performans verdiğini göstermişlerdir (Da Chen ve ark., 2016). Dokur ve ark., rüzgar hızı modellemesi gibi birçok alanda kullanılan Weibull dağılımı için iki boyutlu Finsler fonksiyonu elde etmişlerdir. İki boyutlu Finsler uzayında şekil ve ölçek parametrelerine sahip iki parametrelilik Weibull olasılık yoğunluk fonksiyonunun metrik tanımı, farklı bir yaklaşım kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca, birçok gerçek dünya uygulamasında kullanılacak Finsler geometrisine dayalı, yeni olasılık ve kümülatif olasılık yoğunluk fonksiyonları önermişlerdir (Dokur ve ark., 2016) Son olarak, Kılıç ve ark., yeni bir Finsler metriği tanımlayarak, gürültülü bir renkli görüntünün filtreleme sonuçlarını incelemişlerdir. Ayrıca, filtrelemede kullanılan renkli görüntüler için Finsler metriğine ait filtreyi oluşturmak için gereken matematiksel çıkarımları vermişlerdir (Kılıç ve ark., 2022).

Finsler geometrisi ile yukarıda verilen gerçek dünya çalışmaları dan sonra, bir sonraki bölümün daha iyi anlaşılabilmesi temel bir giriş olarak aşağıdaki bilgiler verilecektir.



Bir uzayın herhangi iki noktası arasındaki uzaklık hesabı için kullanılan fonksiyona metrik denmektedir. Uzayın yapısına bağlı olarak tanımlanan metriklerin en yaygın olarak bilinen örnekleri, düz uzaylar için Öklid metriği ve düz olmayan uzaylar için Riemann ve Finsler metrikleridir. Riemann metriği tanımlı olduğu uzaydaki herhangi bir nokta ele alınarak hesaplanırken Finsler metriği, uzaydaki bir nokta ve o noktadaki teğet vektör kullanarak hesaplanır.

Bu çalışmada incelenecek model için,  $M, n$  boyutlu düzgün bir manifold ve manifold üzerinde bir  $C$  eğrisi  $[a, b] \subset \mathbb{R}$  alt kümesi üzerinde değer alan bir  $t$  parametresinin fonksiyonu olarak  $C: t \in [a, b] \mapsto M$  parametrize edilen sürekli bir fonksiyon olsun.  $M$  üzerindeki yerel koordinat sistemine  $x^i, (i = 1, 2, \dots, n)$  dersek, eğriyi veren manifold üzerindeki noktalar kümesi  $x^i = x^i(t), t \in [a, b]$  şeklindedir ve  $t$  parametresinin türetilebilir fonksiyonlarıdır. Manifoldun her noktasındaki teğet vektör alanının bileşenleri  $\dot{x}^i = \frac{dx^i}{dt}$  şeklindedir (Lee, 2006).  $M$  üzerinde Riemann anlamında  $ds$  yay uzunluğu metriği:

$$ds = \sqrt{g_{ij}(x)dx^i dx^j} \quad (1)$$

ile verilir. Burada,  $g_{ij}$  pozitif tanımlı simetrik metrik tensördür (Lee, 2006). Manifold üzerinde bir  $C$  eğrisinin Riemann anlamında uzunluğu  $L_R(C)$  :

$$L_R(C) = \int_a^b ds = \int_a^b \sqrt{g_{ij}(x(t))\dot{x}^i \dot{x}^j} dt \quad (2)$$

olarak yazılır.

Manifoldun  $TM$  teğet demeti üzerinde tanımlı  $F(C(t), \dot{C}(t))$  negatif olmayan bir fonksiyon için eğrinin uzunluğu

$$L_F(C) = \int_a^b F(C(t), \dot{C}(t)) dt \quad (3)$$

olarak yazılabilir.  $L_F(C)$  uzunluk hesabının  $C$  eğrisinin parametrisasyonundan bağımsız olması beklenir. Bunun için  $F(x, y), x \in M, y \in T_x M$  1.dereceden  $y$ -ye göre pozitif homojen yani,  $F(x, \lambda y) = \lambda F(x, y), \lambda > 0$  olmalıdır.

Manifold üzerinde tanımlı  $d_F: M \times M \rightarrow [0, \infty), \forall p, q \in M$  için

$$d_F(p, q) = \inf_C L_F(C) \quad (4)$$

mesafe fonksiyonu ile  $p$  noktasından bir  $q$  noktasına en kısa mesafe ölçülebilir.  $p$  noktasından  $q$  noktasına ölçülen mesafe fonksiyonu tek yönlüdür, yani  $d_F(p, q) \neq d_F(q, p)$  'dir. Buna göre,  $F(x, y_1 + y_2) \leq F(x, y_1) + F(x, y_2), y_1, y_2 \in T_x M$  konvekslik şartını sağlamak zorundadır. Bu koşullara en uygun metriğin Finsler metriği olduğu aşağıda verilen tanımından kolayca görülür (Rund, 2012).

**Tanım** (Finsler Metriği).  $M, n$ -boyutlu düzgün bir manifold olsun. Manifoldun teğet demeti üzerinde tanımlı  $F: TM \rightarrow [0, \infty)$  negatif olmayan fonksiyonuna aşağıdaki şartları sağladığında Finsler Metriği denir (Shen ve Shen, 2016).

**Pozitif Homojenlik:**  $F(x, \lambda y) = \lambda F(x, y), \forall \lambda > 0$ .

**Düzlük:**  $F(x, y), TM - 0$  teğet demeti üzerinde  $C^\infty$  fonksiyondur.

**Güçlü Konvekslik:** Herhangi sıfırdan farklı bir  $y \neq 0$  teğet vektör için metrik tensör (Hessian matrisi):

$$g_{ij}(x, y) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F^2}{\partial y^i \partial y^j}(x, y) = \frac{1}{2} [F^2]_{y^i y^j} \quad (5)$$

olarak pozitif tanımlıdır. Türevlenebilir,  $F$  Finsler metrikli bir  $M$  manifolduna Finsler manifoldu ve  $(M, F)$  'ye Finsler uzayı denir (Rund, 2012).

## MATERYAL ve METOT

Matematiksel optimizasyon, bir fonksiyonun sayısal olarak minimumlarını, maksimumlarını veya sıfırlarını bulmakla ilgilenir ve bu bağlamda optimize edilecek mühendislik modelinde bunu sağlayan fonksiyona mühendislik dallarına göre amaç fonksiyonu, maliyet fonksiyonu veya enerji denilebilmektedir. Amaç fonksiyonları ya da maliyet fonksiyonları mühendislik modelinin kurgusuna göre değişebilmektedir. Örneğin finansal alanda kullanılan portföy optimizasyonunda bir dizi varlığa sermaye yatırmanın en iyi yolunu arar, tüm portföye ait kabul edilebilir bir minimum getiri değeri için maliyet fonksiyonu portföy getirisinin genel riskinin bir ölçüsü olabilir. Bu durumda optimizasyon problemi riski minimize eden bir portföy tahsisi olacaktır. Bir başka örnek olarak, elektronik devre tasarımındaki cihaz boyutlandırma işi olabilir. Elektronik devre tasarımında cihaz boyutlandırılır iken devre tarafından tüketilen toplam güç ortak bir amaç ya da maliyet olarak düşünülebilir. Dolayısıyla cihaz boyutlandırılırken üretilebilirliği, zamanlamayı ve alanı en fazla kullanan güç verimlidir ve optimizasyonu sağlar (Boyd ve ark., 2004). Bu çalışmada, yerel maliyet fonksiyonunun seçimi manifold üzerinde oluşturulan başlangıç eğrisinin ağırlıklı uzunluğu olarak ele alınmıştır. Bu şekilde alınan maliyet fonksiyonuna ilave olarak yön bilgiside eklenmiştir. Başlangıç eğrisinin minimizasyonu çalışmada verilen diferansiyel denklemle sağlanarak görüntüdeki nesne kenarlarını belli eden eğriye uydurulması sağlanır. Çalışmanın bundan sonraki bölümündeki örneklerde de verildiği gibi, yerel maliyet eğri hareketini sağlayan bir analitik fonksiyonda olabilir, veya bu hareketi sağlatacak maliyeti bulan derin öğrenme modelide olabilir.

Eğri evriliminin Riemann modelinde, görüntü üzerinde iki nokta arasındaki ağırlıklı mesafeyi tanımlayan bir yerel maliyet fonksiyonu  $\varphi: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^+$  şeklinde yazılabilir (Kilic ve Ceyhan, 2021). Verilen bir  $C$  eğrisi üzerinde tanımlı maliyetlerin toplamı yerel maliyetlerin eğri boyunca integre edilmesiyle elde edilen  $E(C)$  enerji fonksiyoneli ile bulunur (Casellas ve ark., 1997; Melonakos ve ark., 2008). Eğri bu enerji fonksiyoneli minimize edecek şekilde deforme edilir.

$$E(C) = \int_C \varphi(C) ds \quad (6)$$

enerji fonksiyoneli,  $\varphi$ -ağırlıklı eğri uzunluğu olarak yorumlanabilir. Ayrıca, enerji fonksiyonelinin  $s$  yay uzunluğu parametresine bağlı olması ele alınan uzayın geometrisine bağlı olması anlamına gelmektedir. Buradaki temel fikir, manifold üzerinde  $\varphi$  maliyetlerinin minimum olduğu noktalardan geçme eğiliminde olan ve minimal uzunluklu eğrileri belirlemektir. Dolayısıyla (6) enerji integralinin minimizasyonu ile görüntü üzerindeki nesnelerin kenarları en uygun şekilde bulunabilir.

$L_2$  anlamında (6) enerji fonksiyoneli minimize etmek için fonksiyonelin argümanı olan  $C$  eğrisini evrilten kısmi türevli diferansiyel denklem aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -(\nabla \varphi \cdot \mathbf{N})\mathbf{N} + \varphi C_{ss} \quad (7)$$

Burada  $\mathbf{N}$  eğrinin bükülme yönüne doğru olan birim normal vektör ve  $C_{ss}$ , eğrinin eğrilik vektörüdür. (7) denkleminde görüleceği gibi  $C$  eğrisi birim normal vektör doğrultusunda gelişerek evrilir.

$\varphi$  yerel maliyeti, azalan, sınırlı görüntü üzerindeki nesnelerin kenarlarını bulan fonksiyon olarak seçilirse, (7) diferansiyel denkleminin çözümü eğriyi, görüntüdeki objenin kenarına doğru evriltilir. Esasen,  $\varphi$  ele alınan görüntü işleme problemine uygun herhangi bir desen algılayıcı (pattern detector) olabilir (Pichon, 2005).

Şimdi eğri evriliminin Finsler modeli için gerekli tanımlamaları verelim.  $M = \mathbb{R}^2$  görüntü manifoldunda yön bilgisini tanımlamak için  $\mathbb{R}^2$  'de bir  $S^1 = TM$  birim çemberi kullanılır.  $\forall p \in \mathbb{R}^2$  konumu ve o konumdaki bir  $\tau \in S^1 = T_p M$  yön vektörü için yön bağımlı desen algılayıcı, yani yerel

maliyet  $\varphi : \mathbb{R}^2 \times S^1 \rightarrow \mathbb{R}^+$  şeklinde tanımlanır. Böylece toplam maliyet yalnızca  $C$  eğrisinin konumuna değil, aynı zamanda o konumdaki  $\mathbf{T}$  birim teğet vektörünün yönüne de bağlı olur. Toplam maliyeti veren (6) enerji fonksiyoneli Finsler anlamında :

$$E(C) = \int_C \varphi(C, \mathbf{T}) ds \quad (8)$$

şeklinde yazılır (Melonakos ve ark., 2008).

Dijital görüntü üzerinde bir Finsler normu tanımlayarak görüntü bir Finsler manifoldu olarak modellenebilir. Bunun bir sonucu olarak, manifoldun bir  $x \in M$  noktasındaki belirli bir  $y \in T_x M$  vektörü yönünde Finsler normunu minimum yapılabilmesi (jeodezik eğri boyunca) maliyet fonksiyonu olarak Finsler fonksiyonu kullanmak alternatif bir yol olacaktır. Ayrıca, görüntü segmentasyonu gibi problemlerin analizi için zengin Finsler geometrisi araçları sunacaktır.

### Eğri Evrilimi için Finsler Modeli

Bu bölümde, Finsler manifoldunda eğri evrilmesi modeli incelenecektir. Görüntü manifoldu ile teğet demeti arasındaki ilişkiyi, eğrinin evrilmesinde teğetlerin ve normallerin rolünü, Finsler geometrisi anlamında gereken matematiksel bağlantılar bu bölümde ele alınacaktır.

$C: [0,1] \times [0, T) \rightarrow \mathbb{R}^2, t \in \mathbb{R}^+$  formunda evrilen eğriler ailesini ele alalım.  $t_0$  anında  $C(x, t_0)$  başlangıç eğrisinin,  $x$  parametresine ve  $s$  yay uzunluğu parametresine göre birim teğet vektörü:

$$\mathbf{T} = \frac{C_x}{|C_x|} = C_s$$

olarak hesaplanır. Eğrinin  $s$  yay uzunluğu parametresi ve  $x$  parametresi arasında

$$\frac{\partial}{\partial s} = \frac{1}{|C_x|} \frac{\partial}{\partial x}, ds = |C_x| dx$$

eşitlikleri geçerlidir.  $C$  eğrisinin normali yönündeki  $\mathbf{K}$  eğrilik vektörü:

$$\mathbf{K} = C_{ss} = \frac{\partial^2 C}{\partial s^2}$$

olarak verilir. Eğrinin daima dış normal doğrultusunda evrildiği varsayılırsa,

$$\mathbf{V} = \frac{\partial C}{\partial t} \perp \mathbf{T}$$

olur.

Eğrilik ve hız vektörleri arasındaki ilişki, Lie türevi yardımıyla şöyle açıklanabilir. Lie türevi eğrinin zamana göre değişimi ile yay uzunluğuna göre değişimi arasındaki farka karşılık gelir. Yani, eğrilik vektörünün birim hız vektörü yönündeki değişimine eşittir (Melonakos ve ark., 2008). Bu matematiksel olarak:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial s} \right] = (\mathbf{K} \cdot \mathbf{V}) \frac{\partial}{\partial s} \quad (9)$$

Şeklinde yazılır ve aşağıdaki gibi ispatlanabilir.

### İspat (9)

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial s} \right] &= \left[ \frac{\partial}{\partial t}, \frac{1}{|C_x|} \frac{\partial}{\partial x} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{|C_x|} \frac{\partial}{\partial x} \right) - \frac{1}{|C_x|} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial t} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{|C_x|} \right) \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{|C_x|} \frac{\partial^2}{\partial t \partial x} - \frac{1}{|C_x|} \frac{\partial^2}{\partial x \partial t} \end{aligned}$$

Sonuç olarak Lie türevi

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial s} \right] = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{|C_x|} \right) \frac{\partial}{\partial x}$$

eşit olur.

$|C_x| = \langle C_x, C_x \rangle^{1/2}$  ve  $\frac{\partial}{\partial x} = |C_x| \frac{\partial}{\partial s}$  eşitlikleri kullanılarak

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{|C_x|} \right) = - \frac{1}{|C_x|^3} \langle C_{xt}, C_x \rangle$$

olduğu görülür ve Lie türevi şimdi

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial s} \right] = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{|C_x|} \right) \frac{\partial}{\partial x} = - \left\langle \frac{C_{xt}}{|C_x|}, \mathbf{T} \right\rangle \frac{\partial}{\partial s} \quad (10)$$

olur.  $\langle \mathbf{V}, \mathbf{T} \rangle = \langle C_t, C_s \rangle = 0$  eşitliğinin s'ye göre türevi alınırsa,

$$\frac{\partial}{\partial s} \langle C_t, C_s \rangle = \langle C_{ts}, C_s \rangle + \langle C_t, C_{ss} \rangle = 0$$

eşitliğinden  $\langle C_t, C_{ss} \rangle = -\langle C_{ts}, C_s \rangle$  veya

$$\langle \mathbf{V}, \mathbf{K} \rangle = -\langle C_{ts}, T \rangle \quad (11)$$

elde edilir. Buradaki  $C_{ts}$  büyüklüğü

$$C_{ts} = \frac{\partial C_t}{\partial s} = \frac{\partial C_t}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial s} = \frac{C_{tx}}{|C_x|}$$

(11) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$\langle \mathbf{V}, \mathbf{K} \rangle = - \left\langle \frac{C_{tx}}{|C_x|}, \mathbf{T} \right\rangle \quad (12)$$

bulunur. Denklem (10)'da (12) ifadesi yazılırsa

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial s} \right] = - \left\langle \frac{C_{tx}}{|C_x|}, T \right\rangle \frac{\partial}{\partial s} = \langle \mathbf{V}, \mathbf{K} \rangle \frac{\partial}{\partial s} \quad (13)$$

sonucu elde edilmiş olur. Eğrinin yay uzunluğunun zamana göre değişimi, bu sonucun negatiftir.

Yani eğriliğin birim hız büyüklüğündeki negatif değişimine karşılık gelir (Melonakos ve ark., 2008).

Matematiksel ifadesi ve ispatı aşağıdaki gibidir:

$$\frac{\partial}{\partial t} ds = -(\mathbf{K} \cdot \mathbf{V}) ds \quad (14)$$

**İspat (14)**

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial s} \right] ds &= (\mathbf{K} \cdot \mathbf{V}) \frac{\partial}{\partial s} ds \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial}{\partial s} ds \right) - \frac{\partial}{\partial s} \left( \frac{\partial}{\partial t} ds \right) &= [(\mathbf{K} \cdot \mathbf{V}) ds] \frac{\partial}{\partial s} \\ \Rightarrow \left( \frac{\partial}{\partial t} ds \right) &= -(\mathbf{K} \cdot \mathbf{V}) ds. \end{aligned}$$

(8) integralinin minimizasyonu için, sürekli bir  $C$  eğrisi,  $E$  enerji fonksiyonelinin yerel minimumu olmalıdır. Riemann anlamında  $E$  enerjisinin yerel minimumlarının sayısını sınırlandırmak için,  $\varphi$  düzgün olarak seçilmelidir. Eğer  $\varphi$  düzgün değilse, eğri çok hızlı bir şekilde istenmeyen bir yerel minimum noktaya doğru evrilir. Bu durumda, eğrinin düzgünleştirici bir filtreden geçirilmesi gerekir (Pichon, 2005).

Finsler anlamında bir gradyan akış modeli, (8) enerji integralini minimize edecek şekilde eğriyi evrilten bir modeldir. Bir başka deyişle, gradyan akışı enerji değişimini sağlayan bir  $C$  eğrisinin hareketini, ya da evrilimini veren bir diferensiyel denklemdir. (8) enerji integrali,  $s$  yay uzunluğu yerine  $x$  değişkeni ile yeniden parametrisasyonu yapılır ve  $\varphi$  'nin birinci dereceden homojen olduğu ve parametreler arasında  $x = x(s)$  birebir ilişkisi

$$\frac{dx}{ds} = \frac{1}{|C_x|} \text{ ve } C_s = \frac{C_x}{|C_x|}$$

dikkate alınırsa

$$E(C) = \int_C \varphi(C, C_s) ds = \int_0^1 \varphi \left( C, \frac{C_x}{|C_x|} \right) |C_x| dx \quad (15)$$

şeklinde yazılabilir.

### Enerji Fonksiyonelinin Birinci Varyasyonu

Ağırlıklı anizotropik mesafe fonksiyonelinin (15) birinci varyasyonunu,  $t$  zaman değişimine göre türevini alarak hesaplayalım:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \int_C \varphi(C, C_s) ds = \int_0^1 \frac{d}{dt} \left[ \varphi \left( C, \frac{C_x}{|C_x|} \right) |C_x| \right] dx. \quad (16)$$

Burada  $x$  ve  $t$  birbirinden bağımsız parametrelerdir. Görüntü manifoldu üzerinde bir  $x \in M$  noktasından geçen tüm eğrilerin birim teğet vektörlerine  $\tau$  denirse, bu birim teğet vektörler birim çemberin bir elemanı olarak düşünülebilir. Yani  $\tau \in S^1$  ve bir parametredir. Buna göre (16) yeniden yazılırsa,

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^1 \frac{d}{dt} [\varphi(x, \tau) |C_x|] dx \quad (17)$$

elde edilir. Şimdi türevi hesaplayalım;

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \int_0^1 \frac{d}{dt} \left[ \varphi \left( C, \frac{C_x}{|C_x|} \right) |C_x| \right] dx \\ &= \int_0^1 \left[ \varphi_x C_t |C_x| + \varphi_\tau \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{C_x}{|C_x|} \right) |C_x| + \varphi \frac{\partial}{\partial t} (|C_x|) \right] dx \end{aligned} \quad (18)$$

Bu integral içindeki terimleri ayrı ayrı integraller olarak alıp, düzenleyelim.

$$E_1 = \int_0^1 \varphi_x C_t |C_x| dx \quad (19)$$

$$E_2 = \int_0^1 \varphi_\tau \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{C_x}{|C_x|} \right) |C_x| dx \quad (20)$$

$$E_3 = \int_0^1 \varphi \frac{\partial}{\partial t} (|C_x|) dx \quad (21)$$

Öncelikle (20) 'deki türev

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{C_x}{|C_x|} \right) = \frac{C_{xt}|C_x| - C_x \frac{1}{2} (C_x, C_x)^{-\frac{1}{2}} 2(C_{xt}, C_x)}{|C_x|^2} = \frac{C_{xt}(I - C_s^T C_s)}{|C_x|}$$

şeklinde hesaplanır. Uzayda herhangi bir  $\vec{u}$  vektörünün  $\vec{v}$  vektörü üzerine dik izdüşümü, yani projeksiyonu Young (1930):

$$\text{Proj}_{\vec{v}} \vec{u} = \left( \frac{\vec{u} \cdot \vec{v}}{v^2} \right) \vec{v} \quad (22)$$

kullanılarak

$$\text{Proj}_{C_s} C_{xt} = \frac{C_{xt} C_s^T}{|C_s|^2} C_s = C_{xt} C_s^T C_s \quad (23)$$

yazılır.  $C_{xt} C_s^T C_s$  ve  $\varphi_\tau$  büyüklükleri, sırasıyla, eğrinin teğeti ve normali yönünde olduğundan  $\varphi_\tau \perp$

$$C_{xt} C_s^T C_s \text{ ve } \varphi_\tau \cdot C_{xt} C_s^T C_s = 0 \text{ eşitliğinden } \varphi_\tau \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{C_x}{|C_x|} \right) |C_x| = \varphi_\tau \frac{C_{xt}(I - C_s^T C_s)}{|C_x|} |C_x| = \varphi_\tau C_{xt}$$

bulunur. Sonuç olarak,  $E_2$  integrali

$$E_2 = \int_0^1 \varphi_\tau C_{xt} dx \quad (24)$$

olarak bulunur. Bu integral  $\int u dv = uv - \int v du$  kısmi integrasyon ile,

$$u = \varphi_\tau \Rightarrow du = \frac{\partial}{\partial s} (\varphi_\tau) |C_x| dx,$$

$$dv = C_{xt} dx \Rightarrow v = C_t$$

yazılarak integre edilirse,

$$E_2 = \varphi_\tau C_t \Big|_0^1 - \int_0^1 C_t \frac{\partial}{\partial s} (\varphi_\tau) |C_x| dx = - \int_0^1 C_t \frac{\partial}{\partial s} (\varphi_\tau) |C_x| dx \quad (25)$$

elde edilir. Burada kapalı eğri tanımından dolayı  $C_t(0) = C_t(1) = 0$  'dır. (21)'deki  $E_3$  integralindeki türev hesaplanır.

$$\frac{\partial}{\partial t} (|C_x|) = \frac{\partial}{\partial t} \langle C_x, C_x \rangle^{\frac{1}{2}} = \langle C_{xt}, C_s \rangle$$

ve yerine yazılırsa,

$$E_3 = \int_0^1 \varphi C_{xt} \cdot C_s dx \quad (26)$$

bulunur. Burada yine kısmi integrasyon uygulanır ve  $\varphi(x, \tau) = \varphi(C, C_s)$  göz önüne alınır,

$$\begin{aligned} E_3 &= - \int_0^1 C_t \frac{\partial}{\partial s} (\varphi C_s) |C_x| dx \\ &= - \int_0^1 C_t \left( \varphi_x \frac{\partial \varphi}{\partial s} C_s + \varphi_\tau \frac{\partial \tau}{\partial s} C_s + \varphi C_{ss} \right) |C_x| dx \\ &= - \int_0^1 C_t \left( (\varphi_x C_s) C_s + (\varphi_\tau C_{ss}) C_s + \varphi C_{ss} \right) |C_x| dx \end{aligned}$$

bulunur. Sonuç olarak,  $E_t = E_1 + E_2 + E_3$

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^1 C_t \varphi_x |C_x| dx - \int_0^1 C_t \frac{\partial}{\partial s} \varphi_\tau |C_x| dx - \int_0^1 C_t \left[ (\varphi_x C_s) C_s + (\varphi_\tau C_{ss}) C_s + \varphi C_{ss} \right] |C_x| dx$$

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^1 C_t \left\{ [\varphi_x - (\varphi_x C_s) C_s] - \left[ \frac{\partial}{\partial s} \varphi_\tau + (\varphi_\tau C_{ss}) C_s \right] - \varphi C_{ss} \right\} |C_x| dx$$

elde edilir (Pichon, 2005). Burada integral içerisindeki terimler:

$$\begin{aligned} \varphi_x - (\varphi_x C_s) C_s &= (I - C_s C_s^T) \varphi_x \\ \frac{\partial}{\partial s} \varphi_\tau + (\varphi_\tau C_{ss}) C_s &= (I - C_s C_s^T) \frac{\partial}{\partial s} \varphi_\tau \end{aligned}$$

şeklindedir.  $\varphi_\tau \perp C_s$  olduğundan  $\varphi_\tau$  yerine

$$\varphi_\tau = (I - C_s C_s^T) \varphi_\tau$$

kullanılırsa,

$$\frac{\partial}{\partial s} \varphi_\tau = \frac{\partial}{\partial s} \left( (I - C_s C_s^T) \varphi_\tau \right) = (I - C_s C_s^T) \frac{\partial}{\partial s} (\varphi_\tau) - (C_{ss} \varphi_\tau) C_s$$

bulunur. Elde edilen sonuçlar  $E_t$  integralinde yerine yazılırsa:

$$E_t = \int_0^1 C_t \left\{ (I - C_s C_s^T) \left( \varphi_x - \frac{\partial}{\partial s} \varphi_\tau \right) - \varphi C_{ss} \right\} ds \quad (27)$$

elde edilir.

Bir  $\int \langle a, b \rangle ds$  integralinin minimum olması için  $b = -a$  olmalıdır. Yani  $\int \langle a, -a \rangle ds = -\int a^2 ds$  olmalıdır (Kühnel, 2015). Dolayısıyla  $E_t$  integralinin minimum değer alması için:

$$C_t = -(I - C_s C_s^T) \left( \varphi_x - \frac{\partial}{\partial s} \varphi_\tau \right) + \varphi C_{ss} \quad (28)$$

olmalıdır (Pichon, 2005). (28) denklemini Finsler anlamında bir eğrinin evrilimini veren diferansiyel denklemdir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

(28) denkleminde  $C, E$  enerji integralini minimize eden eğri ve  $\varphi$  maliyet fonksiyonudur. Bu denklemde yer alan diğer kısmi türevli bileşenlerin anlamları:

- $C_s$  : Eğrinin birim teğet vektörü.
- $C_s^T$  : Eğrinin birim teğet vektörünün transpozu.
- $\varphi_x$  : Maliyetinin  $x$  konumundaki gradyanı ( $\varphi_x = \nabla_x \varphi$ ). İki boyutta,  $x = (x_1, x_2)$  noktası için  $\nabla_x \varphi = \varphi_{x_1} \mathbf{i} + \varphi_{x_2} \mathbf{j}$  dir.
- $\varphi_\tau$  : Maliyetinin  $\tau$  birim teğet vektör yönündeki gradyanı ( $\varphi_\tau = \nabla_\tau \varphi = \tau \nabla \varphi$ ).
- $C_{ss}$  : Eğrinin eğrilik vektörü.

Burada önemli olan  $\varphi$  maliyet fonksiyonunun seçimidir. Daha önceden de bahsedildiği gibi bir pattern detektör seçilebilir. Burada pattern olarak kenarlarla ilgilendiğimiz için maliyet fonksiyonu yerine yön bağımlı bir kenar bulucu da seçilebilir. Sayısal hesaplamalar için Algoritma 1 izlenir.

**Algoritma 1: Finsler Eğri evrimi**


---

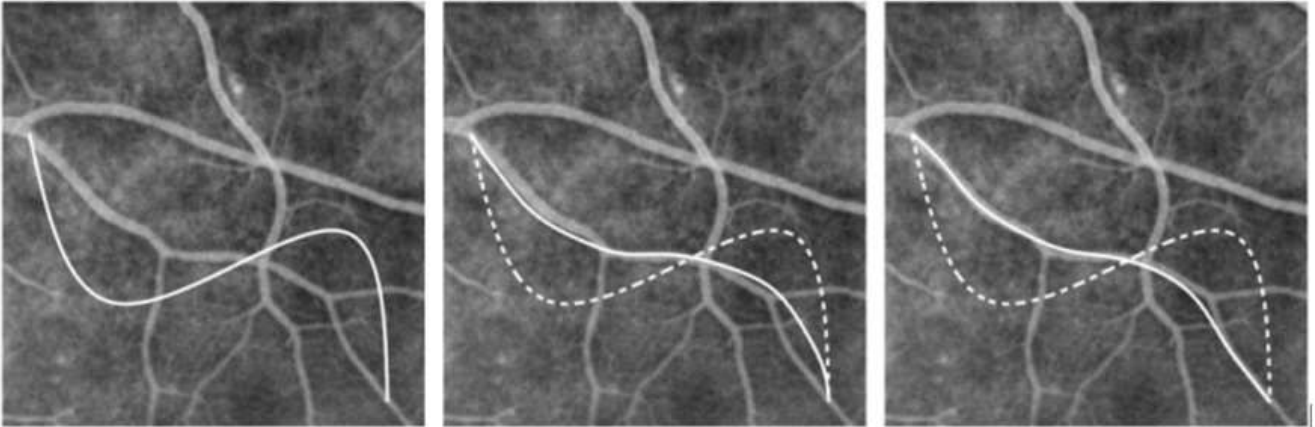
```

1 İşlenecek görüntüyü yükle.;
2 Gri seviyeli görüntüye çevir.;
3 Başlangıç eğrisini oluştur.;
4 for her bir t için do
5    $C_s = \frac{C(x_{i+1}, y_j) - C(x_{i-1}, y_j)}{2\Delta t}$  ve;
6    $C_{ss} = \frac{C(x_{i+1}, y_j) - 2C(x_i, y_j) + C(x_{i-1}, y_j)}{\Delta t^2}$ ;
7   merkezi fark ile türevleri hesapla;
8   Uygun bir  $\varphi$  maliyet fonksiyonu belirle.;
9   Merkezi fark türevleri ile  $\varphi_x = \nabla_x \varphi$  hesapla.;
10   $\tau$  birim teğet yön vektörlerini oluştur.;
11  Yukarıdaki türev formüllerini kullanarak  $\varphi_\tau = \nabla_\tau \varphi = \tau \cdot \nabla \varphi$ 
    hesapla.;
12   $C_t = -(I - C_s C_s^T)(\varphi_x - \frac{\partial}{\partial s} \varphi_\tau) + \varphi C_{ss}$  hesapla.;
13   $C_{t+1} \leftarrow C_{t+1} + \Delta t C_t$ ;
14 end

```

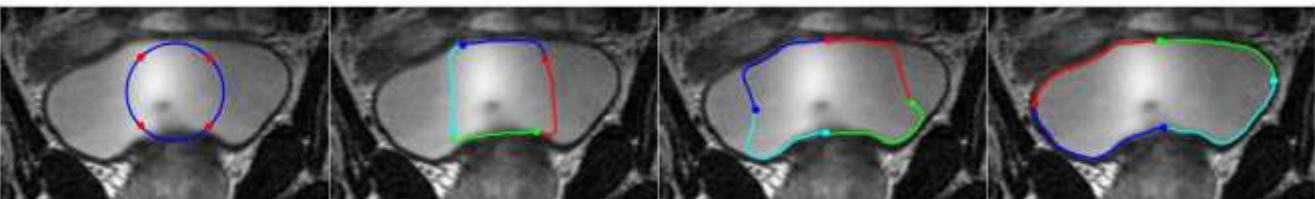
---

Bu konudaki Melonakos ve ark. (2008) çalışmasında maliyet fonksiyonunu analitik olarak belirlemek yerine başlangıç eğrisi üzerindeki her noktada bir biçim detektör alınarak, sınır ağları ile bir eğitimden geçirilmiş ve en büyük değişimin olduğu yön seçilmiştir. Şekil 1'de soldan sağa başlangıç eğrisi, evrilen eğri ve son durumu görülmektedir.



Şekil 1. Biçim detektör kullanılarak evrilen eğri incelemesi (Melonakos ve ark. 2008).

Da Chen ve ark. (2016) çalışmasında Finsler manifoldunda bir başlangıç kontur eğrisinin hareketleri incelenerek, medikal görüntülerde nesne segmentasyonu işlemi yapılmıştır. Bu çalışma kontur eğrileri Finsler metriği kullanılarak görüntü segmentasyonu için eğri evrilimi modeli tanıtılmıştır. Bu iki çalışma, burada incelenen Finsler eğri evrilimi modelinin kullanımına birer örnektir.



Şekil 2. Kontur eğrileri ile Finsler manifoldunda eğri evrimi incelemesi (Da Chen ve ark. 2016).

Riemann eğri evrilimine bir örnek, Estellers ve ark. (2013) çalışmasında harmonik aktif kontur kullanılarak eğri evrilimi incelenmiş ve maliyet fonksiyonu olarak görüntü manifoldu üzerinde bir kenar algılayıcı Riemann metriği kullanılmıştır. Medikal görüntülerdeki sonuçları Şekil 3'de görülmektedir. Görüntülerdeki kırmızı ile belirtilen kontur başlangıç eğrisi, mavi ile belirtilen kontur ise eğri evriliminin kenarları çevreleyecek şekildeki sonucudur.



Şekil 3. Seviye eğrileri ile Riemann manifoldunda eğri evrimi incelemesi (Estellers ve ark. 2013).

Buradaki örnekler ele alındığında, Finsler anlamında eğri evrilimi için maliyet fonksiyonu iki türlü belirlenmektedir. Birincisi başlangıç eğrisi üzerindeki herhangi bir noktayı içine alan belli boyutlardaki dikdörtgen çerçeve içerisindeki görüntüdeki en büyük değişimi veren yönü maliyet fonksiyonu olarak seçmektir. İkincisi ise seviye eğrileri ile Riemann metriği kullanarak mesafe ölçümü yapan bir maliyet fonksiyonu belirlemektir.

Bu model ve benzerlerinin yazılım ortamlarına entegrasyonu yazılım dilinden bağımsız olarak diferensiyel modelin sayısallaştırılması ile olmaktadır. Segmentasyon, filtreleme, kenar bulma gibi görüntü işleme operasyonlarında diferensiyel modeller kullanıldığından kolayca entegrasyonu sağlanacaktır. Okuyucular <https://github.com/HAYDARKILIC> adresinden örnek modellere erişebilirler.

## SONUÇ

Sonuç olarak Finsler anlamında bir ölçüm yapabilmek için görüntüye en uygun maliyet fonksiyonu belirlemek gerekmektedir. Finsler metriği kullanılarak görüntü işleme uygulamaları arasında yer alan, segmentasyon, gürültü giderme gibi işlemlerin kolayca üstesinden gelinebilir (Kolmogorov ve Boykov, 2005).

Finsler metrik yaklaşımı ile görüntü işleme uygulamalarına iyi bir çözüm sunan Zucchini (1991); Zucchini (1993) makalelerinde yer alan ve adını ünlü fizikçi Polyakov'dan alan "Polyakov Action" enerji modelinde görülmektedir. "Polyakov Enerji Modeli"nde enerji integrali görüntünün yapısına uygun bir metrik seçimine imkan vermektedir. Ayrıca görüntü işleme uygulamalarına uygun enerji fonksiyoneli yazılarak gürültü giderme, segmentasyon, kontrast geliştirme gibi işlemler yapılabilir (Jelena, 2015; Kimmel ve ark. 1997). Sonraki çalışmalarda, Polyakov enerji integrali modeli kullanılarak görüntü işleme operasyonları derinlemesine araştırılacak ve sonuçları sunulacaktır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

Boyd, S., Boyd, S. P., & Vandenberghe, L. (2004). Convex optimization. Cambridge university press.



- Caselles V, Kimmel R, Sapiro G, 1997. Geodesic Active Contours. *International Journal of Computer Vision*, 22 (1): 61–79.
- Chen, D., Mirebeau, J., & Cohen, L.D. (2016). A New Finsler Minimal Path Model with Curvature Penalization for Image Segmentation and Closed Contour Detection. *2016 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, 355-363.
- Dokur, E., Ceyhan, S., & Kurban, M. (2017). Finsler Geometry for Two-Parameter Weibull Distribution Function. *Mathematical Problems in Engineering*, 2017, 1-6.
- Estellers V, Zosso D, Bresson X, Thiran JP, 2013. Harmonic active contours. *IEEE Transactions on Image Processing*, 23 (1): 69–82.
- Jelena S, 2015. Anisotropic frameworks for dynamical systems and image processing. Ph. D. thesis, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodnomatematički fakultet u Novom Sadu.
- Kilic H, Ceyhan S, 2021. Riemann anlamında eğri evrim modeli incelemesi: Görüntü segmentasyonu uygulaması. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 8 (2): 693–721.
- Kılıç, H. & Ceyhan, S. (2022). Yeni Bir Anizotropik Metrik Kullanılarak Renkli Görüntü İyileştirme. *30. IEEE Sinyal İşleme ve İletişim Uygulamaları Kurultayı*, (Yayın no, 276).
- Kimmel R, Sochen N, Malladi R, 1997. From high energy physics to low level vision. In *International Conference on Scale-Space Theories in Computer Vision*, 236–247.
- Kolmogorov V, Boykov Y, 2005. What metrics can be approximated by geo-cuts, or global optimization of length/area and flux. In *Tenth IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV'05)*, 564–571.
- Kühnel W, 2015. *Differential geometry, Curves - Surfaces - Manifolds, Volume 77*. American Mathematical Soc., 3th edition.
- Lee JM, 2006. *Riemannian manifolds: An introduction to curvature, Volume 176*. Springer Science & Business Media.
- Melonakos J, Pichon E, Angenent S, Tannenbaum A, 2008. Finsler active contours. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 30 (3): 412–423.
- Pichon E, 2005. Novel methods for multidimensional image segmentation. Ph. D. thesis, Georgia Institute of Technology.
- Rund H, 2012. *The differential geometry of Finsler spaces, Volume 101*. Springer Science & Business Media.
- Shen YB, Shen Z, 2016. *Introduction to modern Finsler geometry*. World Scientific Publishing Company.
- Yajima, T., & Nagahama, H. (2009). Finsler geometry of seismic ray path in anisotropic media. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 465, 1763 - 1777.
- Yajima, T., & Nagahama, H. (2015). Finsler geometry for nonlinear path of fluids flow through inhomogeneous media. *Nonlinear Analysis-real World Applications*, 25, 1-8.
- Young JW, 1930. *Projective geometry, Volume 4*. American Mathematical Soc.
- Zach, C., Shan, L., & Niethammer, M. (2009). Globally Optimal Finsler Active Contours. *Pattern recognition: DAGM Symposium, proceedings. DAGM (Organization)*, 5748, 552-561.
- Zucchini R, 1991. A polyakov action on riemann surfaces. *Physics Letters B*, 260 (3-4): 296–302.
- Zucchini R, 1993. A polyakov action on riemann surfaces (ii). *Communications in mathematical physics*, 152 (2): 269–297.

## **Deep Learning Approaches for Classification of Breast Cancer in Ultrasound (US) Images**

Ishak PACAL

**ABSTRACT:** Breast cancer is one of the deadliest cancer types affecting women worldwide. As with all types of cancer, early detection of breast cancer is of vital importance. Early diagnosis plays an important role in reducing deaths and fighting cancer. Ultrasound (US) imaging is a painless and common technique used in the early detection of breast cancer. In this article, deep learning-based approaches for the classification of breast US images have been extensively reviewed. Classification performance of breast US images of architectures such as AlexNet, VGG, ResNet, GoogleNet and EfficientNet, which are among the most basic CNN architectures, has been compared. Then, transformer models, which are one of the most popular deep learning architectures these days and show similar performance to the performance of CNN' architectures in medical images, are examined. BUSI, the only publicly available dataset, was used in experimental studies. Experimental studies have shown that the transformer and CNN models successfully classify US images of the breast. It has been observed that vision transformer model outperforms other models with 88.6% accuracy, 90.1% precision, 87.4% recall and 88.7% F1-score. This study shows that deep learning architectures are successful in classification of US images and can be used in the clinic experiments in the near future.

**Keywords:** Deep learning, breast cancer, classification, breast cancer classification, transformer, CNN, VGG, ResNet

## INTRODUCTION

Breast cancer is the most common type of cancer in women and is the leading cause of cancer-related deaths. Breast cancer is associated with a tumor that occurs due to the alteration and uncontrolled proliferation of one of the cell groups that make up the breast tissue. As in all types of cancer, in breast cancer, the cancerous tissue first spreads to its immediate surroundings. In breast cancer, the cancerous tissue, which can spread to the lymph nodes close to the breast, then spreads to other organs and passes into an incurable stage. In women, more than 2.26 million new cases of breast cancer and 685 000 deaths were recorded in 2020 (Siegel et al., 2022). As with all cancers, early detection of breast cancer can prevent the spread of cancer and even ensure that it is effectively treated and controlled. In studies, early diagnosis of breast cancer reduces breast-cancer-related deaths by 40% (Seely and Alhassan 2018). Such statistical information strongly emphasizes the vital importance of early diagnosis. Compared to other methods such as mammography and biopsy in the diagnosis of breast cancer, ultrasound imaging (US) has advantages such as painless, comfortable, and real-time operation. It is a popular imaging system especially for preliminary diagnosis. As in other imaging methods, the experience of the radiologist in breast cancer is the most decisive factor for the correct diagnosis in US.

Computer aided diagnosis systems (CAD) have been developed for a long time to diagnose many types of cancer (Pacal et al., 2020, Kilicarslan et al., 2021, Wang et al., 2021). CAD systems based on mammography images, pathology images, and US images have been developed for the diagnosis of breast cancers, but most of these systems were based on conventional machine-based systems. These systems lack accuracy and precision but are particularly lacking in generalizability (Pacal and Karaboga 2021). Recently, almost all these problems have been resolved with deep learning-based systems. Deep learning can learn from the experience of many specialist physicians, especially in medical image processing, and can be used effectively to improve outcomes based on a physician (Ozkok and Celik 2022). Thus, besides helping the specialist physician, it can make a serious contribution to the diagnosis of breast cancer. Deep learning architectures being fed with big data, having high generalization capabilities and discovering more useful features from data have made it a popular research area (Lecun et al., 2015). The adventure of deep learning, which started with object detection and classification, has taken the most remarkable place in many fields such as medical image processing, natural language processing, defense industry and autonomous vehicles.

Convolutional neural networks (CNNs) are the most important architecture that makes deep learning architectures popular in every field (Lecun et al., 2015). CNN architectures can extract useful features from raw data, learn from it, and carry out on many important tasks such as detection, classification and prediction (Işık and Artuner 2020, Ozkok and Celik 2021). The main advantage of CNNs is that they automatically detect important features without any human supervision (Pacal et al., 2022). CNN architectures, which achieved significant success firstly in object classification, later takes a place in many areas. CNNs are widely used in many fields such as computer vision, speech processing, face recognition and medical image processing. With the ever-increasing success of CNNs, both deep learning architectures have become popular and have gained a place in many fields. CNNs are used in almost all algorithms based on deep learning. In recent years, CNNs can be used in a hybrid structure with many deep learning architectures (Bayat and Isık 2022).

There are many deep learning-based approaches for diagnosing breast cancer using US images. These approaches are all CNN-based approaches and are generally studies done in the last few years. Some of the prominent studies among these approaches are as follows. Ragab et al (Ragab et al., 2022) proposed the Ensemble Deep Learning Effective Clinical Decision Support System for the diagnosis of

breast cancer. This system offers a way to assist radiologists and healthcare professionals using US images. In the proposed method, three of the popular deep learning models are selected for feature extraction and a more powerful machine learning technique is presented for breast cancer detection. In another similar study, Zhang et al. (Zhang et al., 2021) presented a multitasking learning-based method for segmenting and classifying breast US images. In this method, soft and hard attention mechanisms are used simultaneously for the tasks. In this method, a dense CNN encoder is used in the classification process, and a decoder is also included. This decoder provides up sampling. Later, these units relate to attention-gated (AG) units with soft attention mechanism. The proposed model follows a successful path in the classification of US images. Eroglu et al. (Eroğlu et al., 2021) proposed a hybrid CNN-based method for the diagnosis of breast cancer using US images. This hybrid model has separately acquired and combined the features of AlexNet, MobileNetV2 and ResNet50 models. Thus, the proposed method has been used more successfully than single models in the diagnosis of breast cancer. Ayana et al. (Ayana et al., 2022) presented a new transfer learning-based approach that includes multiple CNN models for early detection of breast cancer from US images. To do this, he used features learned from the large natural image dataset ImageNet (Russakovsky et al., 2015). They then used the weights trained on the cancer cell line microscopic image dataset for transfer learning to train the breast US images. The main purpose here is to achieve more successful results than models trained with transfer learning.

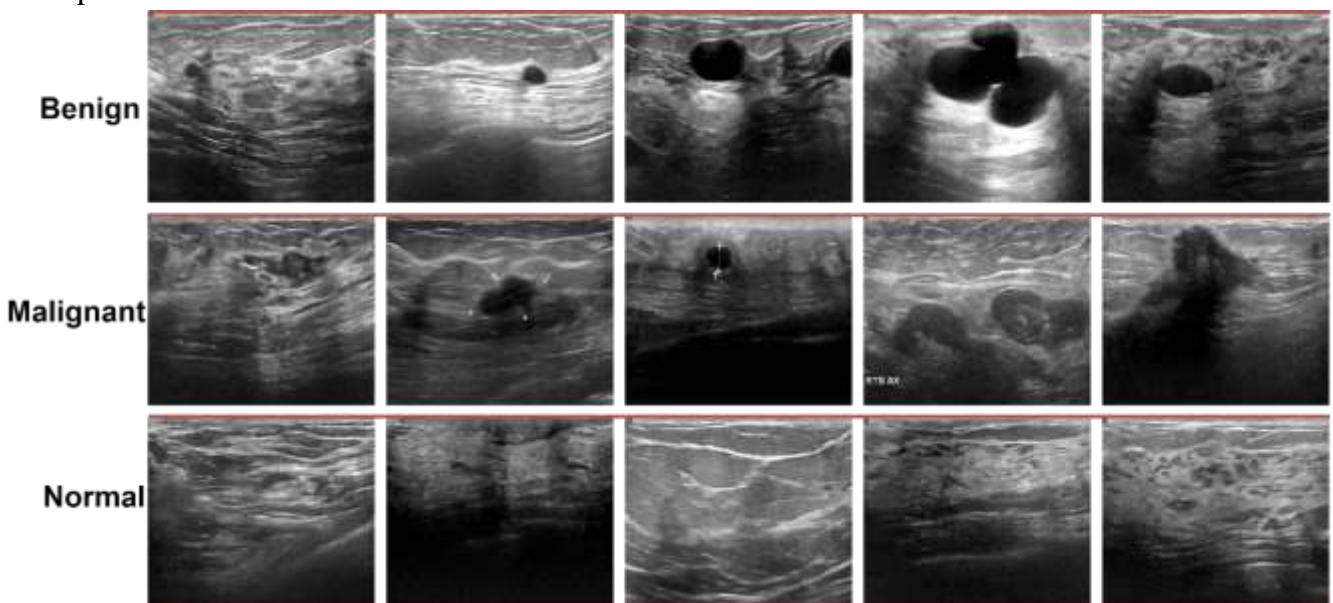
Joshi et al. (Chandra et al., 2022) presented a novel approach to the classification of breast US images. This approach is a new method based on deep learning for the pre-diagnosis of breast cancer. This proposed technique used different data augmentation techniques and transfer learning to increase model performance. The proposed method used two different breast US datasets. In the experimental results of this technique, the model showed accurate and fast prediction performance on the test set, and it seemed that deep learning will be promising to help radiologists in clinical applications in the future. Pourasad et al. (Pourasad et al., 2021) designed a method for diagnosing breast tumors on US images. The proposed approach includes six techniques to detect and segment ultrasound images. First, the features of the images were extracted using the fractal method, while the k-nearest neighbor, support vector machine, decision tree and Naive Bayes classification techniques were used to classify the images. Finally, CNN architecture was used to classify breast cancer based on direct US images. Considering the experimental results of the proposed method, it seems that deep learning techniques offer successful results. Jabeen et al. (Jabeen et al., 2022) proposed a deep learning-based system for the classification of breast cancer in US images. The proposed deep learning model is based on a DarkNet53 model and several deep learning techniques. In the final stage, the best selected features are combined using a new probabilistic serial approach. This method gave remarkable results on the public dataset. In conclusion, studies in the literature show that deep learning approaches can be used for early detection of breast cancer from breast US images.

In this study, we used deep learning methods to classify US images for early detection of breast cancer. We examined the performance of the most popular and current deep learning methods on the BUSI (Al-Dhabyani et al., 2020) US public dataset. We employed transfer learning and data augmentation techniques to increase the performance of deep learning models. We conducted a detailed study for transformer, which is the most popular deep learning technique in medical image processing. Our aim here is to automatically recognize tumors in breast US images with the help of deep learning, and thus to assist radiologists. The rest of the article is organized as follows. Section 2 covers the deep learning approaches, dataset and training procedures used for breast cancer diagnosis. Section 3 presents the experiments, which contains the setup, experimental results, and comparisons. Finally, some remarks and conclusions are given in Section 4.

## MATERIALS AND METHODS

### Dataset and data augmentation

In deep learning architectures, the model and a sufficient dataset are the two most basic elements. A sufficient dataset is essential to the performance of data-hungry deep learning architectures. In particular, the generalization ability of a trained model on the test dataset depends on the training data. Therefore, data-hungry deep learning architectures are often trained with high-scale data. This study employs the Breast Ultrasound Images Dataset (Dataset BUSI) to classify breast cancer (Al-Dhabyani). This dataset was collected from 600 female patients aged 25-75 years in 2018. Each image is 500x500 pixels in size and consists of 780 images in total. This dataset consists of three categories: normal (133 images), malignant (210 images), and benign (487 images). In addition, ground truth images of each breast US image are available. This is for use of US images in segmentation or detection. Figure 1 shows examples from the BUSI dataset.



**Figure 1.** Some US images of the BUSI dataset

BUSI dataset is not fully sufficient for training deep learning architectures. Therefore, simple data augmentation techniques such as horizontal flip, vertical flip and rotation were used during the training. The aim here is to focus on the performance of deep learning architectures rather than the performance of dataset augmentation techniques. Therefore, by applying simple data augmentation techniques, the dataset has been made suitable for the deep learning environment. In this study, we divided the BUSI dataset into three parts: training, validation, and testing. 70% of the dataset is training data, 15% is validation and the remaining 15% is test data. The test data was never used in the training operations, but only for the evaluation of the model, so that the generalization ability of the model was tested on unseen data.

### Convolutional neural networks (CNNs)

CNNs are the most popular and interesting of the deep learning architectures. CNNs are a multilayer neural network frequently used in image analysis and consist of an input layer, an output layer, and a hidden deep layer. A CNN architecture accepts images as input and could automatically extract features without the need for handcrafted feature extraction methods and approaches. CNNs take their name from their most basic layer, the convolution layer. The other base layers are pooling, activation, dropout, Fully Connected (FC) Layers. Each layer performs a different task assigned to it.

Brief summaries of each layer are as follows. **The convolution layer** is used to automatically extract features by applying a linear process called convolution. Discoveries of the most useful features take place in this layer with the help of filters. **The activation function** is the only construct that decides whether a selected neuron is activated or not (Kiliçarslan and Celik 2021). Therefore, it plays an important role in the training of the network. **The pooling layer** is the unit where different techniques are applied for the discovery of features, that is, subsampling. Various pooling techniques such as maximum, minimum, and average are used. A **drop layer** is one of the regularization techniques. It is used to randomly omit some neurons in the hidden layers. Thus, the number of parameters of the network is reduced. **The fully connected (FC) layer** may contain more than one convolutional or pooling layer. It consists of a series of fully connected layers that transform and connect every neuron in one layer to every neuron in the other layer in fully connected layers (Adem and Kiliçarslan 2021).

In this study, we give a brief explanation of some popular and basic deep learning architectures. We only give figures for some architectures, because all these models are quite common and popular. Our aim is to examine which models are more successful by making a short and concise explanation and to compare the performance of the models accordingly.

In this study, several popular CNN architectures were used to classify US breast tumor images. Our aim here is to examine which architecture is more successful. As it is known, CNN architectures have been continuously developed to classify ImageNet (Russakovsky et al., 2015) images more successfully. **AlexNet** (Krizhevsky et al., 2012) comes as one of the most basic architectures of these CNN architectures. AlexNet won the ImageNet large-scale image recognition competition in 2012. In this model, the depth of the network is increased compared to its first architect, LeNet-5. VGG architecture is another CNN model used. **VGG** (Simonyan and Zisserman 2015) architecture is another popular CNN architecture used in this study. VGG stands for Visual Geometry Group; it is a standard CNN architecture with multiple layers. While VGG16 architectures consist of 16 layers, on the other hand, VGG19 states that it consists of 19 layers. Developed as a deep neural network, VGG is currently still one of the most popular image recognition architectures. Figure 2 shows the VGG16 architecture.

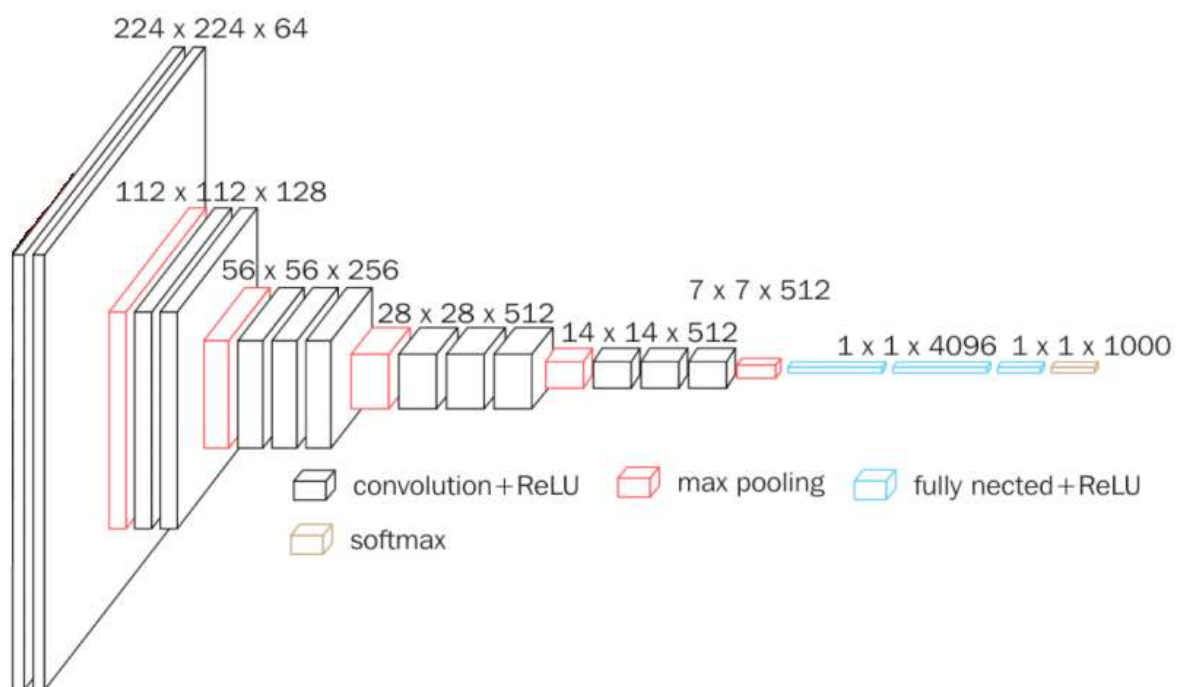


Figure 2. The VGG16 model architecture

Another architecture, **GoogLeNet** (Szegedy et al., 2015), has 22 layers, a variant of the Inception Network, a CNN developed by researchers at Google. The GoogLeNet architecture is a high-performance network that is frequently used in computer vision tasks such as image classification and object detection. Another popular **ResNet** (He et al., 2016) is a deep convolutional neural network that stacks residual blocks to form a network. ResNet architecture is a high-performance network that is frequently used in many object detection algorithms and object recognition. According to the number of layers of ResNet networks; It can be divided into models such as ResNet-34, ResNet-50 and ResNet-101. Another network used in this study is the **EfficientNet** (Tan et al., 2020) model. This network is suggested from Google Research, Brain team. Being a deep network, EfficientNet has made a significant contribution to the literature by introducing a new scaling method that equally scales all the depth, width, and resolution dimensions of the network. Later, many architectures were based on this idea of scaling.

In recent years, the **transformer** (Vaswani et al., 2017) model has managed to become one of the main elements of advances in deep learning and deep neural networks. In fact, transformers used for advanced applications in natural language processing soon found their way into computer vision, where they gradually replaced convolutional neural networks (CNN) for many complex tasks. The most up-to-date architecture used in the study is transformers. These structures use a new architecture called 'Attention Is All You Need'. In other words, they use the attention mechanism. Transformer is an architecture to convert one string to another with the help of two parts (Encoder and Decoder), but it does not rely on recurrence and convolutions to produce an output. Figure 2 demonstrates the A transformer (Attention Is All You Need) architecture.

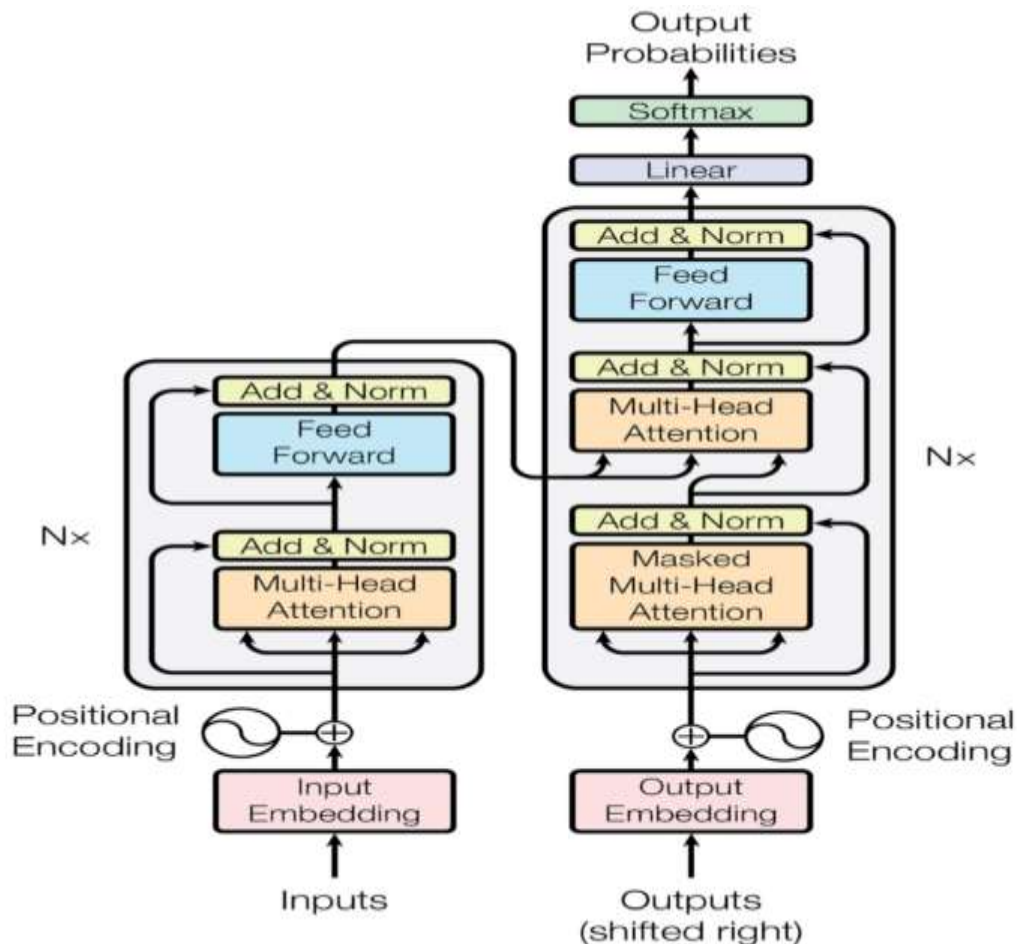


Figure 3. The transformer - model architecture

## Training

To conduct the experimental results more objectively, we performed the following steps. Most studies that classify tumors from breast US images have used several deep learning architectures, and in general these architectures are outdated but popular ones. For example, VGG and ResNet architectures are frequently used. We conducted a wider study using both popular and current architectures. These architectures are AlexNet, VGG, GoogleNet, ResNet, EfficientNet and transformers, respectively. To conduct a more stable experiment in these architectures, SGD optimizer, 0.001 learning rate and 0.9 momentum are used the same in all architectures. Transfer learning was used because the BUSI dataset contains insufficient number of US images. Transfer learning is the process of transferring the weights of a model trained in one area to a different area. It also allows convergence to occur with less epoch and is often used in small datasets. In this study, we performed transfer learning by using ImageNet weights of each model. In addition to these, basic data augmentation techniques such as flip and rotation were used during the training. Furthermore, most studies do not have clear information on how the dataset is distributed in training, validation, and testing. It is stated in studies that it is generally used for 80% training and 20% for testing. Experimental results are difficult to interpret because there is no clear statement for validation. In this study, we used much clearer expressions compared to other studies. In this study, the first 15% of the data was used for the test set, the second 15% for the validation, and the remaining, 70% of the dataset, employed for the training data. The distribution showing the training, validation and test data of the data set used in our study is given in Table 1.

**Table 1.** Information on how the BUSI dataset is employed in this study

BUSI Dataset	Normal	Benign	Malignant
<b>Number of test images</b>	20 (1-20) sequence	65 (1-65) sequence	32 (1-32) sequence
<b>Number of validation images</b>	20 (21-40) sequence	65 (66-130) sequence	32 (33-64) sequence
<b>Number of training images</b>	93 (41-133) sequence	307 (131-437) sequence	146 (65-210) sequence

As can be seen in Table 1, the number of US images used in training, validation and testing and which image ranges are used are clearly indicated. Thus, a more objective experiment can be performed.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Experimental setup

In this study, all experiments were carried out with a PC with the following specifications. The most up-to-date version of Linux, Ubuntu 22.04, which is the most suitable operating system for deep learning platforms, was used. Hardware-wise, this computer consists of Intel® Core™ i7-12700K Processor (25M Cache, up to 5.00 GHz) processor, 64 GB DDR5 (5200Mhz) RAM and NVIDIA RTX 3090 graphics card. The NVIDIA RTX 3090 graphics card contains 10496 CUDA cores, 328 tensor cores, and uses a 384-bit memory interface with 24GB of GDDR6X memory. Python was used as programming language, PyTorch and NVIDIA CUDA Toolkit 11.7 were used as framework.

### Performance metrics

Evaluation or performance metrics are used to determine the generalization performance of a deep learning model. These metrics are the metrics that are common in measuring the performance of the model and especially its generalization ability. The most used metrics are Accuracy, Precision, Recall, and F1 score, and we used these metrics in our experimental study. Accuracy is the ratio of correct



guesses to the total number of guesses. Precision is the ratio of correct positive predictions to total positive predictions. Recall, also known as Sensitivity or True Positive Ratio (TPR), determines the ratio of correct positive predictions to total predictions in a specific actual class. Finally, the F1- score gives the weighted average between precision and recall. The mathematical formulas of these metrics are given in the equations below.

$$\text{Accuracy} = \frac{\text{Number of correct predictions}}{\text{Number of total predictions}} \quad (1)$$

$$\text{Precision} = \frac{\text{True Positive}}{\text{True Positive} + \text{False Positive}} \quad (2)$$

$$\text{Recall} = \text{Sensitivity} = \frac{\text{True Positive}}{\text{True Positive} + \text{False Negative}} \quad (3)$$

$$F1 = \frac{2 * \text{Precision} * \text{Recall}}{\text{Precision} + \text{Recall}} \quad (4)$$

### Experimental results and discussion

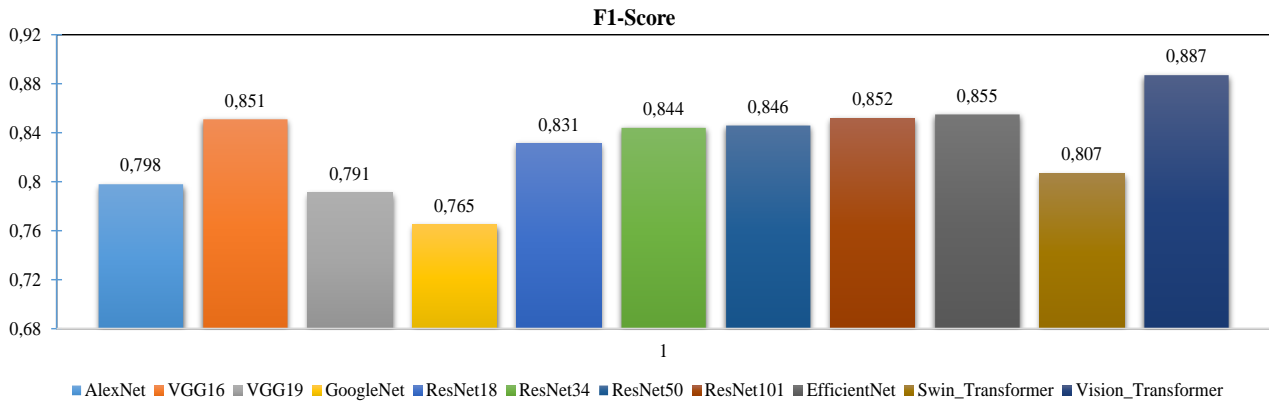
Although many studies have been presented for the diagnosis of breast cancer from US images, the objectivity of the studies is decreasing for the following two reasons. It is difficult to evaluate models with these data, as most of the studies include private datasets. Another reason is that many studies do not have detailed explanations of how the BUSI dataset is used. In this study, we explained in detail which data are used in training, validation, and testing in the BUSI dataset because the dataset has a very high effect on model performance. In addition, we conducted experiments to determine whether the diagnosis of breast cancer from US images would be successful with popular and current deep learning models. Experimental results for each model are shown in Table 2.

**Table 2.** Experimental results for each deep learning model

Model name	Accuracy	Precision	Recall
AlexNet	0.795	0.801	0.796
VGG16	0.854	0.858	0.855
VGG19	0.786	0.797	0.786
GoogleNet	0.756	0.772	0.759
ResNet18	0.826	0.835	0.828
ResNet34	0.838	0.854	0.834
ResNet50	0.831	0.864	0.829
ResNet101	0.847	0.875	0.831
EfficientNet	0.856	0.867	0.843
Swin_Transformer	0.819	0.819	0.796
Vision_Transformer	<b>0.886</b>	<b>0.901</b>	<b>0.874</b>

Considering Table 2, it is seen that the models performed successfully on the test data. As it is known, in deep learning approaches, repeatability cannot be guaranteed in the training process of the models. The main reason for this is that even if the same seeds are used, different results are obtained between CPU and GPU executions. It also arises from non-deterministic sources such as randomness. Therefore, we performed 5 runs for each model in our experiments and then gave the average. Thus, we have presented more stable results. Considering experiment results, VGG16, which is one of the popular architectures, seems to be quite successful. In ResNet architectures, the performance increased in proportion to the depth of the model. AlexNet and GoogleNet architectures showed less performance compared to other architectures. Transformers, which are excluded from CNN architectures, seem to be more successful. Transformers, which have recently become as popular as CNN in medical image processing, showed their success here as well. Vision transformers models are quite successful in

classifying breast US images in all metrics compared to other models. Figure 4 shows the performance of the F1 metric for each model.



**Figure 4.** The F1-score of the experimental results of each model

As seen in Figure 4, the vision transformer model is quite successful compared to other models. Since the F1 metric is the harmonic average of the precision and recall metrics, it is more robust in measuring performance compared to other metrics. Therefore, in short, the vision transformer model has successfully classified breast US images with a rate of close to 89%. Then, in the F1 metric, EfficientNet with 85.5%, ResNet101 with 85.2% and VGG16 with 85.1%, respectively, are more successful than other models. Although the VGG architecture does not have as deep a structure as the ResNet101 architecture, it has shown the same performance as ResNet101 in terms of performance. On the other hand, GoogleNet architecture showed the lowest performance with an F1-score of 76.5%. Deep models did not perform well in performance because the BUSI dataset is a small dataset and the number of images per class is also small. Even if data augmentation techniques are applied, deep models can show the desired performance with the sufficient dataset. It is predicted that there will be an increase in the performance of deeper architectures if the dataset is large-scale.

Although very simple data augmentation techniques such as flip and rotate were used during the training in this study, the performance of the models can be said to be quite good. The success of these models can be more than 90% (F1-score) with pre-processing and different data augmentation techniques before the training, together with the data augmentation techniques applied during the training. It could be increased even more with the use of techniques such as hyper-parameter optimization and ensemble learning methods. In addition to all these, if the data imbalance problem in the BUSI dataset is removed, the performance will increase even more.

## CONCLUSION

In this study, we applied deep learning methods in the diagnosis of breast cancer and made a detailed comparison. Early detection of breast cancer is of vital importance. Ultrasound (US) imaging is one of the most common methods used in the early diagnosis of breast cancer. Classification of breast US images was performed using the basic CNN architectures available in the literature and transformer structures, which have become very popular in medical image processing today. Simple data augmentation techniques and transition learning were used to increase the performance of the models. Experimental studies were applied on the BUSI data set, which is publicly available in the literature. Experimental studies have revealed that deep learning techniques for classification of breast US images are quite successful, and the vision transformer model is more successful than other models. In future studies, it is planned to present more specific models for the early detection of breast cancer from US

images. In this context, it is considered to propose a high-performance transformer model together with a wider review of transformer models.

## REFERENCES

- Adem K, Kiliçarslan S. 2021. COVID-19 Diagnosis Prediction in Emergency Care Patients using the Convolutional Neural Network. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 21:300–309.
- Al-Dhabyani W, Gomaa M, Khaled H, Fahmy A. 2020. Dataset of breast ultrasound images. *Data in Brief*, 28:104863.
- Ayana G, Park J, Jeong JW, Choe SW. 2022. A Novel Multistage Transfer Learning for Ultrasound Breast Cancer Image Classification. *Diagnostics*, 12(1):1–14.
- 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.
- Chandra R, Divyanshu J, Vaibhav S, Malay T, Dutta K. 2022. An efficient deep neural network based abnormality detection and multi - class breast tumor classification. *Multimedia Tools and Applications*, 13691–13711.
- Eroğlu Y, Yildirim M, Çınar A. 2021. Convolutional Neural Networks based classification of breast ultrasonography images by hybrid method with respect to benign, malignant, and normal using mRMR. *Computers in Biology and Medicine*, 133(April).
- 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*, 2016-Decem:770–778.
- Işık G, Artuner H. 2020. Turkish dialect recognition in terms of prosodic by long short-term memory neural networks. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35(1):213–224.
- Jabeen K, Khan MA, Alhaisoni M, Tariq U, Zhang Y. 2022. Breast Cancer Classification from Ultrasound Images Using Probability-Based Optimal Deep Learning Feature Fusion.
- Kilicarslan S, Celik M, Sahin afak. 2021. Hybrid models based on genetic algorithm and deep learning algorithms for nutritional Anemia disease classification. *Biomedical Signal Processing and Control*, 63:1746–8094.
- Kiliçarslan S, Celik M. 2021. RSigELU: A nonlinear activation function for deep neural networks. *Expert Systems With Applications*, 174:114805.
- Krizhevsky A, Sutskever I, Hinton GE. 2012. ImageNet Classification with Deep Convolutional Neural Networks. In: Pereira F, Burges CJ, Bottou L, Weinberger KQ, Hrsg. *Advances in Neural Information Processing Systems*. Curran Associates, Inc.;
- Lecun Y, Bengio Y, Hinton G. 2015. Deep learning. *Nature*, 521(7553):436–444.
- Ozkok FO, Celik M. 2021. Convolutional neural network analysis of recurrence plots for high resolution melting classification. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 207:106139.
- Ozkok FO, Celik M. 2022. A hybrid CNN-LSTM model for high resolution melting curve classification. *Biomedical Signal Processing and Control*, 71:103168.
- Pacal I, Karaboga D. 2021. A robust real-time deep learning based automatic polyp detection system. *Computers in Biology and Medicine*, 134.
- 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, 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(September 2021):105031.
- Pourasad Y, Zarouri E, Parizi MS, Mohammed AS. 2021. Presentation of novel architecture for diagnosis and identifying breast cancer location based on ultrasound images using machine learning. *Diagnostics*, 11(10).
- Ragab M, Albukhari A, Alyami J, Mansour RF. 2022. Ensemble Deep-Learning-Enabled Clinical Decision Support Ultrasound Images. *Biology*, 11:439.
- Russakovsky O, Deng J, Su H, Krause J, Satheesh S, Ma S, Huang Z, Karpathy A, Khosla A, Bernstein M, et al. 2015. ImageNet Large Scale Visual Recognition Challenge. *International Journal of Computer Vision*, 115(3):211–252.
- Seely JM, Alhassan T. 2018. Screening for breast cancer in 2018-what should we be doing today? Seely and Alhassan *Current Oncology*, 25(1).
- Siegel RL, Miller KD, Fuchs HE, Jemal A. 2022. Cancer statistics, 2022. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 72(1):7–33.
- 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, 1–14.
- Szegedy C, Liu W, Jia Y, Sermanet P, Reed S, Anguelov D, Erhan D, Vanhoucke V, Rabinovich A. 2015. Going deeper with convolutions. *Proceedings of the IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 07-12-June:1–9.
- Tan M, Pang R, Le Q V. 2020. EfficientDet: Scalable and efficient object detection. *Proceedings of the IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 10778–10787.
- Vaswani A, Shazeer N, Parmar N, Uszkoreit J, Jones L, Gomez AN, Kaiser Ł, Polosukhin I. 2017. Attention is all you need. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 2017-December(Nips):5999–6009.
- Wang J, Zhu H, Wang SH, Zhang YD. 2021. A Review of Deep Learning on Medical Image Analysis. *Mobile Networks and Applications*, 26(1):351–380.
- Zhang G, Zhao K, Hong Y, Qiu X, Zhang K, Wei B. 2021. SHA-MTL : soft and hard attention multi-task learning for automated breast cancer ultrasound image segmentation and classification. *International Journal of Computer Assisted Radiology and Surgery*, 16(10):1719–1725.

**Atf İçin:** Arıdıci Kara P, Ulusoy M R, 2022. Farklı Sıcaklık Koşullarında *Drosophila suzukii* Matsumura 1931 (Diptera: Drosophilidae)'nin Gelişim Süreleri ile Tercih Ettiği Meyve Olgunluk Döneminin Belirlenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 1928 - 1934.

**To Cite:** Arıdıci Kara P, Ulusoy M R, 2022. Determination of Development Periods and Preferred Fruit Maturity Period of *Drosophila suzukii* Matsumura 1931 (Diptera: Drosophilidae) at Different Temperature Conditions. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 1928 - 1934.

### Farklı Sıcaklık Koşullarında *Drosophila suzukii* Matsumura 1931 (Diptera: Drosophilidae)'nin Gelişim Süreleri ile Tercih Ettiği Meyve Olgunluk Döneminin Belirlenmesi

Pınar ARIDICI KARA<sup>1\*</sup>, M. Rifat ULUSOY<sup>2</sup>

**ÖZET:** *Drosophila suzukii* Matsumura 1931 (Diptera: Drosophilidae) yumuşak dokulu meyvelere zarar veren önemli bir karantina zararlısıdır. Hızlı yayılma gücüne sahip olan zararlı ile etkin mücadelenin temelini zararlının biyolojik özelliklerinin belirlenmesi oluşturmaktadır. Bu nedenle 2019 yılında ele alınan çalışmada *D. suzukii*'nin gelişme süreleri altı sabit (10, 15, 20, 25, 30 ve 35±1 °C), iki değişken (15/25 ve 25/35±1 °C) sıcaklık, %65±10 oransal nem ve 16:8 (Aydınlık: Karanlık) ışıklandırma koşullarına sahip iklimlendirme odalarında belirlenmiştir. Aynı zamanda *D. suzukii*'nin tercih ettiği meyve olgunluk döneminin belirlenmesi çalışması da (25±1 °C) sabit sıcaklıkta %65±10 oransal nem ve 16:8 (Aydınlık: Karanlık) ışıklandırma koşullarına sahip iklim dolabında yürütülmüştür. Çalışma sonucunda 10 °C'de 33-38, 15 °C'de 18-23, 20 °C'de 12-14, 25 °C'de 8-9 ve 15/25 °C'de 13-20 günde *D. suzukii* yumurtadan ergin hale gelirken, 30, 35 ve 25/35 °C sıcaklıklarda biyolojik bir gelişme görülmemiştir. Diğer taraftan *D. suzukii*'nin meyveyi tercih ettiği olgunluk dönemini belirlemek amacıyla kiraz meyvesinin yeşil/ sarı / kırmızı / koyu kırmızı gibi farklı fenolojik dönemlerinde tercihlili ve tercihsiz olarak deneme kurulmuştur. Tercihli olarak kurulan denemede kırmızı meyve döneminde %60, koyu kırmızı meyve döneminde %90 oranında vuruksız tespit edilirken, tercihsiz olarak kurulan denemede ise kırmızı meyve döneminde % 60 oranında, koyu kırmızı meyve döneminde %80 oranında vuruksız tespit edilmiştir. Ayrıca her iki denemede de yeşil ve sarı dönemde vuruksız gözlenmemiştir. Sonuç olarak *D. suzukii* gelişimini sıcaklık faktörünün etkilediği ve meyveyi kırmızı dönem ile koyu kırmızı dönemde tercih ettiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *Drosophila suzukii*, sıcaklık, gelişme süresi, meyve olgunluk dönemi tercihi, Türkiye

#### Determination of Development Periods and Preferred Fruit Maturity Period of *Drosophila suzukii* Matsumura 1931 (Diptera: Drosophilidae) at Different Temperature Conditions

**ABSTRACT:** *Drosophila suzukii* Matsumura 1931 (Diptera: Drosophilidae) is an important quarantine pest that damages soft tissue fruits. Determining the biological characteristics of the pest is the main element of effective control with the pest, which has the ability to spread rapidly. Therefore, in the study discussed in 2019, the development of *D. suzukii* was determined by six constant (10, 15, 20, 25, 30 and 35±1 °C), two variable (15/25 and 25/35±1 °C) temperatures, 65±10% relative humidity and 16:8 (Light: Dark) lighting conditions were determined in air-conditioning rooms. At the same time, the study of determining the preferred fruit maturity period of *D. suzukii* was carried out at a constant temperature (25±1 °C) in a climate cabinet with 65±10% relative humidity and 16:8 (Light: Dark) lighting conditions. As a result of the study, *D. suzukii* from egg to adult at 33-38 days at 10 °C, 18-23 days at 15 °C, 12-14 days at 20 °C, 8-9 days at 25 °C and 13-20 days at 15/25 °C has become. However, no development was observed in their biological stages at 30, 35 and 25/35 °C. On the other hand, in order to determine the maturity period in which *D. suzukii* prefers the fruit, the experiment was established with and without preference in different phenological periods of the cherry fruit such as green / yellow / red / dark red. In the preferential set-up trial, 60% of the red fruit stage and 90% of the dark red fruit stage were found to be rough, and in the non-preferential set-up trial, 60% of the red fruit stage and 80% of the dark red fruit stage were determined. In addition, no damage was observed in the green and yellow periods in both experiments. As a result, in the development of *D. suzukii*, temperature is important factor and it has been determined that the fruit is preferred in the red period and the dark red period.

**Keywords:** *Drosophila suzukii*, temperature, development period, fruit maturity period preference, Turkey

<sup>1</sup> Pınar ARIDICI KARA (Orcid ID: 0000-0002-8406-2510), Biyolojik Mücadele Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Adana, Türkiye

<sup>2</sup> M. Rifat ULUSOY (Orcid ID: 0000-0001-6610-1398), Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Adana, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Pınar ARIDICI KARA, e-mail: pinar.aridicikara@tarimorman.gov.tr

Bu çalışma Pınar ARIDICI KARA'nın Doktora tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Asya orijinli bir zararlı olan *Drosophila suzukii* Matsumura 1931 (Diptera: Drosophilidae) Asya, Amerika, Avrupa başta olmak üzere tüm dünyada sert çekirdekli ve yumuşak yapıda olan meyvelere ekonomik anlamda zarar veren bir organizmadır. (Kanzawa, 1939; Kawase ve ark., 2007; Goodhue ve ark., 2011; Lee ve ark., 2011; Walsh ve ark., 2011; Cini ve ark., 2012; Tochen, 2014). Özellikle kiraz ve üzümü meyvelerde ana zararlı olarak tanımlanmaktadır (Tochen, 2014). Meyve ihracatında önemli yere sahip meyve türlerine büyük ölçüde zarar veren *D. suzukii* iklime bağlı olarak kısa sürede yüksek popülasyona ulaşmaktadır (Wiman ve ark., 2014; Zengin ve Karaca, 2019). Bununla beraber günlük sıcaklık değişimi de *D. suzukii*'nin farklı habitatlar arasında popülasyon dağılımını önemli düzeyde etkilemektedir (Tait ve ark., 2020; Kirschbaum ve ark., 2020).

Yakın zamanda ülkemizde tespit edilen zararlı dişileri keskin dişli yapıdaki ovipozitörü yardımı ile yumurtalarını olgunlaşmış sağlıklı meyve içerisine bırakmaktadır. Bir dişi bir günde her bir meyveye 1-3 adet yumurta olacak şekilde 7-16 adet meyveye yumurta bırakabilmektedir. Bu şekilde bırakılan yumurta sıcaklığa bağlı olarak açılarak, yumurtadan çıkan larvalar meyve eti ile beslenirler. Böylelikle asıl zarar meyveye larva tarafından verilmektedir. Çoğunlukla meyve üzerinde pupa olan zararlının olgunlaşması ile pupadan ergin çıkışı olmaktadır (Kanzawa, 1939; Mitsui ve ark., 2006; Walsh ve ark., 2011; Cini, 2012). Erginler besin ve sıcaklık faktörüne bağlı olarak 30- 179 gün hayatta kalabilmektedir (Shearer ve ark., 2016; Kirschbaum ve ark., 2020). Bir dişi yaşamı boyunca ortalama 400 adet yumurta bırakmaktadır (Cini, 2012). Kısa bir döl süresine sahip olan zararlı sıcaklığa bağlı olarak yılda 7-15 döl verebilmektedir (Kanzawa, 1939; Mitsui ve ark., 2006; Walsh ve ark., 2011; Cini, 2012). Ergin *D. suzukii* bireyleri diğer drosophilid türler ile karşılaştırıldığında soğuğa toleransı oldukça yüksektir. Bu sebeple düşük sıcaklıklara adaptasyonu yüksek olmaktadır. Dolayısı ile kışı geçiren ergin birey, popülasyonun artmasında önemli düzeyde rol oynamaktadır.

Kısa sürede hızlı yayılma özelliği gösteren bu zararlının yaşam döngüsü ile ilgili kilit noktaların belirlenmesi zararlı ile ilgili mücadele stratejisi geliştirmek için önem arz etmektedir. Zararlı kontrolünün temel taşı oluşturmaktadır. Ayrıca üreticiden tüketiciye olan zincirin bir halkası olarak da ifade edilebilir. Bu sebeple ele alınan çalışmada ülkemizde meyve yetiştiriciliği açısından tehdit oluşturan *D. suzukii*'nin laboratuvarında farklı sıcaklıklarda gelişim süresinin belirlenmesi ve meyveye hangi dönemde zarar verdiği tespit edilmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL ve METOT

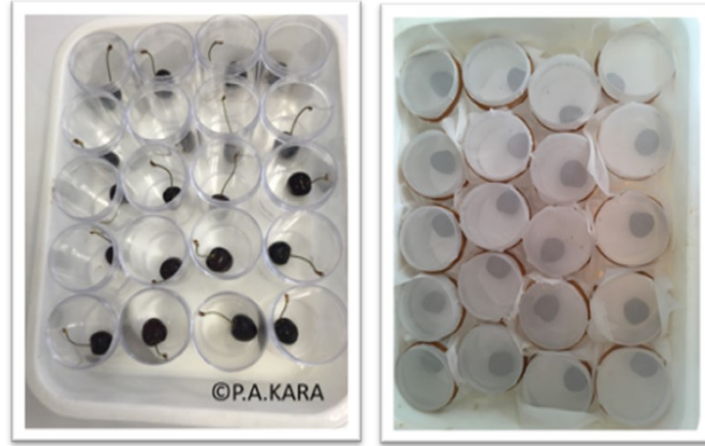
### *Drosophila Suzukii* Üretimi

Laboratuvar koşullarında çalışmanın ana materyalini oluşturan ilk erginler Saimbeyli'de bulunan farklı kiraz bahçelerinden *D. suzukii*'nin ergin öncesi dönemleri ile bulaşık meyvelerden elde edilmiştir. Küvetlere alınan bulaşık meyveler 23 °C sıcaklık, 16:8 (Aydınlık: Karanlık) %65 nemde kültüre alınarak, meyvelerin günlük kontrolleri yapılmıştır (Kaçar ve ark., 2015). Meyve içerisinde gelişimini tamamlayan larvalar pupa olduktan sonra oluşan pupalar meyve parçası ile beraber 5 L'lik kavanozlarda kültüre alınmıştır.

Pupadan yeni çıkan erginlerin beslenmesinde %10 ballı su ve olgunlaşmış kiraz meyvesi kullanılmıştır (Kaçar ve ark., 2015). Ballı su günlük olarak, meyveler ise iki günde bir yenileri ile değiştirilerek üretimin düzenli bir şekilde artışı sağlanmıştır. Bu şekilde ilk nüve üretim gerçekleştirildikten sonra zararlının biyolojisi ile ilgili denemelerde kullanılmıştır.

### *Drosophila suzukii*'nin farklı sıcaklıklarda gelişme süreleri

*Drosophila suzukii*'nin farklı sıcaklıklarda gelişme sürelerini belirlemek amacı ile altı sabit ve iki değişken sıcaklıkta denemeler kurulmuştur. Denemeler 10, 15, 20, 25, 30 ve 35±1 °C sabit sıcaklıklar ile 15/25 ve 25/35±1 °C değişken sıcaklıklara ve %65±10 oransal neme ayarlanan, 16:8 (Aydınlık: Karanlık) ışıklandırma süresine sahip iklimlendirme odalarında yürütülmüştür. Denemede konukçu olarak zarar görmemiş kiraz meyvesi kullanılmıştır. Denemede kullanılmış olan kiraz meyveleri üstü tül ile kapatılan 150 ml'lik 20 adet deneme kutusuna 1'er adet konulmuş ve her kutu içerisine de *D. suzukii* üretiminden pupadan yeni çıkmış, bir günlük erkek ve dişi bireylerden birer adet emgi tüpü yardımı ile alınarak bırakılmıştır. Deneme kutularının içerisine, ergin bireylerin beslenmesi için %10'luk ballı su emdirilmiş pamuklar yerleştirilmiştir. Erginler 24 saat süreyle meyveler ile bir arada tutulduktan sonra ortamdan uzaklaştırılmış, bıraktıkları yumurtalar meyve ile beraber denemeye alınmıştır. Bu işlemler her sıcaklık için ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Günlük kontroller yapılarak zararlıının farklı sıcaklıklarda ergin öncesi dönemlerinin gelişme süreleri saptanmıştır. Her meyve bir tekerrür kabul edilerek, deneme 20 tekerrürlü olarak kurulmuştur (Şekil 1).



Şekil 1. Laboratuvar çalışmasında kullanılan kiraz meyveleri

### *Drosophila suzukii*'nin tercih ettiği meyve olgunluk döneminin belirlenmesi

*Drosophila suzukii*'nin tercih ettiği meyve olgunluk dönemini saptamak amacı ile zararlıının en iyi gelişme gösterdiği 25±1 °C sıcaklık, %65±10 oransal nem ve 16:8 (Aydınlık: Karanlık) ışıklandırma süresine sahip iklim dolabında deneme kurulmuştur. Zararlıının konukçusu olarak kiraz (Ziraat 0900) meyvesi kullanılmış olup, bu amaçla kiraz meyvesinin yeşil/ sarı olum / kırmızı olum / koyu kırmızı olum gibi farklı fenolojik dönemlerinden, 10'ar adet olmak üzere toplam 40 adet meyve ayrı ayrı ve bir arada olmak üzere deneme kutularına yerleştirilmiştir. Deneme kutuları yan kısmından kesilerek açılan delik tül ile kapatılmış 5 L'lik kutular olup, bunların her birinin içerisine pupadan yeni çıkmış bir günlük dişi ve erkek bireylerden birer adet bırakılmış, meyvelerle 24 saat bir arada tutulduktan sonra ortamdan uzaklaştırılmıştır. Böylece bir günlük süre içerisinde, dişilerin hangi meyve olum dönemini tercih ettiği saptanmıştır (Şekil 2). Meyveler vuruklu ve vuruksuz olarak sayılmıştır. Çalışmalarda Leica S8APO marka binoküler stereo mikroskop ile tüm istatistik analizlerde SPSS 17 istatistik paket programı kullanılmıştır.



Şekil 2. Denemede farklı fenolojik dönemlerde kullanılan kiraz meyveleri

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### *Drosophila suzukii*'nin Farklı Sıcaklıklarda Gelişme Süreleri

Çalışmanın sonucunda, 10, 15, 20, 25 ve 15/25 °C sıcaklıklarda *D. suzukii* erginleri ilk 24 saat içinde yumurta bırakarak, bırakılan yumurtalar gelişim göstermiştir. Kurulan denemede 10, 15, 20, 25 ve 15/25 °C sıcaklıklarında 20 tekerrür içinden sırası ile 7, 17, 18, 20 ve 17 tekerrürden ergin elde edilmiştir (Çizelge 1). Bu sıcaklıklarda *D. suzukii*'nin biyolojik dönemlerine ait tekerrür sayısı değişimleri Çizelge 2.'de verilmiştir. Yüksek sıcaklık değerleri olan 30, 35 ve 25/35 °C sıcaklıklarda ortama bırakılan erginler kısa sürede ölmüş ve hiç biri yumurta bırakmamıştır. Nitekim yapılan çalışmalarda 30 °C üzerinde *D. suzukii* erginlerinin yaşayamadığı ve bu sıcaklıkta erkek bireylerin üreme gücünde kayıplar olduğu belirtilmiştir (Kinjo ve ark., 2014; Tochen ve ark., 2014; Asplen ve ark., 2015). Ayrıca *D. suzukii* bireylerinin 10-30 °C sıcaklıkta aktif olduğu bildirilmiştir (Kimura, 2004, Kinjo ve ark., 2014; Tochen ve ark., 2014; Zerulla ve ark., 2015; Rossi-Stacconi ve ark., 2016; Grassi ve ark., 2018). Denemeye alınan diğer sıcaklık değerlerinden yumurtanın ilk bırakıldığı günden itibaren; 10 °C'de 33-38, 15 °C'de 18-23, 20 °C'de 12-14, 25 °C'de 8-9 ve 15/25 °C'de 13-20 günde ergin öncesi dönemler gelişme sürelerini tamamlayarak ergin döneme geçmişlerdir (Çizelge 1).

Konukçu olarak kiraz meyvesi kullanılarak yapılan bu çalışma ile ilgili istatistiki sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1 yumurta, larva, pupa ve ergin dönemlere ait gelişim süreleri bakımından ayrı ayrı incelendiğinde en kısa yumurta süresi 20-25 °C'de (1 gün), en uzun yumurta süresi 10 °C'de (4 gün), en kısa larva süresi 25°C'de (4 gün), en uzun larva süresi 10 °C'de (15 gün), en kısa pupa süresi 25 °C'de (3 gün), en uzun pupa süresi 10 °C'de (17 gün), en kısa ergin süresi 25 °C'de (8 gün), en uzun ergin süresi 10 °C'de (38 gün) tespit edilmiştir. İstatistiki değerlendirme sonucunda diğer sıcaklıklara göre 20 ve 25 °C sıcaklıktaki gelişim dönemleri daha anlamlı bulunmuştur (Çizelge 1).

Genel anlamda en uygun gelişim sıcaklığının 20 ve 25 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu konu ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Hamby ve ark., (2014), tarafından yapılan çalışmada, 20-27 °C arasındaki sıcaklık koşullarının yumurtadan ergine en uygun sıcaklık olduğu belirtilmiştir. Schlesener ve ark., (2020), Brezilya'da yapılan çalışmada 23-25 °C sıcaklıkta *D. suzukii* gelişiminin optimum düzeyde olduğu, en yüksek popülasyon seviyesine 23-25 °C sıcaklıkta ulaştığı ve 30-33°C sıcaklıkta *D. suzukii* ergin çıkışı gözlenmediği bildirilmiştir. Belirtilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar bu çalışma bulguları ile benzerlik göstermektedir. Tochen ve ark., (2014), 2009- 2012 yılları arasında, Amerika' da, sıcaklığın *D. suzukii* popülasyon gelişmesi ve üremesi üzerine etkisini belirlemek amacı ile yabanmersini ve kirazda yürüttükleri çalışmada, 10 °C'den 30 °C'ye kadar sıcaklıklar uygulamışlardır. Kirazda 22 °C'de en yüksek popülasyonun elde edildiğini, sıcaklığın artması ile popülasyonda azalmalar olduğunu belirtilmiştir. Tochen ve ark., (2014) tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar bu çalışmada elde edilen bulgular ile *D. suzukii*'nin en uygun gelişim sıcaklığı ve erginlerin etkilendiği sıcaklık açısından benzerlik göstermektedir. Hamby ve Becher, (2016), *D. suzukii*'nin popülasyon dinamiklerini daha iyi anlamak için, yaptıkları çalışmada, 20– 27 °C sıcaklık



Farklı Sıcaklık Koşullarında *Drosophila suzukii* Matsumura 1931 (Diptera: Drosophilidae)'nin Gelişim Süreleri ile Tercih Ettiği Meyve Olgunluk Döneminin Belirlenmesi

koşulları altında, yumurtadan ergine ortalama gelişme süresi 10– 17 gün sürebildiğini belirtmişlerdir. Hamby ve Becher, (2016) tarafından elde edilen sonuçlar bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Kanzawa, (1939), Japonya’ da 1916 yılında, yaptığı çalışmada *D. suzukii*'nin yılda 13 döl verebildiğini; 5 °C’de hareketsiz kaldığını; 10 °C’de sürünmeye başladığını; 20 °C’de en aktif olduğunu; 30 °C’de ise aktivitesinde azalma olduğunu bildirmiştir. Kanzawa, (1939) tarafından elde edilen sonuçlar bu çalışmada elde edilen bulgular ile benzerlik göstermektedir.

Yapılan çalışma sonucunda *D. suzukii*'nin konukçu olarak kiraz meyvesi üzerinde 20 ve 25 °C sıcaklıkta optimum düzeyde gelişebildiği ve sıcaklık yükseldikçe gelişmesinde sorunlar olduğu, 30 °C üzeri sıcaklıkta ergin ölümleri yaşandığı tespit edilmiştir.

**Çizelge 1.** Farklı Sıcaklıklarda *Drosophila suzukii*'nin yumurta, larva, pupa, ergin süreleri (gün) (X±SH; n=20; Min : Max)\*

Sıcaklık	10°C (n:7)	15°C (n:17)	20°C (n:18)	25°C (n:20)	15/25°C (n:17)
<b>Yumurta</b>	3.28±0.18d (3-4)	2.52±0.12c (2-3)	1±0.0a (1-1)	1±0.0a (1-1)	2.05±0.05b (2-3)
<b>Larva</b>	14.85±0.14d (14-15)	7±0.15c (6-8)	5.7±0.10b (5-6)	4±0.0a (4-4)	6.6±0.24c (5-8)
<b>Pupa</b>	16.5±0.29e (15-17)	10.7±0.18d (10-12)	6.16±0.09b (6-7)	3.40±0.11a (3-4)	7±0.21c (6-9)
<b>Ergin</b>	36.0±0.65e (33-38)	20±0.37d (18-23)	12.9±0.15b (12-14)	8.4±0.11a (8-9)	15.8±0.49c (13-20)

\*Harfler soldan sağa doğru izlendiğinde aynı harfi içermiyorsa ortalamalar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir. (Duncan) (p<0.05)

Ergin öncesi dönemlerin farklı sıcaklıklardaki ölüm oranlarına baktığımızda, en yüksek ölüm 10 °C’de yumurta döneminde görülmüş olup, 25 °C sıcaklıkta ise hiç ölüm olmamıştır (Çizelge 2). Diğer sıcaklıklarda ve ergin öncesi dönemlerde görülen ölümlerin tesadüfi ve oldukça düşük olduğu görülmüştür.

**Çizelge 2.** Farklı sıcaklıklarda *Drosophila suzukii*'nin yumurta, larva ve pupa dönemlerinde ölen birey sayıları (n=20)

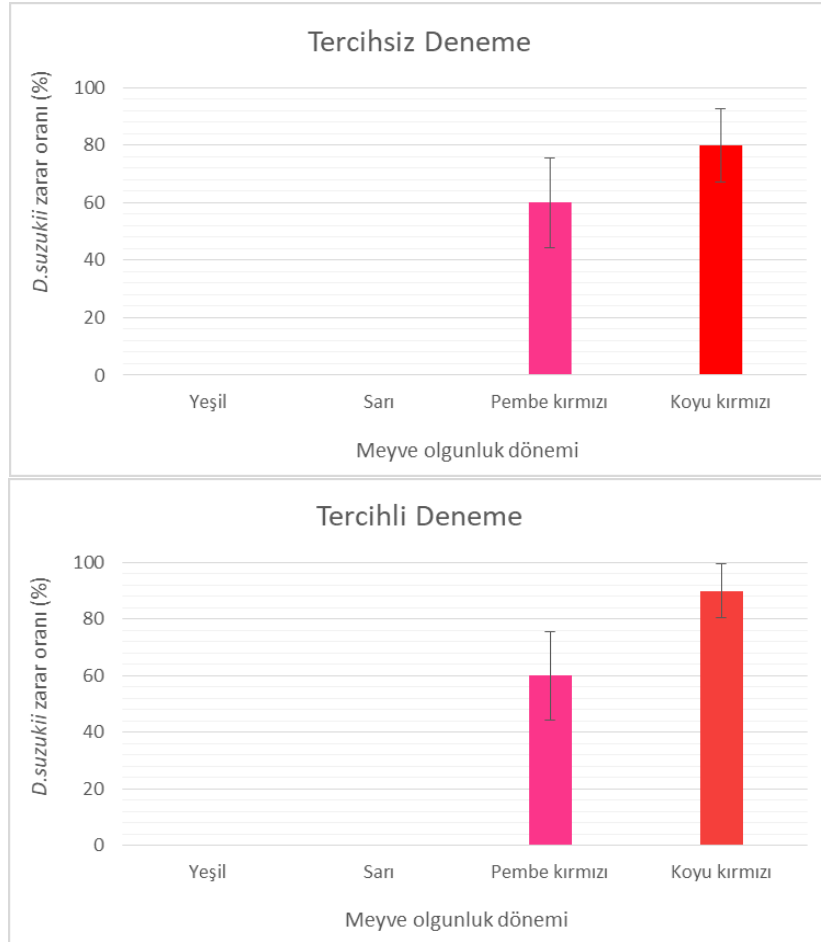
Sıcaklık	10°C	15°C	20°C	25°C	15/25°C
<b>Yumurta</b>	13	2	-	-	1
<b>Larva</b>	-	-	-	-	2
<b>Pupa</b>	-	1	2	-	-

### *Drosophila suzukii*'nin yumurta bırakmada tercih ettiği meyve olgunluk döneminin belirlenmesi

Yapılan kontroller sonucunda yeşil meyve ve sarı olum dönemine gelmiş olan meyvelerde vuruk tespit edilmezken, pembe-kırmızı ve koyu kırmızı meyve olum dönemlerinde vuruk tespit edilmiştir (Şekil 3). Tercihli olarak kurulan; yeşil, sarı, pembe-kırmızı ve koyu kırmızı kirazların bir arada bulunduğu meyvelerden pembe-kırmızı renkli kirazlarda %60, koyu kırmızı renkli kirazlarda ise %90 oranında vuruk saptanmıştır. Tercihsiz olarak kurulan denemede (her bir renkte olan kirazların ayrı ayrı denemeye alındığı) pembe-kırmızı kirazlarda %60 oranında vuruk belirlenmiş olup koyu kırmızı kirazlarda ise %80 vuruk tespit edilmiştir (Şekil 3).

Sonuç olarak gerek tercihli ve gerekse tercihsiz olarak kurulan iki denemede de *D. suzukii*'nin yumurta bırakmada pembe-kırmızı ve koyu kırmızı olgunluktaki kiraz meyvelerini tercih ettiği belirlenmiştir. Koyu kırmızı renkteki kirazları daha çok tercih etmesini meyvelerin olgunluğuna ve meyve cezbedici kokularının daha yoğun olarak çıkmasına bağlayabiliriz. Lee ve ark., (2011), böğürtlen, yaban mersini, kiraz, üzüm, ahududu ve çileklerin çeşitli olgunluk aşamalarında ve çeşitlerinde *D. suzukii*'ye karşı duyarlılığını değerlendirmek amacı ile 2009 yılında Amerika’ da yürüttükleri çalışmada, olgunluk safhalarına göre 26 tercihsiz ve tercihli olarak yapılan laboratuvar kafes testlerinde, meyvelerin renk değiştirmeye başladığı dönemde, *D. suzukii*'ye duyarlı hale geldiğini bildirmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada, şeker seviyeleri arttıkça, böğürtlen, yaban mersini, kiraz, ahududu ve çilek üzerinde *D. suzukii*'nin daha fazla yumurta bıraktığı ve geliştiği de belirtilmiştir. Yapılan bu çalışma ile Lee ve ark., (2011) tarafından yapılan çalışmada, *D. suzukii*'nin tercih ettiği meyve olgunluk dönemi bakımından birbirini destekler niteliktedir.

Sonuç olarak *D. suzukii*'nin meyveyi ben düşme döneminden itibaren tercih ettiği ve özellikle meyve en çok olgunlaştığı dönemde daha çok tercih ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3. *Drosophila suzukii*'nin tercihsiz ve tercihli olarak yumurta bırakmada tercih ettiği meyve olgunluk dönemleri

## SONUÇ

Yapılan bu çalışma sonucunda *D. suzukii*'nin konukçu olarak kiraz meyvesi üzerinde 20 ve 25 °C sıcaklıkta optimum düzeyde gelişebildiği ve sıcaklık yükseldikçe gelişmesinde sorunlar olduğu, 30 °C üzeri sıcaklıkta ergin ölümleri yaşandığı, bununla beraber *D. suzukii*'nin meyveyi ben düşme döneminden itibaren tercih ettiği ve özellikle meyve olgunlaştığı dönemde (olgun meyveyi) daha çok tercih ettiği tespit edilmiştir.

## Çıkar Çatışması

Bu çalışmada yazarlar arasında çıkar çatışması bulunmamaktadır.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamıştır.

## KAYNAKLAR

- Asplen MK, Anfora G, Biondi A, Choi D, Chu D, Daane KM, Gibert P, Gutierrez AP, Hoelmer KA, Hutchison WD, Isaacs R, Jiang ZL, Ka'rpá' ti Z, Kimura MT, Pascual M, Philips CR, Plantamp C, Ponti L, Ve'tek G, Vogt H, Walton VM, Yu Y, Zappala L, Desneux N, 2015. Invasion biology of spotted wing *Drosophila* (*Drosophila suzukii*): A global perspective and future priorities. *Journal of Pest Science*, 88: 469–494.
- Cini A, Ioratti, Anfora G, 2012. A review of the invasion of *Drosophila suzukii* in Europe and a draft research agenda for integrated pest management. *Bulletin of insectology* 65:149–160.

Farklı Sıcaklık Koşullarında *Drosophila suzukii* Matsumura 1931 (Diptera: Drosophilidae)'nin Gelişim Süreleri ile Tercih Ettiği Meyve Olgunluk Döneminin Belirlenmesi

- Goodhue RE, Bolda M, Farnsworth D, Williams JC ve Zalom FG, 2011. Spotted wing *Drosophila* infestation of California strawberries and raspberries: Economic analysis of potential revenue losses and control costs. *Pest Management Science*. 67: 1396–1402.
- Grassi A, Gottardello A, Dalton DT, Tait G, Rendon D, Ioriatti C, Gibeau D, RossiStacconi MV, Walton VM, 2018. Seasonal reproductive biology of *Drosophila suzukii* (Diptera: Drosophilidae) in temperate climates. *Environmental Entomology*, 47: 166–174.
- Hamby KA ve Becher PG, 2016. Current knowledge of interactions between *Drosophila suzukii* and microbes, and their potential utility for pest management. *Journal of Pest Science*. 89: 621–630.
- Hamby KA, Bolda MP, Sheehan ME, Zalom FG, 2014. Seasonal monitoring for *Drosophila suzukii* (Diptera: Drosophilidae) in California commercial raspberries. *Environmental Entomology* 43: 1008-1018.
- Kaçar G, Wang XG, Stewart TJ, Daane KM, 2015. Overwintering survival of *Drosophila suzukii* (Diptera: Drosophilidae) and the effect of food on adult survival in California's San Joaquin Valley. *Environmental Entomology*, 1–9.
- Kanzawa T, 1939. Studies on *Drosophila suzukii* Mats. Kofu, Yamanashi Agricultural Experiment Station, *Journal of Applied Entomology* 29: 622.
- Kawase S, Uchino K, Yasuda M, Motoori S, 2008. Netting control of cherry *Drosophila suzukii* injurious to blueberry. *Bull Chiba Prefect Agricultural Research Center* 7:9–15.
- Kimura MT, 2004. Cold and heat tolerance of drosophilid flies with reference to their latitudinal distributions. *Oecologia*, 140: 442–449.
- Kinjo H, Kunimi Y, Nakai M, 2014. Effects of temperature on the reproduction and development of *Drosophila suzukii* (Diptera: Drosophilidae). *Applied Entomology and Zoology*, 49:297–304.
- Kirschbaum DS, Funes CF, Buonocore-Biancheri MJ, Suárez L, Ovruski SM, 2020. The Biology and Ecology of *Drosophila suzukii* (Diptera: Drosophilidae). In: Garcia F.R.M. (eds) *Drosophila suzukii* Management. Springer Cham. 41-91
- Lee JC, Bruck DJ, Dreves AJ, Ioriatti C, Vogt H, Baufeld P, 2011. In focus: spotted wing *Drosophila suzukii*, across perspectives. *Pest Management Science* 67:1349–1351.
- Mitsui H, Beppu K, Kimura MT, 2010. Seasonal life cycles and resource uses of flower- and fruit-feeding drosophilid flies (Diptera: Drosophilidae) in central Japan. *Entomological Science* 13: 60 – 67.
- Rossi Stacconi MV, Kaur R, Mazzoni V, Ometto L, Grassi A, Gottardello A, Anfora G, 2016. Multiple lines of evidence for reproductive winter diapause in the invasive pest *Drosophila suzukii*: Useful clues for control strategies. *Journal of Pest Science*, 89:689– 700.
- Schlesener DCH, Wollmann J, Kruger AP, Liliane NM, Teixeira CM, Bernardi D, Garcia FRM, 2020. Effect of temperature on reproduction, development, and phenotypic plasticity of *Drosophila suzukii* in Brazil. *Entomologia Experimentalis et Applicata* 168 (11) : 817-826
- Shearer PW, West JD, Walton VM, Brown PH, Svetec N, Chiu JC, 2016. Seasonal cues induce phenotypic plasticity of *Drosophila suzukii* to enhance winter survival. *BMC Ecology* 16:11.
- Tait G, Cabianca A, Grassi A, Pfab F, Oppedisano T, Puppato S, Mazzoni V, Anfora G, Walton V, 2020. *Drosophila suzukii* daily dispersal between distinctly different habitats. *Entomologia Generalis* 40(1):25–37.
- Tochen S, Dalton DT, Wiman N, Hamm C, Shearer P, Walton V, 2014. Temperature-related development and population parameters for *Drosophila suzukii* (Diptera:Drosophilidae) on cherry and blueberry. *Environmental Ecology* 43:501–510.
- Walsh DB, Bolda MP, Goodhue RE, Dreves AJ, Lee J, Bruck DJ, Walton VM, O'Neal SD, Zalom FG, 2011. *Drosophila suzukii* (Diptera: Drosophilidae): invasive pest of ripening soft fruit expanding its geographic range and damage potential. *Journal of Integrate Pest Management* 2:G1–G7.
- Wiman NG, Dalton DT, Anfora G, Biondi A, Chiu JC, Daane KM, Gerdeman B, Gottardello A, Hamby KA, Isaacs R, Grassi A, 2016. *Drosophila suzukii* population response to environment and management strategies. *Journal of Pest Science* 89:653–665.
- Zengin E ve Karaca İ, 2019. Dynamics of trapped adult populations of *Drosophila suzukii* Matsumura (Diptera: Drosophilidae) and its parasitoids in Uşak Province, Turkey. *Egyptian Journal of Biological Pest Control*, volume 29: 43.
- Zerulla FN, Schmidt S, Streitberger M, Zebitz CPW, Zelger R, 2015. On the overwintering ability of *Drosophila suzukii* in South Tyrol. *Journal of Berry Research*, 5, 41–48

**Atf İçin:** Bozdoğan O, 2022. Akhardal (*Sinapis alba* L.)'ın Çimlenme Sıcaklıklarının Belirlenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 1935 - 1941.

**To Cite:** Bozdoğan O, 2022. Determination of Germination Temperatures of White Mustard (*Sinapis alba* L.). Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 1935 - 1941.

### Akhardal (*Sinapis alba* L.)'ın Çimlenme Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Olçay BOZDOĞAN<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Akhardal (*Sinapis alba* L.) Brassicaceae familyasına ait *Sinapis* cinsi içerisinde bulunan Türkiye'de önemli iki türünden biridir. Son yıllarda ülkemizde yapılan yabancı ot surveylerinde tarım alanlarında rastlanılan bir yabancı ottur. Bu çalışma, Manisa ili tarlalarından 2019 yılında rastlantısal olarak toplanan akhardal (*S. alba* L.) tohumlarıyla gerçekleştirilmiş olup, bu yabancı ot türüne ait tohumların minimum, optimum ve maksimum çimlenme sıcaklıkları belirlenmiştir. Deneme 2022 yılında Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Herboloji Laboratuvarında yürütülmüştür. Laboratuvar çalışmalarında akhardal tohumlarının uygun çimlenme sıcaklıklarını belirlemek amacıyla 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40 °C'lik sıcaklıklar kullanılmıştır. Denemeler 4 tekerrürlü kurulmuş ve 2 kez tekrar edilmiştir. Sonuçlar birbirine paralel çıktığı için iki denemenin ortalaması değerlendirmeye alınmıştır. Çalışma sonucunda akhardal (*S. alba*) tohumlarına ait minimum, optimum ve maksimum çimlenme sıcaklıklarının, sırasıyla 5 °C, 20-25 °C ve 35 °C olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak küresel ısınmaya bağlı olarak akhardal yabancı ot türü kültür bitkilerinde sorun oluşturmakta ve önemli kültür bitkilerinde mücadele edilmemesi durumunda popülasyon yoğunluğunu arttırabilmektedir. Akhardal türünün mücadelesinde tohum biyolojisi önemli olup, elde edilen bulgular akhardal türünün uygun sıcaklıklarda çimlenme yeteneklerini ortaya koymuştur. Ayrıca bu çalışmanın ileriki yıllarda akhardal ile yapılacak diğer çalışmalara da ışık tutacağı düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Akhardal, çimlenme, *Sinapis alba*, sıcaklık

### Determination of Germination Temperatures of White Mustard (*Sinapis alba* L.)

**ABSTRACT:** White mustard (*Sinapis alba* L.) is one of the two important species in Turkey in the *Sinapis* genus belonging to the Brassicaceae family. It is a weed found in agricultural areas in weed surveys conducted in our country in recent years. This study was carried out with the seeds of White mustard (*S. alba* L.) randomly collected from the fields of Manisa province in 2019, and the minimum, optimum and maximum germination temperatures of the seeds of this weed species were determined. The experiment was carried out in Malatya Turgut Özal University, Faculty of Agriculture, Department of Plant Protection, Herbology laboratory in 2022. In laboratory studies, temperatures of 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 and 40 °C were used to determine the appropriate germination temperatures of White mustard seeds. Experiments were set up with 4 replications and repeated 2 times. As a result of the study, it was determined that the minimum, optimum and maximum germination temperatures of White mustard seeds were 5 °C, 20-25 °C and 35 °C, respectively. Since the results were parallel to each other, the average of the two trials was taken into consideration. As a result, due to global warming, White mustard weed species cause problems in cultivated plants and can increase population density in important cultivated plants if they are not controlled. Seed biology is important in the control of the White mustard species, and the findings revealed the germination abilities of the White mustard species at appropriate temperatures. In addition, it is thought that this study will shed light on other studies to be done with White mustard in the coming years.

**Keywords:** White mustard, germination, *Sinapis alba*, temperature

<sup>1</sup> Olçay BOZDOĞAN (Orcid ID: 0000-0001-6636-805X), Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Malatya, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Olçay BOZDOĞAN, e-mail: olcay.bozdogan@ozal.edu.tr

## GİRİŞ

Yabancı otlar birçok kültür bitkisinde ve kültür bitkisi yetiştirilmeyen alanlarda (tarihi alanlar, parklar, golf alanları, tren yolları vs.) zararlı olabilmektedir. Dünyada çok büyük miktardaki alanlarda üretimi yapılan, çeltik, pamuk, buğday, mısır ve soya gibi kültür bitkilerinde verim kaybına sebep olan zararlı, yabancı ot ve hastalıkların tarımsal üretimde neden olduğu verim kaybının yaklaşık %67.15 olduğu, bunun %31.62'si yabancı otlardan, %21.75'i zararlılardan ve %13.78'i ise hastalıklardan kaynaklanmaktadır (Oerke ve ark., 1994). Türkiye florasında bulunan 10 000 kadar bitki türünden 1500 kadarı yabancı ot olarak bildirilmektedir (Uluğ ve ark., 1993). Bu anlamda ülkemiz sahip olduğu iklim ve ekolojik avantajlarıyla tarımsal üretimde önemli bir ülke ve yetiştirilen kültür bitkisi çeşitliliği açısından da oldukça zengindir (Uludağ ve ark., 2017). Ülkemizde tarım alanlarında kayıtlı olan yabancı otlardan yaklaşık olarak 25-30'u ana zararlı yabancı ot kapsamında olup tarımsal üretimi birinci derecede tehdit etmektedir (Üremiş ve Uludağ, 2020; Üremiş ve ark., 2020a; Üremiş ve ark., 2020b).

Yabancı otlar buldukları ortamlarda doğrudan ve dolaylı olarak iki türlü zarar oluştururlar. Bunlardan doğrudan meydana getirdikleri zararlar, kültür bitkisi ile besin maddesi, su, ışık ve alan bakımından rekabet ederek ürün kalitesinin düşmesine veya ürün kaybına sebep olurlar (Page ve ark., 2012; Zimdahl, 2018). Yabancı otların vermiş olduğu bu zararların en önemli olanı kültür bitkisi-yabancı ot ilişkisi içerisinde verimin azalmasıdır. Bu kayıplar, kültür bitkisinin türü ve çeşidi, yabancı ot türleri ve yoğunlukları, kültür bitkisi ve yabancı otların gelişme dönemi ile çevre şartlarına bağlı olarak %100'e varabilmektedir. Yabancı otların dolaylı olan zararları ise; zararlı ve hastalıklara ara konukçuluk etmeleri, sulama ile gübreleme miktarını ve toprak işleme sayısını arttırmaları veya tarım uygulamalarını zorlaştırmaları vb. sayılabilir (Zimdahl, 2018). Son yıllarda ülkemizde yapılan gözlemlerde ve surveylerde akhardal (*Sinapis alba* L.)'ın özellikle tarla, bağ, bahçe ve yol kenarlarındaki yoğunluğunun ve yaygınlığının arttığı görülmektedir. Bunun yanında buğday, arpa gibi kışlık tahıllarda, antep fıstığı, bağ ve sebze tarlalarında da bu artış dikkat çekmektedir (Özcan, 2012; Dişli, 2013; Ateş, 2017). Ayrıca KKTC'de de buğday, turuncgil ve yol kenarlarında oldukça yaygın ve yoğun olduğu bildirilmektedir (Viney, 1994). Akhardal'ın anavatanı tam olarak bilinmemekle beraber, Mezopotamya Bölgesi olduğu tahmin edilmektedir. Çiçekleri açık sarı renkte olup, dağınık ve tüylü, yaprakları derin parçalı, tohum taşıyan kapsüllerin yassı ve uçları burunlu bir bitkidir. Şubat-Haziran ayları arasında ve daha sonra belli aralıklarla da çiçek açabilmektedir. Kültür bitkisi yetiştirilen alanlarda, yol kenarlarında ve boş alanlarda görülmektedir. İlkbaharda alçak bölgeleri sarı renkli çiçekleri ile süslemektedirler. Özellikle, Avrupa ve Batı Asya'da yaygın olarak bulunmaktadır. Tohumları ise hardal yapımında kullanılabilir (Viney, 1994).

Çalışmanın ana konusu olan akhardal (*Sinapis alba* L.)'ın çimlenme biyolojisi konusuna yönelik ülkemizde yapılmış oldukça kısıtlı sayıda çalışma bulunmaktadır. *S. alba*'nın çimlenme biyolojisi ile yapılan çalışmalarda tohumlara ait minimum, optimum ve maksimum çimlenme sıcaklıklarının, sırasıyla; Hatay örnekleri için 2 °C, 15-20 °C ve 35 °C olduğu; Şanlıurfa örnekleri için 2 °C, 20 °C ve 35 °C olduğu belirlenmiştir. Dormansi kırma çalışmalarında en etkili uygulamanın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'de 15 saniye bekletme ve 1 dakika zımparalama olduğu saptanmıştır. Tohumların sıcak/soğuk suda bekletilmesi şeklinde yapılan uygulamaların ise dormansiye olan etkisinin düşük olduğu bulunmuştur (Öngen, 2021). Ülkemizde hardalla ilgili çalışmaların neredeyse tamamı yabancı hardal (*Sinapis arvensis* L.) üzerindedir (Bilgiri, 1965; Taştan ve Erciş, 1991; Zel, 1994; Tepe, 1997; Uygur, 1997; Tursun, 2002; Sırma ve Kadioğlu, 2010; Özasan, 2011; Gökalp ve Üremiş, 2015; Ateş, 2017). Akhardal konusunda oldukça az sayıda çalışma bulunmakta olup, yapılan çalışmalar daha çok bu yabancı ot türünün surveyine yöneliktir. Yabancı otların biyolojik bazı özellikleri nem, sıcaklık ve yükselti gibi ekolojik değişkenlere göre de

değişebilmektedir. Diğer bir ifadeyle; farklı ekolojilerde yetişen bitkilerin tohumları başka çimlenme özellikleri de gösterebilmektedir (Özer, 1995; Üremiş ve Uygur, 1999).

Bu sebeple farklı ekolojilerde akhardalın biyolojisiyle ilgili yapılacak olan çalışmaların türün mücadele yöntemini ve yönetimini belirleyebileceği gibi alternatif mücadele olanaklarının araştırılmasına ve uygulanmasına da katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Bu amaçla Manisa ili tarlalarından 2019 yılında toplanan akhardal tohumlarının çimlenme sıcaklıkları bu çalışmada araştırılarak ortaya çıkarılmıştır.

## MATERYAL ve METOT

### Materyal

Denemede Manisa ili tarlalarından rastlantısal olarak toplanmış olan akhardal (*Sinapis alba* L.) tohumları, cam petripler, sıcaklığı ayarlanabilen çimlendirme kabinleri, buzdolabı, mikro pipetler, çeşitli laboratuvar malzemeleri kullanılmıştır.

### Akhardal (*Sinapis alba* L.)'ın özellikleri

Son yıllarda kışlık kültür bitkilerinde özellikle tarla ve bahçe kenarlarında görülen akhardal (*S. alba*), Akdeniz ülkeleri kökenli olup, deniz seviyesinden başlayarak 1400 m'ye kadar yayılabilen, tarla, bağ ve bahçe kenarları (buğday ve kışlık bitkiler) ile çayır, mera, demiryolu ve kültür bitkisi yetiştirilmeyen boş alanlar ve yol kenarlarında görülebilmektedir. Düşük sıcaklıklara karşı dayanıklı olup, besin maddesince zengin, hafif bünyeli ve nemli toprakları tercih etmekle birlikte killi ve tınlı alanlarda da kolaylıkla yayılabilmektedir. Akhardal'ın anavatanı tam olarak bilinmemekle beraber, Mezopotamya Bölgesi olduğu tahmin edilmektedir. Günümüzde Avrupa, Kuzey Afrika, Ortadoğu, Asya, Amerika ve Avustralya olmak üzere dünyanın her tarafına yayılmış durumdadır. Doğal yayılış alanı dışındaki bazı bölgelerdeki tarımsal alanlarda istilacı bir yabancı ot türü olarak kabul edilmektedir (Güner ve ark., 2012; Kayaçetin, 2020).

Üst Alem: Eukaryota

Alem: Plantae (Bitkiler Alemi)

Alt Alem: Trachebionta (Damarlı Bitkiler)

Üst Bölüm: Spermatophyta (Tohumlu Bitkiler)

Bölüm: Magnoliophyta (Çiçekli Bitkiler)

Sınıf: Magnoliopsida (Dicotyledoneae- Çift Çenekliler)

Altsınıf: Dilleniidae

Üst Takım: Rosanae

Takım: Brassicales

Familya: Brassicaceae (Hardalgiller)

Cins: *Sinapis* L. (Hardal)

Tür: *Sinapis alba* L. (Akhardal)

Akhardal'ın içerisinde bulunduğu, *Sinapis* cinsi Flora of Turkey' de Brassicaceae familyası içinde yer almaktadır. Türkiye florasında *Sinapis alba* L. ve *Sinapis arvensis* L. olmak üzere iki türü bulunmaktadır. Bu iki türün ayırımı silikua tipi meyveleri aracılığıyla olmaktadır. Akhardal'da meyvenin gaga kısmı basık ve tüylüdür. Ancak, *S. arvensis*'in ise gaga kısmı konik ve tüsüzdür (Davis, 1965). Cins adı Yunanca, hardal, tür adı ise Latince, beyaz anlamına gelen ve akhardal olarak isimlendirilen *S. alba*'nın geniş yapraklı, tek yıllık (nadiren çok yıllık), kışlık, otsu, kazık köklü, sarı çiçekli, tohum ile çoğalan bir bitkidir. Boyu 20-30 cm olmakla birlikte 70-80 cm'ye kadar büyüebilmektedir. Gövdesi genellikle dallı, kıllı-tüylü, ender olarak çıplaktır. Yaprakları alternat

dizilişli, saplı, lirata-pinnatifid olup terminal lob dişli ve oldukça büyüktür. Çiçekleri hermafrodit'tir. Petal 11×5 mm boyunda ve 4 adettir. Sepal'de 4 adettir. Korolla aktinomorfik, sarı renklidir. Meyve sapı 5×14 mm'dir. Meyve 20-45×2-4,5 mm boyutunda olup 15-30 mm boyutunda bir gaga taşır. Gaga (ucu) 0-1 tohumlu; meyvenin alt kısmı 1-4 tohumludur. Tohumlar soluk sarı, kahverengimsi renklidir. Dördü uzun, ikisi kısa altı adet stamen vardır (Davis, 1965; Güner ve ark., 2012). Tohumları; antibakteriyel, antifungal, iştah açıcı, terletici, digestif, diüretik, emetik, balgam söktürücü ve uyarıcıdır. Bazı hassas insanlarda hardal alerjisine neden olabilir. Özellikle taze yaprakları çiğ ya da pişirilerek tüketilebilmektedir (Heenan ve ark., 2004).

### Yöntem

Akhardal tohumunun çimlendirme denemeleri Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Herboloji Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. 2022 yılının Ocak ayında çimlendirme çalışmalarına başlanmış ve tohumların farklı sıcaklıklardaki çimlenme oranları ortaya çıkarılmıştır. Çalışmalarda, 2 kat filtre kağıdına sahip sterilize edilmiş 9 cm'lik cam petrilere aynı büyüklük ve renkteki, sağlam ve olgunlaşmış olan akhardal tohumları konmuştur. Manisa ilinden 2019 yılında toplanan bu tohumlardan her bir cam petriye 25 adet akhardal tohumu (3 yaş) yerleştirilmiş ve 6 ml/petri saf su ilave edilerek nemlendirilmiştir. Daha sonra petriler 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 °C'lik sabit sıcaklık ve 12 saat aydınlık / 12 saat karanlık olarak ayarlanmış çimlendirme kabinlerine yerleştirilmiştir. Petrilerin; 1. günden 14. güne kadar her gün sayımları yapılmış olup en az 0.5 cm'e ulaşan tohumlar çimlenmiş olarak kabul edilmiştir. İhtiyaç olduğunda petrilere saf su eklemesi yapılmıştır (Uygur, 1985).

### İstatistik analizler

Minimum, optimum ve maksimum çimlendirme çalışmaları tesadüf parselleri deneme desenine göre 4 tekerrürlü kurulmuş ve 2 kez tekrarlanmıştır. Yapılan istatistik analizlerde iki tekrar arasında istatistiki olarak farklılık olmadığından sonuçlar birleştirilerek ortalamaları verilmiştir. Çalışma sonuçlarına SPSS istatistik programında ANOVA analizi yapılmış, elde edilen ortalama değerler arasındaki farklılıklara LSD Çoklu Karşılaştırma Testi ( $P \leq 0.05$ ) kullanılarak gruplandırılmıştır

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada, Manisa ili tarım alanları ve tarım dışı alanlardan toplanan akhardal (*Sinapis alba* L.) tohumları kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40 °C'lik sıcaklığa ayarlanmış çimlenme dolapları kullanılarak toplanan tohumların minimum, optimum ve maksimum çimlenme sıcaklıkları belirlenmiştir. Manisa ilinden toplanan tohumlarla yapılan çalışma sonuçlarına göre; 5 °C'de %38.00, 10 °C'de %68.50, 15 °C'de %81.50, 20 °C'de %93.00 25 °C'de %85.00, 30 °C'de %30.00, 35 °C'de %3.50 çimlenme oranı kaydedilmiştir (Çizelge 1). 2 ve 40 °C'de hiç çimlenme olmamıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; minimum çimlenme sıcaklığı olarak 5 °C, maksimum çimlenme sıcaklığı olarak 35 °C ve optimum çimlenme sıcaklığı olarak 20-25 °C olarak bulunmuştur (Çizelge 1).

20 ve 25 °C istatistiksel olarak aynı grupta yer almasına rağmen en yüksek çimlenme oranı %93.00 ile 20 °C'de kaydedilmiştir. Öngen (2021)'in yaptığı çalışmada Hatay'dan toplanan tohumlarda minimum çimlenme sıcaklığı olarak 2 °C, maksimum çimlenme sıcaklığı olarak 35 °C ve optimum çimlenme sıcaklığı olarak 15-20 °C, Şanlıurfa'dan toplanan tohumlarda minimum çimlenme sıcaklığını 2 °C, maksimum çimlenme sıcaklığını 35 °C ve optimum çimlenme sıcaklığını 20 °C olarak elde etmiştir.

Çizelge 1. Akhardal (*Sinapis alba* L.)'ın çimlenme sıcaklıkları

Sıcaklıklar (°C)	Çimlenme oranı (%)
2	0.00 e
5	38.00 d
10	68.50 c
15	81.50 b
20	93.00 a
25	85.00 ab
30	30.00 d
35	03.50 e
40	0.00 e
<b>LSD (p ≤ 0.05)</b>	<b>9.147</b>

\*Sütunlarda aynı harfi taşıyan veriler istatistiksel olarak farklı değildir. (P≤0.05)

Dişli (2013) yapılan çalışmada belirli sıcaklık değerlerindeki (5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 35 ° C) çimlendirme çalışmalarında İzmir'in Bornova ve Türkmenköy ilçelerinden toplanan akhardal popülasyonlarına ait tohumlarının çimlenmesine olan etkilerini araştırmıştır. Bu iki popülasyonda da 5-30 °C arasında belli oranlarda çimlenmelerin gerçekleştiğini, 35 °C'de ise tohumların hiç çimlenmediğini bildirmiştir. Akhardal (Bornova) tohumlarında en çok çimlenme oranı (%62-79) 15°C ile 30°C arasında Türkmenköy popülasyonu tohumlarında ise en çok çimlenme oranı (%74-89), 5, 10 ve 15 °C'de gerçekleştiğini her iki popülasyonda da 5 °C'de çimlenme geç (7. gün), 10, 15, 20, 25 ve 30 °C sıcaklıklarda erken (2. gün) başladığını belirlemiştir. Akhardal'ın optimum çimlenme sıcaklığı arasındaki farkların iki popülasyonun birbirinden farklı (ekotip) olmasından kaynaklandığına dikkat çekilmiştir. Çalışmada bulduğumuz minimum, maksimum ve optimum çimlenme sıcaklıkları arasında benzerlik ve farklılıklar göstermiştir. Tohumların toplandığı illerin farklı olması ve buna bağlı olarak ekolojilerinin de farklı olması nedeniyle farklılıklar olduğu düşünülmektedir. 14 farklı ekolojiye sahip ilden toplanan tarla sarmaşığı tohumları ile yapılan çalışmada çimlenme sıcaklıklarının tohumların toplandığı illere göre farklılıklar gösterebildiğini, çimlenme sıcaklığı aralığının 10-40 °C arasında değiştiğini bildirmişlerdir (Karaman ve Tursun 2021). İsrail'in kuru ve sıcak güney bölgelerinden toplanan akhardal tohumları, daha normal bir yağış seviyesinin meydana geldiği kuzey bölgelerinden toplanan tohumlardan daha düşük bir çimlenme ve ortaya çıkan fide yüzdesine sahip olduğu bunun nedeninin de güneyden toplanan tohumların kuzeyden toplanan tohumlardan daha derinde olduğunu ve bunun da tohumlarda görülen dormansiye etkilediğini belirtmişlerdir (Yaniv ve ark., 1995). Bazı kültür bitkileri (arpa, buğday, çavdar, yulaf, fiğ, kanola, lahanası) kök eksudatlarının akhardalın tohum çimlenmesine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada arpanın akhardalın tohum çimlenmesini stimüle ettiği, ayçiçeği, fiğ ve lahananın inhibe ettiği ve bu sonuçların organik ve sürdürülebilir tarımda yabancı ot mücadelesi için yararlı olabileceğini belirtmişlerdir (Dişli ve Nemli 2014). Ayrıca, *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle, *Inula viscosa* L., *Inula graveolens* L., *Datura stramonium* L., *Phoenix dactylifera* L. ve *Washingtonia filifera* (Rafarin) H.Wendl. ex de Bary bitkilerinden elde edilen özütlerin akhardal tohumlarının çimlenmesine allelopatik etkileri araştırılmış ve uygulamaların tamamında bitki özütlerinin uygulama dozu arttıkça akhardal tohumlarının çimlenme oranlarının azaldığı saptanmıştır. Benzer şekilde, *Origanum onites* L., *Origanum vulgare* L., *Origanum syriacum* L., *Origanum majorana* L., *Origanum minutiflorum* O. Schwarz and P.H. Davis, *Salvia officinalis* L., *Salvia fruticosa* L., *Salvia tomentosa* Miller, *Salvia palaestina* Bentham, *Lavandula officinalis* L., *Lavandula angustifolia* Miller, *Rosmarinus officinalis* L., *Micromeria fruticosa* L. bitkilerinden elde edilen uçucu yağların farklı dozlarına maruz bırakılmış akhardal tohumlarının çimlenmelerinin farklı oranlarda etkilendiği ve uygulamaların tamamında uçucu yağların uygulama dozu arttıkça akhardal tohumlarının çimlenme oranının azaldığı belirtilmiştir (Öngen, 2021).



**SONUÇ**

Manisa'dan 2019 yılında toplanmış olan akhardal (*Sinapis alba* L.) tohumları ile 2022 yılında yapılan çimlenme sıcaklıklarının belirlenmesi çalışması sonucunda minimum çimlenme sıcaklığı olarak 5 °C ( %38.00), maksimum çimlenme sıcaklığı olarak 35 °C (%3.50 ) ve optimum çimlenme sıcaklığı olarak 20(%93.00)-25 °C (%85.00) bulunmuştur. 2 ve 40 °C'de hiç çimlenme gerçekleşmemiştir. Akhardal (*S. alba*)'ın biyolojisi ile alakalı çalışmalar mücadelenin yöntemini belirleyebileceği gibi alternatif mücadele olanaklarının araştırılması ve uygulanması yönüyle de katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Ülkemizde bu yabancı ota ruhsatlı bir herbisit olmaması nedeniyle alternatif mücadele yöntemlerinin önemi de artmaktadır. Akhardal ile mücadelede derin toprak işleme ve ekim nöbeti gibi kültürel önlemler önerilebilir. Bu çalışmanın bundan sonra yapılacak çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Ateş E, 2017. Batman ve Şanlıurfa Buğday Alanlarında Bulunan Yabancı Otlar ile Yabani Hardal (*Sinapis arvensis* L.) ve Kısır Yabani Yulaf (*Avena sterilis* L.)'ın Bazı Biyolojik Özelliklerinin Belirlenmesi. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Bilgiri S, 1965. Ege Bölgesi Hububat Tarlalarında Görülen Önemli Yabancı Otlar ve Savaş İmkanları Üzerinde Bazı İncelemeler. Tarım Bakanlığı Yayınları, Teknik Bülten, No: 14, s. 63, İzmir-Türkiye.
- Davis PH, 1965. Flora of Turkey and East Aegean Islands, Vol: 1. Edinburg University Press, Edinburg, United Kingdom.
- Dişli ÖG, 2013. Farklı Sıcaklıkların Bitki Eksudatlarının ve Bazı Yeşil Gübrelerin Akhardal (*Sinapis alba* L.) Tohum Çimlenmesi ve Gelişimi Üzerine Etkileri. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Dişli ÖG, Nemli Y, 2014. *Sinapis alba* L.'nın (Akhardal) Çimlenme ve Gelişimine, Bazı Kültür Bitkisi Kök Eksudatları ve Yeşil Gübrelerinin Etkisi. Ege Üniv. Ziraat Fakültesi Dergisi, 2014, 51 (1): 13-22
- Gökalp Ö, Üremiş İ, 2015. Mardin Buğday Ekim Alanlarında Bulunan Yabancı Ot Türlerinin, Yaygınlıklarının ve Yoğunluklarının Belirlenmesi. Mustafa Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 20 (1): 13-22.
- Güner A, Aslan S, Ekim T, Vural M, Babaç MT, 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayınları, İstanbul.
- Heenan PB, FitzJohn RG, Dawson MI, 2004. Diversity of *Brassica* (Brassicaceae) species naturalised in Canterbury, New Zealand. New Zealand Journal of Botany, 42: 815-832.
- Karaman Y, Tursun N. 2021. Germination biology of Field Bindweed seeds collected from different provinces. Bulgarian Journal of Agricultural Science, 27 (6), 1168–1177
- Kayaçetin F, 2020. Botanical characteristics, potential uses, and cultivation possibilities of mustards in Turkey: a review. Turkish Journal of Botany, 44: 101-127.
- Oerke EC, Dehwe HW, Weber A, 1994. Crop Production and Crop Protection Estimated Losses in Major Food and Cash Crops. Elsevier Science, Amsterdam, p.808.
- Özcan S, 2012. Gaziantep ve Çevresinde Antepfıstığı Bahçelerinde Sorun olan Yabancı Otlar ve Dağılımlarının Ekolojik Faktörlerle İlişkilendirilmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Öngen E, 2021. Akhardal (*Sinapis alba* L.) Tohumlarının Bazı Biyolojik Özelliklerinin ve Tohum Çimlenmesine Bitki Ekstraktlarının Allelopatik Etkilerinin Saptanması. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış)
- Özaslan C, 2011. Diyarbakır İli Buğday ve Pamuk Ekim Alanlarında Sorun Olan Yabancı Otlar ile Üzerindeki Fungal Etmenlerin Tespiti ve Bio-Etkinlik Potansiyellerinin Araştırılması. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış)

- Özer Z, 1995. Bazı Yabancı Ot Tohumlarının Çimlenme Sıcaklıkları Üzerine Farklı Ekolojik Ortamların Etkileri Üzerine Araştırmalar. VII. Türkiye Fitopatoloji Kongresi Bildirileri, 26-29 Eylül 1995-Adana.
- Page ER, Cerrudo D, Westra P, Loux M, Smith K, Foresman C, Wright H, Swanton CJ, 2012. Why early season weed control is important in maize. *Weed Science*, 60 (3):423-30.
- Sırma M, Kadioğlu İ, 2010. Erzincan ili Otlubeylik İlçesi Buğday Ekim Alanlarında Saptanan Önemli Yabancı Ot Türleri, Rastlama Sıklıkları ve Yoğunlukları. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 27(1):27-34.
- Taştan B, Erciş A, 1991. Orta Anadolu Bölgesi Buğday Ekim Alanlarında Gözlenen Yabancı Otların Yayılış ve Yoğunlukları Üzerinde Araştırmalar. *Bitki Koruma Bülteni*, 31: 39-60.
- Tepe I, 1997. Türkiye'de Tarım ve Tarım Dışı Alanlarda Sorun Olan Yabancı Otlar ve Mücadelesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü Ders Kitabı, No: 18, s. 237 Van-Türkiye
- Tursun N, 2002. Kahramanmaraş İli ve İlçelerinde Buğday Ekim Alanlarında Sorun Olan Yabancı Otların Belirlenmesi. *Türkiye Herboloji Dergisi*, 5 (1):1-11.
- Uludağ A, Üremiş I, Rusen M, Tursun N, 2017. Possible uses of allelopathy in weed control in organic farming in Turkey. *Acta Herbologica*, 26: 87-93.
- Uluğ E, Kadioğlu I, Üremiş I, 1993. Türkiye'nin Yabancı otları ve Bazı Özellikleri. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Adana Ziraat Mücadele Araştırma Enstitüsü, Yayın No: 78, s. 513 Adana-Türkiye
- Uygur FN, 1985. Untersuchungen zu art und Bedeutung der Verunkrautung in der Çukurova Unterbesonderer Berücksichtigung von *Cynodon dactylon* (L.) Pers. und *Sorghum halepense* (L.) Pers. *PLITS* 1985/3 (5), 169 p., Stuttgart-Germany
- Uygur S, (1997). Çukurova Bölgesindeki Yabancı Ot Türleri, Bu Türlerin Konukçuluk Ettikleri Hastalık Etmenleri ve Dağılımları ile Hastalık Etmenlerinin Biyolojik Mücadelede Kullanılma Olanaklarının Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (Basılmış)
- Üremiş İ, Uygur FN, 1999. Çukurova Bölgesi'ndeki Önemli Bazı Yabancı Ot Tohumlarının Minimum, Optimum ve Maksimum Çimlenme Sıcaklıkları. *Türkiye Herboloji Dergisi*, 2 (2):1-12.
- Üremiş İ, Uludağ A, 2020. Patateste Yabancı Otlar ve Mücadelesi. (Patates, Ed. Çalışkan, M.E.). *Tarım Türk Dergisi Yayınları*, İzmir, 98-111.
- Üremiş İ, Soylu S, Kurt Ş, Soylu EM, Sertkaya E, 2020a. Hatay İli Havuç Ekim Alanlarında Bulunan Yabancı Ot Türleri, Yaygınlıkları, Yoğunlukları ve Durumlarının Değerlendirilmesi. *Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 17 (2): 211-228.
- Üremiş İ, Uludağ A, Arslan ZF, Serim AT, 2020b. Mısırdaki Yabancı Otlar ve Mücadelesi. (Mısır, Ed. İşler, N.). *Tarım Türk Dergisi Yayınları*, İzmir, 106-129.
- Viney DE, 1994. *An Illustrated Flora of North Cyprus*. Published by Koeltz Scientific Books, Germany, s. 697.
- Yaniv Z, Lisker N, Corbineaut F, 1995. Germination potential of *Sinapis alba* seeds collected in Israel. *Journal of Arid Environments*, 29 (3), pp. 293-303.
- Zel M, 1994. Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri Hububat Tarlalarında Bulunan Yabancı otların Dağılımı ve Ortalama Yoğunlukları. *Türkiye Fitopatoloji Derneği Yayınları*, Yayın No:8, İzmir.
- Zimdahl RL, 2018. *Fundamentals of Weed Science*, 5th Edition, Academic Press, 758p.

**Atıf İçin:** Açıkgöz M, Gözüaçık C, 2022. İğdır İli Hububat Ekim Alanlarındaki *Eurygaster* Laporte, 1832 Türleri (Hemiptera: Scutelleridae) ve Zarar Durumları Üzerine Araştırmaları. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 1942 - 1948.

**To Cite:** Açıkgöz M, Gözüaçık C, 2022. Studies on *Eurygaster* Laporte, 1832 Species (Hemiptera: Scutelleridae) and Damage Situations in Cereal Cultivation Fields of İğdır Province. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 1942 - 1948.

**İğdır İli Hububat Ekim Alanlarındaki *Eurygaster* Laporte, 1832 Türleri (Hemiptera: Scutelleridae) ve Zarar Durumları Üzerine Araştırmalar**

Mustafa AÇIKGÖZ<sup>1\*</sup>, Celalettin GÖZÜAÇIK<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma, 2015-2016 yıllarında İğdır ili hububat ekiliş alanlarında *Eurygaster* (Laporte, 1832) (Hemiptera: Scutelleridae) türleri ve zarar durumlarını belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Süne türlerinin belirlenmesinde nisan ve ağustos ayları arasında Aralık, Karakoyunlu, Merkez ve Tuzluca ilçelerinden 57 hububat tarlasından atrap yardımıyla toplanmıştır. Kışlamış ergin süneler (KES) ve nimf sayımları 24 buğday tarlasında her bir buğday tarlasının 12 farklı noktasında tesadüfi olarak ¼ m<sup>2</sup>'lik çerçeve kullanarak yapılmıştır. Emgi oranları (%) ise buğdayın hasat döneminde her tarladan toplanan ortalama ikişer kg başak alınarak belirlenmiştir. Buğday tarlalarındaki süne yoğunlukları, 2015 ve 2016 yıllarında sırasıyla ortalama 4.69 ve 2.97 nimf ve YNSE/m<sup>2</sup> olarak belirlenmiş ve tanedeki ortalama emgi oranları ise %1.3 ve %1.1 olarak tespit edilmiştir. Ancak, Tuzluca ilçesinde dağ köylerinde yetiştirilen buğdayın sarı olum döneminde tarla çevresinden toplanan bireylerin her iki yılda da %3.7-7.7 oranlarında emgi oluşturduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hemiptera, Scutelleridae, *Eurygaster*, hububat, zarar durumları, İğdır

**Studies on *Eurygaster* Laporte, 1832 Species (Hemiptera: Scutelleridae) and Damage Situations in Cereal Cultivation Fields of İğdır Province**

**ABSTRACT:** This study was carried out to determine the *Eurygaster* (Laporte, 1832) (Hemiptera: Scutelleridae) species and their damage in the cereal cultivation areas of İğdır province in 2015-2016. Sweeping net method was used for identification of Sunn pest species from 57 cereal cultivation fields in Aralık, Karakoyunlu, Merkez and Tuzluca districts between the periods from april to august. Overwintered adult Sunn pests and the nymphs were counted on 12 different points of each of the 24 wheat fields randomly using a ¼ m<sup>2</sup> frame. The sucking rates (%) were identified through collection of average two kilograms of spikes from each field during the harvesting period of wheat. Sunn pest density at the wheat fields were identified as 4.69 and 2.97 nymph and OAS/m<sup>2</sup> and the average sucking rates for grain were identified as 1.3% and 1.1% respectively for the years 2015 and 2016. However, it was observed that the sucking rates of the Sunn pests collected from the fields during the dough period of wheat cultivated in mountain villages of Tuzluca district were 3.3 % and 7.7 % for both years.

**Keywords:** Hemiptera, Scutelleridae, *Eurygaster*, cereal, damage situations, İğdır

<sup>1</sup> Mustafa AÇIKGÖZ (**Orcid ID: 0000-0001-5339-6537**), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

<sup>2</sup> Celalettin GÖZÜAÇIK (**Orcid ID: 0000-0002-6543-7663**), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, İğdır, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Mustafa AÇIKGÖZ, e-mail: m.acikgoz76@hotmail.com.tr

Bu çalışma Mustafa Açıkgöz'ün Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Tahıl, insan ve hayvan gıdası olarak önemli bir yere sahiptir. Çoğu ülkelerde olduğu gibi Türkiye’de üretilen tahıllar içerisinde buğday ilk sırada yer almaktadır. Türkiye’de, 2020 yılı verilerine göre, buğday ekiliş alanı 69.2 milyon da ve üretim miktarı 20.5 milyon ton olup; Doğu Anadolu Bölgesi 5.8 milyon da ekiliş alanıyla %8.38 ve 1.6 milyon ton üretim ile %8.12’lik bir paya sahiptir. Doğu Anadolu Bölgesi buğday üretiminde Iğdır ilinde 191.770 da ekiliş alanı %3.30 ve 56.799 ton üretim ile %3.40’lık buğday üretimi gerçekleştirilmiştir (TUİK, 2022).

Buğday yetiştiriciliğinde sorun olan birçok zararlı böcek içinde en önemlisi süne (*Eurygaster* spp.) (Hemiptera: Scutelleridae)’dir. Sünenin tanedeki emgi oranının, protein miktarına ve buğday çeşidine bağlı olarak değiştiği, %3-5 emgi olduğunda buğdayın ekmeklik, makarnalık ve tohumluk özelliklerinin kısmen veya tamamen kaybettiği belirtilmiştir (Yüksel, 1969; Tansky, 1977; Romyantseva, 1981; Lodos, 1986; Memişoğlu ve Özer, 1994; Güllü ve Kanat, 2011). Ülkemizde en yaygın bulunan süne türleri *Eurygaster integriceps* (Put.), *Eurygaster maura* (L.) ve *Eurygaster austriaca* (Schrk.) (Lodos, 1961; Koçak ve ark., 2014)’dır. Türkiye’de süne türleri üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bölgelere göre sırasıyla; Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde yaygın olarak *Eurygaster integriceps* (Lodos, 1961; Yüksel, 1968; Dörtbudak, 1974; Gözüaçık ve Fent; 2012; Koçak ve ark. 2014), sadece Adıyaman’da çok düşük yoğunlukta *E. austriaca* belirlenmiştir (Dörtbudak, 1974; Gözüaçık ve Fent; 2012), Akdeniz Bölgesi’nde *E. integriceps*, *E. maura* ve *E. austriaca* (Sayan, 2010; Koçak ve ark. 2014), Marmara Bölgesi’nde *E. integriceps*, *E. maura*, *E. austriaca*, *E. hottentota* (Fabricius) ve *E. testudinaria* (Geoffroy), (Lodos ve Önder, 1983; Derin ve Kavut, 1990; Melan, 1994; Çetin ve ark. 2009; Koçak ve ark. 2014), İç Anadolu Bölgesi’nde *E. maura*, *E. austriaca* ve *E. dilaticollis* (Dohrn), (Kınacı ve ark. 1992; Koçak ve Babaroğlu, 2005; Koçak ve ark. 2014), Ege Bölgesi’nde *E. integriceps*, *E. maura* ve *E. austriaca* (Polat, 2005; Koçak ve ark. 2014), Doğu Anadolu Bölgesi’nde, *E. integriceps*, *E. maura*, *E. austriaca*, *E. dilaticollis* ve *E. testudinaria* (Abbas, 1990; Koçak ve ark. 2014; Yıldırım ve ark. 2014; Alaserhat ve Canbay, 2018), Karadeniz Bölgesi’nde *E. maura* ve *E. austriaca* (Koçak ve Babaroğlu, 2005; Atay ve Kara, 2014) türlerinin bulunduğu bildirilmiştir.

Bu çalışma; Iğdır ili hububat alanlarında 2015-2016 yıllarında süne türleri ve zarar durumlarını belirlemek amacıyla ele alınmıştır.

## MATERYAL ve METOT

Çalışma, Iğdır ili hububat ekiliş alanlarında süne türleri ve zarar durumlarını tespit etmek amacıyla 2015-2016 yıllarında nisan ve ağustos ayları arasında Aralık, Karakoyunlu, Merkez ve Tuzluca ilçelerine bağlı 16-50 dekara sahip 57 köyde bulunan hububat tarlasında 15 gün aralıklarla yürütülmüştür. Bu kapsamda süne türleri atrap yardımıyla tarlayı temsil edecek şekilde her tarlanın 10 farklı yerinde 10’ar atrap (toplam 100 atrap) süpürme yoluyla yapılmıştır. Elde edilen kışlanmış ergin süneler (KES) iğnelenip etiketlendikten sonra teşhise hazır hale getirilmiştir.

Teşhisler için ergin süne bireyler erkek ve dişi olarak ayrıldıktan sonra diğer morfolojik karakterlerle birlikte erkeklerin genital organları çıkarılıp %10’luk KOH içinde yaklaşık bir saat bekletildikten sonra erkek bireylerin aedeagusu ve dişi bireylerin genital plakaları binoküler altında incelenerek Batzakis (1972) ve Golub (1980)’a göre teşhisleri yapılmıştır.

Süne zarar durumlarını belirlemek için 2015-2016 yılları haziran ve ağustos ayları arasında Iğdır’ın Aralık, Karakoyunlu, Merkez ve Tuzluca ilçelerine bağlı 24 buğday tarlalarında yürütülmüştür. Sayımlar her buğday tarlasında hasada yakın döneminde 12-36 adet çerçeve (1/4 m<sup>2</sup>)

atılmış, çerçeve içerisine giren nimf ve yeni nesil süne erginleri (YNSE) sayılarak kaydedilmiştir. Tarladaki süne emgisini belirlemek için hasatla birlikte tarlayı temsil edecek şekilde tesadüfi olarak yaklaşık 2 kg başak toplanıp, laboratuvara getirilmiş ve toplanan bu örnekler ayrı ayrı harmanlanıp buğday taneleri elde edilmiştir. Buğday tanelerindeki emgi oranlarını belirlemek için alınan örneği temsil edecek şekilde tesadüfen 10 ayrı 100'er tane olmak üzere toplam 1.000 danede emgili taneler sayılmıştır. Daha sonra emgili ve emgisiz (sağlam) taneler oranlanarak her tarlanın % emgi oranları belirlenmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmanın yürütüldüğü Iğdır ilinde (Aralık, Merkez, Karakoyunlu ve Tuzluca) 57 köyde 2015 yılında toplam 333 (234♀-99♂ birey), 2016 yılında ise toplam 1.099 (843♀-256♂ birey) olmak üzere toplam 1.432 ergin birey toplanmıştır (Çizelge 1). Çalışmalarda Hemiptera (Scutelleridae) takımından *Eurygaster maura* (Linnaeus, 1758) ve *E. integriceps* (Puton, 1881) olmak üzere iki tür belirlenmiştir. Bu türlerden %97.2'si *E. maura* ve %2.8'i *E. integriceps* olarak saptanmıştır.

**Çizelge 1.** Iğdır ilinde hububat ekiliş alanlarında 2015-2016 yıllarında toplanan süne ergin sayıları

İl		2015 Toplam Süne Birey Sayısı			2016 Toplam Süne Birey Sayısı		
		♀Birey	♂Birey	Toplam	♀Birey	♂Birey	Toplam
Iğdır	Aralık	7	6	13	31	5	36
	Merkez	58	31	89	164	74	238
	Karakoyunlu	28	6	34	25	8	33
	Tuzluca	141	56	197	623	169	792
<b>Toplam</b>	<b>234</b>	<b>99</b>	<b>333</b>	<b>843</b>	<b>256</b>	<b>1.099</b>	

*Eurygaster maura*, Iğdır ovası rakımının ortalama 850 m olduğu ve 2.000 m yüksekliğe kadar olan köylerdeki hububat alanlarında bulunurken, *E. integriceps* Ağrı iline komşu olan ve rakımının 2.000 m'nin üzerinde olduğu sadece Çilli köyü hububat alanlarında tespit edilmiştir. *E. maura* ülkemizin Ege'de (Afyon, Aydın, Denizli, Manisa, Muğla ve Uşak) (Koçak ve Babaroğlu, 2005; Koçak ve ark. 2014), İç Anadolu'da (Ankara, Aksaray, Çankırı, Eskişehir, Karaman, Kırıkkale, Kırşehir, Konya, Nevşehir, Sivas ve Yozgat) ve Karadeniz Bölgesi'nde (Çorum) baskın tür olduğu bildirilmiştir (Koçak ve Babaroğlu, 2005).

## Iğdır İlinde Sünenin Yapmış Olduğu Zarar Durumu

Iğdır buğday ekiliş alanlarında süne nimf ve yeni nesil erginlerin buğday danesinde toplam olarak meydana getirdiği emgi oranları, m<sup>2</sup>'deki yoğunlukları ve buğday tanesinde yaptığı % emgi oranları Çizelge 2'de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Iğdır ilinde 2015-2016 yılında buğday tarlarında süne nimf ve YNSE m<sup>-2</sup>, emgi oranları (%)

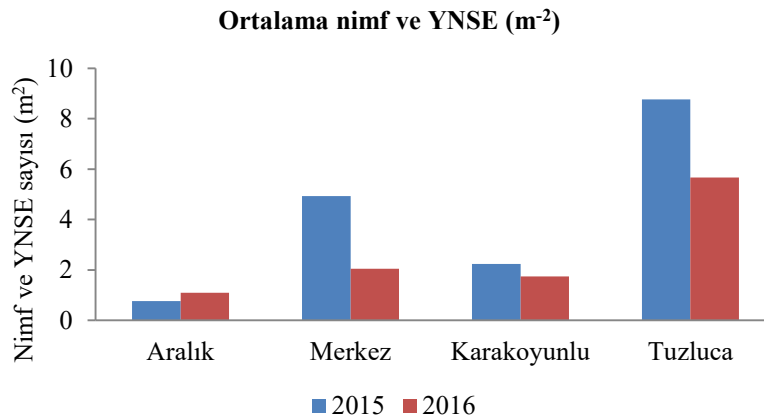
İlçe	Yer	Nimf ve YNSE/m <sup>2</sup>		Emgi Oranı (%)		Büvüklüğü
		2015	2016	2015	2016	
Aralık	Yukarı Aratan	1	1.66	0.1	0,8	
	Ortaköy	1	-	0.3	-	
	Yukarı Çiftlik	0.3	1	1.1	0.8	
	Tazeköy	-	0.66	-	0.5	
Merkez	Özdemir	4.33	1	1,3	0,9	
	Melekli	2	1.33	0.1	0.3	
	Hakmehmet	6	-	0.3	-	
	Yukarı Çarıklı	-	0.33	-	0.3	
	Sarıçoban	6.66	4.33	0.4	1.7	
	Kasımcan	5.66	-	1.4	-	16-50 da
	Taşlıca	-	4.66	-	1.6	
Eveci	-	0.6	-	0.3		

Çizelge 2 devamı

Karakoyunlu	Zülfikar	2.33	1	0.2	1.3
	Merkez	1	-	0.7	-
	Bayatdoğanşalı	2	4.33	0.7	0.5
	Gökçeli	3.66	1.33	1	<b>0.2</b>
	Taşburun	-	0.3	-	0.6
Tuzluca	Karabulak	13.3	-	3.7	-
	Üçyaka	1.6	2	0.6	0.4
	Gaziler	5.66	4	2.1	3.8
	Aliköse	-	0.33	-	0.4
	Merkez	3.66	2	0.6	0.3
	İnce	-	2.33	-	0.4
	Küçükova	19.6	23.33	<b>7.7</b>	<b>5.3</b>

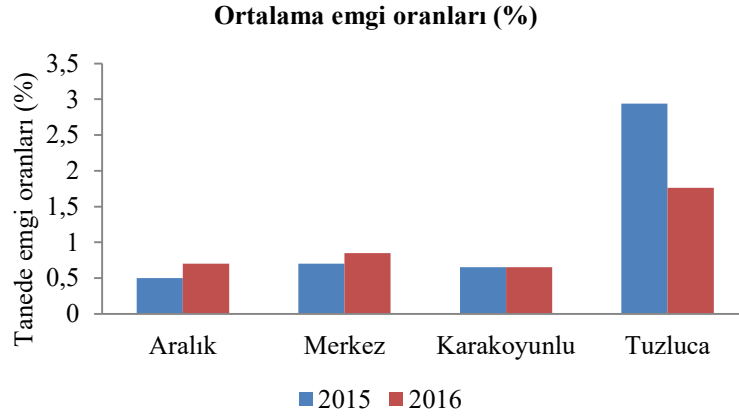
Iğdır'a bağlı ilçelerdeki buğday ekili alanlarda süne yoğunluğu genel ortalamasının 2015-2016 yıllarında sırasıyla Aralık'da 0.76-1.1 nimf m<sup>-2</sup>, Karakoyunlu'da 2.24-1.74 nimf m<sup>-2</sup>, Merkez'de 4.93-2.04 nimf m<sup>-2</sup> ve Tuzluca'da 8.76-5.66 nimf m<sup>-2</sup> olduğu tespit edilmiştir. Yoğunluğun en yüksek Tuzluca en düşük ise Aralık ilçesinde olduğu görülmektedir (Şekil 1).

Çizelge 2 incelendiğinde, Iğdır ilindeki buğdaylarda süne yoğunluğunun genel ortalaması 2015 ve 2016 yıllarında sırasıyla 4.69 ve 2.97 nimf ve YNSE m<sup>-2</sup> olarak belirlenmiş.



Şekil 1. Iğdır'da ilçelere göre 2015-2016 yıllarındaki ortalama nimf ve YNSE m<sup>-2</sup>

Şekil 1'de, Iğdır ilindeki buğdaylarda süne yoğunluğunun genel ortalaması 2015 ve 2016 yıllarında sırasıyla 4.69 ve 2.97 nimf ve YNSE m<sup>-2</sup> olarak belirlenmiş olup, bu oran sünenin ekonomik zarar oluşturacak popülasyon yoğunluğuna ulaşmadığı görülmüştür. Ancak, sadece Tuzluca ilçesinde her iki yılda da m<sup>2</sup>'deki nimf ve YNSE sayıları Karabulak (13.3 nimf ve YNSE m<sup>-2</sup>) ve Küçükova'da (19.6-23.33 nimf ve YNSE m<sup>-2</sup>) buğday tarlalarında ekonomik zarar eşiğininin (10 nimf m<sup>-2</sup>) üzerinde sayılmıştır. Nimf ve YNSE ergin sayılarının yüksek olmasında tarla çevresinde bulunan mera alanlarındaki yabancı Gramineae'ler ve daha erken olgunlaşan arpalardan buğday tarlalarında geçiş olduğu ve bu yüzden m<sup>2</sup>'deki böcek sayısının arttığı ve buna bağlı olarak emgi oranının yüksek bulunduğu anlaşılmıştır. Duman (2007)'da, yaptığı çalışmada, arpanın buğdaya kıyasla daha önce olgunlaşması nedeniyle bu alanlarda bulunan sünelerin komşu buğday tarlasına geçtiğini bildirmiştir. Ayrıca, Tuzluca ilçesinde özellikle Küçükova ve Karabulak köylerine yakın ağaçların yetersiz olması yumurta ve ergin parazitoidlerinin etkinliklerini sınırlandırdığı düşünülmektedir. Şimşek ve Yaşarakıncı (1986), ağaçlık alanlara yakın tarlalardaki süne yumurta parazitoidlerinin daha etkin olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 2. İğdir’da ilçelere göre 2015-2016 yıllarındaki emgi oranları (%)

İğdir ilindeki buğday tanelerindeki ortalama emgi oranı (%) genel ortalaması 2015 ve 2016 yıllarında sırasıyla %1.31 ve %1.07 olduğu belirlenmiştir. Emgi oranı, 2015 yılında %0.1 Melekli ve Yukarı Aratan’da meydana belirlenirken en fazla %7.7 oranında emgili tane Küçükova’da tespit edilmiştir, 2016 yılında ise, en düşük %0.2 oranla Bayatdoğanşalı’da, en fazla zarar ise %5.3 emgili tane oranı ile 2015 yılında olduğu gibi Küçükova’da meydana gelmiştir (Şekil 2). Trakya Bölgesi’nde yapılmış bir çalışmada, 57 buğday örneğinde emgi oranı %1.9-41.5 arasında değiştiğini, protein oranı %11.4 den fazla olan buğday örneklerinde %5 olduğunu; protein oranı %11.4’den az olanda ise buğdaylarda kabul edilebilir üst emgi sınırı %3 olduğunu belirlemiştir (Atlı, 1987). Metrekarede 10 adet nimf bulunan hububat tarlalarında süne yeni nesil ergin oluncaya kadar buğday tanelerinde yaklaşık %2.26 oranında ürün kaybına sebep olmaktadır. Yeni nesil ergin oluştuktan yaklaşık bir hafta sonra meydana gelen zarar %4.78 olup, hasat zamanında ise %7.03’e ulaşmaktadır. 4. ve 5. dönem nimf ve yeni nesil ergin yoğunluğunun fazla olduğu yıllarda, ilaçlama yapılmaması durumunda %100’e varan oranlarda zarar meydana getirmektedir (Şimşek ve ark. 1997). Yüksel (1968), Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde yaptığı çalışmada 1. dönem süne nimflerinin Floransa ve makarnalık buğdayda sapa kalkma ve başaklanma aşaması olan mayıs ayının 2. haftasından itibaren görüldüğünü ve haziran’ın ilk haftasında 5. dönem nimflere akabinde yeni nesil erginlerin olduğunu bildirmiştir. Bulgaristan’da yapılmış bir çalışmada 14 buğday çeşidinde, kabul edilebilir üst emgi sınırının düşük kaliteli buğday çeşitlerinde %3 iken iyi kaliteli buğday çeşitlerinde %5-6 olduğunu belirlenmiştir (Gatsova and kontev, 1981). Shurovenkov *et al.*, 1984; *E. integriceps*’in 1982-1983 yıllarında yaptığı çalışmada buğday tanelerinde %0.5-3.7 oranında zarara oluştuğunu, %4’e ulaşan zararlılarda kalite değişmezken özellikle %7’nin üzerindeki zarar oranlarında kalitenin bozulduğunu bildirmektedir. Kıbrıs’ta yapılan bir çalışmada süne emgi oranının %2-44 arasında değiştiği ve emgili tanelerden elde edilen unun %5’in üzerinde olduğunda kalitesinin bozulduğu belirtilmektedir (Josephides, 1994).

## SONUÇ

Bu çalışmada İğdir ili hububat alanlarında süne türleri ve yapmış olduğu zarar durumu belirlenmiş olup bundan sonra bu bölgede yapılacak olan araştırmalara fayda sağlayacaktır. İğdir ilinde süne popülasyonu düşük seviyede olup bu sebeple süneye karşı herhangi bir mücadele yapılmamakta ve süne emgisi ortalamasının altındadır; ancak Tuzluca ilçesinde Küçükova ve Karabulak köylerinde daha çok monokültür tarım yapılması ve çevresinde yumurta parazitoitlerinin yaşamlarını sürdürebileceği ağaçların az olmasından dolayı parazitoitlerin etkinliğini azaltmakta bu yüzden

böcek sayısının ve süne emgi oranının ekonomik zarar eşiğini geçmesinde önemli etkenler olduğu düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Iğdır Üniversitesi ve Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitülerince kabul edilen yüksek lisans çalışmasının bir bölümüdür.

## 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 H, 1990. Türkiye'deki *Eurygaster* Lap. (Heteroptera: Scutelleridae) Türleri Üzerinde Sistematik Araştırmalar, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Alaserhat İ, Canbay A, 2018. Ağrı İlinde Hububat Alanlarında Zararlı Süne, *Eurygaster integriceps* Put. (Hemiptera: Scutelleridae) ve Yumurta Parazitoiti *Trissolcus grandis* (Thom.) (Hymenoptera: Scelionidae)'in Yayılış Alanları. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 22(3): 413-419.
- Atay T, Kara K, 2014. Tachinids (Diptera: Tachinidae) Reared from Lepidopterous and Heteropterous Hosts from Some Localities in the Kelkit Valley (Amasya, Tokat, Sivas) of Turkey. Turkish Journal of Zoology, 38: 500-507.
- Atlı A, 1987. Trakya Bölgesi Buğdaylarında Görülen Süne Emgi Şikâyeti Üzerine Toplanan Numunelerde Yapılan Kalite Çalışmaları Raporu. 1. Teknik rapor, s 1-19.
- Batzakis BD, 1972. Morphological Characters of the Greek Species of *Eurygaster* Laporte, 1832 (Heteroptera: Pentatomidae). Annales d' Institut Phytopathologique Benaki (N.S.) 10: 267-279.
- Çetin G, Koçak E, Hantaş C, 2009. Güney Marmara Bölgesi Hububat Ekosistemindeki Hemipterler ve Yumurta Parazitoitleri Üzerine Bir Çalışma. Türkiye III. Bitki Koruma Kongresi, 15-18 Temmuz 2009, Van.
- Derin A, Kavut H, 1990. Ege Bölgesi'nin Süne (*Eurygaster* spp. Hemiptera: Scutelleridae), Türlerinin Mücadeleye Esas Biyolojik Kriterlerinin Tespiti ve Doğal Düşmanları Üzerine Araştırmalar. Ziraî Mücadele Araştırma İstasyonu Müdürlüğü Bornova, BKA/03-E 030 BK96/01/05109 Sonuç Raporu, İzmir.
- Dörtbudak Y, 1974. Güney Doğu Anadolu'da *Eurygaster* Türleri Tanınmaları, Yayılış Alanları ve Popülasyon Yoğunlukları Üzerinde Araştırmalar. T.C. Gıda-Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ziraî Mücadele ve Ziraî Karantina Genel Müdürlüğü Araştırma Eserleri Serisi, Yenigün Matbaa, s 40, Ankara-Türkiye.
- Duman M, 2007. Diyarbakır İlinde Arpa, Mercimek ve Mera Alanlarında Süne (*Eurygaster integriceps* Put.) (Heteroptera: Scutelleridae)'nin Buğday Tarlalarına Etkisinin Belirlenmesi ve Parazitlenme Yönünden Karşılaştırılması, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Gatsova V, Kontev KH, 1981. Of Damage by *Eurygaster integriceps* on the Baking Quality Flour of Recommended Wheat Varieties. Rasteniv'dni-Nauki, 18(4): 33-43.
- Golub VB, 1980. Order Hemipteran or Bugs - Hemitera (= Heteroptera) In: Keyes to the Noxious and Beneficial Insects and Mites of the Crops in USSR 80-91. Publishing House Kolos, Leningrad. (In Russian)
- Gözüaçık C, Fent M, 2012. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde Scutelleridae (Hemiptera) Fâunası Üzerinde Araştırmalar. Bitki Koruma Bülteni, 52(4): 313-323.
- Güllü M, Kanat AD, 2011. Süne, *Eurygaster integriceps* Puton (Hemiptera: Scutelleridae) Emgisinin Golia Ekmeklik Buğday Çeşidinin Biyolojik Değerlerine Etkisi. Türkiye IV. Tohumculuk Kongresi, 14-17 Haziran, Samsun.
- Josephides CM, 1994. Infestation of Cyprus Durum Wheat by Suni Bug and Its Effect Physical Dough Properties. The Review of Applied Entomology, 82(5). pp: 0-8.
- Kınacı E, Yıldırım AF, Elmalı M, Derin A, 1992. Konya İlinde Hububata Zararlı Olan Süne (*Eurygaster* spp.) (Hemiptera: Pentatomidae)'nin Kontrolü Üzerine Araştırmalar. Bahri Dağdaş Milletlerarası Kışlık Hububat Araştırma Merkezi Yayınları, No: 1, s 26. Konya-Türkiye.



- Koçak E, Babaroğlu NE, 2005. Orta Anadolu Bölgesi Kışlaklarındaki *Eurygaster* (Het.: Scutelleridae) Türleri. Türkiye Entomoloji Dergisi, 29(4): 301-307.
- Koçak E, Çetin G, Hantaş C, 2007. Güney Marmara İlleri Hububat Alanlarındaki Süne (*Eurygaster* spp., Heteroptera, Scutelleridae) Türleri ve Mücadele Durumu. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 21(1): 43-50.
- Koçak E, Bilginturan S, Kaya E, Gözüaçık C, Babaroğlu NE, İslamoğlu M, Çetin G, Tülek A, 2014. Türkiye Hububat Alanlarındaki Süne (*Eurygaster* spp.) Türlerinin Dağılımı. Türkiye V. Bitki Koruma Kongresi, 3-5 Şubat 2014, Antalya.
- Lodos N, 1961. Türkiye, Irak, İran ve Suriye’de Süne (*Erygaster integriceps* Put.) Problemi Üzerine Araştırmalar. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ege Üniversitesi Matbaası, No: 51, s 115, İzmir-Türkiye.
- Lodos N, Önder F, 1983. Süne (*Eurygaster integriceps* Put.)’nin Türkiye’de Yayılışı Üzerinde Düşünceler. Bitki Koruma Bülteni, 23 (2): 53-60.
- Lodos N, 1986. Türkiye Entomolojisi-II. Genel Uygulamalı ve Fâunistik. Ege Üniversitesi Bitki Koruma Bölümü, Ege Üniversitesi Matbaası, s 580, İzmir-Türkiye.
- Melan K, 1994. Trakya Bölgesi’nde Süne Türleri ve Süne Yumurta Parazititleri, Türkiye III. Biyolojik Mücadele Kongresi, 25-28 Ocak 1994, İzmir.
- Memişoğlu H, Özer M, 1994. Ankara ilinde Avrupa Sünesi *Eurygaster maura* L., (Hemiptera: Scutelleridae)’nin Doğal Düşmanları ve Etkinlikleri. Türkiye III. Biyolojik Mücadele Kongresi, 25-28 Ocak 1994, İzmir.
- Polat E, 2005. Aydın ve Çevresinde *Eurygaster* Heteroptera: Scutelleridae) Türleri, Tanımları, Yaşayışları, Doğal Düşmanları Üzerinde Araştırmalar, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Rumyantseva VI, 1981. Economic Threshold of Injuriousness of the Most Important Pests of Cereal Crops. [In Russian: English Summary in CAB Abstracts], Zashchita Rastenii 12, pp: 10-11.
- Sayan M, 2010. Adana’da Buğday Agro-Ekosistemindeki Böcek Türlerinin Belirlenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Shurovenkov YB, Ermakov AV, Boiko NI, Mikhailova NA, Volodichev MA, 1984. Grain Condition and the Sunn Pest. Zashchita Rastenii, No: 8, pp: 8-9.
- Şimşek Z, Yaşarakıncı N, 1986. Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde Süne Yumurta Parazitlerinin (*Trissolcus* spp.) Etkinliği Üzerinde Rol Oynayan Faktörler. Türkiye I. Biyolojik Mücadele Kongresi, 12 Ocak 1986, Adana.
- Şimşek Z, Şimşek N, Özkan M, Melan K, Derin A, 1997. Süne (*Eurygaster* spp, Heteroptera: Scutelleridae), Tarımsal Araştırma Genel Müdürlüğü, s 39, Ankara-Türkiye.
- Tansky VI, 1977. Method for the Assessment of *Eurygaster integriceps* and Losses Caused by it. In Crop Loss Assessment Method (eds Chiarappa, L., Chiang, H. C. And Wallen, V. R.). Published by CAB International, Supplement 2. Method No: 118.
- TUİK, 2022. Türkiye İstatistik Kurumu verileri, www.tuik.gov.tr (Erişim tarihi: 09.05.2022).
- Yıldırım E, Yazıcı G, Karakurt N, 2014. Contribution to the Knowledge of the Scutelleridae (Hemiptera, Heteroptera) Fâuna of Turkey. Turkish Journal of Zoology, 38: 544-551.
- Yüksel M, 1968. Güney ve Güneydoğu Anadolu’da Süne (*Eurygaster integriceps* Put.)’nin Yayılışı, Biyolojisi, Ekolojisi, Epidemiolojisi ve Zararı Üzerinde Araştırmalar. T.C. Tarım Bakanlığı Zirai Mücadele ve Karantina Genel Müdürlüğü Yayınları Teknik Bülten, Yeni Desen Matbaası, No: 46, s 255, Ankara-Türkiye.
- Yüksel M, 1969. Süne (*Eurygaster integriceps* Put.) Zararı ve Kımlı (*Aelia rostrata* Boh.) Zararıyla Mukayesesi Üzerinde Araştırmalar. Yeni Desen Matbaası, s 64, Ankara-Türkiye.

**Atf İçin:** Temel I, Dönmez MF, 2022. Bakteriye Meyve Lekesi Etmeni *Acidovorax citrulli*'ye Karşı Dayanıklılık Kaynaklarının Belirlenmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 1949 - 1959.

**To Cite:** Temel I, Dönmez MF, 2022. Identification of Sources of Resistance to Bacterial Fruit Stain Agent *Acidovorax citrulli*. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 1949 - 1959.

### Bakteriyel Meyve Lekesi Etmeni *Acidovorax citrulli*'ye Karşı Dayanıklılık Kaynaklarının Belirlenmesi

Işıl TEMEL<sup>1\*</sup>, Mesude Figen DÖNMEZ<sup>2</sup>

**ÖZET:** *Acidovorax citrulli*'nin neden olduğu bakteriyel meyve lekesi, kabakgil bitkilerinin üretimini tehdit eden son derece tahripkâr bir hastalıktır. Hastalığın mücadelesinde en etkili yöntemlerden birisi patojene karşı dayanıklı bitki kullanımıdır. Ancak şimdiye kadar, bakteriyel meyve lekesi hastalığına karşı dayanıklı hiçbir kabakgil çeşidi geliştirilememiştir. Bu çalışmada, 10 ticari kavun çeşidi ve 28 kabakgil genotipi *A. citrulli*'ye karşı dayanıklılık kaynaklarının belirlenmesi amacıyla hem tohum hem de fide döneminde test edilmiştir. Çalışma tesadüf parselleri deneme desenine göre planlanmış ve her saksıda 1 bitki olacak şekilde üç tekerrürlü olarak kurulmuştur. Dayanıklılık reaksiyonu test edilen bitkiler arasında ticari Altınbaş kavun çeşidi ve Gönen kavun genotipi tohum inokulasyon testi sonucunda hastalığa karşı dayanıklı bulunurken, fide inokulasyon testinde yüksek derece hassas olarak belirlenmiştir. Çorum 10 Dilim kavun genotipinin ise fide döneminde yapılan inokulasyonda en düşük hastalık şiddeti (%22.22) değerine sahip kabakgil bitkisi olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada değerlendirilen bitkilerin, farklı büyüme dönemlerinde hastalığa karşı dayanıklılık reaksiyonlarının değiştiği belirlenmiştir. Elde edilen veriler test edilen kabakgil genotipleri arasında hem tohum hem de fide inokulasyonu sonucunda hastalığa karşı dayanıklılık potansiyeline sahip bitkiler olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Kabakgiller, *Acidovorax citrulli*, kavun, dayanıklılık

### Identification of Sources of Resistance to Bacterial Fruit Stain Agent *Acidovorax citrulli*

**ABSTRACT:** Bacterial fruit spot caused by *Acidovorax citrulli* is an extremely destructive disease that threatens the production of cucurbit plants. One of the most effective methods in the control of the disease is the use of plants resistant to pathogens. However, no cucurbit cultivars resistant to bacterial fruit spot disease have been developed so far. In this study, 10 commercial melon cultivars and 28 cucurbit genotypes were tested in both seed and seedling stages to determine the sources of resistance to *A. citrulli*. The study was planned according to completely randomized design (CRD) and was established as three replications with 1 plant in each pot. Among the plants tested for resistance reaction, commercial Altınbaş melon cultivar and Gönen melon genotype were found to be resistant to disease as a result of seed inoculation test, while they were determined as highly sensitive in seedling inoculation test. It was determined that the Çorum 10 Dilim melon genotype was the cucurbit plant with the lowest disease severity (22.22%) in the seedling period inoculation. It was determined that the plants evaluated in the study changed their resistance reactions against the disease in different growth periods. The data obtained show that among the tested cucurbit genotypes, there are plants with the potential for disease resistance as a result of both seed and seedling inoculation.

**Keywords:** Cucurbitaceae, *Acidovorax citrulli*, melon, resistance

<sup>1</sup>Işıl TEMEL (Orcid ID: 0000-0001-5968-3609), Mesude Figen DÖNMEZ (Orcid ID:0000-0002-7992-8252), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Iğdır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Işıl TEMEL, e-mail: isil.temel@hotmail.com

## GİRİŞ

Kabakgiller, dünyada ve Türkiye’de yaygın olarak yetiştirilen ekonomik açıdan önemli bir sebze grubudur. Kabakgil familyası bitkilerinde bakteriyel, fungal ve viral hastalık etmenleri ciddi hastalık salgınlarına neden olmakta, kabakgillerin üretimini sınırlandırarak son derece yıkıcı sonuçlar doğurmaktadır (Zitter ve ark., 1996). Bu hastalıklar içerisinde *Acidovorax citrulli*'nin neden olduğu bakteriyel meyve lekesi, kabakgil familyasında yer alan bitkilerin üretimini tehdit eden oldukça yıkıcı tohum kaynaklı bir hastalıktır (Ren ve ark., 2006; Tomita ve ark., 2006; Schaad ve ark., 2008; Bahar ve ark., 2009; Kubota ve ark., 2012). Hastalık ilk olarak 1965'te Amerika Birleşik Devletleri'nin Georgia eyaletinde karpuz yetiştirilen alanlarda rapor edilmiştir (Sowell ve Schaad, 1979) ve 1980'lerin sonlarında Amerika Birleşik Devletleri'nin diğer bölgelerinde meydana gelen ciddi salgınların ardından daha fazla araştırılmaya başlanmıştır (Somodi ve ark., 1991; Schaad ve ark., 2003). İlk zamanlar, bakteriyel meyve lekesinden kaynaklanan ekonomik kaybın çoğu karpuzda rapor edilmiş olmasına rağmen (Wall ve ark., 1990; Somodi ve ark., 1991; Hopkins ve ark., 1993; Latin ve Hopkins 1995; Hopkins ve Thompson 2002; Schaad ve ark., 2003; Walcott ve ark., 2004; Eckshtain-Levi ve ark., 2016; Silva ve ark., 2016) son yıllarda kavun üretiminin de hastalıktan ciddi şekilde etkilendiği bildirilmiştir (Walcott ve ark., 2004; Burdman ve ark., 2005). Bununla birlikte hastalık ağaç kavunu, dikenli çeltik kavun, salatalık, balkabağı gibi diğer kabakgillerde ve ayrıca çeşitli su kabaklarında da rapor edilmiştir (Isakeit ve ark., 1997; Langston Jr ve ark., 1999; Martin ve ark., 1999; Martin ve Horlock, 2002; Walcott ve ark., 2004; Bahar ve Burdman, 2010; Burdman ve Walcott, 2012). Türkiye’de ise ilk kez 1995 yılında, Edirne’nin (Marmara Bölgesi) Enez ilçesi, Sultaniçi köyündeki bazı tarlalarda tespit edilmiş (Demir, 1996) ve daha sonra yörede bazı bitki sağlığı önlemleri alınarak eradike edilmiştir. Patojen 2006 yılında Türkiye'nin Doğu Akdeniz Bölgesi'nde (Çukurova) tekrar ortaya çıkmış ve bazı karpuz tarlalarında ciddi kayıplara neden olmuştur (Mirik ve ark., 2006; Horuz ve Aysan, 2012). Patojenle bulaşık ticari tohumların dağıtılması ve etmenin birçok kabakgil türünü etkileme yeteneği, bakteriyel meyve lekesi hastalığını daha da ciddi bir tehdit haline getirmiştir (Bahar ve ark., 2009; Burdman ve Walcott, 2012). Hatalı tarımsal işlemler, *A. citrulli* strainlerini geniş çapta yayarak, kabakgil bitkilerinin, özellikle karpuz ve kavunlar üzerindeki olumsuz etkilerini arttırmış, bundan dolayı patojen birçok ülkede karantinaya tabii olmuştur (EPPO, 2018).

Uygun çevre koşulları altında, özellikle yağışlı mevsimlerde meyve çürüklük hastalığı kavun üretiminde %80 ila %100 kayba neden olabilmektedir (Sales Júnior ve Menezes, 2001; Conceição ve ark., 2014; de Melo ve ark., 2015). Hastalığın ilk belirtileri kotiledonların veya yaprakların alt yüzeyinde kolayca görülebilen su emmiş lekeler şeklindedir. Su emmiş alan, genellikle klorotik haleler ile çevrilerek hızla nekrotik hale gelmekte, daha yaşlı yapraklarda nekroz genellikle yaprak kenarlarında görülmekte ve hastalık gelişimi büyük damarlar boyunca ilerlemektedir. Patojen zamanla meyvenin etine ilerleyerek meyvenin çatlamasına neden olmakta ve bu durum meyvenin pazar değerini düşürmektedir. Uygun çevre koşulları oluştuğunda fide ölümleri meydana gelmektedir (Hopkins, 1989; Wang ve ark., 2007; Ha ve ark., 2009).

Tohumlar en önemli inokulum kaynağı olmakla birlikte, kabakgillerden olan yabancı otların ve enfekteli bitki artıklarının da potansiyel inokulum kaynağı olduğu saptanmıştır (Alves ve ark., 2010). Hastalıkla mücadelede patojenden ari üretim materyali kullanılması, fide üretim alanlarında ve tarlalarda genel sanitasyon kurallarına dikkat edilmesi, hastalık simptomsu görülen fidelerin tamamının üretim alanından uzaklaştırılması, kendiliğinden çimlenen karpuz ve kavun fidelerinin sökülmesi ve fide üretiminde kullanılan viyol, torf gibi malzemelerin dezenfeksiyonunun yapılması önemli kültürel uygulamalardır. Hastalığın kontrol altına alınmasında kullanılan yöntemlerden birisi de tohumlara

kimyasal uygulamasıdır. Bu amaçla *A. citrulli*'nin tohumlardan eradikasyonunda peroksiasetik asit, civa klorid, streptomisin sülfat ve sodyum hipoklorid uygulamaları yapılmakta (Sowell ve Schaad, 1979; Hopkins ve ark., 1996; Hopkins ve ark., 2003) ancak bu uygulamalar inokulumu azaltmasına rağmen *A. citrulli*'yi tamamen yok etmede başarısız olmaktadır (Rane ve Latin, 1992; Fessehaie and Walcott, 2005). Aynı zamanda bu uygulamaların tohum çimlenmesi üzerine olumsuz etkileri de bulunmaktadır (Feng ve ark., 2009). Diğer bir kontrol stratejisi, bakır içerikli bileşiklerin kullanılarak patojenin yayılmasının engellenmesidir (Hopkins, 1995; Hopkins ve ark., 2009). Ancak kimyasal uygulamalar tarım arazilerinin yanı sıra diğer doğal kaynakların da hızlı bir şekilde kirlenmesi, doğal dengenin bozulması, insan ve çevre sağlığı açısından risk oluşturması, toprakta mikrobiyal çeşitliliğin ve popülasyonun azalması veya yok olması, patojenlerde dayanıklılık gelişmesi gibi bir sorun sarmalını da beraberinde getirmektedir. Bunun sonucunda dinamik, doğal ve canlı bir ortam özelliğinde olan tarım toprağı, bağışıklık sistemini kaybetmiş bir canlıya dönüşmekte ve maalesef tarımsal kaynakların devamlılığı sağlanamamaktadır. Tarımsal üretimde karşılaşılan bu sorunların çözümüne yönelik olarak hastalık etmenleri ile mücadelede dayanıklı çeşitlerin belirlenmesi ve kullanılması elde edilecek ürünün kalitesi ve sürdürülebilirliği açısından çok önemlidir. Bu konuda aksesyonlar, genotipler, hatlar ve çeşitler kullanılarak yapılan çalışmaların çoğunluğunun karpuzlar üzerinde yapıldığı görülmektedir. Bununla birlikte yürütülen çalışmalarda kavun da dâhil olmak üzere kabakgil üyelerinde de hastalığa karşı belli ölçüde dayanıklı kaynaklar bulunmuştur. Ancak şimdiye kadar, bakteriyel meyve lekeli hastalığına karşı dayanıklı hiçbir kabakgil çeşidi geliştirilememiştir (Sowell ve Schaad, 1979; Somodi ve ark., 1991; Rane ve Latin, 1992; Hopkins ve ark., 1993; O'Brien ve Martin, 1999; Hopkins ve Thompson, 2002; Burdman ve ark., 2005; Carvalho ve ark., 2013; Shen ve Wehner, 2015; Branham ve ark., 2019; Islam ve ark., 2020; Daley ve Wehner, 2021).

Türkiye'de bakteriyel meyve lekeli hastalığına karşı dayanıklı kaynak tespitine yönelik sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Yılmaz ve ark., 2012; Ustun ve Arslan, 2016; Ünlü ve ark., 2018). Bu nedenle yapılan bu çalışmada kabakgiller familyasına ait toplam 38 çeşit/genotipin *A. citrulli*'ye karşı dayanıklılık reaksiyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bir çeşit/genotipin belirli bir hastalığa dayanıklı mı yoksa hassas mı olduğunu belirlemek için, patojene tepkisinin farklı büyüme aşamalarında değerlendirilmesi gerektiğinden çalışma tohum ve fide inokulasyonu olmak üzere iki farklı gelişme dönemi baz alınarak yürütülmüştür.

## MATERYAL ve METOT

### Çalışmada Kullanılan *Acidovorax citrulli* Strainleri

Iğdır'da bakteriyel meyve lekeli hastalığına gösteren kavun bitkisinin yapraklarından ve meyvelerinden izole edilen (İnik, 2018) 22 *A. citrulli* straini arasından en yüksek virülensliğe sahip 3 strain (KVN 18, KVN 21 ve KVN 22) çalışmada kullanılmak üzere seçilmiştir. Çalışmada tek bir bakteri strainine karşı dayanıklı kaynak seçme olasılığını azaltmak, patojenin hastalık geliştirme süresini kısaltmak amacıyla virulent strainlerin karışımı kullanılmıştır (Wechter ve ark., 2011; Ma ve Wehner, 2015).

### Çalışmada kullanılan bitki materyalleri

Çalışmada *A. citrulli*'ye dayanıklılık açısından 10 ticari kavun çeşidi, 21 kavun, 3 balkabağı, 1 kabak, 2 karpuz ve 1 acur genotipi test edilmiştir (Çizelge 1). Hastalığa karşı duyarlı olan ticari Kırkağaç 637 kavun çeşidi, çeşitlerin dayanıklılık reaksiyonunu karşılaştırmak amacıyla kontrol olarak kullanılmıştır.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan bitki materyalleri

Bitki Materyalleri			
1	Altınbaş kavun çeşidi	20	Eskişehir yerel Hırsız Çalmaz kavunu
2	Sarı Kışlık kavun çeşidi	21	Siirt yerel Cefan Limonlu kavunu
3	Ananas kavun çeşidi	22	Balıkesir yerel kavunu
4	Hasanbey Kışlık kavun çeşidi	23	Siirt yerel Yeşil acuru
5	Kırkağaç 589 kavun çeşidi	24	Sarıyer yerel Gümüştüde kabağı
6	Sarı Burak kavun çeşidi	25	Kilis yerel kavunu
7	Hıdır kavun çeşidi	26	Dalaman yerel Sarı kavunu
8	Mertcan kavun çeşidi	27	Adana yerel kavunu
9	Dalaman kavun çeşidi	28	Diyarbakır yerel kavunu 1
10	Süper Soykan kavun çeşidi	29	Diyarbakır yerel kavunu 2
11	Iğdır yerel Hükümet kavun	30	Mut yerel Mis Kokulu Çıtır kavunu
12	Iğdır yerel Balkavunu	31	Aydın yerel Kara kavunu
13	Iğdır yerel Şalak kavunu	32	Siirt yerel Şimamsaluhu kavunu
14	Gönen yerel kavunu	33	Kütahya Tavşanlı yerel Balkabağı
15	Aydın yerel Kuşfındık kavunu	34	Özbekistan yerel karpuzu
16	Çorum yerel 10 Dilim kavunu	35	Özbekistan yerel balkabağı
17	Mardin yerel Kırkağaç kavunu	36	Özbekistan yerel kavunu
18	Mardin yerel Ekşi kavunu	37	Tacikistan yerel karpuzu
19	Kışlık yerel Kızılınler kavunu	38	Tacikistan yerel balkabağı

### Patojen inokulumunun hazırlanması

Patojenite çalışmasında -80 °C'de muhafaza edilen patojen strainler Nutrien Agar besi ortamına ekilmiş ve 27°C'ye ayarlı inkübatörde bakteri gelişimi için 48 saat muhafaza edilmiştir. İnkübasyon sonrası gelişen bakteri kolonileri Nutrient Broth besi ortamına aktararak bir gece 27°C' ye ayarlı çalkalayıcıda 150 rpm/dk' da inkübasyona bırakılmıştır. Süre sonunda bakteri solüsyonu sdH<sub>2</sub>O ile seyreltilmiş ve türbidimetre ile konsantrasyonu 10<sup>8</sup> CFU ml<sup>-1</sup> olacak şekilde ayarlanarak hazırlanmıştır.

### Tohum inokulasyonu

Tohum kaynaklı bir patojen olan *A. citrulli*, kabakgöl tohumlarında otuz yıldan fazla canlılığını sürdürebildiğinden (Block and Shepherd, 2009) dayanıklılığın belirlenmesinde tohum inokulasyonu yapılmıştır. Her bir çeşit/genotipe ait yüzey dezenfeksiyonu yapılmış olan dört tohum, 10<sup>8</sup> CFU ml<sup>-1</sup> yoğunluğunda 20 ml patojen solüsyonu içerisine konularak çalkalayıcıda 2 saat boyunca inkübasyona bırakılmıştır. Kontrol grubunu oluşturan, tohumlar ise steril saf su içerisinde bekletilmiştir. İnkübasyonun ardından tohumlar kurutulmuş ve eşit miktarda toprak ve torf (1:1) içeren saksılara her saksıya bir bitki olacak şekilde ekilmiştir. Tohumlar çimlendikten sonra saksılar 2 gün boyunca polietilen torbalarla kapatılmıştır (Carvalho ve ark., 2013). Tohum çimlenmesinden 7 gün sonra hastalık şiddeti Araújo ve ark. (2005) tarafından belirlenen 0-5 skalası (0=simptomsuz kotiledonlar; 1=kotiledonlarda %1-25 simptom, 2=kotiledonlarda %26-50 simptom, 3=kotiledonlarda %51-75 simptom, 4=kotiledonlarda %76-100 simptom ve 5=kotiledonların tamamında nekrotikleşme) kullanılarak değerlendirilmiştir. İnkübasyon sonrası kotiledonlardaki % hastalık şiddeti aşağıda belirtilen Thowsend ve Heuberger (1943) formülüne göre hesaplanmıştır. Kotiledon yapraklarda patojene karşı oluşan dayanıklılık reaksiyonu Thibault ve ark. (1986)'dan uyarlanarak gruplandırılmıştır (Çizelge 2).

Thowsend ve Heuberger formülü:

$$\% \text{ Hastalık Şiddeti} = \frac{\sum(\text{skala değeri} \times \text{skalada değerlendirmeye giren birey sayısı})}{(\text{en yüksek skala değeri} \times \text{toplam birey sayısı})} \times 100$$

**Çizelge 2.** Çeşitlerin ve genotiplerin reaksiyonlarına ait dayanıklılık sınıfları ve karakterleri

Hastalık Şiddeti (%)	0	1-25	26-45	46-85	86-100
Dayanıklılık Sınıfı	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
Dayanıklılık Karakteri	Dayanıklı	Orta Derece Dayanıklı	Az Dayanıklı	Hassas	Çok Hassas

### Fide inokulasyonu

Fide inokulasyonu yoluyla patojene karşı dayanıklılık kaynaklarının belirlenmesi amacıyla ticari çeşit ve genotiplere ait tohumlar %2'lik sodyum hipoklorid ile dezenfekte edilmiş, sonra toprak:torf (1:1) içeren saksıların her birine bir tohum gelecek şekilde ekilmiştir. Bitkiler 4-5 yapraklı döneme geldikleri zaman  $10^8$  CFU ml<sup>-1</sup> yoğunluğundaki patojen solüsyonu bitkilerin toprak üstü aksamına solüsyon akana kadar püskürtülmüş ve inokulasyonun ardından saksılar 48 saat boyunca polietilen torbalarla kapatılmıştır (Bahar ve ark., 2009). Patojen inokulasyonundan iki hafta sonra Azevedo (1997)'nin metodundan Carvalho ve ark. (2013) tarafından uyarlanan 0-6 skalası (0=simptom yok; 1=%1-5 semptomlu yaprak; 2= %6-12 semptomlu yaprak; 3=%13-37 semptomlu yaprak; 4=%38-62 semptomlu yaprak; 5=%63-87 semptomlu yaprak ve 6=%88-100 semptomlu yaprak veya ölü bitki) kullanılarak bitkilerin hastalık şiddeti değerleri belirlenmiştir. İnokulasyon sonrası fidelerdeki % hastalık şiddeti Thowsend ve Heuberger (1943) formülüne göre hesaplanmıştır. Fidelerde patojene karşı oluşan dayanıklılık reaksiyonu Çizelge 2'de belirtilen şekilde gruplandırılmıştır.

### Verilerin analizi

Tohum ve fide inokulasyon testlerinde elde edilen veriler ANOVA istatistik programında Duncan çoklu karşılaştırma testiyle ( $P \leq 0.05$ ) karşılaştırılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Tohum İnokulasyonu

A. *citrulli*'nin kabakgil tohumlarına inokulasyonu sonucu oluşan semptomlar inokulasyondan iki hafta sonra Araújo ve ark. (2005) tarafından belirlenen 0-5 skalası ile değerlendirilmiş ve elde edilen ortalama hastalık şiddeti sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir. Yapılan istatistik analiz sonucunda çeşit ve genotiplerin hastalık şiddeti değerleri arasındaki farklılık önemli bulunmuştur ( $P < 0.05$ ). Tohum inokulasyonu ile dayanıklılığı test edilen 38 kabakgil çeşit/genotipin 2'sinin dayanıklı, 19'unun orta derece dayanıklı, 8'inin az dayanıklı, 5'inin hassas ve 4'ünün çok hassas olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada yer alan ticari çeşitlerin %70'nin, genotiplerin ise yaklaşık %43'ünün hastalığa karşı orta derece dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3 incelendiğinde, test edilen 38 bitki arasında ticari altınbaş kavun çeşidi ve Gönen yerel kavun tohumlarından gelişen kotiledon yapraklarda hastalık semptomu görülmemiştir ve bu iki bitkinin hastalığa karşı dayanıklı oldukları tespit edilmiştir. En düşük hastalık şiddeti (%6.66) ticari Kırkağaç 589 ve Mertcan kavun çeşitleri ile Çorum 10 Dilim kavununda görülürken, en yüksek hastalık şiddeti (%100) ise Tacikistan karpuz ve Balıkesir yerel kavun tohumlarından gelişen kotiledonlarda gözlenmiştir. Bu genotipleri takiben Tavşanlı balkabağı (%93.33) ve Tacikistan balkabağı (%86.66) tohumlarından gelişen kotiledonların da yüksek hastalık şiddeti değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda bu genotiplerin, kontrol olarak kullanılan Kırkağaç 637 kavun çeşidinden daha hassas oldukları tespit edilmiştir.

Çizelge 3. *A. citrulli*'ye karşı tohum dayanıklılığı test edilen çeşit ve genotiplere ait sonuçlar

Çeşit/Genotip	Skala Değeri	Hastalık Şiddeti (%)	DS**	Çeşit/Genotip	Skala Değeri	Hastalık Şiddeti (%)	DS
Altınbaş kavun çeşidi	0.0±0.0 j*	0		A Eskişehir Hırsız Çalmaz kavunu	2.6±0.3 d-f	53.33	D
Sarı Kışlık kavun çeşidi	3.3±0.3 c-d	66.66		D Siirt Cefan Limonlu kavunu	0.6±0.3 h-j	13.33	B
Ananas kavun çeşidi	0.6±0.3 h-j	13.33		B Balıkesir kavunu	5.0±0.0 a	100	E
Hasanbey Kışlık kavun çeşidi	1.0±0.0 g-j	20		B Siirt Yeşil acuru	0.6±0.6 h-j	13.33	B
Kırkağaç 589 kavun çeşidi	0.3±0.3 ij	6.66		B Gümüşdere kabağı	3.3±0.3 c-d	66.66	D
Sarı Burak kavun çeşidi	1.6±0.6 f-h	33.33		C Kilis kavunu	3.0±1.0 de	60	D
Hıdır kavun çeşidi	1.0±0.0 g-j	20		B Dalaman Sarı kavunu	1.0±0.0 g-j	20	B
Mertcan kavun çeşidi	0.3±0.3 ij	6.66		B Adana kavunu	1.6±0.6 f-h	33.33	C
Dalaman kavun çeşidi	1.0±0.0 g-j	20		B Diyarbakır kavunu 1	0.6±0.3 h-j	13.33	B
Süper Soykan kavun çeşidi	1.0±0.0 g-j	20		B Diyarbakır kavunu 2	2.6±0.3 e-g	40	C
İğdir Hükümet kavun	2.0±0.5 e-g	40		C Mut Mis Kokulu Çıtır kavunu	2.0±0.0 e-g	40	C
İğdir Balkavunu	0.6±0.3 h-j	13.33		B Aydın Kara kavunu	1.0±0.0 g-j	20	B
İğdir Şalak kavunu	1.3±0.3 g-i	26.66		C Siirt Şımamsaluhu kavunu	1.0±0.0 g-j	20	B
Gönen kavunu	0.0±0.0 j	0		A Tavşanlı Balkabağı	4.6±0.3 ab	93.33	E
Aydın Kuşfındık kavunu	1.6±0.3 f-h	26.66		C Özbekistan karpuzu	2.0±0.0 e-g	40	C
Çorum 10 Dilim kavunu	0.3±0.3 ij	6.66		B Özbekistan balkabağı	3.6±0.3 b-d	73.33	D
Mardin Kırkağaç kavunu	0.6±0.3 h-j	13.33		B Özbekistan kavunu	0.6±0.3 h-j	13.33	B
Mardin Ekşi kavunu	1.0±0.0 g-j	20		B Tacikistan karpuzu	5.0±0.0a	100	E
Kışlık Kızılınler kavunu	1.0±0.0 g-j	20		B Tacikistan balkabağı	4.3±0.5 a-c	86.66	E
				Kontrol	3.6±0.3b-d	73.33	D
<b>F değeri</b>	16.9						
<b>Sig.</b>	0.000						

\*Veriler üç tekrür ortalamasıdır ve aynı harfle gösterilen değerler arasında istatistiki olarak bir farklılık bulunmamaktadır ( $p \leq 0.05$ )

\*\*DS: Dayanıklılık sınıfı A; Dayanıklı, B; Orta derece dayanıklı, C; Az dayanıklı, D; Hassas, E; Çok hassas

### Fide inokulasyonu

Kabakgil fidelerinin hastalık şiddeti değerleri, inokulasyondan iki hafta sonra 0-6 skalasına göre belirlenmiştir. Kabakgil çeşit ve genotiplerinin *A. citrulli* 'ye karşı dayanıklılıklarının tespit edildiği fide inokulasyon testine ait sonuçlara Çizelge 4'te yer verilmiştir. Hastalık şiddeti değerleri arasındaki farklılıklar istatistiki olarak önemli bulunmuştur ( $p \leq 0.05$ ). Fide dayanıklılığı test edilen 38 kabakgil bitkisinden 1'inin orta derece dayanıklı, 1'inin az dayanıklı, 27'sinin hassas ve 9'unun çok hassas olduğu belirlenmiştir. Çalışmada test edilen ticari çeşitlerin tamamının, genotiplerin ise yaklaşık %61'nin hastalığa karşı hassas olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4. *A. citrulli*'ye karşı fide dayanıklılığı test edilen çeşit ve genotiplere ait sonuçlar

Çeşit/Genotip No	Skala Değeri	Hastalık Şiddeti (%)	DS**	Çeşit/Genotip No	Skala Değeri	Hastalık Şiddeti (%)	DS
Altınbaş kavun çeşidi	4.6±0.3b-e*	77.77	D	Eskişehir Hırsız Çalmaz kavunu	3.6±0.3e-h	66.66	D
Sarı Kışlık kavun çeşidi	5.0±0.5a-d	83.33	D	Siirt Cefan Limonlu kavunu	4.0±0.5d-g	66.66	D
Ananas kavun çeşidi	3.3±0.3f-i	61.11	D	Balıkesir kavunu	5.0±0.5a-d	83.33	D
Hasanbey Kışlık kavun çeşidi	3.3±0.3f-i	55.55	D	Siirt Yeşil acuru	5.6±0.3ab	94.44	E
Kırkağaç 589 kavun çeşidi	5.0±0.0a-d	83.33	D	Gümüşdere kabağı	3.0±0.0g-j	50	D
Sarı Burak kavun çeşidi	4.0±0.0d-g	66.66	D	Kilis kavunu	4.0±0.0d-g	72.22	D
Hıdır kavun çeşidi	4.6±0.3b-e	77.77	D	Dalaman Sarı kavunu	3.0±0.5g-j	61.11	D
Mertcan kavun çeşidi	4.3±0.3c-f	72.22	D	Adana kavunu	2.6±0.3h-j	50	D
Dalaman kavun çeşidi	4.6±0.3b-e	77.77	D	Diyarbakır kavunu 1	5.3±0.3a-c	88.88	E
Süper Soykan kavun çeşidi	4.6±0.3b-e	77.77	D	Diyarbakır kavunu 2	4.0±0.5d-g	77.77	D
İğdir Hükümet kavunu	3.3±0.3f-i	66.66	D	Mut Mis Kokulu Çıtır kavunu	4.3±0.3c-f	72.22	D
İğdir Balkavunu	2.3±0.3i-k	50	D	Aydın Kara kavunu	5.0±0.0a-d	83.33	D
İğdir Şalak kavunu	5.6±0.3ab	94.44	E	Siirt Şımamsaluhu kavunu	5.3±0.6a-c	88.88	E
Gönen kavunu	4.3±0.3c-f	77.77	D	Tavşanlı Balkabağı	5.3±0.3a-c	88.88	E
Aydın Kuşfındık kavunu	2.0±0.0jk	33.33	C	Özbekistan karpuzu	5.6±0.3ab	94.44	E
Çorum 10 Dilim kavunu	1.3±0.3k	22.22	B	Özbekistan balkabağı	4.6±0.6b-e	77.77	D
Mardin Kırkağaç kavunu	5.0±0.5a-d	83.33	D	Özbekistan kavunu	6.0±0.0a	100	E
Mardin Ekşi kavunu	6.0±0.0a	100	E	Tacikistan karpuzu	5.6±0.3ab	88.88	E
Kışlık Kızılınler kavunu	3.6±0.3e-h	66.66	D	Tacikistan balkabağı	3.6±0.3e-h	61.11	D
				Kontrol	5.0±0.0a-d	83.33	D
<b>F değeri</b>	9.3						
<b>Sig.</b>	0.000						

\*Veriler üç tekrür ortalamasıdır ve aynı harfle gösterilen değerler arasında istatistiki olarak bir farklılık bulunmamaktadır ( $p \leq 0.05$ )

\*\*DS: Dayanıklılık sınıfı, A; Dayanıklı, B; Orta derece dayanıklı, C; Az dayanıklı, D; Hassas, E; Çok hassas

Çizelge 4'te yer alan fide inokulasyonuna ait hastalık şiddeti değerleri incelendiğinde fide inokulasyon testinde sadece Çorum 10 Dilim kavununun hastalığa karşı orta derece, Aydın Kuşfındık kavununun ise az dayanıklı olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada hastalık şiddeti değerleri %22.22-100 arasında değişirken, en düşük hastalık şiddeti Çorum 10 Dilim kavunu (%22.22) ile Aydın Kuşfındık kavununda (%33.33) en yüksek (%100) ise Mardin ekşi kavunu ve Özbekistan kavununda gözlenmiştir. Bu genotipleri takiben Iğdır Şalak kavunu, Özbekistan karpuzu ve Siirt yeşil acurunda da yüksek hastalık şiddeti (%94.44) tespit edilmiştir. Test edilen 38 kabakgil bitkisinden 5 tanesinin kontrol olarak kullanılan Kırkağaç 637 kavun çeşidi ile aynı derecede hastalık şiddetine sahip olduğu, dokuzunun ise kontrolden daha hassas olduğu belirlenmiştir. Fide inokulasyonunda test edilen bitkilerden çoğu hastalığa karşı hassasken, sadece Çorum 10 Dilim ve Aydın Kuşfındık kavun genotiplerinin hastalığa karşı dayanıklılık potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir. Tohum inokulasyon testinde dayanıklı olduğu tespit edilen bitkilerden çoğunun fide inokulasyonu sonrası oldukça hassas oldukları görülmüştür. Örneğin tohum inokulasyon testinde dayanıklı olarak belirlenen Altınbaş kavun çeşidi ve Gönen kavun genotipi fide inokulasyon testinde hassas olarak değerlendirilmiştir. Çorum 10 Dilim kavun genotipinin ise, hem tohum inokulasyonu hem de fide inokulasyonu sonucunda bakteriyel meyve lekesi hastalığına karşı dayanıklılık potansiyeline sahip bitki olduğu tespit edilmiştir.

Her iki inokulasyon testine ait sonuçlar incelendiğinde, kabakgil bitkilerinin tohum inokulasyonuna kıyasla fide döneminde bakteriyel meyve lekesine karşı daha hassas oldukları görülmüştür. Yapılan birçok çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bahar ve ark. (2009) tarafından, kavunların, fide ve meyve dönemlerinde bakteriyel meyve lekesi hastalığına karşı daha hassas oldukları bildirilmiştir. Farklı kavun aksesyonlarında dayanıklılık tespiti için yapılan benzer bir çalışmada, fide döneminde yapılan inokulasyonda 0.4-3.7 arasında değişen skala değerleri gözlenirken, tohum inokulasyonu sonucunda 0.1-1.0 arasında değişen değerler elde edilmiştir (de Assunção ve ark., 2021). Sera ve tarlada bakteriyel inokulumun ana kaynağı tohum olduğundan dolayı *A. citrulli*'nin tohum inokulasyonu yoluyla dayanıklı çeşit seçilmesi büyük önem taşımaktadır (Hopkins ve Thompson, 2002). de Assunção ve ark. (2021) tarafından *A. citrulli*'nin neden olduğu bakteriyel meyve lekesi hastalığına karşı farklı kavun aksesyonlarının dayanıklılık seviyelerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmada, bazı kavun aksesyonlarının, kontrol olarak kullanılan Goldex çeşidinden daha hassas olduğu bildirilmiştir. Başka bir çalışmada tohum vakum-infüzyon testleri ve klasik sprey ile inokulasyon yoluyla test edilen 332 kavun aksesyonundan 4 tanesinin (PI353814, PI381171, PI536573 ve PI614401) *A. citrulli*'ye karşı yüksek derecede dayanıklılık gösterdiği rapor edilmiştir. Bahar ve ark. (2009), tohum, fide ve olgun bitki inokulasyon testleri ile 35 kavun genotipini tarayarak sadece bir dayanıklılık potansiyeline sahip çeşit (cv. ADIR339) tanımlamıştır. Brezilya'da kabakgil gen merkezinde yer alan 74 karpuz genotipinin *A. citrulli*'ye karşı dayanıklılık potansiyellerinin test edildiği başka bir çalışmada, BG CIA 979, BG CIA 34 ve Sugar Baby genotiplerinin farklı gelişim aşamalarında hastalığa karşı yüksek dayanıklılık gösterdiği bulunmuştur (Carvalho ve ark., 2013). Kabakgillerde, kotiledon aşamasında hastalığa karşı dayanıklılık tepkisinde fide dönemine kıyasla farklı genlerin dahil olduğu bildirilmiştir (McCreight, 2003; Davis ve ark., 2007). Islam ve ark. (2020) tarafından kabakgillerde hastalığa karşı dayanıklılık reaksiyonunda meydana gelen farklılıkların, her bir çalışmada kullanılan *A. citrulli* straininin farklılığından kaynaklanmış olabileceği rapor edilmiştir. Ayrıca kabakgillerde dayanıklılık ile ilgili çalışmaların yüksek veya düşük sıcaklığa sahip dönemlerde yürütülmesinin de hastalık şiddetinde farklılıklara neden olabileceği belirlenmiştir (de Assunção ve ark., 2021). Wetcher ve ark. (2011) çevre koşullarına



ilaveten kabakgillerin genetik heterojenliğinin de farklı büyüme aşamalarında patojen inokulasyonu sonucu meydana gelen dayanıklılık reaksiyonundaki varyasyonlara neden olabileceğini bildirmiştir.

## SONUÇ

*Acidovorax citrulli*, tarımsal üretimde önemli bir yere sahip olan kabakgillerin (özellikle kavun ve karpuz) üretimi için ciddi bir tehdittir ve mücadelesinde yetersiz kalınmaktadır. Yaygın olarak kullanılan kimyasal mücadele yöntemlerinin, tarımsal üretimde sürdürülebilirliği olumsuz etkilediği ve doğal kaynakların kirlenmesine neden olduğu bilindiğinden hastalığın mücadelesinde dayanıklı çeşit kullanılması önem arz etmektedir. Farklı kabakgil bitkilerinin *A. citrulli*'ye karşı dayanıklılıklarının araştırıldığı bu çalışmada, bitkiler tohum ve fide döneminde yapılan patojen inokulasyonu ile hastalığa karşı test edilmiştir. Mevcut çalışmada, kabakgillerde dayanıklılık kaynaklarının belirlenmesinde bitkilerin farklı gelişim dönemlerinde test edilmesinin gerekliliğini destekler sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmada Çorum 10 Dilim kavunu her iki test sonucunda da hastalığa karşı orta derece dayanıklı bulunmuş ve ıslah çalışmaları için ümit verici olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca çalışmada hastalığa karşı dayanıklılık potansiyeline sahip birden fazla çeşit ve genotip tespit edilmiştir. Bu çeşit ve genotiplerin tam olarak dayanıklılık potansiyellerinin ortaya konulabilmesi için farklı iklim ve toprak koşullarında test edilmesi gerekmektedir. Ayrıca yapılacak çalışmalarla dayanıklılıkta rol oynayan genlerin tespit edilmesi yetiştiricilik açısından önemli özelliklere sahip çeşitlere aktarılması sonucu kabakgil endüstrisi için önemli bir kaynak sağlanmış olacaktır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Alves AO, Xavier AS, Viana IO, Mariano RLR, Silveira EB, 2010. Colonization dynamics of *Acidovorax citrulli* in melon. *Tropical Plant Pathology*, Brasília, DF, 35(6): 368-372.
- Araújo DV, Mariano RLR, Michereff SJ, 2005. Métodos de inoculação de *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* em melão. *Summa Phytopathologica*, 31(1): 69-73.
- Azevedo LAS, 1997. Quantificação de doenças. Manual de quantificação de doenças de plantas. São Paulo: Novartis Biociências/Setor Agro, 101-101.
- Bahar O, Kritzman G, Burdman S, 2009. Bacterial fruit blotch of melon: screens for disease tolerance and role of seed transmission in pathogenicity. *European Journal of Plant Pathology*, 123(1): 71-83.
- Bahar O, Burdman S, 2010. Bacterial fruit blotch: a threat to the cucurbit industry. *Israel Journal of Plant Sciences*, 58(1): 19-31.
- Block C, Shepherd L, 2009. Long-term survival and seed transmission of *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* in melon and watermelon seed. *Phytopathology*, 99(6).
- Branham SE, Levi A, Katawczik ML, Wechter WP, 2019. QTL mapping of resistance to bacterial fruit blotch in *Citrullus amarus*. *Theoretical and Applied Genetics*, 132(5):1463-1471.
- Burdman S, Kots N, Kritzman G, Kopelowitz J, 2005. Molecular, physiological, and host-range characterization of *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* isolates from watermelon and melon in Israel. *Plant disease*, 89(12):1339-1347.
- Burdman S, Walcott R, 2012. *Acidovorax citrulli*: Generating basic and applied knowledge to tackle a global threat to the cucurbit industry. *Molecular Plant Pathology*, 13:805-815.
- Carvalho FC, Santos LA, Dias RC, Mariano RL, Elineide BS, 2013. Selection of watermelon genotypes for resistance to bacterial fruit blotch. *Euphytica*, 190:169-180.

- Conceicao CS, Felix KCS, Mariano RLR, Medeiros EV, Souza EB, 2014. Combined effect of yeast and silicon on the control of bacterial fruit blotch in melon. *Scientia Horticulturae*, 174: 164-170.
- Daley J, Wehner TC, 2021. Screening for bacterial fruit blotch resistance in watermelon fruit. *Crop Science*, 61(2):1228-1240.
- Davis AR, Levi A, Tetteh A, Wehner T, Russo V, Pitrat M, 2007. Evaluation of watermelon and related species for resistance to race 1W powdery mildew. *J. Amer. HortScience*. 132:790–795.
- de Assunção EF, da Conceição CS, Alexandre ER, da Gama MAS. de Souza Nunes GH, de Souza EB, 2021. New sources of melon accessions with resistance to bacterial fruit blotch at different phenological stages of melon growth and to multiple strains of *Acidovorax citrulli*. *Euphytica*, 217(5):1-15.
- Demir G, 1996. A new bacterial disease of watermelon in Türkiye: bacterial fruit blotch of watermelon (*Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* (Schaad *et al.*, Willems *et al.*). *Journal of Turkish phytopathology*, 25(1/2):43-49.
- de Melo EA, Rosa de Lima RM, Laranjeira D, dos Santos LA, de Omena Gusmão L, de Souza EB, 2015. Efficacy of yeast in the biocontrol of bacterial fruit blotch in melon plants. *Tropical Plant Pathology*, 40:56–64.
- Eckshtain-Levi N, Shkedy D, Gershovits M, Da Silva GM, Tamir-Ariel D, Walcott R, Burdman S, 2016. Insights from the genome sequence of *Acidovorax citrulli* M6, a group I strain of the causal agent of bacterial fruit blotch of cucurbits. *Frontiers in microbiology*, 7:430.
- European and Mediterranean Plant Protection Organization, 2021. Eradication of *Acidovorax citrulli* from Emilia Romagna. <https://gd.eppo.int/reporting/article-1929>. Erişim tarihi: 17.01.2021.
- Feng J, Schuenzel EL, Li J, Schaad NW, 2009. Multilocus sequence typing reveals two evolutionary lineages of *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli*. *Phytopathology*, 99(8):913-920.
- Fessehaie A, Walcott RR, 2005. Biological control to protect watermelon blossoms and seed from infection by *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli*. *Phytopathology*, 95:413-419.
- Ha Y, Fessehaie A, Ling KS, Wechter WP, Keinath AP, Walcott RR, 2009. Simultaneous detection of *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* and *Didymella bryoniae* in cucurbit seedlots using magnetic capture hybridization and real-time polymerase chain reaction. *Phytopathology*, 99(6):666-678.
- Hopkins DL, 1989. Bacterial fruit blotch of watermelon: a new disease in the eastern USA. In *Proceedings Cucurbitaceae*, 89: 74-75.
- Hopkins DL, Thompson CM, Elmstrom GM, 1993. Resistance of watermelon seedlings and fruit to the fruit blotch bacterium. *HortScience*, 28:122–123.
- Hopkins DL, 1995. Copper-containing fungicides reduce the spread of bacterial fruit blotch of watermelon in the greenhouse. *Phytopathology*, 85:510.
- Hopkins DL, Cucuzza JD, Watterson J, 1996. Wet seed treatments for the control of bacterial fruit blotch of watermelon. *Plant Disease*, 80:529-532.
- Hopkins DL, Thompson CM, 2002. Evaluation of *Citrullus* sp. germ plasm for resistance to *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli*. *Plant Disease*, 86:61–64.
- Hopkins DL, Thompson CM, Hilgren J, Lovic B, 2003. Wet seed treatment with peroxyacetic acid for the control of bacterial fruit blotch and other seedborne diseases of watermelon. *Plant Disease*, 87:1495-1499.
- Hopkins DL, Thompson CM, Lovic B, 2009. Management of transplant house spread of *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* on cucurbits with bactericidal chemicals in irrigation water. *Plant Health Progress*, 10(1): 29.
- Horuz S, Aysan Y, 2012. Outbreak of bacterial fruit blotch disease on melon and watermelon in Çukuroba region, Turkey. *Proceedings of the Xth EUCARPIA Meeting on Genetics and Breeding of Cucurbitaceae*. 15-18 Ekim 2012, Antalya, p 763-766.
- Isakeit T, Black MC, Barnes LW, Jones JB, 1997. First report of infection of honeydew with *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli*. *Plant Disease*, 81(6):694-694.

- Islam MR, Hossain MR, Kim H-T, Nath UK, Abuyusuf M, Jung H-J, Park J-I, Nou I-S, 2020. Molecular characterization of *Acidovorax citrulli* strain NIHHS15-280 causing bacterial fruit blotch disease in Korea and screening of resistance sources in melon. Horticulture, Environment, and Biotechnology, 61:115–126.
- İnik F, 2018. Iğdır İlinde Kavun Bitkisinde Hastalığa Neden Olan *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli*'nin İzolasyonu ve Tanısı. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Kubota M, Hagiwara N, Shirakawa T, 2012. Disinfection of seeds of cucurbit crops infested with *Acidovorax citrulli* with dry heat treatment. Journal of Phytopathology, 160(7-8):364-368.
- Langston Jr DB, Walcott RD, Gitaitis RD, Sanders Jr F, 1999. First report of a fruit rot of pumpkin caused by *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* in Georgia. Plant Disease, 83(2):199-199 Latin RX, Rane KK, 1990. Bacterial fruit blotch of watermelon in Indiana. Plant Disease, 74(4).
- Latin RX, Hopkins DL, 1995. Bacterial fruit blotch of watermelon. The hypothetical exam question becomes reality. Plant Disease, 79(8):761-765.
- Ma S, Wehner TC, 2015. Flowering stage resistance to bacterial fruit blotch in the watermelon germplasm collection. Crop Science, 55(2):727-736.
- Martin HL, O'Brien RG, Abbott DV, 1999. First report of *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* as a pathogen of cucumber. Plant Disease, 83(10):965-965.
- Martin HL, Horlock CM, 2002. First report of *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* as a pathogen of Gramma in Australia. Plant Disease, 86(12):1406-1406.
- McCreight JD, 2003. Genes for resistance to powdery mildew races 1 and 2 US in melon PI 313970. HortScience, 38:591–594.
- Mirik M, Aysan Y, Şahin F, 2006. Occurrence of bacterial fruit blotch of watermelon caused by *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* in the Eastern Mediterranean region of Turkey. Plant Disease, 90(6):829.
- O'Brien RG, Martin HL, 1999. Bacterial blotch of melons caused by strains of *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli*. Australian Journal of Experimental Agriculture, 39: 479–485.
- Rane KK, Latin RX, 1992. Bacterial fruit blotch of watermelon: Association of the pathogen with seed. Plant Disease, 76: 509-512.
- Ren YZ, Li H, Li GY, Wang QY, Li JQ, 2006. First report of *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* infecting edible seed watermelon (*Citrullus lanatus* var. *lanatus*) in China. Plant disease, 90(8):1112-1112.
- Sales Júnior R, Menezes J, 2001. Mapeamento das doenças fúngicas, bacterianas e viróticas do cultivo do melão no Estado do RN. Mossoró Escola Superior de Agricultura de Mossoró.
- Schaad NW, Postnikova E, Sechler A, Claflin LE, Vidaver AK, Jones JB, Ramundo BA, 2008. Reclassification of subspecies of *Acidovorax avenae* as *A. avenae* (Manns 1905) emend., *A. cattleyae* (Pavarino, 1911) comb. nov., *A. citrulli* Schaad et al., 1978) comb. nov., and proposal of *A. oryzae* sp. nov. Systematic and applied microbiology, 31(6-8): 434-446.
- Schaad NW, Postnikova E, Randhawa P, 2003. Emergence of *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* as a crop threatening disease of watermelon and melon. In *Pseudomonas syringae* and related pathogens (pp. 573-581). Springer, Dordrecht.
- Shen MA, Wehner TC (2015) Flowering stage resistance to bacterial fruit blotch in the watermelon germplasm collection crop science. Crop Sci 55:727–736.
- Silva GM, Souza RM, Yan L, Júnior RS, Medeiros FH, Walcott RR, 2016. Strains of the group I lineage of *Acidovorax citrulli*, the causal agent of bacterial fruit blotch of cucurbitaceous crops, are predominant in Brazil. Phytopathology 106:1486–1494.
- Somodi GC, Jones JB, Hopkins DL, Stall RE, Kucharek TA, Hodge NC, Watterson JC, 1991. Occurrence of a bacterial watermelon fruit blotch in Florida. Plant Disease, 75:1053-1056.
- Sowell GJR, Schaad NW, 1979. *Pseudomonas pseudoalcaligenes* subsp. *citrulli* on watermelon: seed transmission and resistance of plant introductions. Plant Disease, 63:437-441.
- Thibault B, Lecomte P, Hermann L, Belouin A, 1986. Assessment of the susceptibility to *Erwinia amylovora* of 90 varieties or selections of pear. In IV International Workshop on Fire Blight 217:305-310.

- Tomita Y, Ogawara T, Shirakawa T, Sato M, Kashima T, Nakanishi H, 2006. Occurrence of bacterial fruit blotch of melon caused by *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* in Ibaraki prefecture. Jpn Journal of Phytopathology 72: 312.
- Townsend GK, Heuberger JW, 1943. Methods for estimating losses caused by diseases in fungicide experiments. Plant Disease Reporter, 27:340-343.
- Ustun N, Arslan N, 2016. Screening of some cucurbits cultivars for tolerance to bacterial fruit blotch pathogen *Acidovorax citrulli* in Turkey. In VII International Scientific Agriculture Symposium," Agrosym 2016", Jahorina,6-9 October 2016, pp. 1658-1661.
- Ünlü M, Kurum R, Sülü SM, Kırışık M, 2018. Determination of resistance status of melon landraces against *Acidovorax citrulli* and *Aphis gossypii* (Glover) in Turkey. In XXX International Horticultural Congress IHC2018: International Symposium on Tropical and Subtropical Vegetable Production: 1257:pp. 51-56.
- Walcott RR, Fessehaie A, Castro AC, 2004. Differences in pathogenicity between two genetically distinct groups of *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* on cucurbit hosts. Journal of Phytopathology, 152:277-285.
- Wall GC, Santos VM, Cruz FJ, Nelson DA, Cabrera I, 1990. Outbreak of watermelon fruit blotch in the Mariana islands. Plant Disease, 74:(1).
- Wang, X., L. Zhang, F.-S. Xu, L.-H. Zhao, and G.-L. Xie. 2007. Immuno-capture PCR method for detecting *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* from watermelon. Chin. J. Agr. Biotechnol. 4:173-179.
- Wechter WP, Levi A, Ling KS, Kousik C, Block CC, 2011. Identification of resistance to *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* among melon (*Cucumis* spp.) plant introductions. HortScience, 46:207-212.
- Yılmaz M, Ünlü A, Gözen V, Ünlü M, Aras V, Kurum R, İçöz SM, 2012. Evaluation of some native cucurbits (watermelon, melon and cucumber) for resistance to *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli* in Turkey. Proceedings of the Xth EUCARPIA Meeting on Genetics and Breeding of Cucurbitaceae October 15-18, Antalya-Turkey.
- Zitter TA, Hopkins, DL, Thomas, CE, 1996. Compendium of cucurbit diseases. The American Phytopathological Society, St. Paul, MN.

**To Cite:** Coral D, 2022. Female and Male Genital Morphology of *Labidostomis decipiens* Faldermann, 1837 (Chrysomelidae: Clytrinae). Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 1960 - 1966.

**Female and Male Genital Morphology of *Labidostomis decipiens* Faldermann, 1837  
(Chrysomelidae: Clytrinae)**

Didem CORAL<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** *Labidostomis decipiens* Faldermann, 1837 specimens collected from Ankara, Konya and Mersin, which were donated to the Nazife Tuatay museum by Prof. Dr. Halil Kasap, were examined. The paper presents morphological features of aedeagus and spermatheca of *Labidostomis decipiens* Faldermann, 1837 (Coleoptera: Chrysomelidae: Clytrinae) from Turkey for the first time. Accordingly, detailed investigations of aedeagus and spermatheca are very important to obtain new diagnostic characters in *Labidostomis*. Photos in stereo microscope are also given in the text.

**Keywords:** Aedeagus, genital morphology, *Labidostomis decipiens*, Faldermann, 1837, spermatheca, Turkey

<sup>1</sup> Didem CORAL ([Orcid ID: 0000-0002-4957-940X](https://orcid.org/0000-0002-4957-940X)), Plant Protection Central Research Institute, Ankara, Turkey

\***Corresponding Author:** Didem CORAL, e-mail: didemcosahin@gmail.com

This study has been prepared within the scope of the project numbered TAGEM/BSAD/16/3/01/04 carried out under the General Directorate of Agricultural Research and Policies, "Evaluation and Collection of Unidentified Chrysomelidae (Coleoptera) Family Specimens in the Nazife Tuatay Plant Protection Museum".

## INTRODUCTION

*Labidostomis* Chevrolat has 4 subgenus in the Palearctic region, including *Aphobera* Warchalowski, 1985, *Chlorostola* Weise, 1881, *Labidostomis* Chevrolat, 1836, *Welleschmiedia* Warchalowski, 1985. Of these, only the species belonging to the subgenus *Labidostomis* Chevrolat, 1836 are found in Turkey. The genus *Labidostomis* is represented with 89 species and the *Labidostomis* subgenus is represented by 77 species in the Palaeartic region (Regalin & Medvedev in Löbl & Smetana, 2010; Audisio & Regalin, 2016). While the total number of this subgenus is 27 in Turkey, *L. atkaracalarica* Özdikmen, Bal & Kiyak, 2016 and *L. leonardii* Bezdek & Regalin, 2017 with new species *L. medvedevi* Warchalowski, with the new record in 1985, this number has increased to 30 (Özdikmen, Bal & Kiyak, 2016; Bezdek and Regalin, 2017). Therefore, while the number of species belonging to the genus *Labidostomis* was 92 in the Palaeartic region, the number of species belonging to the subgenus *Labidostomis* was 80. Approximately 37.5% of the species belonging to the subgenus *Labidostomis* in the Palaeartic region are found in Turkey. These species are given in Table 1.

**Table 1.** Species belonging to *Labidostomis* subspecies in Turkey

<i>L. atkaracalarica</i> Özdikmen, Bal and Kiyak, 2016	<i>L. leonardii</i> Bezdek and Regalin, 2017
<i>L. asiatica</i> Faldermann, 1837	<i>L. longimana</i> (Linnaeus, 1760)
<i>L. axillaris</i> Lacordaire, 1848	<i>L. lucida</i> (Germar, 1824)
<i>L. basanica</i> Sahlberg, 1913	<i>L. medvedevi</i> Warchalowski, 1985
<i>L. beckeri</i> Weise, 1881	<i>L. mesopotamica</i> Heyden, 1886
<i>L. brevipennis</i> Faldermann, 1837	<i>L. metallica</i> Lefèvre, 1872
	( <i>L. m. metallica</i> Lefèvre, 1872)
<i>L. cyanicornis</i> (Germar, 1822)	<i>L. maculipennis</i> Lefèvre, 1870;
<i>L. decipiens</i> Faldermann, 1837	<i>L. oertzeni</i> Weise, 1889
<i>L. diversifrons</i> Lefèvre, 1872	<i>L. pallidipennis</i> (Gebler, 1830)
<i>L. elegans</i> Lefèvre, 1876	<i>L. peregrina</i> Weise, 1900
<i>L. hebraea</i> Lacordaire, 1848	<i>L. propinqua</i> Faldermann, 1837
<i>L. humeralis</i> (Schneider, 1792)	<i>L. rufa</i> (Waltl, 1838)
<i>L. karamanica</i> Weise, 1900	<i>L. subfasciata</i> Weise, 1885
<i>L. kaszabi</i> (Medvedev, 1962)	<i>L. sulcicollis</i> Lacordaire, 1848
<i>L. korbi</i> Weise, 1902	<i>L. testaceipes</i> Pic, 1904

General morphology of *L. decipiens* was as below:

1–3. basal parts of antennae segments are black in color and apical parts are yellowish-brown, other segments are completely black. 2nd segment round, 3rd and 4th segments are cylindrical, and the 4th segment is slightly larger than the 3rd segment. 5–11. segments are serrated. Short, dense, yellowish-white feathers is found on the head. The head is metallic green except for the mouthparts. In male clypeus has three teeth. Labrum is black. The mandibles are blunt at the tip and quite wide.

The anterior margin of the pronotum is straight or slightly indented. Anterior corners are not visible when viewed from above. The pronotum is bulging and inclines from the median to the posterior margin. Pronotum metallic green-black. Pronotum has frequent, small and prominent punctuation. It has long, dense, yellowish-white feathers relative to the head.

The punctuation of the elytra is irregular, almost identical to that of the pronotum features. The elytra are yellow in color with two black shoulder spots. It has small, sparse, yellowish-white hairs. It is the same as the pronotum in terms of punctuation and color. Each elytron has a dark, long vertical strip in the middle in females which is not found in males. The epipleura is yellowish and broad. The legs are completely metallic green with short, sparse, yellowish-white hairs. In male, front tibia is elongated and curved like a bow. It has yellowish-white hairs and is metallic green in color. The body is in between 8.4-9.6 mm in length.

In today's systematics, we see many studies emphasizing the importance of genitals in the differentiation of species in different subfamilies within the same family. (Ataş et al., 2009a, 2009b, 2009c, 2009d; Bal et al., 2019a, 2019b; Bal, 2020a, 2020b; Bal and Özdikmen, 2020; Özdikmen and Bal, 2021; Özdikmen et al., 2021).

In 1981, Renato Regalin defined spermateca and aedeagus of 10 *Labidostomis* species in Italy. 6 of these species are distributed in Turkey. *L. axillaris* Lacordaire, 1848, *L. cyanicornis* (Germar, 1822), *L. humeralis* (Schneider, 1792), *L. longimana* (Linnaeus, 1760), *L. lucida* (Germar, 1824) and *L. pallidipennis* (Gebler, 1830). Therefore, this study is one of the most important studies in which the definitions of spermateca and aedeagus of this genus have been made. Highly variable within the genus, Ductus spermateka offers excellent characters for the separation of species and possibly grouping them into phylogenetic groups. Renato recommends a natural group classification based on spermatekaya with his work. There is not much information available about the female and male genital structure of the species, and with this study, the male genital and female genital structure of the species has been studied and presented in detail. In Turkey, there is a single study involving *L. atkaracalarica* Özdikmen, Bal and Mikhail, 2016 new species of *Labidostomis*, examining the genital structure and even the definition of the species in which aedeagus is used in the distinction between species (Özdikmen, Bal and Kıyak, 2016).

Another of the species found in Turkey is *Labidostomis decipiens* Faldermann, 1837. There is not much information available about the female and male genital structure of the species, and with this study, the male genital and female genital structure of the species has been studied and presented in detail.

## MATERIALS AND METHODS

A total of 66 specimens of *L. decipiens* in the Chrysomelidae family collection donated by Prof. Dr. Halil Kasap to the Nazife Tuatay museum were studied. *Labidostomis decipiens* Faldermann, 1837 has been registered from Adana, Amasya, Ankara, Antalya, Çankırı, Gaziantep, Hatay, Izmir, Kahramanmaraş, Kayseri, Konya, Malatya, Mersin, Niğde, Osmaniye, Sanliurfa provinces (Tomov and Gruev 1975; Gruev and Tomov 1979; Kasap 1987a; Aydın and Kısmalı 1990; Warchałowski 2003; Özdikmen 2011; Ekiz et al., 2013; Özdikmen and Mercan, 2014).

**Material Examination:** **Adana prov.:** Yeni Baraj, Leg. A. Bayarslan, 12.V.1978, 2 species; Yeni Baraj, Leg. A. Bayarslan, 13.V.1978, 2 species; **Ankara prov.:** Beytepe, Leg. H. Kasap, 30.V.1978, 24 species; Lalahan, Leg. H. Yılmaz, 7.VI.1978, 2 species; **Konya prov.:** Merkez, Leg. H. Kasap, 15.VI.1980, 31 species; **Mersin prov.:** Çamlıyayla, Leg. Ç. Şengonca, 8.VI.1978, 5 species.

### Dissection and Preparation of Aedeagus:

The abdomens of the samples were taken and left for 5 minutes in hot water containing 10% KOH. Under the microscope, the parts outside the genital structure are cleaned. The remaining genital structures were first washed with water and then kept in 70% ethyl alcohol. The removed genital structures were either glued to a separate small cardboard or put in a small plastic tube with glycerin (bim capsule) and pricked next to specimen.

## RESULTS AND DISCUSSION



**Figure 1.** General view of *Labidostomis decipiens* Faldermann, 1837 A.) Male B.) Female



**Figure 2.** Aedeagus structure of *Labidostomis decipiens* Faldermann, 1837 A.) Dorsal view of the aedeagus, B.) Ventral view of the aedeagus, C.) Lateral view of aedeagus



**Figure 3.** Spermateka structure of *Labidostomis decipiens* Faldermann, 1837

### Aedeagus (Fig. 2, 5)

Aedeagus is light brown. In lateral view, the median lobe is parallel to the base to the edge and narrowed sharply in approximately 1/3 of the time. Apical quarter convergent with slightly concave margins, apex rounded. Apex is not very pointed. In dorsal view, dorsal median impression is not very prominent. It is narrowed towards the apex. Apex of aedeagus without inward crooked folds. Operculum trapezoidal with anterior margin not incised in middle. Visible part of non-everted anterior sclerite transverse and thin, with thin, long and finger-shaped. Since the orifice operculum is wide, it takes up less space. In ventral view ventral side of aedeagus moderately convex. Median impression semi-elliptical, distinct, concave. Ventral median impression is deep and elongated, expanding from the base to the tip.

The distinguishing features of *L. decipiens* aedeagus than other *Labidostomis* species are apex is rounded not sharpened as a point, apical margin of aedeagus on dorsal side without teeth, operculum trapezoidal, dorsal median impression is deep, elongated cover half of the aedeagus.



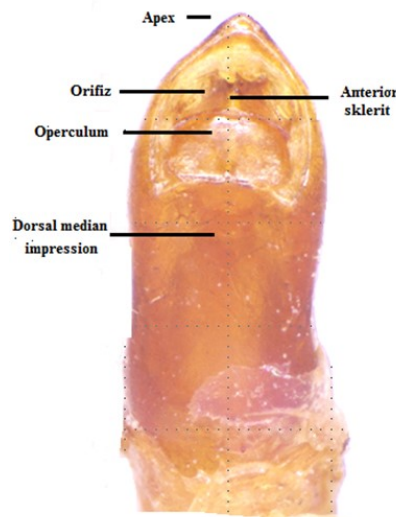


Figure 4. Parts of the aedeagus of *Labidostomis decipiens* Faldermann, 1837

### Spermatheca (Fig. 3, 5)

General view of spermatheca symmetrical C-shaped, distinctly curved. Vasculum has an enlarged pear-like basal part and narrow apical part. Cornu not swollen. Cornu gradually narrowed towards to apex and apex of cornu strongly sharpened. Nodulus swollen like a thigh. Bulbus very short and transverse. Ampulla like a mushroom or doorknob in general. Ampulla joined to nodulus beyond the basal end of nodulus and so spermathecae symmetrical C-shaped. Collum + ramus (Ampulla) reduced and hardly visible. Collum like a peduncle, thinner than the basal part of nodulus. Ramus is not clearly visible. Ductus spermatheca short, thin and distinctly spiral.

The distinguishing features of *L. decipiens* spermatheca than other *Labidostomis* species are apex of cornu and nodulus are in the same level forming C shape, ductus is in a thin spiral shape, cornu tip is sharpened.

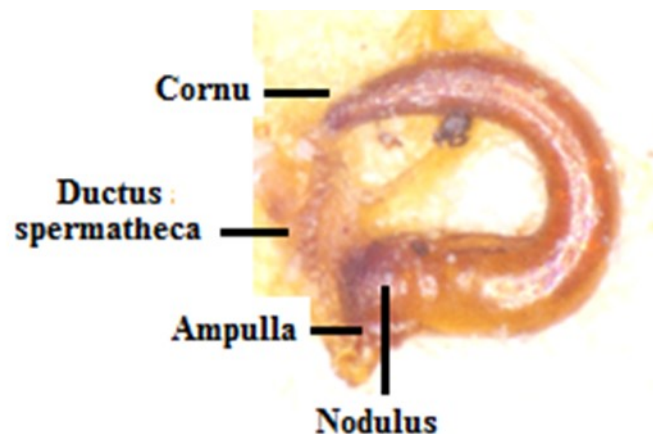


Figure 5. Parts of the spermatheca of *Labidostomis decipiens* Faldermann, 1837

### CONCLUSION

In this study, the spermatheca of *L. decipiens* was given and described which is an important diagnostic character for the genus. In addition, the aedeagus of the species was described in detail as well. In diagnosis, morphological features allow for the separation of many species, sometimes genitalia should be checked where morphological characteristics are not understood and sufficient in species distinctions. Especially in *Labidostomis* genus the spermatheca is an important and distinctive

character since the morphological features are not enough to distinguish the species among the genus. In most of the cases for *Labidostomis* species, a population should be identified by using both male and female morphological features and their genitalia together to identify the specimens accurately otherwise the morphological similarities among group do not allow identification correctly. In this genus, the characteristic features of spermatheca are; shape of cornu (narrowed or not), apex shape (sharpened or not), nodulus shape, nodulus binding type to bulbus, bulbus shape (big or small), the place of ductus binding to bulbus, the length and shape of ductus, spirial of ductus intensity and ramus shape. Therefore, in today's system, male and female genitalia are actively used in diagnosis and unknowing data about genitalia for these kind of species group should be performed for the future studies.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was carried out within the scope of TAGEM project numbered TAGEM/BSAD/16/3/01/04 "Evaluation of Unidentified Chrysomelidae (Coleoptera) Family Specimens in Nazife Tuatay Plant Protection Museum". The specimens used in this study were donated by Prof. Dr. Halil KASAP to Nazife Tuatay Museum in Plant Protection Central Research Institute.

## REFERENCES

- Ataş F, Özdikmen, H, Bal, N, Amutkan Mutlu D, Suludere Z 2019a. A SEM Study on Aedeagus and Spermatheca of *Cassida seraphina* Ménétries, 1836 (Coleoptera: Chrysomelidae: Cassidinae) from Turkey. *Munis Entomology and Zoology*, 14 (2): 395-411.
- Ataş F, Özdikmen H, Bal N, Amutkan Mutlu D. Suludere Z, 2019b. A SEM Study on Aedeagus and Spermatheca of *Cassida hablitziae* Motschulsky, 1838 (Coleoptera: Chrysomelidae: Cassidinae) from Turkey. *Munis Entomology and Zoology*, 14 (2): 519-529.
- Ataş F, Özdikmen H, Bal, N, Amutkan Mutlu D, Suludere Z, (2019c). A Morphological Study on Aedeagus and Spermatheca of *Cassida fausti* Spaeth and Reitter, 1926 (Coleoptera: Chrysomelidae: Cassidinae) from Turkey. Sözlü Sunum, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, June 28-29,2019, Ankara.
- Ataş F, Özdikmen H, Bal N, Amutkan Mutlu D, Suludere Z, (2019d). A Morphological Study on Aedeagus and Spermatheca of *Cassida rubiginosa* Müller, 1776 (Coleoptera: Chrysomelidae: Cassidinae) from Turkey. Sözlü Sunum, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, June 28-29,2019 Ankara.
- Audisio P, Regalin R, 2016. Fauna Europaea: *Labidostomis*. Fauna Europaeen version 2.6.2, <http://www.faunaeur.org> (accessed 29.01.2016).
- Aydın E, Kısmalı S, 1990. Ege Bölgesi Clytrinae (Coleoptera, Chrysomelidae) Altfamilyası Türleri Üzerinde Faunistik Çalışmalar. *Türk Entomoloji Dergisi*, 14: 23-35.
- Bal N, Özdikmen H, 2020. Aedeagus Structure of *Cassida prasina* Illiger, 1798 (Coleoptera: Chrysomelidae: Cassidinae) in Scanning Electron Microscope (SEM), *Kahramanmaraş Sütçü İmam Journal of Agriculture and Nature*, cilt.23: 748-753.
- Bal N, 2020a. Spermatheca Structure of *Cassida atrata* Fabricius, 1787 (Coleoptera: Chrysomelidae: Cassidinae) in Scanning Electron Microscope (SEM), *Kahramanmaraş Sütçü İmam Tarım ve Doga Dergisi- Kahramanmaraş Sütçü İmam Journal of Agriculture and Nature*, cilt.23, sa.2: 396-401.

- Bal N, 2020b. A SEM Study of the Aedeagus and Spermatheca of *Cassida viridis* Linnaeus, 1758 (Coleoptera: Chrysomelidae: Cassidinae) from Turkey. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 44(3):355-364.
- Bal N, Özdikmen H, Ataş, F, Amutkan Mutlu D, Suludere Z, 2019a. A SEM Study on Aedeagus and Spermatheca of *Cassida vibex* Linnaeus, 1767 (Coleoptera: Chrysomelidae: Cassidinae) from Turkey. *Sözlü Sunum, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, Ankara.*
- Bal N, Özdikmen H, Ataş F, Amutkan Mutlu D, Suludere Z, (2019b). A SEM study on Aedeagus and Spermatheca of *Cassida pannonica Suffrian, 1844* (Coleoptera: Chrysomelidae: Cassidinae) from Turkey. *Sözlü Sunum, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, June 28-29,2019, Ankara.*
- Bezděk J, Regalin R, 2017. A Review of *Labidostomis* Species Similar to *L. longimana* from Southeastern Europe with Descriptions of Two New Species from Greece and Turkey (Coleoptera: Chrysomelidae: Cryptocephalinae: Clytrini). *Zootaxa*, 4317(2): 321-337.
- Ekiz A N, Şen İ, Aslan E G, Gök A, 2013. Checklist of Leaf Beetles (Coleoptera: Chrysomelidae) of Turkey, Excluding Bruchinae. *Journal of Natural History*, 47: 2213-2287.
- Gruev B, Tomov V, 1979. Zur Kenntnis einiger in der Türkei, Jugoslawien und Griechenland vorkommender Arten der Familie Chrysomelidae (Coleoptera) aus der Zoologischen Staatssammlung München. *Spixiana*, 2: 259-267.
- Kasap H, 1987. A list of some Clytrinae (Coleoptera: Chrysomelidae) from Turkey. *Labidostomis, Lahnaea, Antipa, Coptocephala* (Part I). *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 11: 41-52.
- Özdikmen H, Mercan N, 2014. Chorotype Identification for Turkish Chrysomeloidea (Coleoptera) Part II – Chrysomelidae: Clytrinae. *Munis Entomology & Zoology*, 9: 89-102.
- Özdikmen H, Bal N, 2021. The Structure of Spermatheca in the Subgenus *Cassida* (*Cassida*) Linnaeus, 1758 (Coleoptera: Chrysomelidae: Cassidinae) and its Taxonomic Significance, *Fresenius Environmental Bulletin*, cilt.30, sa.5: 5270-5291.
- Özdikmen H, 2011. A Comprehensive Contribution for Leaf Beetles of Turkey with a Zoogeographical Evaluation for all Turkish Fauna (Coleoptera: Chrysomelidae). *Munis Entomology & Zoology*, 6: 540-638.
- Özdikmen H, Bal N, Kiyak S, 2016. The Genus *Labidostomis* Germar of Turkey with a New Species and a New Record (Coleoptera: Chrysomelidae: Clytrinae). *Munis Entomology & Zoology*, 11(2): 515-538.
- Özdikmen H, Bal N, Amutkan Mutlu D, Suludere Z. (2021). Comparative Ultrastructural Analysis of Six Subgenera of *Cassida* Linnaeus, 1758 (Coleoptera: Chrysomelidae: Cassidinae) Based on Spermatheca of the Type Species and its Taxonomic Significance, *Transactions of the American Entomological Society*, cilt.147, sa.1, ss.67-99.
- Regalin R, 1981. Le Specie Italiane del Genere *Labidostomis* Redtenbacher (Coleoptera Chrysomelidae Clytrini). *Memorie della Società entomologica italiana*, 1980, 59: 37-48.
- Regalin R, Medvedev L N, 2010. Tribe Clytrini. In: Löbl, I. & Smetana, A. editors. *Catalogue of Palearctic Coleoptera* (Vol. 6). Stenstrup: Apollo Books, p. 564-580.
- Tomov V, Gruev B, 1975. Chrysomelidae (Coleoptera) Collected by K. M. Guichard in Turkey, Greece and Yugoslavia. *Travaux Scientifiques des Universite d'Plovdiv – Biology*, 13: 133-151.
- Warchałowski A, 2003. Chrysomelidae: The leaf beetles of Europe and the Mediterranean Area. Warszawa: Natura optima dux Foundation; 600 p.

Research Article

Received: 23.12.2021

Accepted: 25.08.2022

**To Cite:** Tunca H, 2022. Three New Records from Euglenozoa In Acarlar Floodplain Lake For Turkish. Freshwater Algal Flora, Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 1967–1974.

**Three New Records from Euglenozoa In Acarlar Floodplain Lake For Turkish Freshwater Algal Flora**

Hatice TUNCA<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** Acarlar Lake is a freshwater floodplain lake that consists of swamps and forests growing up on inorganic soils and exposing to seasonal floods. During the studies carried out in Acarlar Lake Floodplain (Sakarya) between February 2011 and May 2011, three new records were identified for the freshwater algae of Turkey from the samples obtained from *Ceratophyllum demersum* L. and *Typha* sp. L. plants. These species are *Phacus gigas* Cunha, *Phacus undulatus* var. *major* (Prescott) Huber-Pestalozzi, and *Trachelomonas sydneyensis* Playfair belonging to Euglenozoa.

**Keywords:** Euglenozoa, epiphytic algae, new record, floodplain, Türkiye

<sup>1</sup>Hatice TUNCA ([ORCID ID: 0000-0003-3724-5215](https://orcid.org/0000-0003-3724-5215)), Sakarya University, Science Faculty, Biology Department, Turkey.

\*Corresponding Author: Hatice TUNCA e-mail:htunca@sakarya.edu.tr

## INTRODUCTION

Acarlar Floodplain Lake (AFL) is the second-largest floodplain forest in Turkey, including wooded swamps and seasonally flooded forests formed on inorganic soils (Güngördü, 1999; Ertürk, 2005). Although AFL is protected as a "Wildlife Protection Area", it is exposed to intense agricultural activity, like other wetlands of Turkey, during the dry period. In recent years, the epiphytic algal diversity according to substrate type of AFL was studied by Tunca *et al.* (2014). Moreover, Sevindik and Küçük (2016) contributed to the algal flora of Turkey by evaluating the water quality of AFL by using diatom indices.

A few check-lists containing Turkish algal flora have been revised (Gönüloğlu *et al.*, 1996; Aysel, 2005; Şahin, 2005), and also, the total number of taxa in this flora has increased since many new records have been given on this subject (Taşkın *et al.*, 2019; Maraşlıoğlu and Gönüloğlu, 2021). 1543 Euglenozoa taxa have been reported at the worldwide (Guiry and Guiry, 2021). There are a few taxonomic and floristic studies of the Euglenozoa in Turkey. The number of Euglenozoa taxa has increased significantly in recent years depending on algological studies in Turkish waters. Atıcı (2002) found three new record from Euglenozoa in Sarıyar Dam for Turkish Algal flora. Aysel (2005) reported that there were 159 taxa for Euglenozoa. After this checklist, Maraşlıoğlu *et al.* (2005), Soylu *et al.* (2007), Sevindik *et al.* (2010, 2011, 2015, 2017), Özer *et al.* (2012), Varol and Şen (2016) and Varol *et al.* (2018) identified 25 Euglenozoa taxa as new records. Taşkın *et al.* (2019) reported that there were 210 taxa in the Euglenozoa section of the algae flora of Turkey. Finally, Maraşlıoğlu *et al.* (2022) determined 81 Euglenozoa taxa as new records in twenty-five river basins of Turkey. This study aims to contribute to the flora of Turkey by adding 3 new records belonging to the Euglenozoa found in the AFL.

## MATERIALS AND METHODS

The study area is located within the borders of Sakarya province being in coordinates between 41° 05' 38" - 41° 08' 08" north latitudes and 30° 32' 44" - 30° 26' 05" east longitudes and a single station was selected in the study area (Figure 1). Epiphytic and metaphytic algae were collected from the surface of *Ceratophyllum demersum* L. and *Typha* sp. L in studies conducted between February 2011 and May 2011. In this process, the washing-stripping method was applied with distilled water. The 50 mL of obtained water sample was left to stand for at least 24 hours for precipitation and the solution containing lugol and 4% formaldehyde was dripped to fix the water samples. When the bottom of the chambers collapsed, the clear water at the top was removed with a bullied pipette. The 5 mL portion at the bottom was stored in opaque, labeled small glass bottles for analysis. The identification of epiphytic algae was conducted under the Olympus BX51 microscope. Identification of algae was carried out according to Huber-Pestalozzi (1955). Status names of taxa were determined from Algaebase (Guiry and Guiry, 2021), new record statuses were determined by scanning Taşkın *et al.* 2019, and Maraşlıoğlu and Gönüloğlu, 2021 database, which also includes current and latest new records.

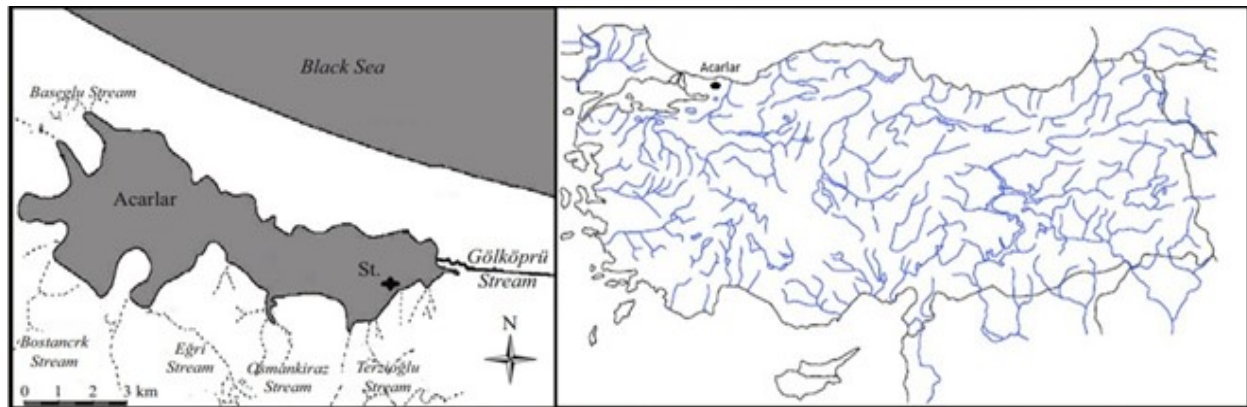


Figure 1. The map of the Acarlar Floodplain Forest and the location of sampling station

## RESULTS AND DISCUSSION

Three new records belonging to Euglenozoa were found for the Turkish freshwater algal flora. These taxa are listed as follows (Figure 2).

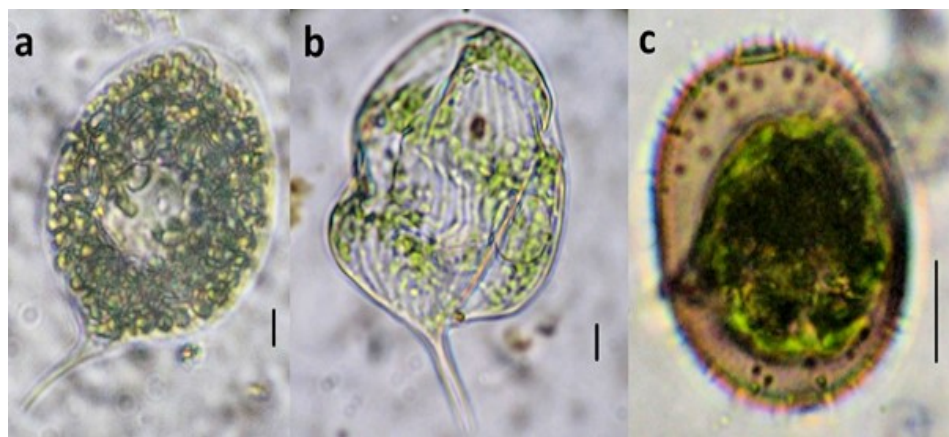


Figure 2. Three new records belonging to Euglenozoa for the Turkish freshwater algal flora. (a) *Phacus gigas* (b) *Phacus undulatus* var. *major* (c) *Trachelomonas sydneyensis* (Scale 10  $\mu$ m)

**Divisio:** Euglenozoa

**Classis:** Euglenophyceae

**Ordo:** Euglenida

**Familia:** Phacidae

**Genus:** *Phacus* Dujardin (1841)

**Species:** *Phacus gigas* A.M. Cunha (1913)

**Synonym:** *Phacus pleuronectes* f. *gigas* (A.M.Cuhna) Popova (1947)

**Description:** Cells segmented, oval, and sections flat. Cells have an unusual size. Posterior end seems to relatively longer, thinner and slightly crooked. Cells differ from other species due to different shape of the paramylon grains. Paramylon in the form of numerous, rather small, ring-shaped ones. Length approximately 100  $\mu$ , width 70  $\mu$ , spine length 20  $\mu$ . It was found as epiphytic in water samples obtained from *Typha* sp. (Figure 2a)

**Ecology:** *Phacus gigas* is predominantly found in mesosaprobic environments (Pereira and Azeiteiro, 2003)

**Distribution in the World:** Cosmopolitan.

**Species:** *Phacus undulatus* (Skvortsov) Pochmann var. *major* (Prescott)

**Synonym:** *Phacus anacoelus* f. *major* Prescott (1944)

**Description:** Cells oval, strongly asymmetrical. Length 112, width 63  $\mu\text{m}$ . *P. undulatus* var. *major* differs from *Phacus undulatus* var. *multiundulatus* due to the large size of the cell. (The size of *P. undulatus* var. *multiundulatus* varies between 43-47.2 x 31.3-31 according to Huber-Pestalozzi, 1955b). Posterior end seems to be crooked, relatively longer, thinner, and more pointed shape. Flanks with 2-3 notches that are not very deep. It was found as epiphytic in water samples obtained from the *C. demersum* (Figure 2b)

**Ecology:** : *Phacus undulatus* (Skvortsov) var. *major* is predominantly found in freshwater ecosystems (Guiry and Guiry, 2021).

**Distribution in the World:** Rare (Alves-da-Silva and Bicudo, 2009).

**Familia:** Euglenidae

**Genus:** *Trachelomonas* Ehrenberg (1834)

**Species:** *Trachelomonas sydneyensis* Playfair (1915)

**Description:** Lorica varies from ellipsoidal to elongated oval. Length 36.5  $\mu\text{m}$ , width 23  $\mu\text{m}$ . The cell wall is covered with sparsely dispersed spines and dense dots. The apical end with a small collar, Lorica 1.5-3(4) times longer than the flagellum length. Chloroplasts numerous and each one contains a pyrenoid. It was found as epiphytic in water samples obtained from the *C. demersum*. (Figure 2c)

**Ecology:** : *Trachelomonas sydneyensis* is predominantly found in ponds, swamps and ditches (John et al. 2011).

**Distribution in the World:** Cosmopolitan.

Euglenozoa is a division of protists with a high species richness and this division includes euglenoid algae with many features with extreme lifestyles. Euglenoides are predominantly free-living, and they display phagotrophy, osmotrophy, or photoautotrophy (Yamaguchi *et al.* 2012). Cosmopolitan euglenoids can be found phagotrophically in sediments and phototrophically in ponds (Kolisko *et al.*, 2020; Simon *et al.*, 2014; Geisen *et al.*, 2019). In temperate regions, euglenoids are abundant in small eutrophic reservoirs having rapid heat alterations (Zimba *et al.*, 2004; 2010). *Phacus* sp. and *Trachelomonas* sp. have been detected in low abundance in coastal environments of shallow areas (Lukešová *et al.*, 2020; Grabowska and Wołowski, 2014).

Atıcı (2002) included three Euglenozoa species identified as *Trachelomonas armata* (Ehr.) Stein, *T. lacustris* Drezepolski var. *lacustris* Yamagishi & Akijama, *T. armata* (Ehr.) Stein var. *longispina* (Playf.) Deflandre to the Turkish algal flora. Sevindik et al. (2010) found three species (*Strombomonas praeliariis* (Palmer) Deflandre, *Trachelomonas granulosa* Playfair var. *crenulatocollis* (Szabados) Huber-Pestalozzi, *T. globularis* (Averintsev) Lemmermann var. *crenulatocollis* Szabados) as new Euglenozoa records in Çaygören Reservoir (Balıkesir). Sevindik et al. (2011) recorded *Trachelomonas scabratalula* (Playfair) Deflandre in İkizcetepeler Reservoir (Balıkesir). Özer et al. (2012) found *Euglena spirogyra* var. *abrupte-acuminata* Lemmermann in Tigris River Basin. Sevindik et al. (2015) contributed to the flora by identifying *Trachelomonas oblonga* var. *angusta* Huber-Pestalozzi, *T. vas* Deflandre, *T. volzii* Lemmermann var. *cylindracea* Playfair, *Euglena rubra* Hardy, *P. vigueri* Allorge and Lefèvre in Danamandıra Ponds (Silivri, İstanbul) and North Mollaköy Lake (Sakarya). Varol and Şen (2016) recorded *Euglena sociabilis* P.A. Dangeard, *Strombomonas planctonica* (Wołoszyńska) T.G. Popova and *Strombomonas pascheriana* (Skvortsov) Deflandre, *Trachelomonas nigra* Svirenko,

*T. aspera* A.M. Cunha, *T. borodiniana* Svirenko and *T. scabra* var. *labiata* (Teiling) Huber-Pestalozzi, *Phacus inflexus* (Kisselev) Pochmann and *P. ovalis* Skvortsov in Tigris River Basin. Sevindik et al. (2017) found *Phacus polytrophos* Pochmann, *Trachelomonas eurystoma* Stein var. *minuta* Van Oye, *T. hispida* var. *acuminata* Deflandre in Lake Taşkısıği (Sakarya). Varol et al. (2018) detected *Trachelomonas volvocinopsis* Svirenko in Tatar Dam Reservoir (Elazığ). Finally, Maraşlıoğlu (2022) identified 187 Euglenozoa species belonging to 25 basins of Turkey.

In this study, the samples were obtained from *Ceratophyllum demersum* and *Typha* sp. Epiphytic algae are generally collected from the surface of aquatic plants as attached organisms. However, planktonic species that do not belong to this flora can also be found in the collection for sampling epiphytic algae. Round (1984) used the term of metaphyton to describe the flora, which is loosely located on the substrate (such as stone, plant surface), and not being completely attached. For this reason, these identified species are thought to be metaphytic.

*Phacus* includes 158 taxa of which are accepted taxonomically. The number of species has been changing with taxonomic studies (Guiry and Guiry, 2021). It has been reported that *Phacus gigas* is predominantly found in mesosaprobic environments. The species is rarely found in Poland, but it has a cosmopolitan distribution in Brazil (Cunha, 1913; Dreżepolski, 1922; Dunck *et al.*, 2018). It has also been recorded from many rivers such as the Cértima River, Vagua River, Levira River, Segadães, and Frossos channels in Portugal (Pereira and Azeiteiro, 2003). Also, It is identified in the Netherlands, North America, Iraq, India, Tajikistan, Bulgaria. (Guiry and Guiry, 2021). *Phacus undulatus* var. *major* has been described in southern Brazil in autumn and winter (Alves-da-Silva and Bicudo, 2009).

*Trachelomonas* includes 374 taxa of which are accepted taxonomically (Guiry and Guiry, 2021). *Trachelomonas sydneyensis* has been reported in European countries such as England, Netherlands, Romania, Slovakia, Spain; in North America; Argentina and Brazil; Ivory Coast; Southwest Asian countries such as Bangladesh and India, China, Russia, Australia, and New Zealand (Prescott, 1962; John *et al.*, 2011; Guiry and Guiry, 2021).

Although *Phacus* and *Trachelomonas* have been cosmopolitan for Turkish algal flora, some members of these genus have with rare distribution (Varol and Sen, 2016; Maraşlıoğlu *et al.*, 2022).

## CONCLUSION

Euglenoids are indicators of organic pollution and the domestic wastes in the aquatic ecosystem (Fjerdingstad, 1964; Sladeček and Perman, 1978; Starmach, 1983; Wołowski, 2011). *Phacus gigas* is found with rare distribution in mesosaprobic environments and *Phacus undulatus* (Skvortsov) var. *major* is predominantly found with rare distribution areas. On the other hand, *Trachelomonas sydneyensis* is predominantly found in ponds, swamps and ditches with cosmopolitan distribution. In this study, three new records belonging to the Euglenozoa contributed to the algal flora of Turkey.

## ACKNOWLEDGEMENT

Thanks to Prof. Dr. Tuğba ONGUN SEVİNDİK for her consultancy during the writing of the article. Also, Thanks to Huriye YANIK and Jülide Gülüzar KIRKGÜL for their contributions in the field studies.

## Conflict of Interest

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

## Declaration of Author Contribution

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



## REFERENCES

- Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
- Alves-da-Silva SM, Bicudo CE, 2009. Cryptoglena, Monomorphina and Phacus (Euglenophyceae) of a reservoir in the state of Rio Grande do Sul, southern Brazil. *Revista Brasileira de Botânica*, 32(2): 253-270. doi:10.1590/s0100-84042009000200006
- Atici T, 2002. Nineteen new records from Sarıyar Dam Reservoir phytoplankton for Turkish Freshwater algae. *Turkish Journal of Botany*, 26(6): 485-490.
- Aysel V, 2005. Check-List of the freshwater algae of Turkey. *Journal of Black Sea/Mediterranean Environment*, 11: 1-124.
- Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 32(4): 845-857. doi:10.1007/s00343-014-3205-4
- Cunha AM, 1913. Contribuição para o conhecimento Da fauna de protozoários do Brasil (In Portuguese). *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz*, 5(2): 101-122. doi:10.1590/s0074-02761913000200001
- Dreżepolski R, 1922. Eugleniny wolnożyjące ze zbioru glonów podlaskich i litewskich dr J. Grochmalickiego (in Polish with Latin summary). *Rozpr Wiad Muz Dzieduszyckich*, 7(8): 1-19.
- Dujardin F, 1841. Histoire naturelle des zoophytes: Infusoires : atlas (In French). Paris: Roret.
- Dunck B, Junqueira MG, Bichoff A, Silva MV, Pineda A, Paula AC, Rodrigues L, 2018. Periphytic and planktonic algae records from the upper parana river floodplain, Brazil: An update. *Hoehnea*, 45(4): 560-590. doi:10.1590/2236-8906-03/2018
- Ehrenberg CG, 1834. Dritter Beitrag zur Erkenntniss Grosser organisation in Der Richtung des kleinsten Raumes (In German). Berlin.
- Ertürk DM, 2005. Acarlar Gölündeki Mikrobiyolojik ve Kimyasal Kirlenme Olaylarının Tespiti (Master's thesis, Marmara Üniversitesi) (in Turkish). Retrieved from [https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=TliUMBnc7xTnC4JO8ehCXA&no=rii6mku9cD-VT52NAzMf\\_g](https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=TliUMBnc7xTnC4JO8ehCXA&no=rii6mku9cD-VT52NAzMf_g)
- Fjerdingstad E, 1964. Pollution of streams estimated by Benthic phytomicro-organisms I. A Saprobic system based on communities of organisms and ecological factors. *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie*, 49(1): 63-131. doi:10.1002/iroh.19640490103
- Geisen S, Vaultot D, Mahé F, Lara E, De Vargas C, Bass D, 2019. A user guide to environmental protistology: Primers, metabarcoding, sequencing, and analyses. *bioRxiv*, 850-610. doi:10.1101/850610
- Gönülol A, Öztürk M, Öztürk M, 1996. A Check-List of the Freshwater Algae of Turkey. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 7: 8-46.
- Grabowska M, Wołowski K, 2014. Development of Trachelomonas species (Euglenophyta) during blooming of Planktothrix agardhii (Cyanoprokaryota). *Annales de Limnologie - International Journal of Limnology*, 50(1): 49-57. doi:10.1051/limn/2013070
- Guiry MD, Guiry GM, 2001. Algaebase Retrieved from: <https://www.algaebase.org/browse/taxonomy/detail/?taxonid=117576> (27.07.2021).
- Güngördü M, 1999. Marmara Bölgesi'nin bitki coğrafyası (In Turkish). İstanbul Üniversitesi Yayınları. İstanbul.
- Huber-Pestalozzi G, 1955. Das Phytoplankton des Süßwassers. Systematik und biologie. 4. Teil. Euglenophyceen (In German). In Thienemann, A (Ed.), *Die Binnengewässer*. Band 16, 4. Teil E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller). Stuttgart.

- John DM, Whitton BA, Brook AJ, 2011. The freshwater algal flora of the British Isles: An identification guide to freshwater and terrestrial algae Cambridge University Press. 2nd ed. Cambridge.
- Kolisko M, Flegontova O, Karnkowska A, Lax G, Maritz JM, Panek T, Taborsky P, 2020. EukRef-excavates: seven curated SSU ribosomal RNA gene databases. Database. doi: 10.1093/database/baaa080
- Lukešová S, Karlicki M, Tomečková Hadariová L, Szabová J, Karnkowska A, Hampl V, 2020. Analyses of environmental sequences and two regions of chloroplast genomes revealed the presence of new clades of photosynthetic euglenids in marine environments. Environmental Microbiology Reports, 12(1): 78-91. doi:10.1111/1758-2229.12817
- Maraşlıoğlu F, Gönüloğlu A, 2022. Türkiye Algleri. Retrieved from: <https://turkiyealgleri.hitit.edu.tr/> (13.04.2022).
- Maraşlıoğlu F, Öterler B, Sevindik TO, Soylu EN, Demir N, Çelekli A, ... & Yılmaz E, 2022 New Records for The Turkish Freshwater Algal Flora in Twenty-five River Basins of Turkey, Part II: Chlorophyta, Cyanobacteria, Euglenozoa. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 22(8).
- Maraşlıoğlu F, Soylu EN, Gönüloğlu A, 2005. Seasonal variation of the phytoplankton of lake Ladik Samsun, Turkey. Journal of Freshwater Ecology, 20(3): 549-553. doi:10.1080/02705060.2005.9664770
- Özer T, Erkaya İA, Udoh AU, Akbulut A, Yıldız K, Şen B, 2012. New records for the freshwater algae of Turkey (Tigris Basin). Turkish Journal of Botany, 36(6): 747-760.
- Pereira MJ, Azeiteiro UM, 2003. Ecological notes on the species of Phacus Dujardin (Euglenophyta) from the central region of Portugal. Acta Oecologica, 24: S33-S48. doi:10.1016/s1146-609x(03)00006-7
- Playfair G, 1915. The genus Trachelomonas. Proceedings of the Linnean Society of New South Wales.
- Popova TG, 1947. Sistematiceskiye zametki po evglenovym (In Russian). Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya Biologicheskaya, 2: 47-71.
- Prescott G, 1944. New species and varieties of Wisconsin algae. Farlowia :a journal of cryptogamic botany, 1(3): 347-385. doi:10.5962/p.315984
- Prescott GW, 1962. Algae of the western Great Lakes area, with an illustrated key to the genera of desmids and freshwater diatoms (2nd ed.). Dubuque.
- Round FE, 1984. The ecology of algae. CUP Archive. Cambridge.
- Sevindik TO, Çelik K, Gönüloğlu A, 2010. Twenty-four new recordŞahin B, 2005. A preliminary checklist of desmids of Turkey. Cryptogamie, Algologie, 26(4): 399-415.
- Sevindik TO, Çelik K, Gönüloğlu A, 2011. Twenty New Records for Turkish Freshwater Algal Flora from Çaygören and İkizcetepeler Reservoirs. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 11: 399-406.
- Sevindik TO, Gönüloğlu A, Önem B, Tunca H, Arabacı S, 2015. Thirty new records for Turkish freshwater algal flora from Danamandıra Ponds (Silivri, İstanbul) and North Mollaköy Lake (Sakarya). Biological Diversity and Conservation, 8(2): 4-15.
- Sevindik TO, Gönüloğlu A, Tunca H, Gürsoy NY, Küçükçaya ŞN, Durgut Kınalı Z, 2017. Nineteen new records for Turkish freshwater algal flora from Lake Taşkısığı and Lake Little Akgöl. Biological Diversity and Conservation, 10(1): 69-78.
- Sevindik TO, Kucuk F, 2016. Benthic Diatoms as Indicators of Water Quality in the Acarlar Floodplain Forest (Northern Turkey). Fresenius Environmental Bulletin, 25(10): 4013-4020.

- Simon M, Jardillier L, Deschamps P, Moreira D, Restoux G, Bertolino P, López-García P, 2014. Complex communities of small protists and unexpected occurrence of typical marine lineages in shallow freshwater systems. *Environmental Microbiology*, 17(10): 3610-3627. doi:10.1111/1462-2920.12591
- Sládeček V, Perman J, 1978. Saprobiic sequence within the genus *Euglena*. *Hydrobiologia*, 57(1): 57-58. doi:10.1007/bf00018627
- Soylu E, Maraşlıoğlu F, Gönüloğlu A, 2007. Phytoplankton seasonality of a shallow turbid lake. *Algological Studies*, 123: 95-110. doi:10.1127/1864-1318/2007/0123-0095
- Starmach K, 1983. Euglenophyta – Eugleniny. In *Panstwowe Wydawnictwo Naukowe*. Warszawa.
- Taşkın E, Akbulut A, Yıldız A, Şahin B, Şen B., Uzunöz C, Solak C, Başdemir C, Çevik F, Sönmez F, Açıkgöz İ, Pabuçcu K, Öztürk M, Alp MT, Albay M, Çakır M, Özbay Özgür, Can Ö, Akçaalan R, Atıcı T, Koray T, Özer T, Karan Tünay K, Aktan Y, Zengin ZT, 2019. Türkiye Suyosunları listesi (In Turkish). Ali Nihat Gökyiğit Vakfı Yayını. İstanbul.
- Tunca H, Ongun Sevindik T, Bal DN, Arabacı S, 2014. Community structure of epiphytic algae on three different macrophytes at Acarlar floodplain forest (northern Turkey). s for the freshwater algae of Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 34: 249-259.
- Varol M, Blanco S, Alpaslan K, Karakaya G, 2018. New records and rare taxa for the freshwater algae of Turkey from the Tatar Dam Reservoir (Elazığ). *Turkish Journal of Botany*, 42(4), 533-542.
- Varol M, Şen B, 2016. New records of Euglenophyceae for Turkish freshwater algae. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 16(2): 219-225.
- Wołoski K, 2011. Euglenophyta (Euglenoids). In *The freshwater algal flora of the British Isles. An identification guide to freshwater and terrestrial algae* Cambridge University Press UK. 2nd ed., pp. 181-239. Cambridge.
- Yamaguchi A, Yubuki N, Leander BS, 2012. Morphostasis in a novel eukaryote illuminates the evolutionary transition from phagotrophy to phototrophy: Description of *Rapaza viridis* N. Gen. et Sp. (Euglenozoa, Euglenida). *BMC Evolutionary Biology*, 12(1). doi:10.1186/1471-2148-12-29
- Zimba PV, Moeller PD, Beauchesne K, Lane HE, Triemer RE, 2010. Identification of euglenophycin – A toxin found in certain euglenoids. *Toxicon*, 55(1): 100-104. doi:10.1016/j.toxicon.2009.07.004
- Zimba PV, Rowan M, Triemer R, 2004. Identification of euglenoid algae that produce ichthyotoxin(s). *Journal of Fish Diseases*, 27(2): 115-117. doi:10.1046/j.1365-2761.2003.00512.x

**To Cite:** Bati B, 2022. Determination Effects of *Rheum ribes* L. against High Calorie Diet-induced Obesity: Investigation of Changes in Immunologic and Neurologic Enzymes Activities. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 1975 - 1984.

**Determination Effects of *Rheum ribes* L. against High Calorie Diet-induced Obesity:  
Investigation of Changes in Immunologic and Neurologic Enzymes Activities**

Bedia BATI

**ABSTRACT:** This study was carried out to investigate the immunotoxic and neurotoxic effects of *Rheum ribes* L. (Rr) plant extract on liver, brain and heart tissues in rats with an experimental obesity model. Wistar albino male rats were used in the study. In this study, 4 groups were formed, one of which was the control group, and each group consisted of 6 rats. The groups were the "control (CG)", "high calorie diet (HCD) control (HCDG)", "HCD + Rr (200 mg/kg) (HCDRHE1)" and "HCD + Rr (400 mg/kg) (HCDRHE2)". At the end of the study, acetylcholinesterase (AChE), butyrylcholinesterase (BChE), adenosineaminase (ADA) and myeloperoxidase (MPO) biomarkers were evaluated in tissues. According to the study findings, the ADA and MPO activity levels of the obese group increased significantly compared to the control group, and these enzyme levels in the groups administered Rr plant extract approached the control group levels. On the other hand, the AChE and BChE activity levels of the obese group decreased compared to the control group, and there was a statistically significant increase in the groups administered plant extracts compared to the control group. In conclusion, Rr plant root extract suppresses neurotoxicity and immunotoxicity in rats with obesity induced by a high-calorie diet (HCD).

**Keywords:** Acetylcholinesterase, adenosineaminase, butyrylcholinesterase, myeloperoxidase, obesity, *Rheum ribes*

Bedia BATI ([Orcid ID: 0000-0001-9501-7822](https://orcid.org/0000-0001-9501-7822)), Van Yuzuncu Yil University, Faculty of Education, Department of Mathematics and Science Education, Van, Türkiye

\* **Corresponding Author:** Bedia BATI, e-mail: bediabati@yyu.edu.tr

**Ethics Committee Approval:** The study was carried out with the approval of Van Yuzuncu Yil University Experimental Animals Unit Ethics Committee dated 23.12.2021 and numbered 05.

## INTRODUCTION

Today, obesity is not only a disease, but also among the causes of many diseases such as insulin resistance, oxidative stress, inflammation, hypertension and cardiovascular mortality (Petrie et al., 2018; Lasker et al., 2019). It is known that obesity is caused by an imbalance between energy intake and consumption. In addition, this disease is thought to increase the incidence of chronic diseases that affect quality of life such as cardiovascular diseases, type 2 diabetes and cancer, as well as causing abnormal fat accumulation in the body (WHO, 2020; Tung et al., 2020). Especially in modern societies, lifestyles involving high calorie food intake, inactivity and lack of physical exercise are among the causes of weight gain (Golombek et al., 2013; Spiegel et al., 2009; Tung et al., 2020).

Studies about obesity reported that butyrylcholinesterase (BChE) and its variants are associated with obesity (Vaisi-Raygani, 2008; Lima et al., 2013; Gok, 2021). In addition, recent studies show that butyrylcholinesterase and acetylcholinesterase (AChE) are considered as diagnostic markers of low-grade systemic inflammation (Das., 2007; Kurdoglu et al., 2012; Bitzinger et al., 2019) and are one of the important forms of cholinesterase in mammals (Caglayan et al., 2019). Cholinesterase is a family of enzymes that hydrolyze acetylcholine (ACh) to choline and acetic acid, including BChE and AChE (Kurdoglu et al., 2012). Cholinesterase activity is one of the biomarkers of neurotoxicity (Olson, 2018). It has been reported that there are two types of cholinesterase in the body, AChE and BChE (Gulcin et al., 2016; Turkan 2021). Similarly, adenosineaminase and myeloperoxidase are biomarkers of the immune system in vertebrates. While ADA is an enzyme that catabolizes adenosine or deoxyadenosine, MPO is an enzyme that catalyzes the formation of hypochlorous acid or hypothiocyanide (Tamura et al., 2016; Lu et al., 2018; Dogan et al., 2020).

It is thought that determining the factors causing obesity in medical nutrition can increase success of obesity treatment and in this way, some active substances in foods may be used to support obesity treatment (Macit and Köksal., 2020). From the past to the present, medicinal plants have been used as an alternative treatment for various diseases due to their effectiveness (Almalki et al., 2019; de Lima et al., 2018). In addition, plant extracts such as alkaloids, polyphenols, terpenoids have highly beneficial effects on anti-obesity through various mechanisms (Yang et al. 2020; Wang et al., 2022). One of these plants is *Rheum ribes* L.. *Rheum ribes* (Rr) is widely used in Turkey and around the world as a food source, medicinal and auxiliary drug since ancient times (Ozturk et al., 2007; Lajter et al., 2013; Bati et al., 2020). Rr is one of the medicinal plants and is a perennial plant belonging to the Polygonaceae family (Amiri et al., 2015; Takcı et al., 2021). The root of Rr has strong antioxidant activity and contains phenolic compounds, tannins and anthracene derivatives. Anthraquinone and stilbene are considered its main components (Hussaini et al., 2021; Amiri et al., 2015). Rr roots are known to be used for the treatment of hypertension, diabetes, obesity and kidney diseases (Keser et al., 2020).

In recent years, research trends about new neuroprotective drugs from natural sources have emerged that awaken new therapeutic hopes. *Rheum ribes* L. is one of the most promising medicinal plants known for its antioxidant properties and pharmaceutical effects. There is no experimental study investigating the metabolic activity of this plant on neurotoxicity and immunotoxicity in rat tissues. Therefore, in this study, the effects of metabolic enzyme activities of Rr plant root extract on neurotoxicity and immunotoxicity in rat tissues with obesity-induced toxicity linked to a high calorie diet (HCD) were investigated.

## MATERIALS AND METHODS

### Chemicals

Acetylthiocholine iodide (AChI), butyrylthiocholine iodide (BChI), 5-5' - dithiobis -(2-nitrobenzoic acid) (DTNB), adenosine, phenol, sodium hydroxide, sodium nitroprusside, ammonium sulfate, sodium hypochlorite, ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA), potassium phosphate (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), hexadecyl trimethylammonium bromide and o-dianisidine dihydrochloride of technical grade used in this study were supplied by Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, USA).

### Preparation of plant extract

The lyophilized purified water extract of plant roots was prepared according to the modified method of Dalar and Konczak (2013). For this, 50 g of the ground root sample was weighed, 1000 ml of distilled water was added to it, and it was crushed in a blender for 3 minutes. The mixture was left in the shaker and homogenized for 5 hours at +4 °C and then placed in the centrifuge and centrifuged for 20 minutes. The supernatants obtained had solvent removed at +37 °C with the help of an evaporator. After this process, the sample was frozen (-50 °C) and kept in the lyophilized device at 50 millitor pressure conditions for one week. The resulting lyophilized distilled water fraction was stored in the freezer (-20 °C) until the study day.

### Animals and experimental design

Wistar albino male rats were used in the study. The study was carried out with the approval of Van Yuzuncu Yil University Experimental Animals Unit Ethics Committee dated 23.12.2021 and numbered 05. Rats (25 ±1 °C) were fed *ad libitum* at room temperature in a 12 hour light/ 12 hour dark light period. In this study, which lasted for 12 weeks, 4 groups were formed, one of which was the control group, and each group consisted of 6 rats. The feeds used in the study were obtained from Research Diet. The groups in the study were formed as follows;

- Normal Control group (CG); normal rat food
- HCD Control group (HCDG); high calorie rat food
- HCD+ *Rr* group (HCDRHE1); High calorie rat food + *Rr* plant extract (200 mg/kg)
- HCD+ *Rr* group (HCDRHE2); High calorie rat food + *Rr* plant extract (400 mg/kg)

In the 56th day of the study, body mass index (BMI) was calculated for the subjects in both groups (Altunkaynak et al., 2008; Bati et al., 2021). As a result of the calculation, the groups consuming HCD feed were obese, and at the end of the 56th day, in addition to the HCD feed, the plant extract was given to the HCDRHE1 and HCDRHE2 groups by oral gavage (OECD, 2008). The obtained extract was weighed in the amount determined according to the weight of the rat, and after it was dissolved in some pure water, gavage was performed (Dogan, 2015). The experimental study was terminated by sacrificing the rats. Liver, heart and brain tissue samples were taken from rats.

### Biochemical analysis

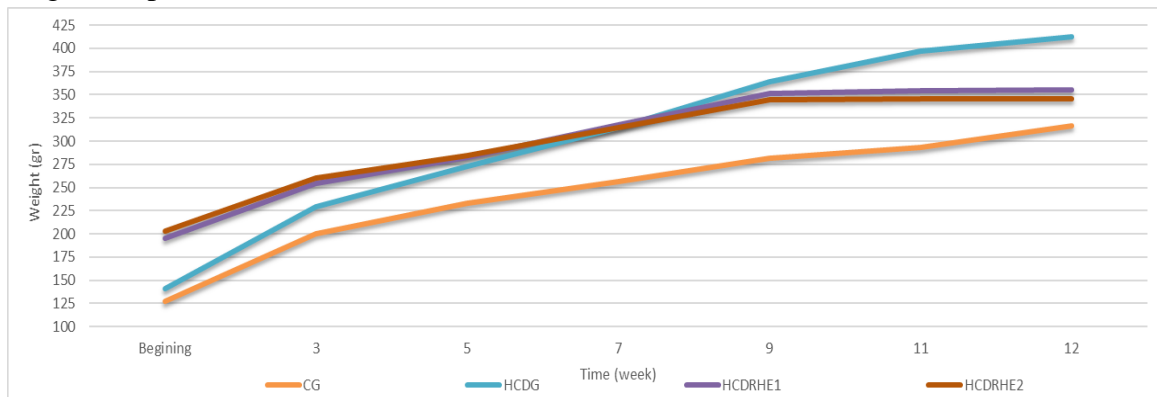
AChE and BChE activities were measured with a AE-S90-MD UV/ VIS spectrophotometer using acetylthiocholine iodide and butyrylthiocholine iodide as substrates, respectively, according to the method of Ellman et al. (1961). ADA was assayed according to Giusti and Bergmeyer (1974). MPO was assayed using the method described by Bradley et al. (1982).

### Statistical analysis

Data obtained from the study groups had statistical analysis performed with the Kruskal Wallis test and the R program (R Core Team, 2022). Additionally, significance in statistical tests was taken as  $p < 0.05$ .

### RESULTS AND DISCUSSION

In this study AChE, BChE, ADA, and MPO activities were evaluated for neurotoxicity and immunotoxicity activities in liver, heart and brain tissues. Figure 1 gives the weekly weight values for rats during the experiment.



**Figure 1.** Time-linked variation in body weight in experimental groups

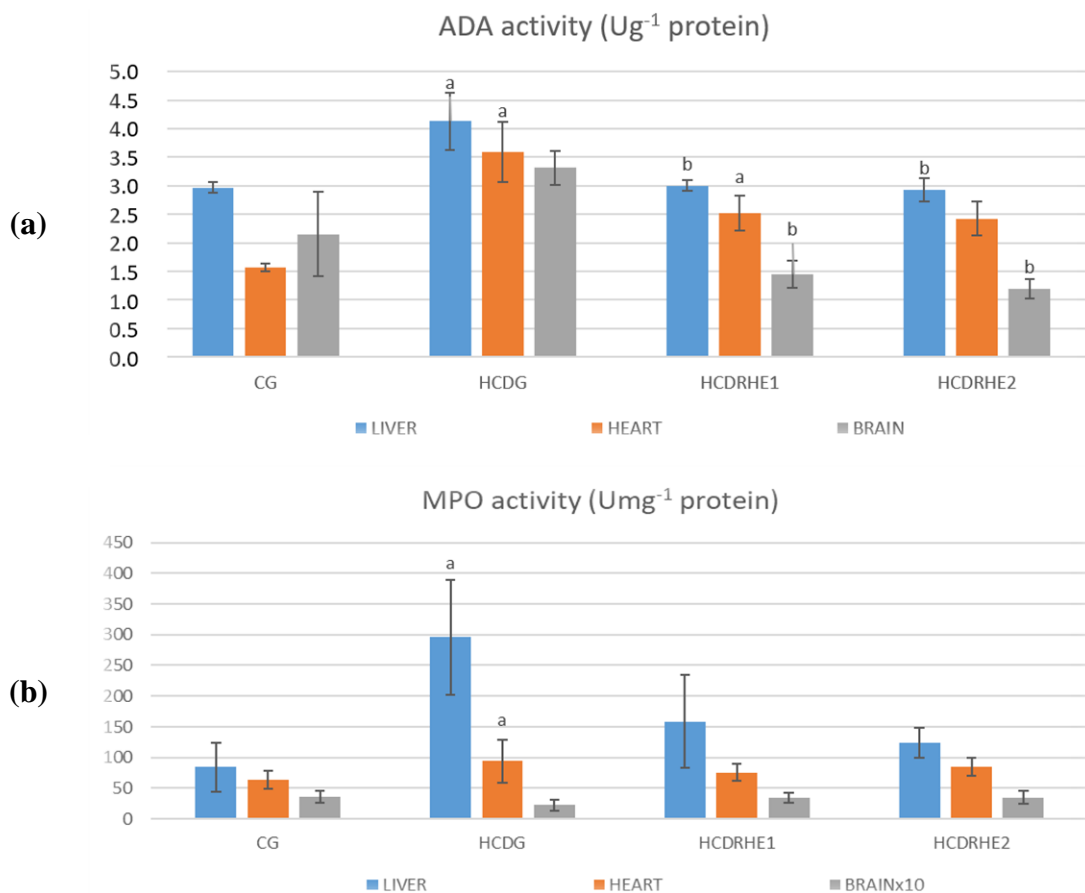
The effect of Rr plant extract on neurotoxicity and immunotoxicity activities in rats with an obesity model induced with HCD was investigated and the results are presented in Table 1, Figure 2 and Figure 3.

**Table 1.** Immunologic and Neurologic enzymes activity values in tissues (mean  $\pm$  standard deviation)

		CG (mean $\pm$ SD)	HCDG (mean $\pm$ SD)	HCDRHE1 (mean $\pm$ SD)	HCDRHE2 (mean $\pm$ SD)
AChE (Ug <sup>-1</sup> protein)	Liver	0.045 $\pm$ 0.00	0.019 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>	0.041 $\pm$ 0.00	0.042 $\pm$ 0.00 <sup>b</sup>
	Heart	0.041 $\pm$ 0.01	0.035 $\pm$ 0.02	0.050 $\pm$ 0.01	0.048 $\pm$ 0.02
	Brain	0.049 $\pm$ 0.01	0.051 $\pm$ 0.01	0.044 $\pm$ 0.00	0.044 $\pm$ 0.00
BChE (Ug <sup>-1</sup> protein)	Liver	0.020 $\pm$ 0.01	0.010 $\pm$ 0.01	0.025 $\pm$ 0.01	0.022 $\pm$ 0.02
	Heart	0.034 $\pm$ 0.01	0.016 $\pm$ 0.01	0.025 $\pm$ 0.01	0.028 $\pm$ 0.00
	Brain	0.057 $\pm$ 0.01	0.006 $\pm$ 0.00	0.031 $\pm$ 0.01	0.042 $\pm$ 0.01
ADA (Ug <sup>-1</sup> protein)	Liver	2.971 $\pm$ 0.10	4.131 $\pm$ 0.50 <sup>a</sup>	3.005 $\pm$ 0.09 <sup>b</sup>	2.927 $\pm$ 0.20 <sup>b</sup>
	Heart	1.570 $\pm$ 0.07	3.590 $\pm$ 0.53 <sup>a</sup>	2.521 $\pm$ 0.30 <sup>a</sup>	2.425 $\pm$ 0.30
	Brain	2.153 $\pm$ 0.73	3.312 $\pm$ 0.30	1.450 $\pm$ 0.23 <sup>b</sup>	1.196 $\pm$ 0.17 <sup>b</sup>
MPO (Umg <sup>-1</sup> protein)	Liver	84.454 $\pm$ 40.17	295.939 $\pm$ 93.62 <sup>a</sup>	158.672 $\pm$ 75.15	124.249 $\pm$ 24.00
	Heart	63.981 $\pm$ 14.52	93.993 $\pm$ 35.30 <sup>a</sup>	75.974 $\pm$ 14.42	85.056 $\pm$ 15.00
	Brainx10	36.603 $\pm$ 10.00	22.559 $\pm$ 9.00	34.685 $\pm$ 8.00	35.050 $\pm$ 11.00

a: The difference compared to the CG group is statistically significant ( $p < 0.05$ )

b: The difference compared to the HCDG group is statistically significant ( $p < 0.05$ )



a: The difference compared to the CG group is statistically significant ( $p < 0.05$ )

b: The difference compared to the HCDG group is statistically significant ( $p < 0.05$ )

**Figure 2.** (a) Effects of *Rheum ribes* extracts on ADA enzyme. (b) Effects of *Rheum ribes* extraction on MPO enzyme

According to the findings of the study in Figure 2 (a), there was a statistically significant increase in the liver tissue of the HCDG group compared to the CG group, and there was a significant decrease in the HCDRHE1 and HCDRHE2 groups compared to the HCDG group. However, a significant increase in heart tissue was observed in the HCDG and HCDRHE1 groups compared to the CG group. In addition, there was a significant increase in brain tissue in the HCDRHE1 and HCDRHE2 groups compared to the HCDG group. According to the results in Figure 2 (b), there was a statistically significant increase in the liver tissue of the HCDG group compared to the CG group, while a significant increase was found in the heart tissue in the HCDG group compared to the CG group.

When the studies on this subject are examined, Ozok and Celik (2019) stated that ADA is related to immune system functions and that its activity increases in cases of increased immunity and decreases in cases of decreased immunity. It was also stated that increased liver MPO level is closely related to liver damage. In a study by Nussbaum et al. (2013), they stated that the inhibitory effect of neutrophils, MPO and ADA is associated with the inhibition of activated cells, since MPO is abundantly expressed in neutrophils and is directly related to the phagocytic activity of these cells. In addition, ADA activity is important in the stimulation of receptors that play a role in regulating extracellular adenosine concentrations and, consequently, modulating the inflammatory response (Antonioli et al., 2012). However, MPO is mostly associated with inflammation and neutrophils. It is used as an indicator of filtration (Ozkol et al., 2012). During neutrophil and macrophage stimulation, MPO and other tissue-disrupting substances are released from cells (i.e. ROS and cytotoxic proteins) into the extracellular



space. Ozkol et al. (2017) conducted a study to determine the protective effect of N-acetylcysteine (NAC) and vitamin E (Vit E) against ethanol (EtOH) intoxication (Se) in rats. In this study, they stated that the activity of MPO in the hepatic and cerebral tissues of the EtOH group increased significantly, and that neutrophils and macrophage activation played critical roles in the damaging effect of EtOH. According to Kalaz et al. (2016) EtOH-induced rats had similar high MPO activity. Our study results showed that there was an increase in ADA and MPO levels in groups consuming a HCD diet, similar to the literature. This situation is thought to be caused by obesity complications that develop due to high calorie diet consumption.

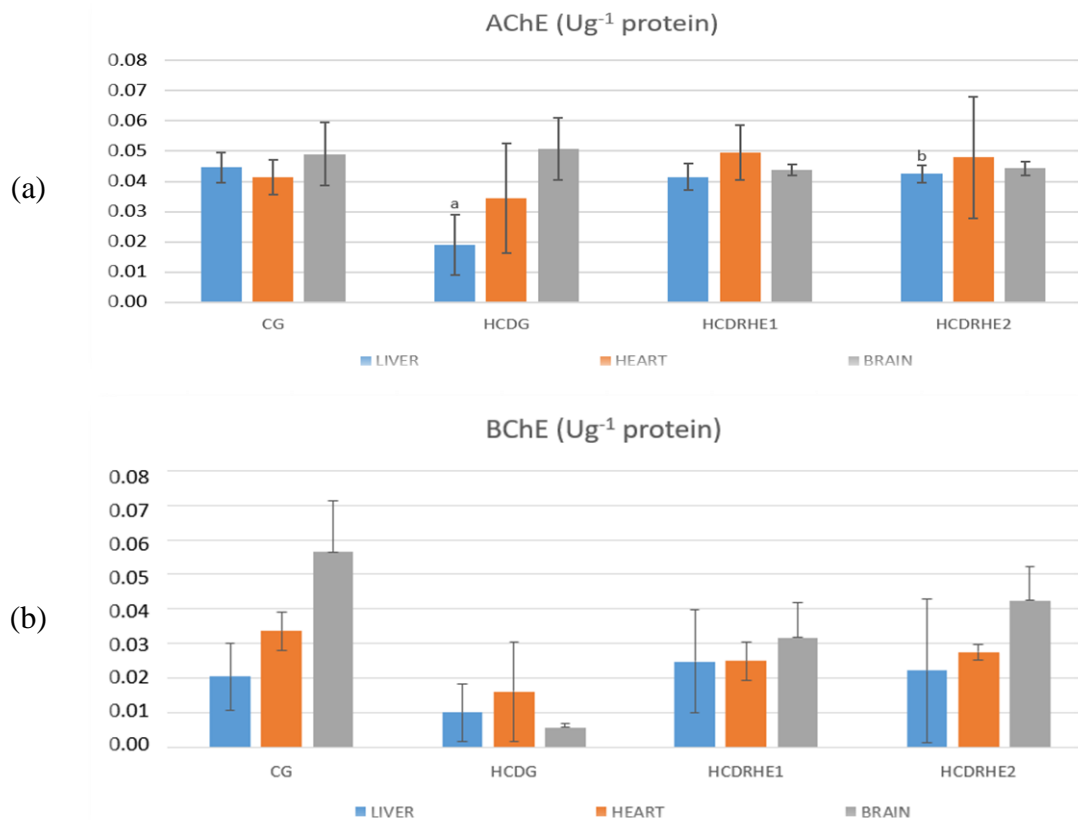
Medicinal plants and their bioactive compounds are used against immunotoxic and neurotoxic damage caused by chemicals, pesticides and heavy metals (Dogan et al., 2020). Ozok and Celik (2019), in their study to determine the immunotoxic effects of *Tiliaplathyphyllos Scop* plant infusion of ethanol in rats, stated that ADA activity in liver tissue decreased significantly, and the plant extract had a positive effect on enzyme activity with its antioxidant effect. In addition, there was increased MPO activity and EtOH in liver, spleen, heart, kidney and brain tissues. It was stated that it is associated with damage due to the increase in ROS production as a result of the effect of its toxicity. However, in a study on rats by Rahman et al. (2021), MPO activities increased in liver tissue after CCl<sub>4</sub> administration. An increase occurred in the group given polystachya leaf (PT) extract; therefore, treatment with PT leaf extract had the ability to restore MPO activities to a near-normal level in CCl<sub>4</sub>-treated rats. The results of our study show parallelism with the literature studies. In the study, it was observed that ADA and MPO levels increased in the HCDG group, but approached the levels close to the CG group in the groups given plant extract. As a functional component, the strong binding of free radicals and antioxidant properties of Rr with high phenolic content is considered to be the reason for this situation (Meral, 2011).

Ugbaja et al. (2021) found that evaluated the neuro-corrective effects of lycopene on neurological disorders caused by obesity. In the study, an increase was observed in the high activities of the neurosignaling-related enzymes AChE, ADA, MAO, NTPdase and 5ND in the brains of obese rats. In similar studies, ADA activity increased in obese subjects (Kurtul et al., 2006; Jadhav and Jain 2012). According to the brain tissue results from our study, it was observed that ADA levels increased in obese rats, similar to the literature, and ADA levels in the plant extract groups showed a significant decrease compared to the HCDG group and approached the levels of the CG group (Figure 2 (a), Table 1).

According to the results in Figure 3 (a), there was a significant decrease in liver tissue in the HCDG group compared to the CG group, but a significant increase was detected in the HCDRHE2 group compared to the HCDG group. According to the results in Figure 3 (b), the BChE levels in the HCDRHE1 and HCDRHE2 groups for all tissues approached the CG group levels.

Manzoni et al., (2019) showed an increase in ROS levels, MPO and ADA activities in hyperlipidemic rats in their study. Curcimine reduced ADA and MPO activities in rats. They stated that pretreatment with curcumin prevented inflammation caused by hyperlipidemia. Our study is similar to the previous study, and we can state that Rr administration can correct the negative changes that may occur in ADA and MPO activities in rats fed a hypercaloric diet.

Bitzinger et al. (2019) examined polymorphonuclear cholinesterase inhibitors in the early stage of sepsis neutrophil (PMN) functions and their potential therapeutic effects on cecal ligation and in sepsis caused by puncture (CLP). In their study to investigate the roles of AChE and BChE as inflammatory markers, they investigated sepsis caused by CLP. They stated that it caused a significant time-dependent decrease in AChE activity. In addition, BChE activity was observed in hepatic septic rats at 24 hours. There was a decrease that may be associated with dysfunction.



a: The difference compared to the CG group is statistically significant ( $p < 0.05$ )

b: The difference compared to the HCDG group is statistically significant ( $p < 0.05$ )

**Figure 3.** (a) Effects of *Rheum ribes* extracts on AChE enzyme. (b) Effects of *Rheum ribes* extracts on BChE enzyme

According to the findings of our study, the decrease in AChE and BChE levels in HCD-consuming groups is compatible with the study by Bitzinger et al. (2019). Thus, the decrease in the available BChE activity in liver tissue is also associated with hepatic dysfunction. In addition, decreased AChE activity may be associated with increased proinflammatory effects caused by obesity in HCD-induced rats. Al-Kassab and Vijayakumar (1995) in their study of hepatic values in septic syndrome stated the importance of BChE as an indicator of dysfunction. In another study, AChE activity was evaluated as an early indicator of acute systemic inflammation (Müller et al., 2019; Bitzinger et al., 2019). Many studies showed that AChE and BChE serve as diagnostic markers of low-grade systemic inflammation (Das, 2007; Kassab and Vijayakumar, 1995; Chiarla et al., 2011; Bitzinger et al., 2019).

## CONCLUSION

The results of this study showed that Rr reduced oxidative stress in the tissues of HCD-fed rats. Therefore, it is possible to say that Rr can regulate abnormal increases or decreases in metabolic enzyme activities. Considering the therapeutic effects of different parts of the Rr plant, more clinical studies are needed in this area.

## REFERENCES

- Al-Kassab AS, Vijayakumar E, 1995. Profile of serum cholinesterase in systemic sepsis syndrome (septic shock) in intensive care unit patients. *Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, 33 (1):11–14.
- Almalki DA, Alghamdi SA, Al-Attar AM, 2019. Comparative study on the influence of some medicinal plants on diabetes induced by streptozotocin in male rats. *BioMed Research International*.
- Altunkaynak ME, Ozbek E, Altunkaynak BZ, Can I, Unal D, Unal B, 2008. The effects of high-fat diet on the renal structure and morphometric parametric of kidneys in rats. *Journal Anat*, 212: 845-852.

**Determination Effects of *Rheum ribes* L. against High Calorie Diet-induced Obesity: Investigation of Changes in Immunologic and Neurologic Enzymes Activities**

- Amiri N, Shafaghat A, Salimi F, 2015. Screening of the Essential Oil, Hexane Extract, Chemical Composition, Antioxidant Activity, and Antimicrobial Activity of the Flower *Rheum ribes* L. from Iran. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 18 (5): 1108-1115.
- Antonioli L, Colucci R, La Motta C, Tuccori M, Awwad O, Da Settimo F, Fornai M, 2012. Adenosine deaminase in the modulation of immune system and its potential as a novel target for treatment of inflammatory disorders. *Current drug targets*, 13: (6) 842-862.
- Bati B, Celik I, Turan A, Eray N, Alkan EE, Zirek AK, 2020. Effect of isgin (*Rheum ribes* L.) on biochemical parameters, antioxidant activity and DNA damage in rats with obesity induced with high-calorie diet. *Archives of Physiology and Biochemistry*, 1-9.
- Bati B, Celik I, Vuran Eray N, Turan A, Alkan EE, Zirek AK, 2021. Effects of *Gundelia tournefortii* L. on biochemical parameters, antioxidant activities and DNA damage in a rat model of experimental obesity. *Brazilian Journal of Biology*, 83.
- Bitzinger DI, Gruber M, Tummler S, Malsy M, Seyfried T, Weber F, ... Zausig YA, 2019. In vivo effects of neostigmine and physostigmine on neutrophil functions and evaluation of acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase as inflammatory markers during experimental sepsis in rats. *Mediators of Inflammation*,
- Bradley PP, Priebe DA, Christensen RD, Rothstein G, 1982. Measurement of cutaneous inflammation: estimation of neutrophil content with an enzyme marker. *Journal of investigative dermatology*, 78 (3): 206-209.
- Caglayan C, Taslimi P, Demir Y, Kucukler S, Kandemir FM, Gulcin I, 2019. The effects of zingerone against vancomycin-induced lung, liver, kidney and testis toxicity in rats: The behavior of some metabolic enzymes. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 33(10), e22381.
- Chiarla C, Giovannini I, Giuliani F, Vellone M, Ardito F, Nuzzo G, 2011. Plasma cholinesterase correlations in acute surgical and critical illness. *Minerva chirurgica*, 66 (4): 323-327.
- Dalar A, Konczak I, 2013. Phenolic contents, antioxidant capacities and inhibitory activities against key metabolic syndrome relevant enzymes of herbal teas from Eastern Anatolia. *Industrial Crops & Products* 44: 383-390.
- Das UN, 2007. Acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase as possible markers of low-grade systemic inflammation. *Medical science monitor: international medical journal of experimental and clinical research*, 13 (12): RA214-21.
- de Lima R, Guex CG, da Silva ARH, Lhamas CL, dos Santos Moreira KL, Casoti R, ... Manfron MP, 2018. Acute and subacute toxicity and chemical constituents of the hydroethanolic extract of *Verbena litoralis* Kunth. *Journal of ethnopharmacology*, 224: 76-84.
- Dogan A, 2015. The healing effects of some plant extracts on experimentally induced diabetic rats. (PhD Thesis) Van Yuzuncu Yil University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Turkey.
- Dogan A, Donmez F, Battal A, Aslan A, Anuk OO, 2020. Investigation of neurotoxic and immunotoxic effects of the chinar (*Platanus orientalis* L.) tree leaf infusion against ethanol toxicity in rats. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 10 (2): 778-787.
- Ellman GL, Courtney KD, Andres Jr V, Featherstone RM, 1961. A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. *Biochemical pharmacology*, 7 (2): 88-95.
- Giusti G, Bergmeyer HU, 1974. *Handbook of enzymatic methods of analysis*. New York Academic Press No:2, 1092-1099. New York-USA.
- Gok M, 2021. Interaction of human serum butyrylcholinesterase with lipid metabolism of liver HepG2 cells. Hacettepe University Institute of Health Sciences, Biochemistry Program, Ankara, PhD Thesis.
- Golombek DA, Casiraghi LP, Agostino PV, Paladino N, Duhart JM, Plano SA, Chiesa JJ, 2013. The times they're a-changing: Effects of circadian desynchronization on physiology and disease. *Journal of Physiology-Paris*, 107 (4): 310-322.

**Determination Effects of *Rheum ribes* L. against High Calorie Diet-induced Obesity: Investigation of Changes in Immunologic and Neurologic Enzymes Activities**

- Gulcin I, Scozzafava A, Supuran CT, Koksall Z, Turkan F, Cetinkaya S, ... Alwasel SH, 2016. Rosmarinic acid inhibits some metabolic enzymes including glutathione S-transferase, lactoperoxidase, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase and carbonic anhydrase isoenzymes. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 31 (6): 1698-1702.
- Hussaini ZS, Askndari H, Alami K, Mousavi SY, 2021. Effect of *Rheum Ribes* and *Urtica Dioica* on type 2 diabetic rats. *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research*, 11 (1): 63-69.
- Jadhav AA, Jain A, 2012. Elevated adenosine deaminase activity in over weight and obese Indian subjects. *Archives of physiology and Biochemistry*, 118 (1): 1-5.
- Kalaz EB, Aydın AF, Dogan-Ekici I, Coban J, Dogru-Abbasoglu S, Uysal M, 2016. Protective effects of carnosine alone and together with alpha-tocopherol on lipopolysaccharide (LPS) plus ethanol-induced liver injury. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 42: 23-29.
- Keser S, Keser F, Karatepe M, Kaygili O, Tekin S, Turkoglu I, ...Sandal S, 2020. Bioactive contents, In vitro antiradical, antimicrobial and cytotoxic properties of rhubarb (*Rheum ribes* L.) extracts. *Natural product research*, 34 (23): 3353-3357.
- Kurdoglu Z, Ozkol H, Kurdoglu M, Kamaci M, 2012. Evaluation of the relationship between adenosine deaminase, myeloperoxidase, cholinesterase, preeclampsia severity, and neonatal outcomes. *Clinical and experimental hypertension*, 34 (7): 493-497.
- Kurtul N, Akarsu E, Aktaran S, 2006. The relationship between serum total sialic acid levels and adenosine deaminase activity in obesity. *Saudi medical journal*, 27 (2): 170.
- Lajter I, Zupkó I, Molnár J, Jakab G, Balogh L, Vasas A, Hohmann J, 2013. Antiproliferative activity of Polygonaceae species from the Carpathian Basin against human cancer cell lines. *Phytotherapy Research*, 27 (1): 77-85.
- Lasker S, Rahman MM, Parvez F, Zamila M, Miah P, Nahar K, ... Alam MA, 2019. High-fat diet-induced metabolic syndrome and oxidative stress in obese rats are ameliorated by yogurt supplementation. *Scientific Reports*, 9 (1): 1-15.
- Lima JK, Leite N, Turek LV, Souza RLR, da Silva Timossi L, Osiecki ACV, ...Furtado-Alle L, 2013. 1914G variant of BCHE gene associated with enzyme activity, obesity and triglyceride levels. *Gene*, 532 (1): 24-26.
- Lu N, Sui Y, Tian R, Peng YY, 2018. Inhibitive effects of quercetin on myeloperoxidase-dependent hypochlorous acid formation and vascular endothelial injury. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(19): 4933-4940.
- Macit MS, Köksal E, 2020. The Role of Coffee Consumption in the Treatment of Obesity. *Journal of Traditional Medical Complementary Therapies*, 3 (1): 119-127.
- Manzoni AG, Passos DF, da Silva JL, Bernardes VM, Bremm JM, Jantsch MH, ... Leal DB, 2019. Rutin and curcumin reduce inflammation, triglyceride levels and ADA activity in serum and immune cells in a model of hyperlipidemia. *Blood Cells, Molecules, and Diseases*, 76, 13-21.
- Meral R, 2011. The effects of natural compounds having functional properties on dough rheology and bread. Van Yuzuncu Yil University, Department of Food Engineering, PhD Thesis.
- Müller A, Olbert M, Heymann A, Zahn PK, Plaschke K, von Dossow V, ... Spies CD, 2019. Relevance of peripheral cholinesterase activity on postoperative delirium in adult surgical patients (CESARO): a prospective observational cohort study. *European Journal of Anaesthesiology*, 36 (2):114-122.
- Nussbaum C, Klinke A, Adam M, Baldus S, Sperandio M, 2013. Myeloperoxidase: a leukocyte-derived protagonist of inflammation and cardiovascular disease. *Antioxidants & redox signaling*, 18 (6): 692-713.
- OECD, 2008. Guidelines for the testing of chemicals. Acute oral toxicity- Up an down procedure. (OECD-425).
- Olson JR, 2018. Biomarkers of chlorpyrifos and profenofos exposure and effect in adult and adolescent egyptian cotton field workers.

- Ozkol H, Bulut G, Balahoroglu R, Tuluce Y, Ozkol HU, 2017. Protective effects of selenium, N-acetylcysteine and vitamin E against acute ethanol intoxication in rats. *Biological trace element research*, 175 (1):177-185.
- Ozkol H, Musa D, Tuluce Y, Koyuncu I, 2012. Ameliorative influence of *Urtica dioica* L against cisplatin-induced toxicity in mice bearing Ehrlich ascites carcinoma. *Drug and chemical toxicology*, 35 (3):251-257.
- Ozok N, Celik I, 2019. Investigation of the Effects of Linden (*Tilia platyphyllos* Scop) Infusion on Immune System in Rats. *BEU Journal of Science*, 8 (3): 852-858.
- Ozturk M, Aydogmus-Ozturk F, Duru ME, Topcu G, 2007. Antioxidant activity of stem and root extracts of Rhubarb (*Rheum ribes*): An edible medicinal plant. *Food chemistry*, 103 (2): 623-630.
- Petrie JR, Guzik TJ, Touyz RM, 2018. Diabetes, hypertension, and cardiovascular disease: clinical insights and vascular mechanisms. *Canadian Journal of Cardiology*, 34 (5): 575-584.
- R Core Team, 2022. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>
- Rahman MM, Shahab NB, Miah P, Rahaman MM, Kabir AU, Subhan N, ...Alam MA, 2021. Polyphenol-rich leaf of *Aphanamixis polystachya* averts liver inflammation, fibrogenesis and oxidative stress in ovariectomized Long-Evans rats. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 138: 111530.
- Shenhar-Tsarfaty S, Sherf-Dagan S, Berman G, Webb M, Raziell A, Keidar A, ...Zelber-Sagi S, 2019. Obesity-related acetylcholinesterase elevation is reversed following laparoscopic sleeve gastrectomy. *International Journal of Obesity*, 43 (2): 297-305.
- Spiegel K, Tasali E, Leproult R, Van Cauter E, 2009. Effects of poor and short sleep on glucose metabolism and obesity risk. *Nature Reviews Endocrinology*, 5 (5): 253-261.
- Takcı HAMT, Turkmen FU, Günes M, Bakırhan P, 2021. Antibacterial and Antioxidant Activities of *Rheum ribes* extracts. *The Black Sea Journal of Sciences*, 11 (1): 104-117.
- Tamura R, Ohta H, Satoh Y, Nonoyama S, Nishida Y, Nibuya M, 2016. Neuroprotective effects of adenosine deaminase in the striatum. *Journal of Cerebral Blood Flow & Metabolism*, 36(4): 709- 720.
- Tung YT, Chiang PC, Chen YL, Chien YW, 2020. Effects of melatonin on lipid metabolism and circulating irisin in sprague-dawley rats with diet-induced obesity. *Molecules*, 25 (15): 3329.
- Turkan F, 2021. Investigation of the toxicological and inhibitory effects of some benzimidazole agents on acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase enzymes. *Archives of Physiology and Biochemistry*, 127(2), 97-101.
- Ugbaja RN, Ugwor EI, Dosumu OA, James AS, Thomas FC, Ezenandu EO, Kosoko AM, 2021. Lycopene abrogates obesity-provoked hyperactivity of neurosignalling enzymes, oxidative stress and hypothalamic inflammation in female Wistar rats. *Neurochemistry International*, 149: 105125.
- Vaisi-Raygani A, Rahimi Z, Entezami H, Kharrazi H, Bahrhemand F, Tavilani H, ... Pourmotabbed T, 2008. Butyrylcholinesterase K variants increase the risk of coronary artery disease in the population of western Iran. *Scandinavian journal of clinical and laboratory investigation*, 68 (2):123-129.
- Wang HN, Xiang JZ, Qi Z, Du M, 2022. Plant extracts in prevention of obesity. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 62(8), 2221-2234.
- WHO, 2020. World Health Organization. Obesity and Overweight. Available online: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/obesity-and-overweight> (accessed on 20 May 2020).
- Yang YQ, Lu RS, Gao FF, Zhang J, Liu FL, 2020. Berberine induces lipolysis in porcine adipocytes by activating the AMP-activated protein kinase pathway. *Molecular Medicine Reports* 21 (6):2603–14. doi: 10.3892/mmr.2020.11070.

**Atf İçin:** Satıcı Başpınar G, Dirican EK, Kalender Y, 2022. Ratlarda Bendiocarb'ın Sebep Olduğu Testikular Toksikite Üzerine Vitamin C ve E'nin Koruyucu Rolü. İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 1985 - 1994.

**To Cite:** Satıcı Başpınar G, Dirican EK, Kalender Y, 2022. The Protective Role of Vitamin C and E on Bendiocarb Induced Testicular Toxicity in Rats. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 1985 - 1994.

## Ratlarda Bendiocarb'ın Sebep Olduğu Testikular Toksikite Üzerine Vitamin C ve E'nin Koruyucu Rolü

Gizem BAŞPINAR SATICI<sup>1</sup>, Enver Kerem DİRİCAN<sup>2</sup>, Yusuf KALENDER<sup>3</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada karbamatlı bir pestisit olan bendiocarb'ın (BND) ratların testis dokusunda oluşturabileceği histopatolojik değişiklikler, antioksidan enzim aktiviteleri ve malondialdehit (MDA) miktarındaki değişimler üzerine Vit. C ve E'nin koruyucu etkisi araştırılmıştır. Ratlar sekiz gruba ayrılmıştır; 1. grup: kontrol grubu, 2. grup: Vit. C (100 mg kg<sup>-1</sup> gün<sup>-1</sup>), 3. grup: Vit. E (100 mg kg<sup>-1</sup> gün<sup>-1</sup>), 4. grup: Vit. C+ E, 5. grup: BND (0.8 mg kg<sup>-1</sup> gün<sup>-1</sup>), 6. grup: BND+Vit. C, 7. grup: BND +Vit. E ve 8. grup: BND +Vit. C+Vit. E muameleli grup. 28 gün boyunca yapılan uygulamadan sonra BND muameleli grup kontrol grup ile karşılaştırıldığında ratların testis dokularında MDA miktarında artış gözlenirken, antioksidan enzim aktivitelerinde [süperoksit dismutaz (SOD), katalaz (CAT), glutatyon-S-transferaz (GST), glutatyon peroksidaz (GPx)] istatistiksel olarak anlamlı bir azalma gözlenmiştir. BND +Vit. C, BND +Vit. E ve BND +Vit. C+E muameleli gruplar BND muameleli grupla karşılaştırıldığında ratların testis dokularında MDA miktarında azalma gözlenirken, SOD, CAT, GST ve GPx enzim aktivitelerinde istatistiksel olarak anlamlı bir artış gözlenmiştir. Histopatolojik incelemelerde ise ratların testis dokusunda BND'ın sebep olduğu patolojik değişiklikleri vitamin C ve E'nin azalttığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bendiocarb, Antioksidan enzimler, Histopatoloji, Vitamin C, Vitamin E

### The Protective Role of Vitamin C and E on Bendiocarb Induced Testicular Toxicity in Rats

**ABSTRACT:** In this study, the protective effects of Vit. C and E on the histopathological changes, antioxidant enzyme activities and changes in malondialdehyde (MDA) levels that can be caused by a carbamate pesticide bendiocarb (BND) in testicular tissue of rats were investigated. Rats were divided into eight groups: group 1 controls; group 2 Vit. C (100 mg kg<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>); group 3 Vit E (100 mg kg<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>); group 4 Vit C plus E; group 5 bendiocarb (0.8 mg kg<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>); group 6 BND and Vit. C; group 7 BND and Vit. E; and group 8 BND and vitamin C and E. After 28 days of treated, when the bendiocarb treated group was compared to the control group, an increase in the MDA level was observed in the testicular tissues of the rats, while antioxidant enzyme activities [superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT), glutathione-S-transferase (GST), glutathione peroxidase (GPx)] a statistically significant decrease in was observed. In histopathological examinations, it was determined that vitamin C and E decreased the pathological changes caused by BND in the testicular tissue of rats.

**Keywords:** Bendiocarb, Antioxidant enzymes, Histopathology, Vitamin C, Vitamin E

<sup>1</sup> Gizem BAŞPINAR SATICI (Orcid ID: 0000-0001-9360-9162), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup> Enver Kerem DİRİCAN (Orcid ID: 0000-0001-6230-1229), Akdeniz Üniversitesi Tıp Fakültesi, Cerrahi Bilimler Bölümü, Antalya, Türkiye

<sup>3</sup> Yusuf KALENDER. (Orcid ID: 0000-0001-5457-0517), Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Ankara, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yusuf KALENDER, e-mail: kalender@gazi.edu.tr

Bu çalışma Gizem BAŞPINAR SATICI'nın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Makale 29-31 Mart 2017 tarihlerinde İstanbul'da düzenlenen "International Conference on Advances in Science and Arts Istanbul 2017" poster olarak sunulmuştur.

**Etik Kurul Onayı / Ethics Committee Approval:** Bu makalede yer alan hayvan deneyi için "Gazi Üniversitesi Rektörlüğü Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu"nun Tarih: 16.06.2015 Toplantı No 2015-07 ve Karar No:2015-74949 sayılı kararı ile Etik Kurul Onayı almıştır.

## GİRİŞ

Besin maddelerinin bozulmasına veya azalmasına neden olan zararlılara karşı kullanılan madde veya bileşiklere pestisit denir (Kalender ve ark., 1999). Kullanılan pestisitler, çevre kirliliğine sebep olmakla birlikte, balıkların ve birçok su organizmasının zehirlenmesine neden olmakta ve besin zinciri yoluyla insanlara geçerek kronik toksisitenin oluşmasına sebep olmaktadır (Hansoy, 2010). Bendiocarb (BND), karbamatlı insektisitler grubunda yer alır ve gerek zirai mücadelede gerekse vektörlerin kontrolünde sıklıkla kullanılmaktadır. Genellikle kontamine gıdalar yenildiğinde zehirlenmelere yol açmaktadır. İnhalasyon ve dermal yol ile alındığında da başta solunum, sindirim ve sinir sistemi olmak üzere diğer sistemler üzerinde de toksik etki göstermektedir (Sobekova ve ark., 2009). BND gibi karbamatlı insektisitler, asetilkolinesteraz inhibitörü olduğundan asetilkolinesterazın çalışma mekanizmasının bozulmasına sebep olurlar (Capcarova ve ark., 2010).

BND toksisitesinde bazı biyokimyasal ve immünolojik parametrelerin olumsuz yönde etkilendiği ifade edilmiştir (Adıgüzel ve Kalender, 2020). Bendiocarb zehirlenmelerinde baş ağrısı, diyare, karın ağrısı, terleme, kasılmalar ve kaslarda koordinasyon bozukluğu, konuşmada bozukluk, kalp atışında düzensizlik, reflekslerde azalmalar görülmekle birlikte akciğerlerde daralma, solunum sisteminde ve kaslarda aksaklıklar, felç ve ölümle de sonuçlanmaktadır (Petrovova ve ark., 2009a,b).

Oksidatif stres, lipid peroksidasyonu ve serbest radikal ürünlerinin oluşması sonucu hücre hemostazının bozulması olarak tanımlanabilir (Gutteridge, 1993). Toksik maddeler sonucunda oluşan serbest radikaller, hücrelerde metabolik bozukluklara yol açarak hücre hasarına ve antioksidan savunma sisteminin baskılanmasına neden olurlar. Bunun sonucunda da DNA ve protein yapılarında farklılaşmalar gözlenebilir (Uzun ve Kalender, 2011; Kalender ve ark., 2015).

Pestisitlerin memelilerde en çok hedef aldığı sistemlerden biri de üreme sistemidir. Zirai mücadelede kullanılan pestisitlerden diklorvos, rat testislerinde histopatolojik değişikliklere neden olurken, spermlerde sayısal olarak azalmaya, sperm morfolojisinde bozulmalara neden olmaktadır (Dirican ve Kalender, 2012).

Antioksidan maddeler, oksidatif stres sonucu oluşan reaktif oksijen türlerini ortadan kaldırmakla görevli olan antioksidan enzim sisteminde görev yapan SOD, CAT, GPx ve GST enzim aktivitelerinin düzenlenmesine yardımcı olurlar. Vitamini C (Askorbik asit) hücrede oluşan zararlı moleküllerin indirgenmesine yardımcı, sulu ortamlarda reaksiyona girebilme yeteneğinde olan bir vitamindir (Cherubini ve ark., 2005). Vitamin E ( $\alpha$ -tokoferol) dokularda değişik konsantrasyonlarda bulunmakla beraber hücrede mitokondri ve zarlarda fazladır (Balcıoğlu, 1993; Singh ve Jialal, 2004). Vitamin E, hücre zarındaki yağ asitlerini reaktif oksijen türlerinden koruyarak koruyarak, savunma sisteminin öncü basamaklarından birini oluşturur (Akkuş, 1996). Bu çalışmada karbamatlı bir insektisit olan bendiocarb testikular toksisitesine karşı C ve E vitaminlerinin etkisi araştırılmıştır.

## MATERYAL ve METOT

### Hayvanlar

Bu çalışmada yapılan hayvan deneyleri için, GÜDAM'dan etik kurul onayı alınmıştır (GÜET:15-042) alınmıştır. Çalışmada 48 tane erkek Wistar rat (300-320 g) kullanılmıştır. Her grupta 6 rat bulunmaktadır.

### Hayvanlara Uygulama Planı

Kontrol grubu: Deney hayvanlarına 1 ml  $kg^{-1}$  su verildi.

Vit. C uygulanan grup: Deney hayvanlarına su içinde çözülerek Vit. C ( $100 mg kg^{-1}$ ) verildi.

Vit. E uygulanan grup: Deney hayvanlarına mısır yağı içinde çözülerek Vit. E ( $100 mg kg^{-1}$ ) verildi.

Vit. C ve E uygulanan grup: Deney hayvanlarına 100 mg kg<sup>-1</sup> Vit. C ve 100 mg kg<sup>-1</sup> Vit. E verildi.  
BND uygulanan grup: Deney hayvanlarına 0.8 mg kg<sup>-1</sup> BND distile su içinde çözülerek verildi.  
BND ve Vit. C uygulanan grup: Deney hayvanlarına 100 mg kg<sup>-1</sup> Vit. C, ve 0.8 mg kg<sup>-1</sup> BND verildi.  
BND ve Vit. E uygulanan grup: Deney hayvanlarına 100 mg kg<sup>-1</sup> Vit. E ve 0.8 mg kg<sup>-1</sup> bendiocarb verildi.  
BND, Vit. C ve E uygulanan grup: Deney hayvanlarına 100 mg kg<sup>-1</sup> Vit. C, 100 mg kg<sup>-1</sup> Vit. E ve 0.8 mg kg<sup>-1</sup> BND verildi.  
Uygulamalar 28 gün boyunca her gün gavaj yoluyla (09:00-10:00 arasında) yapıldı. Deney sonunda ratlar, bayıltılarak disekte edildi ve testis dokuları alındı.

### **Biyokimyasal Analizler İçin Dokuların Hazırlanması**

Deney hayvanlarından alınan testis doku örnekleri sodyum fosfat tamponunda yıkanarak, homojenize edildi. Daha sonra gerekli işlemlerden geçirilerek, MDA miktarı, SOD, CAT, GPx ve GST aktiviteleri için hazırlandı. Ölçümler, spektrofotometrede yapıldı. Protein konsantrasyonu Lowry ve ark.'nın (1951) tanımladığı metoda göre belirlendi.

Malondialdehit ölçümü için Ohkawa ve ark.'nın (1979) tanımladığı metot kullanılmıştır. 532 nm'de spektrofotometrede ölçülerek sonuçlar nmol/mg protein olarak hesaplanmıştır.

Testis dokularındaki SOD enzim aktivitesinin belirlenmesi için, Marklund ve Marklund (1974) metodu kullanılmıştır ve sonuçlar U/mg protein olarak verilmiştir. CAT enzim aktivitesinin belirlenmesi için Aebi (1984) tarafından belirlenen metot kullanılmıştır ve sonuçlar mmol/mg protein olarak verilmiştir. GPx aktivitesi için Paglia ve Valentine (1987) metodu kullanılmıştır ve nmol/mg protein olarak verilmiştir. GST enzim aktivitesi için Habig ve ark. (1974) tarafından belirlenen metot kullanılmıştır. Spektrofotometrede 340 nm'de ölçüm yapılmış ve sonuçlar nmol/mg protein olarak verilmiştir.

### **Sperm Parametrelerinin Belirlenmesi**

Sperm sayısı, homojenizasyon işleminden sonra vital inceleme sonucu değerlendirilmiştir. Sonuçlar, milyon cinsinden verilmiştir. Sperm motilitesinin belirlenmesi için epididimlerden alınan spermeler değerlendirilmiş ve parametreler yüzde cinsinden verilmiştir. Epididimden alınan sperm hücreleri aynı zamanda yayma preparat yöntemi kullanılarak morfolojik yönden incelenmiştir. Morfolojik olarak sperm sayısı yüzde cinsinden verilmiştir.

### **Histopatolojik Değerlendirme İçin Dokuların Hazırlanması**

Işık mikroskobu araştırmaları için Bouin fiksatif kullanılmıştır. Hazırlanan bloklardan kesitler alınarak hematoksilin-eozin ile boyanmıştır. Hazırlanan preparatlar, mikroskopta incelenerek fotoğrafları çekilmiştir.

### **İstatistiksel Analizler**

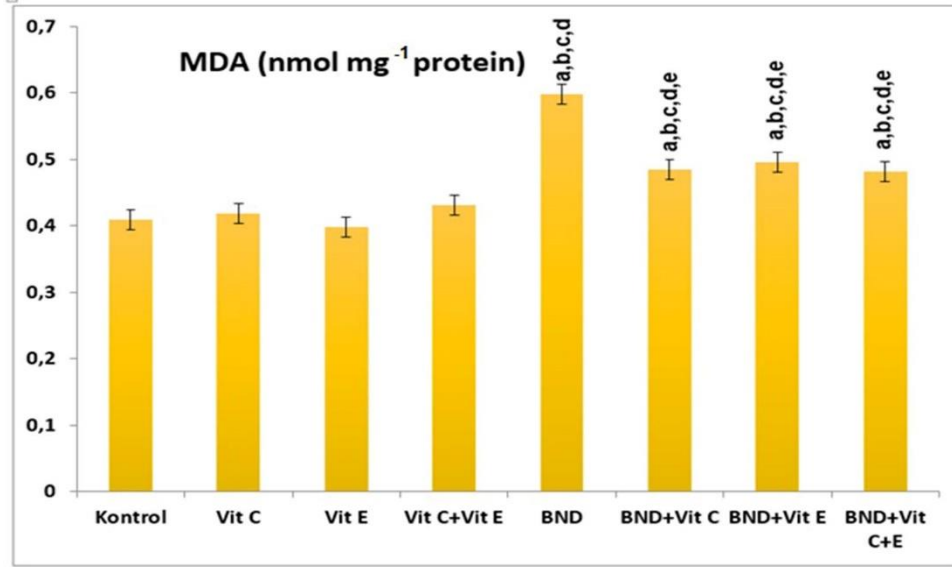
Windows SPSS 23 bilgisayar programında tek yönlü varyans analizi ve Tukey testi kullanılmıştır. P<0.05 istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir.

## **BULGULAR VE TARTIŞMA**

### **Malondialdehit Miktarının Değerlendirilmesi**

Kontrol, Vit. C, Vit. E ve Vit. C+E'nin birlikte uygulandığı gruplarda MDA miktarında istatistiksel olarak anlamlı bir fark gözlenmezken, BND grubunda, kontrol grubuna göre anlamlı bir artış gözlemlendi. BND+Vit. C ve BND+Vit E gruplar kontrol grubu ile karşılaştırıldığında bir artış gözlenirken, BND gruba karşılaştırıldığında bir azalma tespit edildi (Şekil 1).

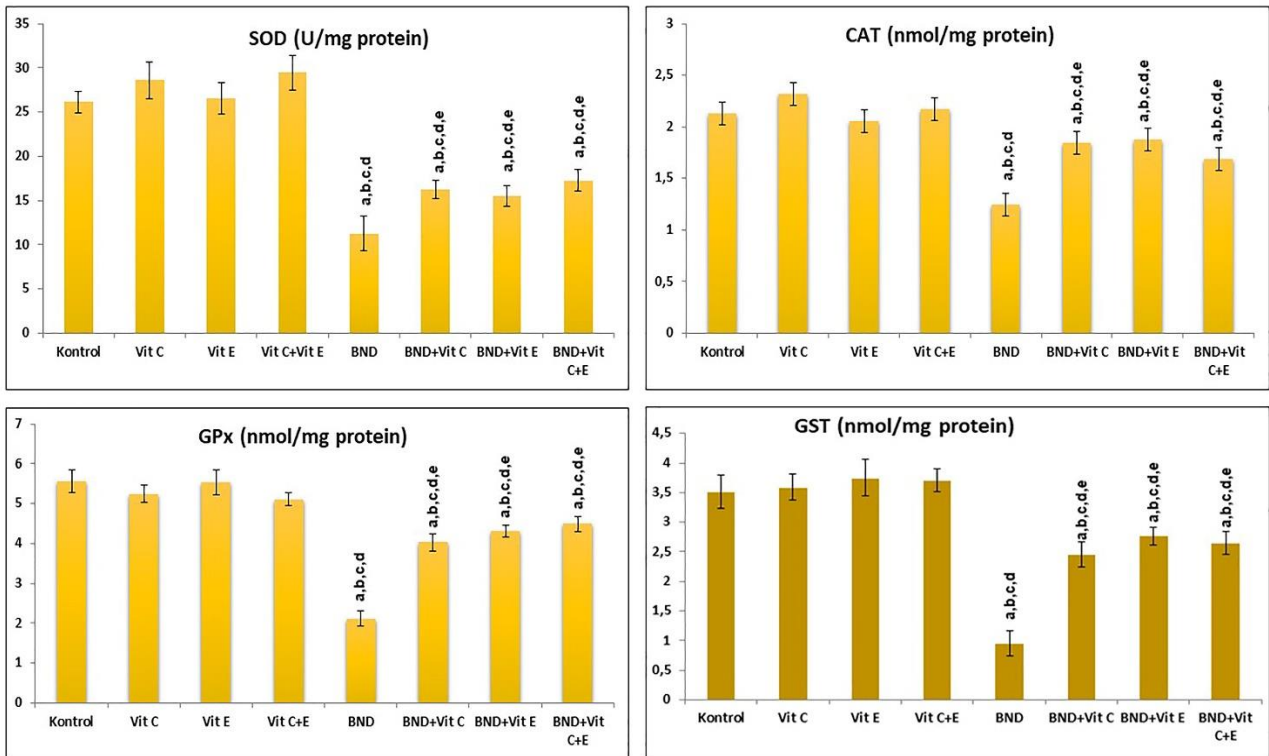




Şekil 1. MDA seviyeleri. <sup>a</sup>Kontrol grubu ile, <sup>b</sup>Vit. C ile, <sup>c</sup>Vit E ile, <sup>d</sup>Vit. C+E ile, <sup>e</sup>BND ile diğer grupların karşılaştırılması

### Antioksidan Enzim Aktivitelerinin Değerlendirilmesi

SOD, CAT, GPx ve GST enzim aktiviteleri bakımından kontrol, Vit. C, Vit. E ve Vit. C+ E grupları arasında istatistiksel olarak bir fark gözlenmedi. BND grup, kontrol grubu ile karşılaştırıldığında enzim aktivitelerinde bir azalma gözlemlendi. Kontrol grubu ile BND+Vit C, BND+Vit. E ve BND+Vit. C+E grupları karşılaştırıldığında enzim aktivitelerinde azalma gözlemlendi. BND+Vit. C, BND+Vit. E ve BND+Vit. C+E muameleli grupları BND uygulanan grupla karşılaştırıldığında enzim aktiviteleri bakımından istatistiksel olarak anlamlı bir artış göstermiştir (Şekil 2).



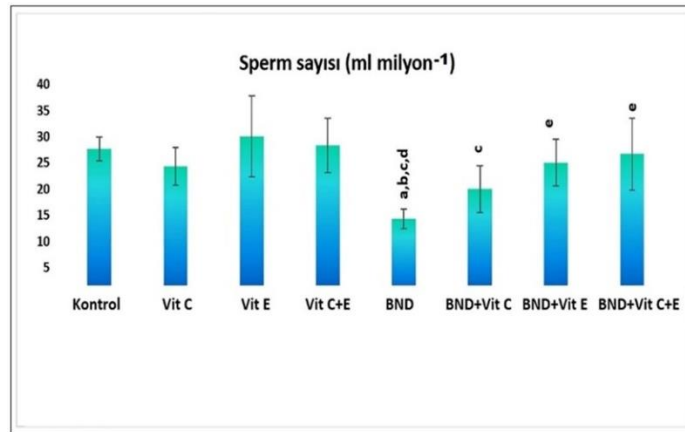
Şekil 2. Antioksidan enzim aktiviteleri. <sup>a</sup>Kontrol grubu ile, <sup>b</sup>Vit. C ile, <sup>c</sup>Vit E ile, <sup>d</sup>Vit. C+E ile, <sup>e</sup>BND ile diğer grupların karşılaştırılması

### Sperm Parametrelerinin Değerlendirilmesi

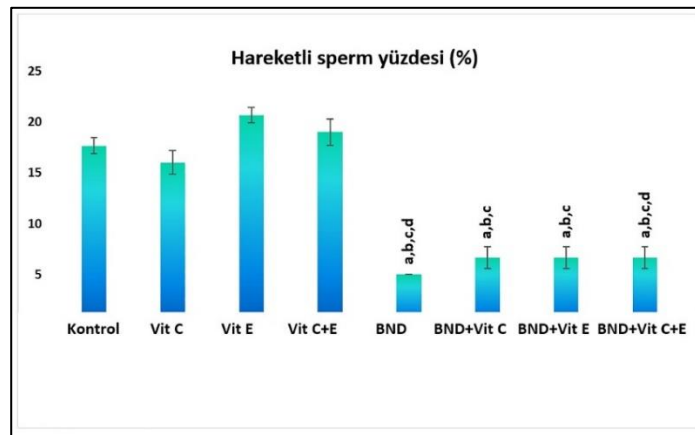
Kontrol ve vitamin uygulanan gruplar arasında sperm sayısı, hareketli sperm ve anormal sperm sayısı bakımından bir fark gözlenmedi. Kontrol grubu ile BND muameleli grup karşılaştırıldığında anlamlı bir azalma gözlenirken, BND+Vit. C, BND+Vit. E ve BND+Vit. C+E grupları ile BND muameleli grup karşılaştırıldığında sperm sayıları bakımından anlamlı bir artış gözlemlendi (Şekil 3).

Sperm hareketliliği bakımından kontrol grubu ile BND muameleli grup karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlı bir azalma gözlenirken, BND+Vit. C, BND+Vit. E ve BND+Vit. C+E grupları ile BND muameleli grupla karşılaştırıldığında anlamlı bir değişiklik gözlenmedi (Şekil 4).

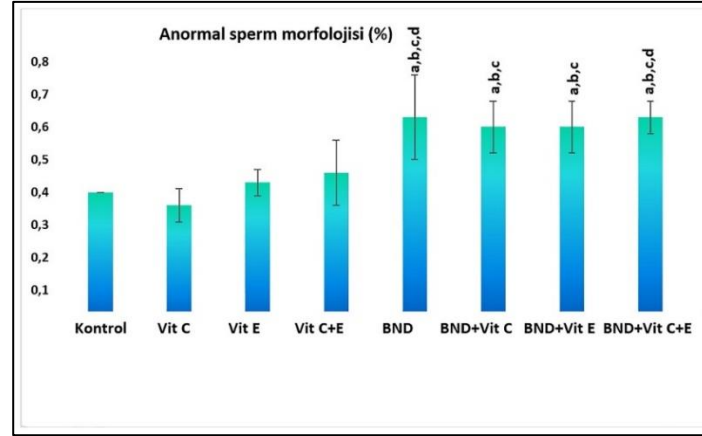
Anormal sperm morfolojisi bakımından kontrol grubu ile BND muameleli grup karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlı bir artış olduğu gözlenirken, BND+Vit. C, BND+Vit. E ve BND+Vit. C+E grupları ile BND muameleli grup karşılaştırıldığında bir değişiklik gözlenmedi (Şekil 5).



Şekil 3. Kontrol grubu ve diğer grupların sperm sayısı bakımından karşılaştırılması. <sup>a</sup>Kontrol grubu ile, <sup>b</sup>Vit. C ile <sup>c</sup>Vit. E ile, <sup>d</sup>Vit. C+E ile <sup>e</sup>BND ile diğer grupların karşılaştırılması



Şekil 4. Kontrol grubu ve diğer grupların sperm hareketliliği bakımından karşılaştırılması. <sup>a</sup>Kontrol grubu ile, <sup>b</sup>Vit. C ile, <sup>c</sup>Vit. E ile, <sup>d</sup>Vit. C+E ile diğer grupların karşılaştırılması



Şekil 5. Kontrol grubu ve diğer grupların anormal sperm sayısı bakımından karşılaştırılması. <sup>a</sup>Kontrol grubu ile, <sup>b</sup>Vit. C ile <sup>c</sup>Vit. E ile, <sup>d</sup>Vit. C+E ile diğer grupların karşılaştırılması

### Işık Mikroskobu Bulgularının Değerlendirilmesi

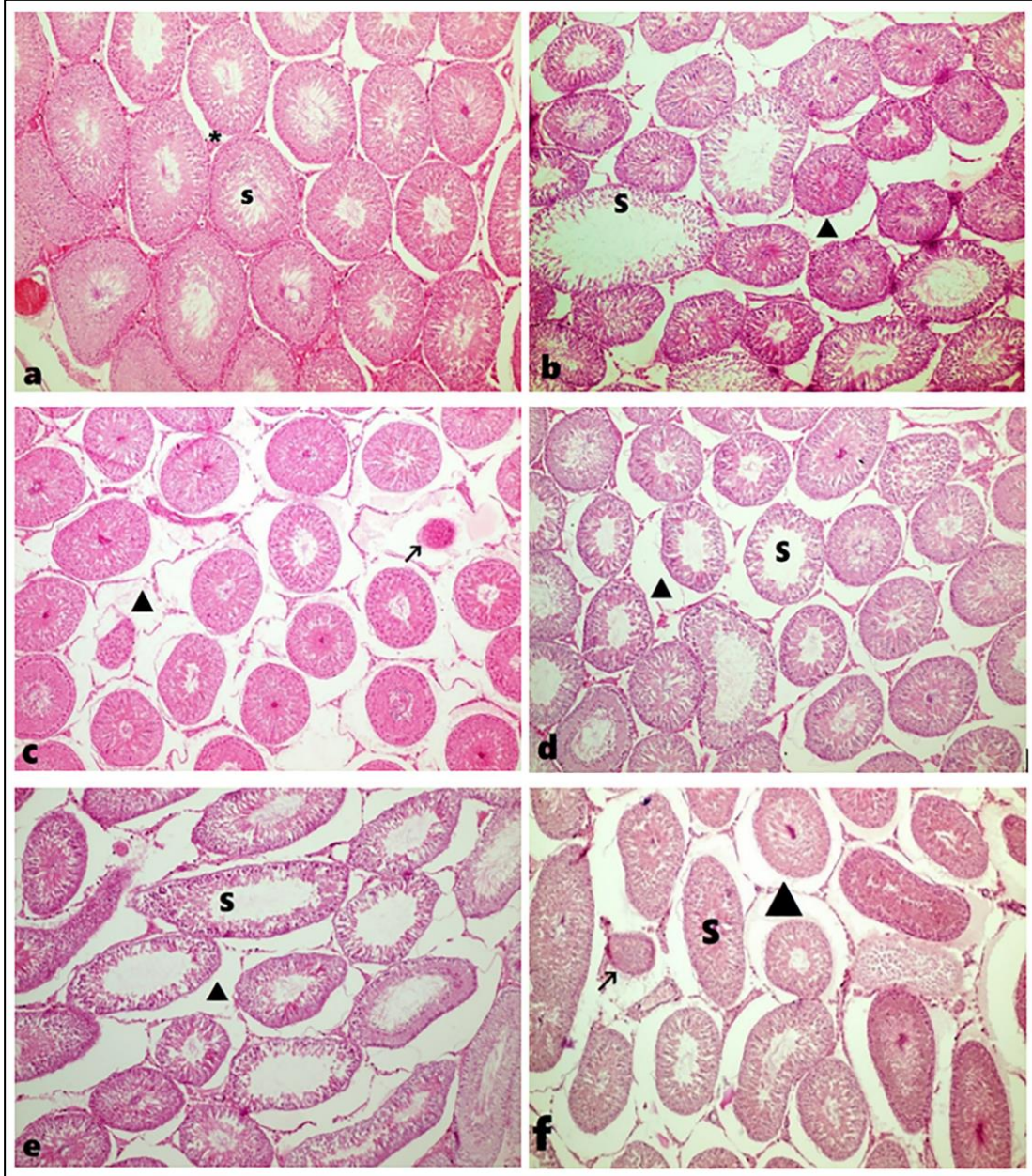
Kontrol grubu ve vitamin uygulanan ratların testislerinde spermatojenik hücreler, sertoli hücreleri leydig hücreleri normal yapıda gözlemlendi (Şekil 6a). BND uygulanan ratların testislerinde seminifer tübüllerin epitel dokusunda düzensizlikler ve spermatojenik hücrelerde azalma, intersitisyel dokuda ödem ve bazal laminada ayrılmalar gözlemlenirken, bazı seminifer tübüllerde de atrofik yapılar tespit edildi (Şekil 6b,c)

BND+Vit. C, BND+Vit. E ve BND+Vit. C+E uygulanan ratların seminifer tübüllerinde ve spermatojenik epitelde düzensizlikler, spermatojenik hücre sayısında azalmalar, intersitisyel dokuda ödem oluşumu, seminifer tübüllerin bazal laminasında ayrılmalar, seminifer tübüllerin epitel dokusunda yer yer dökülmeler ve bazı seminifer tübüllerde atrofik yapılar gözlemlendi (Şekil 6d-f)).

Karbamat grubu içinde yer alan BND'nin ekosistemi olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir. BND'nin merkezi sinir sistemi ve çevresel sinir sistemi üzerine çok fazla olumsuz etkisi bulunmaktadır. Bu çalışmada bendiocarbın LD<sub>50</sub> dozu 40 mg kg<sup>-1</sup> olarak belirlenmiş olup, 0.8 mg kg<sup>-1</sup> düşük doz erkek ratlara oral yolla verilmiştir.

Lipid peroksidasyonu sonucu oluşan MDA, hücre zarındaki iyon mekanizmasının işlevini bozarak membrandaki bileşiklerin çapraz bağlanmasına yol açar. MDA'nın, DNA'daki azotlu bazlar ile reaksiyona girebileceği ifade edilmiştir (Niki, 1987; Kaur ve Sandhu, 2008). Bu çalışmada BND ratların testis dokularında MDA miktarında artışa neden olmuştur. MDA miktarındaki bu artış BND'nin testisteki zarlı yapıların hasara uğradığının bir göstergesi olarak yorumlanabilir.

SOD, CAT, GPx ve GST gibi antioksidan enzimlerin, hücrelerin oksidatif strese karşı korunmasında önemli bir görev oynadığı bilinmektedir (Messarah ve ark., 2013). Yapılan bazı çalışmalarda çevresel kirletici ajanların çeşitli dokularda SOD, CAT, GPx ve GST enzimlerinin miktarlarında değişimlere neden olduğu ve bu değişimlerin sebebi olarak aşırı serbest radikal oluşumu belirtilmiştir (Bas ve ark., 2015; Apaydın ve ark., 2019). Bu çalışmada ratlara uygulanan BND, testis dokularında SOD, CAT, GPx ve GST enzim aktivitelerinin azalmasına neden olmuştur. Bu değişikliklerin artan serbest radikal oluşumundan kaynaklanmış olabileceği ve BND'nin enzimlerin yapısını bozmuş olabileceği düşünülmektedir.



**Şekil 6.** a. Kontrol grubu ratların seminifer tüpçükleri (S) ve interstisyel alan (★), b-c. BND muameleli ratların seminifer tüpçüklerindeki (S) spermatojenik hücrelerde azalma, interstisyel alanda ödem (▲) ve bazı seminifer tüpçüklerinde atrofik yapılar (↗). d. BND+Vit. E, e. BND+Vit. C ve f. BND+Vit. C ve E muameleli grupların testislerindeki seminifer tüpçükleri (S) interstisyel alanda ödem (▲) ve atrofik yapılar (↗). H&E, 200X

Organofosfatlı bir insektisit olan diklorvos ratların sperm sayısında ve hareketliliğinde azalmaya neden olmuştur (Dirican ve Kalender, 2012). BND'ın testis dokusunda ve sperm motilitesi üzerine etkilerinin verilen doza ve zamana bağlı olarak değiştiği, seminifer tübüllerinde atrofi, lümen çapında artış ve germinal epitelde ve sperm motilitesinde ve sayısında azalmaya neden olduğu ifade edilmiştir (Krockova ve ark., 2012). Bu çalışmada BND, sperm parametrelerinde (sperm sayısı ve hareketliliğinde) azalmaya neden olurken anormal sperm sayısında artışa neden olmuştur. Bu veriler, karbamatlı bir insektisit olan BND'ın kan-testis bariyerini geçerek testislere ulaştığını göstermektedir.

Pestisitler genel olarak üreme hücreleri üzerinde olumsuz etki yaratmaktadırlar. Bu etki, doz ve zamana bağlı olarak değişmektedir (Morais ve ark., 2012). Yapılan çalışmalarda testikular dokuda, seminifer tübüllerde bozulma ve seminifer epitelyumda vakuolizasyon, spermatitlerde ödem ve nekroz gibi birçok durum ortaya çıkmıştır (Uzun ve ark., 2009). Bu çalışmada da düşük doz BND, ratların testis

dokularındaki seminifer tübüllerde ve spermatojenik epitellerde bozulmalara, spermatojenik hücre sayısında azalmaya, interstisyel dokuda ödeme, atrofiye, bazal lamina yapısının bozulması gibi birçok önemli patolojik değişikliklere neden olmuştur. Bu patolojik bulgular, sperm sayısındaki azalmanın nedeni olarak gösterilebilir.

Vitamin C ve E'nin birlikte kullanılması doku ve hücrelerde lipid peroksidasyonunu ve oksidatif stresi azalttığını göstermiştir (Venkataramanaiah ve ark., 2022; Ibuki ve ark., 2020). Chlorpyrifos etil uygulanan deney hayvanlarının plazmalarında C ve E vitamini ile melatoninin etkileri araştırıldığında melatoninin ile vitamin C ve E'nin koruyucu etki gösterdiği ifade edilmiştir (Kılınç ve ark, 2003). Vitamin E, serbest radikal toplayıcı özelliğinden dolayı lipid peroksidasyonu üzerine etki etmekte, vitamin C, zararlı moleküllerin uzaklaştırılmasında görev almaktadır. BND, ratların böbrek, karaciğer ve kanında toksik etkilere ve histopatolojik değişikliklere neden olmuş, vitamin C ve E oluşan bu toksik etkileri azaltmıştır (Apaydın ve ark., 2017; Apaydın ve ark., 2018; Başpınar-Satici, 2019). Bu çalışmada da vitamin C ve E, karbamatlı pestisit olan bendiocarb ile ayrı ayrı ratlara verildiği gibi, vitamin C, vitamin E ve bendiocarb olarak üçlü bileşik olarak da uygulanmıştır. Vitaminlerin, tek başına uygulandığında da, ikisi birlikte uygulandığında da BND kaynaklı testikular toksisiteyi azalttığı gözlenmiştir.

## SONUÇ

Sonuç olarak karbamatlı bir insektisit olan BND, ratlara düşük dozda oral yoldan uygulandığında, testisler üzerinde önemli derecede toksik etkiler oluşturmuştur. Vitamin C ve E, meydana gelen bu etkileri azaltmıştır. Bu çalışma 28 günlük bir çalışmadır yani subakut etkiler değerlendirilmiştir. Toksikolojik çalışmalarda doz ve zamanın önemi dikkate alındığında, BND'a daha uzun süreli maruz kalınması halinde bu etkilerin daha fazla artacağı ve kalıcı hasarların meydana gelebileceği kaçınılmazdır ve bu durum infertiliteye sebep olabilir. Bu nedenle halk sağlığı ve çevre sağlığı açısından pestisit kullanımı azaltılmalı ve bilinçli bir şekilde kullanılmalı ve zirai mücadelede yeni alternatif metotlar geliştirilmelidir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, çift danışmanlı Yüksek Lisans tezi olup, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiş (Proje no: 05/2015-17) ve "International Conference on Advances in Science and Arts Istanbul 2017, 29-31 March 2017, İstanbul, Türkiye" kongresinde özet olarak sunulmuştur. Desteklerinden dolayı G.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz.

## Çıkar Çatışması

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

## Yazar Katkısı

Makalenin ağırlıklı kısmı birinci yazar tarafından yapılmış, diğer yazarlar eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Adıgüzel C, Kalender Y. 2020. Bendiocarb-induced nephrotoxicity in rats and the protective role of vitamins C and E. Environmental Science and Pollution Research (2020) 27:6449-6458.
- Aebi H. 1984. Catalase in vitro. Methods Enzymology, 105, 121-126.
- Akkuş I. 1996. Serbest radikaller ve fizyopatolojik etkileri. Mimoza Yayınevi, Konya, 32- 73.

- Apaydın FG, Bas H, Kalender S, Kalender Y. 2017. Bendiocarb induced histopathological and biochemical alterations in rat liver and preventive role of vitamins C and E. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 49, 148-155.
- Apaydın FG, Pandır D, Kalender S, Bas H, Kalender Y. 2018. Hematoprotective effect of vitamins C and E against subchronic toxicity of bendiocarb: Biochemical evidences. *Journal of Food Biochemistry*, 2018;e12659.
- Apaydın FG, Aslanturk A, Uzunhisarcıklı M, Bas H, Kalender S, Kalender Y. 2019. Histopathological and biochemical studies on the effect of curcumin and taurine against bisphenol A toxicity in male rats. *Environmental Science and Pollution Research* 26 (12), 12302-12310.
- Balcıoğlu A. 1993. Nitrik oksit: Yeni biyolojik ikincil haberci. *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 13, 31-45.
- Bas H, Kalender Y, Pandır D, Kalender S. 2015. Effects of lead nitrate and sodium selenite on DNA damage and oxidative stress in diabetic and non-diabetic rat erythrocytes and leucocytes. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 39(3), 1019-1026.
- Başpınar Satıcı G. 2019. Ratlarda Bendiocarb'ın sebep olduğu testikular toksikite üzerine vitamin C ve E'nin koruyucu rolü, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Capcarova M, Petrovova E, Flesarova S, Dankova M, Massanyi P, Danko J. 2010. Bendiocarbamate induced alterations in selected parameters of rabbit homeostasis after experimental peroral administration. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 98, 213-218.
- Cherubini A, Ruggiero C, Polidori MC, Mecocci C. 2005. Potential markers of oxidative stress in stroke. *Free Radical Biology and Medicine*, 39, 841-852.
- Dirican EK, Kalender Y. 2012. Dichlorvos-induced testicular toxicity in male rats and the protective role of vitamins C and E. *Experimental and Toxicologic Pathology* 64 (7-8), 821-830.
- Gutteridge JMC. 1993. Free radicals in disease processes: A compilation of cause and consequence. *Free Radical Research Communications*, 19(3), 141-158.
- Habig WH, Pabst MJ, Jokoby WB. 1974. Glutathione S-transferase: the first enzymatic step in mercapturic acid formation. *Journal of Biochemical Chemistry*, 249,7130-7139.
- Hansoy Z, 2010. Bir herbisit olan 2,4-D (Diklorofenoksi Asetik Asit)'nin *Poecilia reticulata* (Teleostei, Poeciliidae)'da testis dokusu üzerine etkisi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Ibuki FK, Bergamaschi CT, Pedrosa MS, Nogueira FN. 2020. Effect of vitamin C and E on oxidative stress and antioxidant system in the salivary glands of STZ-induced diabetic rats. *Archives of Oral Biology*, 116, 104765.
- Kalender Y, Olcay E, Başar K. 1999. Biyolojik mücadelede kullanılan kimyasal ve mikrobiyal insektisitler hakkında genel bir değerlendirme. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 56(3), 135-138.
- Kalender S, Apaydın FG, Bas H, Kalender Y. 2015. Protective effects of sodium selenite on lead nitrate-induced hepatotoxicity in diabetic and non-diabetic rats. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 40(2), 568-574.
- Kaur R, Sandhu HS. 2008. In vivo changes in antioxidant system and protective role of selenium in chlorpyrifos-induced subchronic toxicity in *Bubalus bubalis*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 26, 45-48.
- Kılınç İ, Altuntaş İ, Kaptanağası M, Doğuç D, Mollaoğlu H, Kaleli S. (2003). Chlorpyrifos-Ethyl'in rat plazmasında in vivo lipoperoksidatif etkisi ile Melatonin ve vitamin C + vitamin E'nin koruyucu etkilerinin araştırılması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 10(2), 24-28.
- Krockova J, Massanyi P, Toman R, Danko J, Roychoudhury S. 2012. In vivo and in vitro effect of bendiocarb on rabbit testicular structure and spermatozoa motility. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 47, 1301-1311.
- Lowry OH, Rosebrough NJ, Farr AL, Randall RJ. 1951. Protein measurement with the folin reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 19, 265-275.
- Marklund S, Marklund G. 1974. Involvement of the superoxide anion radical in the autoxidation of pyrogallol and a convenient assay for superoxide dismutase. *European Journal of Biochemistry*, 47, 469-474.

- Messarah M, Amamra W, Boumendjel A, Barkat L, Bouasla I, Abdennour C. 2013. Ameliorating effects of curcumin and vitamin E on diazinon-induced oxidative damage in rat liver and erythrocytes. *Toxicology Industrial Health*, 29(1), 77-88.
- Morais S, Dias E, Pereira ML. 2012. Carbamates: human exposure and health effects. *The Impact of Pesticides*, 21-38.
- Niki E. 1987. Antioxidant in relation to lipid peroxidation. *Chemistry and Physics of Lipids*, 44, 227-253.
- Ohkawa H, Ohishi N, Yagi K. 1979. Assay for lipid peroxides in animal tissues by thiobarbituric acid reaction. *Analytical Biochemistry*, 95, 351-358.
- Paglia DE, Valentine WN. 1987. Studies on the quantitative and qualitative characterization of glutathione peroxidase. *Journal Laboratory Medicine*, 70, 158-165.
- Petrovova E, Sedmera D, Lesnik F, Luptakova L. 2009a. Bendiocarb effect on liver and central nervous system in the chick embryo. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 44, 383-388.
- Petrovova E, Sedmera D, Misek I, Lesik F, Luptakova L. 2009b. Bendiocarbamate toxicity in the chick embryo. *Folia Biologica (Praha)*, 55, 61-65.
- Singh U, Jialal I. 2004. Anti-inflammatory effects of alpha-tocopherol. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1031, 195-203.
- Sobekova A, Holovska K, Lenartova V, Flesarova S, Javorsky P. 2009. The another toxic effect of carbamate insecticides. *Acta Biologica Hungarica*, 60 45-54.
- Uzun FG, Kalender S, Durak D, Demir F, Kalender Y. 2009. Malathion-induced testicular toxicity in male rats and the protective effect of vitamins C and E. *Food and Chemical Toxicology*, 47 (8), 1903-1908.
- Uzun FG, Kalender Y. 2011. Protective effect of vitamins C and E on malathion-induced nephrotoxicity in male rats. *Gazi University Journal of Science* 24 (2), 193-201.
- Venkataramanaiah Poli V, Aparna Y, Madduru R, Motireddy SR. 2022. Protective effect of Vitamin C and E on enzymatic and antioxidant system in liver and kidney toxicity of Cadmium in rats. *Applied Food Research* 2, 100098.

**Atf İçin:** Koldemir Gündüz M, Kaymak G, Kanbur E, Berikten D, Şahin MC, Şener H, Yerlikaya A, 2022. Eksenatidin 3D 3T3-L1 adipositleri üzerindeki ekspresyon profilinin mikrodizin analizi ile belirlenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 1995 - 2003.

**To Cite:** Koldemir Gündüz M, Kaymak G, Kanbur E, Berikten D, Şahin MC, Şener H, Yerlikaya A, 2022. Determination of the expression profile of exenatide on 3D 3T3-L1 adipocytes by microarray analysis. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 1995 - 2003.

### **Eksenatidin 3D 3T3-L1 Adipositleri Üzerindeki Ekspresyon Profilinin Mikrodizin Analizi ile Belirlenmesi**

Meliha KOLDEMİR GÜNDÜZ<sup>1\*</sup>, Güllü KAYMAK<sup>1</sup>, Ertan KANBUR<sup>2</sup>, Derya BERİKTEN<sup>1</sup>, Meryem Cansu ŞAHİN<sup>3</sup>, Harun ŞENER<sup>1</sup>, Azmi YERLİKAYA<sup>4</sup>

**ÖZET:** Obezite karmaşık, çok faktörlü ve dünya genelinde önemli bir sağlık sorunudur. Obezite tedavisi için mevcut stratejiler oldukça kısıtlıdır. Bu nedenle yeni ilaç geliştirilmesi oldukça önemlidir. Çalışmanın amacı, GLP-1 agonisti olan eksenatidin 3 boyutlu (3D) 3T3-L1 adipositleri üzerindeki sitotoksitesinin, tüm genom profili üzerinden araştırmaktır. Bu çalışmada, eksenatidin 3D adipositler üzerindeki apoptotik ve lipolitik etki düzeyleri de araştırıldı. Eksenatidin 3T3-L1 adipositleri üzerindeki sitotoksik aktivitesi MTT yöntemi ile belirlendi. mRNA' ları taramak için fare geni mikrodizisi kullanıldı. Apoptoz çalışmaları ELISA yöntemi ile yapıldı. Lipoliz analizi, Lipolysis Colorimetric Assay Kit ile gerçekleştirildi. 3D yağ doku modellemesinde eksenatid uygulaması apoptoz seviyesini arttırdı ( $p<0.01$ ). 3D 3T3-L1 adipositleri ile yapılan deneyler, eksenatid uygulamasında lipolitik etkinin yüksek olduğunu gösterdi ( $p=0.000$ ). 3D adiposit hücrelerinde mRNA'ların ekspresyon profillerini göstermek için yapılan transkriptom analizlerinde, eksenatid uygulanan grupta kontrol adiposit hücreleriyle kıyaslandığında toplam 3472 mRNA farklı şekilde ifade edildi ( $p<0.05$ ). Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, eksenatidin, çeşitli genlerin anlatımını, adiposit apoptozunu ve lipoliz aktivitesini düzenleyerek obezite tedavisinde etkili olduğunu gösterebilir.

**Anahtar Kelimeler:** Obezite, mikrodizin, eksenatid, 3D hücre kültürü, 3T3-L1 hücresi

### **Determination of the expression profile of exenatide on 3D 3T3-L1 adipocytes by microarray analysis**

**ABSTRACT:** Obesity is a complex, multifactorial and important health problem worldwide. Current strategies for the treatment of obesity are quite limited. Therefore, the development of new drugs is very important. The aim of the study was to investigate the cytotoxicity of the GLP-1 agonist exenatide on 3 dimensional (3D) 3T3-L1 adipocytes through the whole genome profile. In this study, the apoptotic and lipolytic effect levels of exenatide on 3D adipocytes were also investigated. The cytotoxic activity of exenatide on 3T3-L1 adipocytes was determined by MTT method. Mouse gene microarray was used to screen for mRNAs. Apoptosis studies were performed by ELISA method. Lipolysis analysis was performed with the Lipolysis Colorimetric Assay Kit. In 3D adipose tissue modeling, exenatide application increased apoptosis level ( $p<0.01$ ). Experiments with 3D 3T3-L1 adipocytes showed a high lipolytic effect in exenatide administration ( $p=0.000$ ). In transcriptome analyzes performed to show the expression profiles of mRNAs in 3D adipocyte cells, a total of 3472 mRNAs were differentially expressed in the exenatide treated group compared to control adipocyte cells ( $p<0.05$ ). The results obtained from this study may show that exenatide is effective in the treatment of obesity by regulating expression of various genes, adipocyte apoptosis and lipolysis activity.

**Keywords:** Obesity, microarray, exenatide, 3D cell culture, 3T3-L1 cell

<sup>1</sup>Meliha KOLDEMİR-GÜNDÜZ (Orcid ID: 0000-0003-0969-6377), Güllü KAYMAK (Orcid ID: 0000-0001-6309-0208), Derya BERİKTEN (Orcid ID: 0000-0002-8672-4813), Harun ŞENER (Orcid ID: 0000-0003-3521-0684), Kütahya Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Uygulama ve Araştırma Merkezi, Kütahya, Türkiye

<sup>2</sup>Ertan KANBUR (Orcid ID: 0000-0001-8399-8942), Bursa Uludağ Üniversitesi, Tıp Fakültesi, İmmünoloji Bölümü, Bursa, Türkiye

<sup>3</sup>Meryem Cansu ŞAHİN (Orcid ID: 0000-0002-5743-3734), Uşak Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Uşak, Türkiye

<sup>4</sup>Azmi YERLİKAYA (Orcid ID: 0000-0002-0678-0701), Kütahya Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Tıbbi Biyoloji Anabilim Dalı, Kütahya, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: : Meliha KOLDEMİR-GÜNDÜZ, e-mail: meliha.koldemirgunduz@ksbu.edu.tr

Bu çalışma TÜBİTAK "220S827" kodlu projeden üretilmiştir.



## GİRİŞ

Obezite, yağ dokusundaki anormal birikim olarak ifade edilmektedir. Obezitenin patogenezi çok karmaşıktır ve yaygın olarak genetik faktörler ve çevresel faktörler tarafından ortaklaşa belirlendiğine inanılmaktadır (Caballero, 2007; Prentice ve ark., 2008). Bununla birlikte, kötü beslenme alışkanlıkları, hareketsiz yaşam tarzı ve fiziksel aktivite eksikliği obezite gelişiminin önemli nedenleridir (Hanefeld ve Köhler, 2002; Ivezić-Lalić ve ark., 2013). Genel olarak obezite, enerji alımı ve enerji harcaması arasındaki kronik dengesizlikten kaynaklanır. Aşırı enerji alımı tüketilmediğinde yağa dönüştürülür ve yağ dokusunda depolanarak yağ dokusunun ağırlığında artışa neden olur (Gariani ve ark., 2016).

Son yıllarda obezite çarpıcı biçimde artarak dünya çapında bir halk sağlığı sorunu haline geldi (Chooi, ve ark., 2019). Dünyadaki yetişkinlerin yüzde otuzundan fazlası aşırı kilolu ve yetişkinlerin neredeyse yüzde onu obezdir (Masa ve ark., 2019). Obezite, kanser, tip 2 diyabet ve kardiyovasküler hastalık gibi çeşitli kronik metabolik hastalıkların görülme sıklığının artmasıyla ilişkilidir ve obezitenin şiddetine eşlik eden bozukluğa bağlı olarak 5-20 yıllık ömrü bile azaltır (Blüher, 2019).

Obezite, küresel ölüm ölçeğinde beşinci sırada gelmektedir ve her yıl dünya çapında 2,8 milyon insan obezite ile ilişkili komplikasyonlar nedeniyle ölmektedir (Parratte ve ark., 2014). Klinik çalışmalar, diyet müdahalesinin obezitenin önlenmesinde ve tedavisinde yardımcı olabileceğini göstermektedir (Schmidt ve ark., 2008). Ancak obezite tedavisi için yeni moleküllere ihtiyaç vardır. Artan ilgi, obezite tedavisi için alternatif bir yaklaşım olarak kullanımda olan medikal ilaçların kullanımına odaklanmıştır. Umut verici bir anti-diyabetik ilaç sınıfı olarak, glukagon benzeri peptid-1 reseptör agonistlerinin (GLP-1RA'lar), hipoglisemi riski olmaksızın kan glukoz seviyelerini azaltabilen glukoz bağımlı bir şekilde insülin sekresyonunu güçlendirdiği gösterilmiştir (Drucker ve Nauck, 2006; Drucker ve Yusta, 2014; Drucker ve ark., 2017). Tip II diyabet ilacı olan GL1 reseptör agonisti eksenatidin obeziteyi önleyici etkiler gösterdiği bildirilmektedir. Buna göre, obezitenin önlenmesinde ve ilişkili hastalıkların tedavisinde adiposit farklılaşmasını etkileyen eksenatidin etki mekanizmalarını anlamak obezite tedavisine yardımcı olur. Bu özelliklerin altında yatan mekanizmaları anlamak, obezite salgınını ve sağlık üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak için yeni terapötik yaklaşımların geliştirilmesine olanak sağlayacaktır.

İnsan popülasyonu genetik çalışmalarından elde edilen bilgilerin biyolojik mekanizmalara ve hassas tıp araçlarına dönüştürülmesi, farklı insan popülasyonlarında genetik hassas haritalama, genomik ve epigenomik çalışmalar, bilinen genotipe sahip gönüllüler üzerinde fizyolojik deneyler ve hayvanlarda ve hücre modellerinde mekanik çalışmalar dahil olmak üzere geniş bir stratejiler setinin uygulanmasını gerektirir (Zeggini ve ark., 2019). Bu stratejilerin önemli bir parçası olan hücre modelleri için ortak bir yaklaşım, hücre çizgileri ve birincil hücrelerden oluşan basit in vitro iki boyutlu (2D) modellerin kullanılmasıdır. Bunlar, adiposit davranışını ve farklılaşmasını anlamak ve bileşik tarama için gerekli olan değerli modellerdir (Serrero ve Khoo, 1982; Lefterova ve ark., 2014). Ancak, tek katmanlı modeller, hücre tipleri, hücre etkileşimleri ve morfoloji açısından yetişkin in vivo dokusunun karmaşıklığından yoksundur. Bu nedenle, adipoz gibi belirli organları ve bileşiklere karşı organizmanın tepkisini incelemek için yaygın olarak transkripsiyonel hayvan modelleri kullanılır. Bu tür araştırmalar daha pahalı ve uzun sürelidir. 2D hücre modelleri ile in vivo klinik öncesi modeller arasındaki boşluğu ucuz bir şekilde kapatan modellere ihtiyaç vardır. Böyle bir model, in vivo modellere geçmeden önce mekanik çalışmayı kolaylaştırabilir ve ayrıca bileşiklerin yüksek verimli taranmasına izin verebilir. 3D hücre kültürü sistemi, yağ fizyolojisinin karmaşıklığını ve

işlevsel çıktısını daha doğru bir şekilde temsil ederek bu boşluğu doldurmaya yardımcı olabilir (Graham ve ark., 2020)].

Bu çalışmanın amacı, GLP-1 reseptörü agonisti olan eksenatidin 3 boyutlu doku modellemesi ile 3T3-L1 adiposit hücrelerindeki etkilerinin tüm genom transkriptom profillemesi üzerinden araştırılarak eksenatidin koruyucu etkisinde yer alan mRNA 'ları belirlemektir. 3T3-L1 adiposit 3 boyutlu doku modelleme çalışmamızda ayrıca hücre canlılığı, apoptoz ve lipoliz testleri yapıldı.

## MATERYAL ve METOT

### 2D Hücre Kültürü

3T3L-1 fibroblast hücre soyu American Type Culture Collection (ATCC) (Manassas, USA) ticari olarak temin edildi. 3T3L-1 hücreleri, DMEM'e (Dulbecco's modified Eagle's medium)+%10 Fetal Bovin Serum (FBS)+ penisilin (100 unit/ml) ve streptomisin (100 µg/ml) eklendi ve flasklar nemli bir atmosferde (37 °C, %5 CO<sub>2</sub>) kültürlendi. 3T3-L1 fibroblast hücrelerinin farklılaşması Miard ve ark. (2009) protokolüne göre, hücrelere DMEM-FBS içine 10µg/ml insülin + 1µM deksametazone + 0.5 mM 3-isobutyl-1-methylxanthine eklenerek yapıldı. Hücrelerdeki farklılaşma oil red o boyama yöntemi ile morfolojik olarak belirlendi (Lillie ve Ashburn, 1943).

### 3D hücre kültürü çalışması ve tedavi

3D biobasım için aljinat ve kollejenin birlikte olduğu bioink besiyeri içerisinde steril şartlarda hazırlandı. 0.1 gr/ml aljinat (Alfasol, Türkiye) besiyeri içerisinde 37 °C'de çalkalamalı inkübatörde bir gece bekletilerek çözündürüldü. 15 mg/ml kollojen (Bugamed Biyoteknoloji, Türkiye) 1.1 gr/ml aljinat ile karıştırılarak 1.5 M NaOH ile pH= 7 ye ayarlandı. Hazırlanan bioinkler basım işlemi yapılana kadar steril şartlarda +4°C'de saklandı.

3D Bio yazıcı (AXODUALX, Türkiye) aljinat ve kollejen ile hazırlanan bioink basım için kullanıldı. Solidworks® programı aracılığıyla 3 boyutlu doku modeli şekli oluşturuldu. 2x10<sup>7</sup> hücre/mL kollejen ve aljinattan oluşan bioink ile karıştırılarak süspansiyon edildi. Hücre ve biyoçözelti karışımları, 0.26 mm V tipi iğne ile ekstrüzyon için 3D yazıcının baskı arabasına yerleştirilen ekstrüzyon kartuşlarına yerleştirildi. Hücre-hidrojel karışımı biyoyazıcı şırıngasında x-y-z düzlemleri boyunca ekstrüde edildi. Baskıdan sonra, 3D yapıların polimerizasyonu, %10 CaCl<sub>2</sub> ile inkübe edilerek gerçekleştirildi. Kültürün ikinci gününde besiyerinin tamamı adipojenik farklılaşma ortamıyla değiştirildi. 3 boyutlu ortamda adiposit farklılaşması gerçekleştirildi.

Çalışmamızda GLP1-RA olarak, eksenatid kullanıldı. GLP-1RA çözeltisi, besiyeri içerisinde mekanik olarak hazırlandı. 3T3-L1 adipositlere 1000, 500, 250, 100, 50, 10, 5 ve 1 nM eksenatid ilave edildi ve hücreler 48 saat inkübe edildi. Kontrol hücrelerine sadece kültür ortamı eklendi.

### Hücre sitotoksikite analizi

MTT [3-(4,5-dimethyliazol-2-yl)-2,5 diphenyl Tetrazolium Bromid] yöntemi ile hücre topluluğundaki canlı hücrelerin oranı kolorimetrik olarak tespit edildi. Hücrelere farklı dozlarda eksenatid uygulandı ve MTT analizi, Yerlikaya ve ark. (2010) yöntemine göre yapıldı. Veriler, GraphPad Prism 5.0 programı (GraphPad Software, Inc., La Jolla, CA, ABD) ile analiz edildi. IC<sub>50</sub> değerinin hesaplanması için, GraphPad Prism 5.0 programı kullanılarak doğrusal olmayan regresyon analizi ile veriler normalize edildi.

### RNA ekstraksiyonu, saflaştırma ve kalite kontrol

Toplam RNA, üreticinin talimatları izlenerek RNeasy Mini Kit (QIAGEN, Almanya) kullanılarak ekstre edildi ve saflaştırıldı. Nano-300 spektrofotometre (AllSheng, China) ile RNA'lara ait 260/A280 ve A260/A230 oranları kaydedildi. Uygun saflıktaki RNA'ların entegrasyonunu kontrol

etmek için Agilent Bioanalyzer 2100 ile RNA 6000 Nano Assay Kit (RNA Series II Kit) (Cat. 5067-1511, Agilent Technologies) kullanılarak RNA Integrity Number (RIN) değerleri kontrol edildi. Ardından, nitelikli kalitedeki RNA'lar, mikrodizin deneylerinde kullanıldı.

### RNA mikrodizin analizi

RNA Mikrodizin deneyi için "Tek-Renk Mikrodizin Temelli Gen Ekspresyon Analizi" (Agilent) kullanıldı. Mikrodizi (dizayn ID: 74809) toplamda 62976 transkript içermektedir. Bu transkriptlerden 1313 kontrol probudur. Fare mikrodizisi G4858A-074809 G3 Mouse GE-G2534-60014 SEM AŞ. Tarafından geliştirilmiştir. Bu mikrodizi mRNA 'ları profillemek için kullanıldı.

### RNA etiketleme ve dizi hibridizasyonu

Toplam RNA, üreticinin talimatları izlenerek, Low Input Quick Amp Labeling Kit, One-Color (Cat. 5190-2305, Agilent Technologies) ile amplifiye edildi ve etiketlendi. Etiketli cRNA'lar, Absolutely RNA Nanoprep Kit (Cat. 400753, Agilent Technologies) ile saflaştırıldı.

Her slayt, üreticinin talimatlarına göre hibridizasyon fırınında 600 ng Cy3 etiketli cRNA ve Gene Expression Hybridization Kiti (Cat. 5188-5242, Agilent Technologies) kullanılarak hibridize edildi. 17 saatlik hibridizasyondan sonra, slaytlar, üreticinin talimatlarına göre Gene Expression Wash Buffer Kit (Cat. 5188-5327, Agilent Technologies) ile boyama kaplarında yıkandı.

### Veri toplama ve analizi

Slaytlar, varsayılan ayarlarla Agilent Microarray Tarayıcı (Cat. G2565CA, Agilent Technologies) ile tarandı. Mikrodizin taraması sonrası elde edilen görüntü dosyaları GeneSpring 14.9 (Agilent) yazılımı ile incelendi. Yazılım internet veri tabanından mm9:NCBI37:Jul2007 kopya sayısı değişikliği karşılaştırma verilerine göre yapıldı. RNA örneklerinin normalizasyonu için GeneSpring yazılımı üzerinden Quantile Normalization yöntemi kullanıldı. İki grup arasındaki önemli ölçüde eksprese edilen mRNA'ların eşik değerlerinin kat değişiklikleri  $\geq 2.0$  ve p değeri  $< 0.05$  seçildi.

### Apoptoz düzeylerinin belirlenmesi

3D 3T3-L1 adiposit hücrelerine 48 saat 392.5 nM eksenatid uygulamasından sonra elde edilen lizatlara ait örneklerden anneksin V düzeyleri Uscn ELISA kit (Uscn Life Science Inc. Wuhan) kullanılarak belirlendi.

### Lipoliz analizi

Eksenatid uygulanmış 3D adiposit hücrelerindeki lipoliz analizi ticari kit (Lipolysis Colorimetric Assay Kit, Sigma-Aldrich) kullanılarak yapıldı. Adiposit hücrelerine ilaç etken maddesi uygulanmasının ardından, üreticinin belirttiği protokol kullanılarak serbest gliserol içeriği analiz edildi.

### İstatistiksel analizler

Hücre canlılığı MTT analizi, GraphPad Prism 5 (GraphPad Software, inc.) kullanılarak yapıldı. Lipoliz analizi ve gen anlatım sonuçlarının istatistiksel analizi IBM SPSS Statistic 23 bilgisayar programı kullanılarak yapıldı. Çalışma bulguları ortalama $\pm$ standart hata (SH) şeklinde ifade edildi. Mikrodizin verilerinin istatistiksel değerlendirilmesi için istatistiksel T-Testi (NoCorrection Moderated T-Test) uygulandı. Tüm istatistiki karşılaştırmalarda anlamlılık düzeyi  $p < 0.05$  den küçük olanlar anlamlı olarak kabul edildi.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Obezite, adipositlerdeki lipid metabolizması yoluyla kontrol edilebilen bir enerji dengesizliğinden kaynaklanır. Preadipositler kullanılarak olgun adipositlere farklılaşmayı azaltarak adipogenez baskılamak için birçok çalışma yapılmıştır (Lim ve ark., 2021: Koldemir-Gündüz ve ark.,

2022). Obezite tedavisi için kullanılan mevcut terapötik ilaçların sayısı oldukça azdır ve bu ilaçlar yan etkileri nedeniyle sıklıkla tercih edilmemektedir. Bu nedenle alternatif tedavilere ihtiyaç duyulmaktadır. Eksenatid, glisemik kontrolü iyileştirmek için T2DM'li yetişkinlerde kullanılan glukagon benzeri bir peptid-1 reseptör agonistidir. Eksenatidin tokluk duygularını artırma ve iştahı bastırma yeteneği yoluyla BMI, vücut ağırlığı ve vücut yağımı (Buse ve ark., 2010; Rosenstock ve ark., 2010) önemli ölçüde azalttığını göstermiştir. Ancak, yağ dokusundaki aktivitesinin altında yatan kesin mekanizmalar hakkında çok az şey bilinmektedir.

### Farklı eksenatid konsantrasyonlarında 3T3-L1 adiposit hücre büyümesinin inhibisyonu

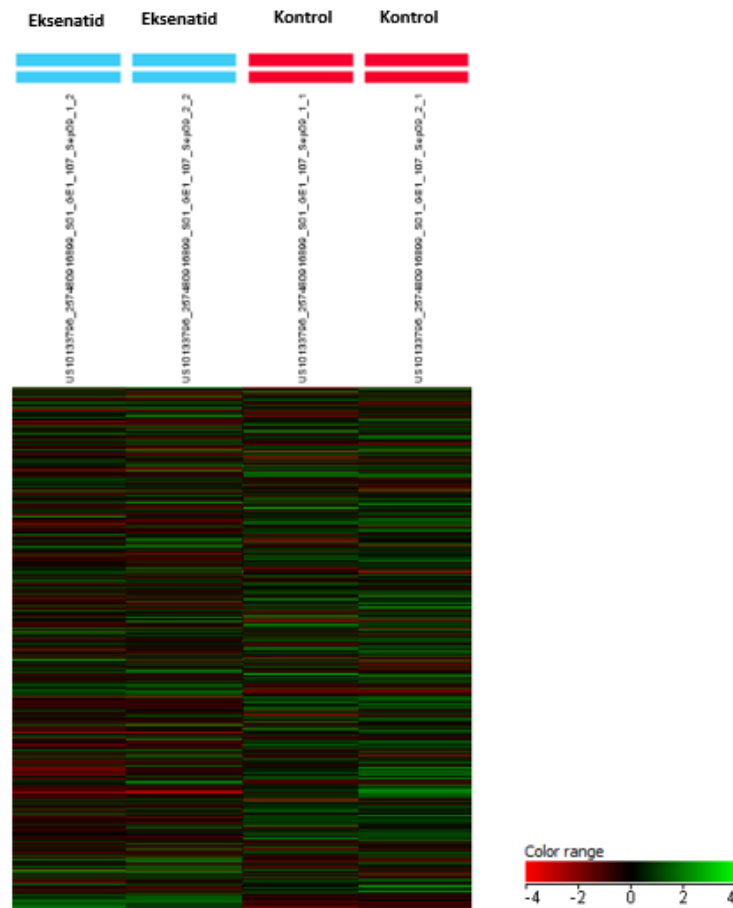
1 ile 1000 nM arasında değişen konsantrasyonlarda 48 saat boyunca eksenatid tedavisine yanıt olarak adiposit hücrelerinin canlılığı, MTT hücre proliferasyon deneyi ile izlendi. IC<sub>50</sub> konsantrasyonu 392.5 nM olarak hesaplandı.

### 3D adipositlere eksenatid uygulaması sonucunda elde edilen mikrodizi veri analizi

3D 3T3-L1 adiposit hücrelerine IC<sub>50</sub> düzeyinde (392.5 nM) eksenatid uygulamasında sitotoksikite ilişkili moleküler mekanizmaları ve tepkileri bulmak için mikroarray analizi yapıldı. 3D Mikrodizin taraması sonrası GeneSpring yazılımı kullanılarak analiz yapıldı. Eksenatid ve kontrol gruplarını oluşturduktan sonra “Kat sayısı değeri” (Fold Change) 2,0 ve üzeri olan problemler seçildi ve kontrole kıyasla anlamlı derecede değişiklik göstermiş problemlere NoCorr T-Testi (p<0,05) uygulanması sonrası toplam 3472 transkript tespit edildi. Diferansiyel olarak ifade edilen transkriptler arasında ısı haritasında görselleştirilen 1411 aşağı ve 2061 yukarı anlamlı değişiklik bulundu (**Şekil 1**). Bu genler arasından kat sayısı en fazla olan 20 aşağı regüle gen **Çizelge 1**'de ve 20 yukarı regüle gen **Çizelge 2**'de sunulmuştur.

3T3-L1 adiposit hücrelerinde eksenatidin fonksiyonlarını daha iyi anlamak için, ilgili moleküler mekanizmaları tanımlamak esastır. Bu çalışmada, eksenatid ile tedavi edilen 3D 3T3-L1 adiposit hücrelerinin mikrodizi verilerini analiz ettik. Mikrodizin taraması sonrası GeneSpring yazılımı kullanılarak yapılan analizde 74809 prob noktası bulundu. Bu noktalardan eksenatid uygulanan hücreler ile kontrol hücreler kıyaslandığında 1411 aşağı regüle ve 2061 yukarı regüle anlamlı değişiklik bulundu. Bunların 40 tanesi analiz edilen tüm numunelerden önemli ölçüde değiştiği, 20 tanesinin aşağı regülasyonlu ve 20 tanesinin yukarı regülasyonlu olduğu bulundu ve gen ekspresyon değişiklikleri Şekil 1'de verildi. Mikrodizi sonuçlarına göre, en çok aşağı regüle edilen beş gen CCK, CSF3, SPRR2E, MMP10 ve CELSR1 ve en yukarı regüle edilen beş gen ise sırasıyla OGN, OAS1G, APOD, THRSP ve RSAD2'dir.

Lipojenik dokulardaki THRSP gen ekspresyonu ve protein seviyeleri tiroid hormonu, insülin ve glikoz ile güçlü bir şekilde bağlantılı olan spesifik bir faktördür. THRSP geni obez bireylerde zayıf bireyler ile karşılaştırıldığında daha az ifade edilir (Ortega ve ark., 2010; Chen ve ark., 2019). Mikrodizin çalışması sonucunda elde ettiğimiz bulgularda eksenatid ile tedavi sonucunda kontrol adiposit hücrelerine göre gen anlatım seviyesi artmıştır. Bu sonuç eksenatidin etki mekanizmalarından birinin THRSP üzerinden obeziteyi tedavi ettiğini gösterebilir.



**Şekil 1.** 3D 3T3-L1 kontrol adiposit ve eksenatid uygulanmış 3D 3T3-L1 adiposit hücrelerinde farklı şekilde eksprese edilmiş genlerin hiyerarşik kümeleme analizi. Kontrol (n=2) ve eksenatid uygulanmış adiposit (n=2) hücreleri farklı şekilde eksprese edilmiş. Kırmızı ve yeşil renk, sırasıyla yukarı ve aşağı düzenlenmiş transkriptleri gösterir.

**Çizelge 1.** Eksenatid uygulanmış 3D 3T3-L1 adiposit hücrelerinin kontrol hücrelerle kıyaslandığında anlamlı derecede farklı bulunmuş aşağı regüle problemler, değişim katsayıları, ilgili genler

	Değişim Katsayısı (Fold Change)	Gen Sembolü	Gen Adı
A_55_P1977431	-58.06789	Cck	cholecystokinin
A_51_P317176	-40.383533	Csf3	colony stimulating factor 3 (granulocyte)
A_55_P2109569	-34.620014	Sprr2e	small proline-rich protein 2E
A_51_P120830	-34.21705	Mmp10	matrix metalloproteinase 10
A_51_P440743	-32.84106	Celsr1	cadherin, EGF LAG seven-pass G-type receptor 1
A_65_P13459	-30.49064	Cd300lb	CD300 molecule like family member B
A_55_P1989653	-30.138548	Slco4a1	solute carrier organic anion transporter family, member 4a1
A_51_P397437	-30.070122	Prss46	protease, serine 46
A_52_P75777	-25.827394	Lgr6	leucine-rich repeat-containing G protein-coupled receptor 6
A_55_P1967325	-23.883871	Tafa5	Tafa5 chemokine like family member 5
A_51_P504815	-23.12242	Stfa3	stefin A3
A_52_P203440	-21.03211	U90926	cDNA sequence U90926
A_66_P128210	-18.410847	1600019K03 Rik	RIKEN cDNA 1600019K03 gene
A_52_P161488	-16.916111	Clec4e	C-type lectin domain family 4, member e
A_65_P14247	-16.069529	Il18rap	interleukin 18 receptor accessory protein
A_55_P2014555	-14.954309	Lrp8	low density lipoprotein receptor-related protein 8, apolipoprotein e receptor
A_51_P185688	-14.937267	Mmp1a	matrix metalloproteinase 1a (interstitial collagenase)
A_65_P03926	-14.642097	Etv1	16 days neonate cerebellum cDNA, RIKEN full-length enriched library, clone:9630029O05 product:hypothetical protein
A_55_P2038217	-14.636051	Atp13a4	ATPase type 13A4
A_51_P107752	-14.615738	Nav2	neuron navigator 2

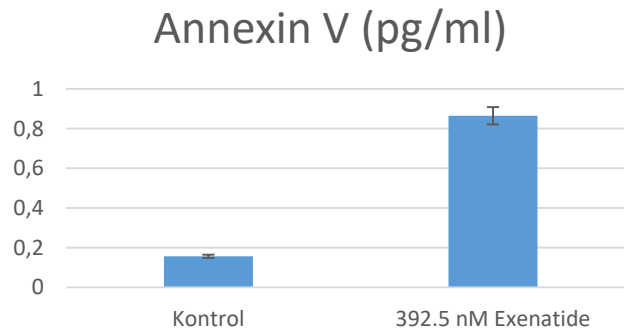
**Çizelge 2.** Eksenatid uygulanmış 3D 3T3-L1 adiposit hücrelerinin kontrol hücrelerle kıyaslandığında anlamlı derecede farklı bulunmuş yukarı regüle problemler, değişim katsayıları, ilgili genler

Prob Adı	Değişim Katsayısı (Fold Change)	Gen Sembolü	Gen Adı
A_51_P295085	51.260113	Ogn	osteoglycin
A_66_P105132	49.947323	Oas1g	2'-5' oligoadenylate synthetase 1G
A_51_P366811	38.33023	Apod	apolipoprotein D
A_51_P194099	34.443268	Thrsp	thyroid hormone responsive
A_55_P2093286	33.73982	Apod	apolipoprotein D
A_51_P505132	30.056627	Rsad2	radical S-adenosyl methionine domain containing 2
A_55_P1972872	27.289303	Ifit3b	interferon-induced protein with tetratricopeptide repeats 3B
A_66_P120667	26.601332	Gm46558	predicted gene, 46558
A_51_P459477	25.463867	Col11a1	collagen, type XI, alpha 1
A_51_P441426	24.95545	Pf4	platelet factor 4
A_52_P507877	24.482927	Col11a1	collagen, type XI, alpha 1
A_66_P139683	24.392183	Zbp1	Z-DNA binding protein 1
A_55_P2903297	24.337261	H19	H19, imprinted maternally expressed transcript
A_55_P2062246	23.931868	Tgtp2	T cell specific GTPase 2
A_55_P2018666	22.737516	Thrsp	thyroid hormone responsive
A_66_P121110	22.097113	Pck1	phosphoenolpyruvate carboxykinase 1
A_51_P389265	21.98632	Pnpla3	patatin-like phospholipase domain containing 3
A_55_P2019719	21.640148	Oas2	2'-5' oligoadenylate synthetase 2
A_52_P412585	20.534498	Ear1	eosinophil-associated, ribonuclease A family, member 1
A_55_P1966838	20.322218	Xaf1	XIAP associated factor 1 (Xaf1)

### Apoptoz analizi

3D adiposit hücrelerine 48 saat 392.5 nM eksenatid uygulaması, kontrol adiposit hücreleri ile karşılaştırıldığında ilaç uygulanan gruplar istatistiksel olarak daha yüksek bulunmuştur ( $p=0.001$ ) (Şekil 2).

Obezite tedavisi için ilaç geliştirilmesinin zorluğu kanıtlanmıştır. Kilo vermek için mevcut ilaç stratejilerinin birçok yan etkisi vardır, bu nedenle acilen yeni tedavilere ihtiyaç vardır. Yağ kaybı, apoptoz yoluyla adipositlerin boyutunda ve sayısında bir azalma sağlayabilir. Apoptoz indüksiyonu, obez hastalarda adipositleri uzaklaştırmanın makul bir yoludur. Adiposit apoptozunun indüklenmesinde birçok adipokin ve doğal ürünün rol oynadığı bildirilmektedir (Zhang ve Huang, 2012). Bu nedenle, adipositlerde apoptoz indüksiyonu, adiposit sayısını azaltmak için çekici bir yöntem olabilir. 48 saat 392.5 nM eksenatid uygulanan 3D adiposit hücreleri ile 3D kontrol adiposit hücrelerindeki apoptoz seviyeleri karşılaştırıldığında, eksenatid uygulanan grupta toplam apoptoz arttı. Bu sonuçlar, eksenatidin adiposit hücrelerinde apoptozu indükleyebileceğini göstermektedir.



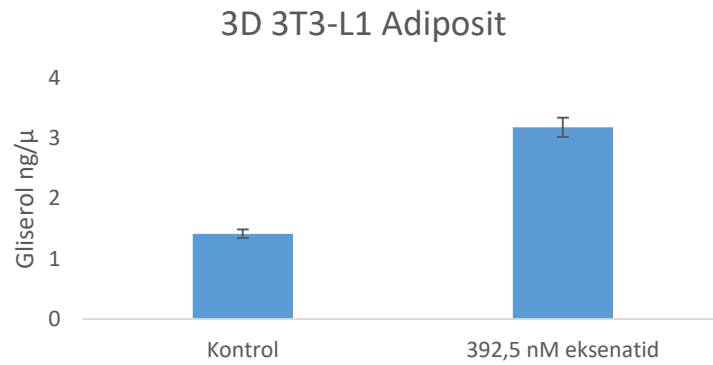
**Şekil 2.** 3D 3T3-L1 adiposit hücrelerinde 392.5 nM sonucunda anneksin V seviyeleri

### Eksenatidin lipoliz üzerindeki etkileri

Eksenatidin adiposit fonksiyonu üzerindeki etkisini değerlendirmek için, 3D 3T3-L1 adipositlerine 392.5 nM eksenatid eklendi ve 48 saat inkübe edildi. Eksenatid uygulaması kontrol ile karşılaştırıldığında 3D (Şekil 3) hücre kültürü ortamlarında istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur

( $p=0.000$ ). 3 boyutlu adipositlere 392.5 nM eksenatid uygulaması sonucunda kontrole kıyasla lipoliz miktarı yaklaşık 2 kat artmıştır. Farklılaşmış 3D olgun adipositlerde GLP-1RA önemli bir lipolitik etki gösterdi (Şekil 3).

Vendrell ve ark. (2011) GLP-1 reseptörünün obezite ve insülin direnci ile ilişkisini araştırdıkları çalışmada, GLP-1 uygulamasının 3T3-L1 adiposit hücrelerinde ortama gliserol salınımı ile ölçülen lipolizde önemli bir artışa neden olduğunu tespit etmişlerdir. Bizde çalışmamızda 3D 3T3-L1 adipositlerine uyguladığımız ilaç dozları ile kontrol adiposit hücreleri karşılaştırıldığında ölçülen lipoliz oranında anlamlı bir artış tespit ettik. Elde edilen bu sonuçlar, eksenatidin adiposit hücrelerinde kilo kaybına yol açan lipolitik bir etki meydana getirdiğini göstermektedir.



**Şekil 3.** 3D 3T3-L1 adiposit hücrelerinde 392.5 nM eksenatid uygulaması sonucunda lipoliz miktarı

## SONUÇ

Bu bulgular, metabolik bozuklukların moleküler mekanizmaları ve bu bozukluklar için risk biyobelirteçlerine dair ipuçları sağlayan 3D adiposit hücreleri ve kontrol gruplarının transkriptomları arasındaki önemli farklılıkları ortaya koymaktadır. Apoptoz sonuçlarımız 3D adipositlere eksenatid uygulamasının apoptozu arttırdığını ve obeziteyi adiposit apoptozu üzerinden de tedavi ettiğini gösterebilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından “220S827” kodlu proje ile desteklenmiştir. Bioink üretimi ile ilgili geri bildirimleri ve tavsiyeleri için Bugamed Teknoloji’ye (Türkiye) 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

- Blüher M, 2019. Obesity: global epidemiology and pathogenesis. *Nature Reviews Endocrinology*, 15(5): 288.
- Buse JB, Drucker DJ, Taylor KL, Kim T, Walsh B, Hu H, Wilhelm K, Trautmann M, Shen LZ, Porter LE, DURATION-1 Study Group, 2010. DURATION-1 Study Group. DURATION-1: exenatide once weekly produces sustained glycaemic control and weight loss over 52 weeks. *Diabetes Care*, 33:1255–1261.
- Caballero B, 2007. The Global Epidemic of Obesity: An Overview. *Epidemiologic Reviews*, 29(1): 1-5.
- Chen YT, Tseng PH, Tseng FY, Chi YC, Han DS, Yang WS, 2019. The serum level of a novel lipogenic protein Spot 14 was reduced in metabolic syndrome. *Plos one*, 14(2): e0212341.
- Chooi YC, Ding C, Magkos F, 2019. The epidemiology of obesity. *Metabolism*, 92: 6-10.

- Drucker DJ, Habener JF, Holst JJ, 2017. Discovery, characterization, and clinical development of the glucagonlike peptides. *J Clin Invest*, 127: 4217-4227.
- Drucker DJ, Nauck MA, 2006. The incretin system: glucagon-like peptide-1 receptor agonists and dipeptidyl peptidase-4 inhibitors in type 2 diabetes. *Lancet*, 368: 1696-1705.
- Drucker DJ, Yusta B, 2014. Physiology and pharmacology of the enteroendocrine hormone glucagon-like peptide. *Annu Rev Physiol*, 76: 561-583.
- Gariani K, Ryu D, Menzies KJ, Yi HS, Stein S, Zhang H, Perino A, Lemos V, Katsyuba E, Jha P, Vijgen S, Rubbia-Brandt L, Kim YK, Kim JT, Kim KS, Shong M, Schoonjans K, Auwerx J, 2017. Inhibiting poly ADP-ribosylation increases fatty acid oxidation and protects against fatty liver disease. *Journal of hepatology*, 66(1): 132-141.
- Graham AD, Pandey R, Tsancheva VS, Candéo A, Botchway SW, Allan AJ, Teboul L, Madi K, Babra TS, Zolkiewski LAK, Xue X, Bentley L, Gannon J, Olof SN, Cox RD, 2020. The development of a high throughput drug-responsive model of white adipose tissue comprising adipogenic 3T3-L1 cells in a 3D matrix. *Biofabrication*, 12(1): 015018.
- Hanefeld M, Köhler C, 2002. The metabolic syndrome and its epidemiologic dimensions in historical perspective. *Z Arztl Fortbild Qualitatssich*, 96(3): 183-188.
- Ivezić-Lalić D, Marković BB, Kranjčević K, Kern J, Vrdoljak D, Vučak J, 2013. Diversity of metabolic syndrome criteria in association with cardiovascular diseases—a family medicine-based investigation. *Medical science monitor: international medical journal of experimental and clinical research*, 19: 571.
- Koldemir Gündüz, M, 2022. BGM, a Newly Synthesised Boron Compound, Induces Apoptosis and Reduces Oxidative Stress by Inhibiting Lipogenesis in 3T3-L1 Adipocytes via PPAR $\gamma$  and CTRP3. *Biological Trace Element Research*, 1-10.
- Lefterova MI, Haakonsson AK, LazarMA, Mandrup S, 2014. PPAR $\gamma$  and the global map of adipogenesis and beyond. *Trends Endocrinol. Metab*, 25: 293–302.
- Lillie RD, Ashburn LL, 1943. Supersaturated solutions of fat stains in dilute isopropanol for demonstration of acute fatty degeneration not shown by Herxheimer's technique *Archs.Path.*, 36:432.
- Lim SH, Lee HS, Han HK, Choi CI, 2021. Saikosaponin A and D Inhibit Adipogenesis via the AMPK and MAPK Signaling Pathways in 3T3-L1 Adipocytes. *Int. J. Mol. Sci.*, 22: 11409.
- Masa JF, Pépin JL, Borel JC, Mokhlesi B, Murphy PB, Sánchez-Quiroga MÁ., 2019. Obesity hypoventilation syndrome. *European Respiratory Review*, 28(151): 180097.
- Ortega FJ, Vazquez-Martin A, Moreno-Navarrete JM, Bassols J, Rodriguez-Hermosa J, Gironés J, Ricart W, Peral B, Tinahones FJ, Fruhbeck G, Menendez JA, Fernández-Real JM, 2010. Thyroid hormone responsive Spot 14 increases during differentiation of human adipocytes and its expression is down-regulated in obese subjects. *International Journal of Obesity*, 34(3): 487-499.
- Parratte S, Pesenti S, Argenson JN, 2014. Obesity in orthopedics and trauma surgery. *Orthopaedics & Traumatology: Surgery & Research*, 100(1): 91-97.
- Prentice AM, Hennig BJ, Fulford AJ, 2008. Evolutionary origins of the obesity epidemic: Natural selection of thrifty genes or genetic drift following predation release? *International Journal of Obesity*, 32(11): 1607-1610.
- Rosenstock J, Klaff LJ, Schwartz S, Northrup J, Holcombe JH, Wilhelm K, Trautmann M, 2010. Effects of exenatide and lifestyle modification on body weight and glucose tolerance in obese subjects with and without pre-diabetes. *Diabetes Care*, 33:1173–1175.
- Schmidt H, Bechtold-Dalla Pozza S, Bonfig W, Schwarz HP, Dokoupil K, 2008. Successful early dietary intervention avoids obesity in patients with Prader-Willi syndrome: a ten-year follow-up. *Journal of Pediatric Endocrinology and Metabolism*, 21(7): 651-656.
- Serrero G, Khoo JC, 1982. An in vitro model to study adipose differentiation in serum-free medium *Anal. Biochem.*, 120: 351–359.
- Vendrell J, Bekay ER, Peral B, García-Fuentes E, Megia A, Macias-Gonzalez M, Fernández Real J, Jimenez-Gomez Y, Escoté X, Pachón G, Simó R, Selva DM, Malagón MM, Tinahones FJ, 2011. Study of the Potential Association of Adipose Tissue GLP-1 Receptor with Obesity and Insulin Resistance. *Endocrinology*, 152(11): 4072–4079.
- Yerlikaya A, Okur E, Şeker S, Erin N, 2010. Combined effects of the proteasome inhibitor bortezomib and Hsp70 inhibitors on the B16F10 melanoma cell line. *Mol Med Rep*, 3: 333–339.
- Zeggini E, Gloyn AL, Barton AC, Wain LV, 2019. Translational genomics and precision medicine: moving from the lab to the clinic. *Science*, 365: 1409–1413.
- Zhang Y, Huang C, 2012. Targeting adipocyte apoptosis: A novel strategy for obesity therapy. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 417: 1–4.



**Atıf İçin:** Özdemir Koçak F, 2022. *Micromonospora* ve *Nonomuraea* İzolatlarının Moleküler Tanımlamaları ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi. İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2004 - 2013.

**To Cite:** Ozdemir Kocak F, 2022. Molecular Identification and Determination of Antimicrobial Activity of *Micromonospora* and *Nonomuraea* Isolates. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2004 - 2013.

### ***Micromonospora* ve *Nonomuraea* İzolatlarının Moleküler Tanımlamaları ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi**

Fadime ÖZDEMİR KOÇAK<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Aktinobakteriler farklı ekosistemlerde yaşayabilen ve sekonder metabolit açısından zengin kaynak oluşturan bakteri grubunun en büyük üyesini oluşturmaktadır. Nadir aktinobakteriler ise aktif metabolitler açısından önemli hedeflerden biri haline gelmiştir. Nadir aktinobakterilerden olan *Micromonospora* ve *Nonomuraea* son dönemde en çok ilgi çeken cinslerdendir. Sunulan çalışmada endemik bir türden *Micromonospora* ve *Nonomuraea* cins üyelerinin izolasyonu hedeflenmiştir. İzolatların moleküler tanımlamalarında 16S rRNA gen bölgesi analizleri kullanılmıştır. Analizler sonucunda 10 izolatın *Micromonospora* üyesi, 2 izolatın *Nonomuraea* üyesi olduğu belirlenmiştir. *Nonomuraea* sp. HCI 01 ve HCI 02 suşları *Micromonospora* sp. HCI 04, HCI 23, HCI 39, HCI 44 ve HCI 49 suşlarının olası yeni birer tür olma potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir. Antimikrobiyal aktivite çalışmalarında *Micromonospora* sp. HCI 45, HCI 47 ve HCI 49 suşları *E. coli*'ye karşı, HCI 20 ve HSF 02 *S. aureus*'a karşı ve HCI 04 ve HSF 02 ise *S. cerevisiae*'a karşı etkinlik gösterdiği belirlenmiştir. *Nonomuraea* sp. ise HCI 02 *S. cerevisiae*'a karşı antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlarla, olası yeni türlerin olduğu ve antibiyotik olma potansiyeline sahip biyolojik aktif moleküllerin varlığı gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** 16S rRNA, antimikrobiyal aktivite, *Micromonospora*, *Nonomuraea*

#### **Molecular Identification and Determination of Antimicrobial Activity of *Micromonospora* and *Nonomuraea* Isolates**

**ABSTRACT:** Actinobacteria are the largest member of the Bacteria group, which can live in different ecosystems and create a rich source of secondary metabolites. Rare actinobacteria have become one of the important targets in terms of active metabolites. *Micromonospora* and *Nonomuraea*, which are rare Actinobacteria, are among the genera that have attracted the most attention recently. In the present study, it was aimed to isolate *Micromonospora* and *Nonomuraea* genus members from an endemic species. 16S rRNA gene region analyzes were used for molecular identification of isolates. As a result of the analysis, it was determined that 10 isolates were members of *Micromonospora* and 2 isolates were members of *Nonomuraea*. It has been determined that *Nonomuraea* sp. HCI 01 and HCI 02 strains and *Micromonospora* sp. HCI 04, HCI 23, HCI 39, HCI 44 and HCI 49 strains have the potential to become a possible new species. In biological activity studies, *Micromonospora* sp. HCI 45, HCI 47 and HCI 49 strains were found to be active against *E. coli*, HCI 20 and HSF 02 against *S. aureus*, and HCI 04 and HSF 02 against *S. cerevisiae*. *Nonomuraea* sp. HCI 02 was found to have antimicrobial activity against *S. cerevisiae*. The results obtained have shown that there are possible new species and the existence of biologically active molecules with the potential to be antibiotics.

**Keywords:** 16S rRNA, antimicrobial activity, *Micromonospora*, *Nonomuraea*

<sup>1</sup> Fadime ÖZDEMİR KOÇAK (ORCID ID: 0000-0002-8557-5166), Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Hemşirelik Bölümü, Bilecik, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fadime Özdemir Koçak, e-mail: fadime.ozdemirkocak@bilecik.edu.tr

Bu çalışma, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "2013-01.BİL.13-01" kodlu projeden elde edilmiştir.

## GİRİŞ

Doğada yaygın olarak bulunan aktinobakteriler, özellikle toprakta, tatlı su ve denizel ortamlarda bol miktarda bulunan Gram pozitif bakterilerdir (Benhadj ve ark., 2019). Aktinobakteri, 5 alt sınıf, 6 ordo ve 14 alt ordo dahil olmak üzere, Bakteri domaini içerisinde bulunan 18 ana soy arasında en büyük taksonomik birimlerden birini temsil eder (Barka ve ark., 2016). Aktinobakteri grubuna ait türler sekonder metabolit açısından yaygın olarak taranmaktadır. Özellikle en çok çalışılan grup *Streptomyces*'dir. Fakat nadir aktinobakterilerinde sekonder metabolit üretimi açısından özellikle antibiyotik, antitümör ajanı, herbisit olarak, pestisit veya enzimler açısından iyi aday oldukları farklı çalışmalarla gösterilmiştir (Bérdy, 2012; Vickers, 2017).

*Micromonospora* cins üyeleri toprak, rizosfer, bitki dokuları ve denizel ortamlar gibi farklı birçok habitatlardan izole edilmiştir (Martínez-Hidalgove ark., 2020; Veyisoglu ve ark., 2020). *Micromonospora* cinsi, *Streptomyces* cinsinden sonra en çok sekonder metabolit üreten cins olarak bilinmektedir. Bu cins üyeleri gentamicin (Lancini ve Lorenzetti, 1993), rifamycins (Kim ve ark., 2006) gibi çok iyi bilinen antibiyotikler yanında Galtamycin B (Antalve ark., 2005), Levantilide C (Fei ve ark., 2013), Mintaimycins (Hu ve ark., 2022) gibi farklı etkinliğe sahip metabolitlerinde üreticileridir. Özellikle yeni metabolitlerin keşfi amacıyla farklı habitatlardan izolasyon çalışmaları günümüzde de devam etmektedir (Malisorn ve ark., 2020).

*Nonomuraea* cins üyeleri aerobik, Gram-pozitif, aşırı dallanmış substrat ve hava miselyumlarına sahip hareketsiz aktinomisetlerdir. *Nonomuraea* cins üyelerinin birçoğu topraktan izole edilmiş olmasına rağmen deniz ve nehir sedimenti, mağara veya bitki yaprağı gibi farklı ortamlardan izole edilenleri de vardır (Ozdemir-Kocak ve ark., 2014; Lipun ve ark., 2020; Saygin ve ark., 2020; Klykleung ve ark., 2020; Saricaoglu ve ark., 2020). Sealutomicins (Igarashive ark., 2021), Nonocarbolines A-E, -Carboline (Primahana ve ark., 2020) ve Akazamicin (Yangve ark., 2019) gibi moleküller son dönemde keşfedilmiş *Nonomuraea* türleri tarafından üretilen sekonder metabolitlerdir. Bu cins üyelerinin zengin bir ticari ürün, kayda değer bir antibiyotik ve enzim üreticisi olduğu düşünülmektedir.

Antibiyotik direnci küresel bir kriz olarak ortaya çıkmakta ve artan sayıda bakteriyel enfeksiyonun tedavisi zorlaşmaktadır. 1980'lerden beri keşfedilen yeni, klinik olarak uygun bir antibiyotik sınıfının olmaması nedeniyle, yaygın enfeksiyonlar ve küçük yaralanmaların ölümcül hale geldiğini bildirmiştir. Ortaya çıkan antibiyotik direnci sorununun üstesinden gelmek için dirençli mikroplara karşı güvenli ve etkili yeni antibiyotiklerin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır (Back ve ark., 2021). Mikrobiyal doğal ürünler ve türevleri, farmosötik, endüstri ve ziraat gibi alanlarda yeni antibiyotiklerin ve diğer biyoaktif mikrobiyal metabolitlerin keşfi açısından bu bileşiklerin önemli bir kaynağına sahiptir ve olmaya devam edecektir. Özellikle keşif çalışmalarında çalışılmamış ekosistemler ve ekstrem habitatlar tercih edilmektedir (Abdel-Mageed ve ark., 2021; Igarashive ark., 2021; Primahana ve ark., 2020; Yang ve ark., 2019).

16S ribozomal RNA dizileme analizleri, aktinobakterileri tanımlamak için kullanılan moleküler yöntemlerden biridir. 16S rRNA analizi ile birlikte G+C oranları dikkate alınarak yapılan son revizyon ile aktinobakteri sistematigi yeniden şekillenmiştir (Nouioui ve ark., 2018). 16S rRNA gen bölgesi analizleri sistematikte hala güncelliğini koruyan moleküler tekniklerden biri olup veri tabanının geniş olması ve belirli oranda korunmuş bölgelere sahip olmaları nedeniyle tercih edilmektedir (Tindall ve ark., 2010).

Bu çalışmada, Pazaryeri İlçesi'nde endemik olarak yetişen *Humulus lupulus* (Şerbetçi otu) rizosfer toprağından *Micromonospora* ve *Nonomuraea* üyelerinin izolasyonu, elde edilen

izolatların 16S rRNA gen bölgesi ile moleküler tiplendirilmesi ve antimikrobiyal aktivitelerinin disk difüzyon yöntemi ile belirlenmesi hedeflenmiştir.

## MATERYAL ve METOT

### *Micromonospora* ve *Nonomuraea* suşlarının izolasyonu

Şerbetçi otu (*Humulus lupulus*) rizosfer toprağından yapılan izolasyon çalışmasında; sükröz gradient santrifügasyon prosedürü ile dilüsyon plaka yöntemi uygulanarak aktinobakteri izolatları elde edilmiştir (Sembiring, 2000; Yamamura ve ark., 2003). Rizosfer örneğinden alınan toprak örnekleri steril kaplarda laboratuvara getirilmiş ve 15 gün süresince kurutulmaya bırakılmıştır. Steril havanda dövülen ve steril elekten geçirilen örneklerden 1 g tartılarak 9 ml ringer çözeltilisine eklenmiş ( $10^{-1}$  dilüsyonları) ve ilk dilüsyon 55 °C'de su banyosunda 30 dk bekletilmiştir. Dekontaminasyon işlemi sonrasında %10, 20 ve 30 sükröz yoğunluğuna sahip 10 ml'lik tüplerde hazırlanan sükröz çözeltilisinin üst kısmına 1 ml örnek ilave edilmiştir. Spor süspansiyonu ilave edilmiş tüpler santrifüj (oda sıcaklığında 30 dk, 240xg) edilerek ve bu örnekler  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  sulandırmaları yapılan toprak dilüsyonlarından önceden hazırlanan seçici besiyerlerine yayma plak tekniği ile inoküle edilmiş ve 28 °C'de 15 gün inkübe edilmiştir (Yamamura ve ark., 2003). Dilüsyon plaka yönteminde ise ilk dilüsyondan sonra ringer çözeltilisi içeren tüplerde seri sulandırma işlemi yapılmış ve  $10^{-5}$  ve  $10^{-6}$  dilüsyonlar kullanılarak yayma plaka yöntemi ile seçici besiyerlerine inoküle edilmiştir (Sembiring, 2000). Kullanılan besiyerleri ve ajanlar Çizelge 1'de verilmektedir.

**Çizelge 1.** Şerbetçi otu (*Humulus lupulus*) rizosfer toprak örneklerindeki *Micromonospora* ve *Nonomuraea* cins üyelerinin izolasyonu için kullanılan seçici ortamlar

Adı	Basal medium	Seçici ajan*
HV*	Hümitik asit-vitamin agar	Nalidilik asit (4 µg ml <sup>-1</sup> ), Fenol
ISP 2*	Yeast-malt ekstrakt agar	Rifamycine(4 µg ml <sup>-1</sup> ), Cylohexemide(50 µg ml <sup>-1</sup> ), Nalidilik asit (4 µg ml <sup>-1</sup> )
TYGA*	Trypton yeast glukoz agar	Nalidilik asit (4 µg ml <sup>-1</sup> ), Rifamycine(4 µg ml <sup>-1</sup> ), Cylohexemide(50 µg ml <sup>-1</sup> )
SM3*	Gauze's medium No.2	Nalidixic acid (10 µg ml <sup>-1</sup> ), novobiocin (10 µg ml <sup>-1</sup> )

\*Her bir izolasyonda kullanılan besiyerine nitatin (50 µg ml<sup>-1</sup>) ilave edilecektir

### Moleküler Karakterizasyon

İzolasyon plakalarında morfolojik olarak aktinobakteri morfolojisine benzer koloniler seçilerek saflaştırılmıştır. Saf kültürler %30'luk gliserol çözelti içerisine transfer edilerek -20 °C'de stoklanmıştır.

### Genomik DNA ve 16S rRNA gen bölgesi analizleri

DNA İzolasyon Kiti (İnvitrogen,USA), seçilen izolatların DNA'sını elde etmek amacıyla kullanılmıştır. İzolatlardan elde edilen DNA örneklerinin varlığı agaroz jel elektroforezi kullanılarak kontrol edilmiştir.

Aktinobakterilerin 16S bölgesinin çoğaltılmasında yaygın olarak kullanılan iki primer (27f ve 1525r) ile çoğaltma işleme gerçekleştirilmiştir (Lane, 1991). 16S rRNA gen bölgesinin PCR yöntemi ile çoğaltılmasında her bir örnek için 50 µl ölçüdeki bir reaksiyon karışımı hazırlanmıştır. Karışım; Hot Start Master Mix (25 µl), primerler (1 µl), DNA (1-2 µl) ve sudan (nükleaz içermeyen) oluşmaktadır. PCR reaksiyon koşulları; ön denatürasyon (94 °C, 2 dk, 1 döngü), denatürasyon (94 °C, 1 dk, 35 döngü), bağlanma (55 °C, 2 dk, 35 döngü), uzama (72 °C, 3 dk, 35 döngü) ve son uzama (72 °C, 8 dk, 1 döngü) basamaklarından oluşmuştur.

PCR reaksiyonu ile çoğaltılan 16S rRNA gen bölgesinin dizi analizi MacroGen (Hollanda) firmasından hizmet alımı yapılarak gerçekleştirilmiştir. MacroGen firması tarafından farklı 5 farklı primer (800r, MG3f, MG5f, 27f ve 1525r) kullanılarak 16S rRNA gen bölgesinin baz dizilimini ABI3730XL dizileme cihazı ile elde edilmiştir. ABI formatındaki dosyalar fasta formatına dönüştürüldükten sonra MEGAX programları kullanılarak karşılaştırmalı ve manuel olarak 5 farklı primerden elde edilen diziler birleştirilmiştir (Kumar ve ark., 2018). Birleştirilen diziler NCBI blast programında analiz edilmiştir. Daha sonra, bu diziler ExTaxon Server programı kullanılarak analizlerine devam edilmiştir (Kim ve Chun, 2014). İlgili izolatlara en yakın tip türleri belirlenmiş ve sonrasında tip türlerinin 16S rRNA gen dizileri NCBI; <http://www.ncbi.nlm.nih.gov> adreslerinden indirilerek elde edilmiştir. Tip türlerine ait diziler ile izolat/izolatlarla ait dizilerin hizalama işlemi MEGAX programında gerçekleştirilmiştir. Aynı program kullanılarak filogenetik analizler yapılmıştır. Filogenetik soyağaçlar, Neighbour-joining algoritması ve Jukes-Cantor uzaklık matrisi kullanılarak elde edilmiştir (Jukes ve Cantor, 1969). Filogenetik ağaçları oluşturma sırasında kullanılan bootstrap analizleri ise 1000 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

### **Antimikrobiyal Aktivite Testi**

*Micromonospora* ve *Nonomuraea* sp. suşlarının *S. aureus* (Gram pozitif), *E. coli* ve *P. aeruginosa* (Gram negatif), *S. cerevisiae* (maya) ve *C. albicans* (fungus) patojenlerine karşı etkileri incelenmiştir (Williams ve ark., 1983). Spor süspansiyonu hazırlanan suşlar nokta ekim yöntemi ile modifiye Bennett's agar ortamına inoküle edilmiş ve 30 °C 'de 5-7 gün inkübasyona bırakılmıştır (Jones, 1949). Gelişen koloniler üzerine, 3-5 ml 'lik kloroform dökülmüş ve öldürülen koloniler üzerine, daha sonra her biri steril %0.5'lik nutrient agar içerisinde 2 gün süreyle gelişen patojen test organizmalar 0.1 OD'ye ayarlanarak yayma plak yöntemiyle inoküle edilmiştir. İnokülasyon petripleri 37 °C 'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. Koloni etrafında meydana gelen açıklık bakterinin patojene karşı etkinliğe sahip olduğunu göstermektedir. İnhibisyon zon çapları kumpas ile ölçülmüştür.

### **BULGULAR VE TARTIŞMA**

#### ***Micromonosporave Nonomuraea* suşlarının izolasyonu**

Şerbetçi otu (*Humulus lupulus*) rizosfer toprağından alınan örneklerle dekontaminasyon işlemi uygulandıktan sonra dilusyon plaka yöntemi ve sükröz santrifügasyon metodu kullanılarak HV, ISP 2, TYGA ve SM3 agar gibi seçici besiyerlerine ekimleri yapılmış ve 10-14 günlük inkübasyona bırakılmıştır. İzolasyon prosedürleri sonucunda aktinobakteri benzeri izolatlar elde edilmiş ve tek koloni ekimi ile elde edilen izolatların saflaştırılması yapılmıştır. Saflaştırılan izolatların miselyum ve sporları %25'lik steril gliserol çözelti içerisine transfer edilerek -20 °C'de stoklanmıştır.

#### **Moleküler Karakterizasyon**

##### **Genomik DNA izolasyonu ve 16S rRNA gen bölgesi analizleri**

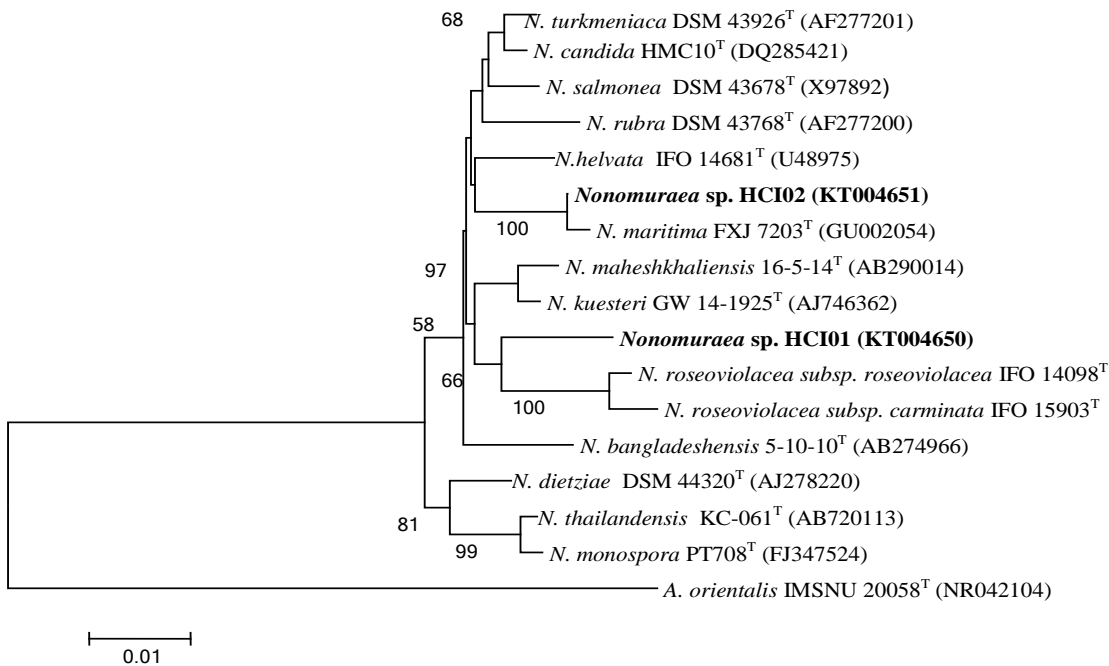
*Micromonospora* ve *Nonomuraea* benzeri izolatlar seçilmiş ve genomik DNA izolasyonları gerçekleştirilmiştir (Çizelge 2). DNA'nın varlığı jel elektroforez yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

**Çizelge 2.** 16S rRNA dizileme çalışmalarında kullanılan izolatlar ve ait oldukları cinsler

Organizma	Cinsi	Organizma	Cinsi
HCI 01	<i>Nonomurae</i> sp.	HCI 34	<i>Micromonospora</i> sp.
HCI 02	<i>Nonomurae</i> sp.	HCI 39	<i>Micromonospora</i> sp.
HCI 04	<i>Micromonospora</i> sp.	HCI 44	<i>Micromonospora</i> sp.
HCI 20	<i>Micromonospora</i> sp.	HCI 45	<i>Micromonospora</i> sp.
HSF 02	<i>Micromonospora</i> sp.	HCI 47	<i>Micromonospora</i> sp.
HCI 23	<i>Micromonospora</i> sp.	HCI 49	<i>Micromonospora</i> sp.

Saf DNA örnekleri kullanılarak 16S rRNA genini kodlayan DNA bölgesi universal primerler kullanılarak (27f ve 1525r) çoğaltılmıştır (Lane, 1991). Çoğaltılan 16S rRNA gen bölgesinin PCR ürünleri agaroz jel elektroforezi ile belirlenmiştir.

PCR amplifikasyon ürünlerinin baz dizi analizi MacroGen firmasından hizmet alımı yapılarak gerçekleştirilmiştir. 16S rRNA gen bölgesinin baz diziliminde farklı 5 farklı primer kullanılmış ve MacroGen firması tarafından ABI3730XL otomatik baz dizileme cihazıyla belirlenmiştir. Elde edilen dizilerin birleştirilmesinde MEGAX programı kullanılmış ve zayıf nitelikli baz dizileri uzaklaştırılmıştır. Oluşturulan dizi ile en yakın olduğu akraba tip türlerin dizileri MEGAX programı kullanılarak analiz edilmiştir. 16S rRNA baz dizilerinin filogenetik soyağaçları yine MEGAX programında Neighbour-joining algoritması ve Jukes-Cantor uzaklık matrisi kullanılarak çizilmiştir. Filogenetik ağaçlarda bootstrap analizleri 1000 tekarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

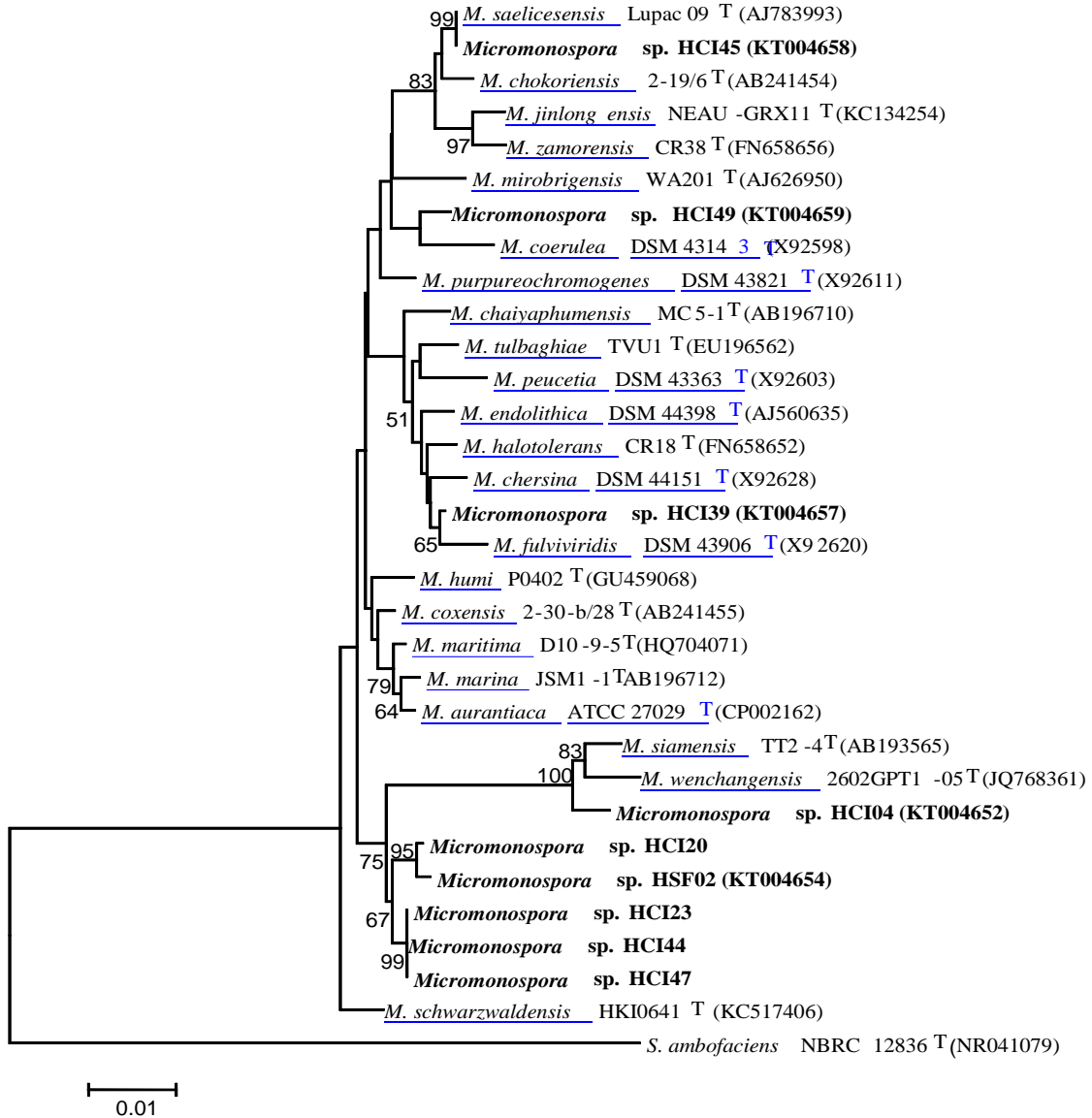


**Şekil 1.** Test organizmaları ile *Nonomuraea* cinsine ait tip türlerinin 16S rRNA gen bölgesinin Neighbour-joining filogenetik soy ağacı. Dış grup olarak *A. orientalis* kullanılmıştır

İzolasyon çalışmaları sonucunda elde edilen izolatların filogenetik analizleri sonucunda 2 izolatın *Nonomuraea* cins üyesi ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. *Nonomuraea* sp. HCI 01 izolatının *N. salmonea* tip türüne %98 benzerlik ve 28 nt (1149 bp) farklılığına sahip olduğu ve *Nonomuraea* sp. HCI 02 izolatının ise *N. maritima* ile % 99.2 benzerlik ile 11 nt (1477 bp) farklılığına sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 1).

Filogenetik analizler sonucunda 10 izolatın *Micromonospora* cinsine üye olduğu tespit

edilmiştir. *Micromonospora* sp. HCI 04, HCI 20, HCI 23, HCI 44, HCI 47 ve HSF 02 izolatlarının *M. siamensis* tip türü ile %99.0 ile %99.2 arasında benzerlik gösterdiği ve bu izolatların 10-14 nükleotit farklılığına sahip olduğu belirlenmiştir. *Micromonospora* sp. HCI 34 izolatu ise *M. coxensis* tip türüyle %99.1 benzerlik ve 11 nükleotit farklılığı göstermektedir. HCI 39 *Micromonospora* izolatu *M. fulviridis* ile %99.18 benzerliğe ve 12 nükleotit farklılığına sahip olduğu tespit edilmiştir. *Micromonospora* sp. HCI 45 izolatu ise *M. saeliensis* tip türü ile %99.59 benzerliğe ve 6 nükleotit farklılığına sahip olduğu belirlenmiştir. HCI 49 izolatu *M. purpureochromogenes* tip türü ile akrabalık ilişkisi olduğu görülmüştür (%99 benzerlik ve 14 nükleotit farklılık; Şekil 2).



**Şekil 2.** Test organizmaları ile *Micromonospora* cinsine ait tip türlerinin 16S rRNA gen bölgesinin Neighbour-joining filogenetik soy ağacı. Dış grup olarak *S. ambofaciens* kullanılmıştır

Ay ve ark.'nın yaptığı çalışmada *Micromonospora* izolatını Nemrut gölü sediment örneğinden izole etmiş ve 16S rRNA dizileme çalışmasında *M. radices* ile %99.4 benzerliğe sahip olduğunu belirlemişlerdir. Yapılan homoloji çalışması ve diğer kemotaksonomik, moleküler analizlerle yeni bir tür olarak literatüre kazandırmışlardır (Ay ve ark., 2020). Toprakten izole edilen NEAU-HG-1 izolatu ise *M. auratinigra* tip türüne %98.9 benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir (Sun ve ark., 2021). Yine farklı bir çalışmada topraktan izole edilen *Nonomuraea* sp.

FMN03 izolatı moleküler, nümerik ve kemotaksonomik analizlerle yeni bir tür olarak tanımlanmıştır (Ozdemir-Kocak ve ark., 2014). Karakum çölünden yapılan izolasyon çalışması ile Saygın ve arkadaşları 4 farklı yeni türü literatüre kazandırmışlardır. Farklı ortamlardan yapılan izolasyon çalışmaları ile olası yeni türlerin taramasında 16S rRNA gen bölgesi analizleri oldukça etkin olarak kullanılmaktadır. Sunulan çalışmada da *Micromonospora* ve *Nonomuraea* cinslerine ait olduğu belirlenen suşlardan potansiyel yeni tür olma ihtimali olan adaylar bulunmaktadır. Biyolojik çeşitliliğin ortaya konması ve yeni biyolojik aktif metabolit üreticilerinin keşfi amacıyla izolasyon ve tanımlama çalışmaları güncelliğini ve önemini korumaktadır.

### Antimikrobiyal Aktivite Testi

*Micromonospora* ve *Nonomuraea* cinsine ait suşların antimikrobiyal aktiviteleri 5 farklı patojene karşı test edilmiştir. Bu suşların antimikrobiyal etkinliklerinin en az 8 mm ile en çok 12 mm arasında olduğu tespit edilmiştir. Antimikrobiyal aktivite testi yapılan izolatların çoğu (6 izolat) Gram negatif bir bakteri olan *E. coli* bakterisinde inhibisyon oluşturmuştur. *P. aeruginosa* ve *C. albicans* patojenlerini ise hiçbir suşun inhibe etmediği belirlenmiştir (Çizelge 3).

**Çizelge 3.** *Micromonospora* ve *Nonomuraea* suşlarının patojen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etkileri

Örnekler	<i>E.coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>S. cerevisiae</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>
HCI 01	-	-	-	-	-
HCI 02	-	-	9 mm	-	-
HCI 04	-	-	10 mm	-	-
HCI 20	-	11 mm	-	-	-
HCI 23	8 mm	-	-	-	-
HCI 34	9 mm	-	-	-	-
HCI 39	9 mm	-	-	-	-
HCI 44	-	9 mm	-	-	-
HCI 45	10 mm	-	-	-	-
HCI 47	11 mm	-	-	-	-
HCI 49	11 mm	-	8 mm	-	-
HSF 02	-	12 mm	10 mm	-	-

*E. coli*'e karşı HCI 23 (8 mm), HCI 34 (9 mm), HCI 39 (9 mm), HCI 45 (10 mm), HCI 47 (11 mm) ve HCI 49 (11 mm) suşları etkinlik gösterirken *S.aureus*'a karşı HCI 20 (11 mm), HCI 44 (9 mm) ve HSF 02 (12 mm) suşları antimikrobiyal aktivite etkinliği göstermiştir. HCI 02 (9 mm), HCI 04 (10 mm), HCI 49 (8 mm) ve HSF 02 (10 mm) *S. cerevisiae*'a karşı etkinlik gösterdiği belirlenmiştir.

Benhadj ve ark.'nın yapmış olduğu çalışmada nadir aktinobakteri izolasyonu, moleküler tanımlaması ve izolatların antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan izolasyon çalışmasında *Actinomadura* sp., *Micromonospora* spp., *Nocardia* spp. ve *Nonomuraea* sp. izolatları elde edilmiş ve 16S rRNA analizleri ile filogenetik ilişkileri belirlenmiştir (Benhadj ve ark., 2019). Suşların antimikrobiyal özellikleri incelendiğinde *Micromonospora* suşlarından E1N386 suşunun *Staphylococcus* sp. izolatına, E5N430 suşunun ise yine *S. aureus* ve *Staphylococcus* sp. izolatına karşı aktivite gösterdiği belirlenmiştir. E5N429 suşu ise hiç bir patojen mikroorganizmaya karşı aktivite göstermediği tespit edilmiştir. *Nonomuraea* sp. izolatı ise *E. coli*, *Staphylococcus* sp. ve *Enterobacter sakazakii* karşı aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Bu çalışmada aynı zamanda antimikrobiyal aktivite çalışmalarında kullanım için 3 farklı besiyeri önerilmiş ve besiyeri farkına göre antimikrobiyal

etkinliğin değiştiği tespit edilmiştir. Genellikle aktinobakteri cins üyelerinin antimikrobiyal çalışmalarında Bennet's agar kullanılmakta olup bu çalışmada ISP 2 ve glukoz maya ekstrak agar (GYMA) kullanılabileceğini göstermişlerdir (Benhadj ve ark., 2019). Yaptığımız çalışmada *Micromonospora* ve *Nonomuraea* suşlarının antimikrobiyal etkinlikleri modifiye Bennet's agar kullanılarak belirlenmiş ve bazı suşlardaki düşük etkinliğin nedeninin kullanılan besiyeri olabileceği düşünülmüştür. Ancak birçok tarama çalışmasında standart olarak Bennet's agar kullanılıyor olması nedeniyle çalışmamızda besiyeri olarak tercih sebebi olmuştur (Ouhdouc ve ark., 2001).

Igarashi ve ark.'nın yaptığı çalışmada *Nonomuraea* suşundan yeni bir molekül elde etmişler ve bu molekülün yüksek antimikrobiyal etkinliğe sahip olduğunu belirlemişlerdir. Buldukları bu moleküle Sealutomi cins adını veren araştırmacılar özellikle dirençli *Enterobacter* gruplarına karşı etkinlik elde etmeleri umut vericidir (Igarashi ve ark., 2021). Bu çalışmada elde edilen *Nonomureae* suşlarının antimikrobiyal etkinliklerinin oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Farklı patojenlere karşı etkinlik çalışmaları yapılarak daha geniş bir taramanın yapılması suşların etkinlik profilini belirleyebilmek için faydalı olacağı düşünülmektedir. Derin deniz ortamında bulunan süngerden izole edilen *Micromonospora* izolatının antimikrobiyal aktivitesi farklı patojenlere karşı test edilmiştir (Back ve ark., 2021). Gram pozitif patojenlere karşı iyi bir aktivite göstermezken Gram negatif patojenlere karşı oldukça yüksek bir aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışmada 2 farklı *E. coli* tip suşu kullanılmış ve bu suşlara karşı aktivite farklılığı gözlemlenmiştir. *Micromonospora* izolatlarının *E.coli*'e karşı daha etkin olduğu belirlenmiştir. *P. aeruginosa* ve *C. albicans*'a karşı hiç bir izolatın aktivite göstermediği tespit edilmiştir (Back ve ark., 2021). Sunulan bu çalışmada kullanılan *Micromonospora* suşlarının funguslara karşı etki etmemesi, Gram pozitif patojenlere karşı düşük aktivite göstermesi ve Gram negatif patojenlere daha etkin olması yapılan çalışmanın literatürle de uyumlu olduğunu göstermektedir.

Doğal aktif metabolit eldesi amacıyla yapılan çalışmaların derlendiği literatürde, birçok *Micromonospora* izolatının farklı lokalitelerden eldesi ve sekonder metabolitlerinin tanımlanması yapılmıştır (Hifnawy ve ark., 2020). Bu çalışma ile bir aktinomiset cinsinden ortaya çıkabilecek olağanüstü biyosentetik çeşitliliği özetlemekle birlikte yeni doğal ürünler arayışında keşfedilmemiş türleri keşfetmeye yönelik gelecekteki çalışmaları desteklemektedir. Enfeksiyonlara karşı mücadelede de yeni antibiyotiklerin, antiviral ve antifungallerin tespiti oldukça önemlidir. Bu nedenle yeni türlerin keşfi yeni metabolitlerinde keşfini sağlayabileceği öngörülmektedir.

## SONUÇ

Farklı çevrelerde yaşayabilen aktinobakterilerin izolasyonu, tanımlaması ve yeni biyolojik aktif metabolit taramaları oldukça önemlidir. Özellikle son dönemde mikrobiyal kaynaklı enfeksiyonların tedavisinde antibiyotiklerin yetersiz kalması, patojenlerin direnç geliştirmesi sağlık alanında önemli sorunlar arasındadır. Yeni antibiyotiklerin keşfi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, rizosfer toprağından yapılan izolasyon çalışmasında *Micromonoispora* ve *Nonomuraea* izolatları elde edilmiş ve 16S rRNA dizi analizleri ile moleküler tanımlamaları yapılmıştır. Antimikrobiyal özellikleri belirlenen suşların özellikle Gram negatif bakterilere karşı etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir. Yeni antibiyotik ve aktif sekonder metabolit açısından daha ileri çalışmalarla tanımlamaları yapılabilecek olan bu izolatların ticari değerleri önem arz etmektedir. 16S rRNA analizleri ile de olası yeni türlerin belirlenmesi sağlanmış ve ileri sistematik çalışmalar ile literatüre kazandırılması amaçlanmaktadır.



**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından “2013-01.BİL.13-01” kodlu proje ile desteklenmiştir.

**Çıkar Çatışması**

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

**KAYNAKLAR**

- Abdel-Mageed WM, Al-Wahaibi LH, Lehri B, Al-Saleem MS, Goodfellow M, KusumaAB, . . .Jaspars M, 2021. Biotechnological and Ecological Potential of *Micromonospora provocatoris* sp. nov., a Gifted Strain Isolated from the Challenger Deep of the Mariana Trench. *Marine Drugs*, 19(5): 243.
- Antal N, Fiedler HP, Stackebrandt E, Beil W, Ströch K, Zeeck A, 2005. Retymicin, Galtamycin B, Saquayamycin Z and Ribofuranosyllumichrome, novel secondary metabolites from *Micromonospora* sp. Tü 6368. *The Journal of Antibiotics*, 58(2): 95-102.
- Ay H, Nouioui I, Klenk HP, Cetin D, Igual JM, Sahin N, Isik K, 2020. Genome-based classification of *Micromonospora craterilacus* sp. nov., a novel actinobacterium isolated from Nemrut Lake. *Antonie van Leeuwenhoek*, 113(6): 791-801.
- Back CR, Stennett H L, Williams SE, Wang L, Ojeda Gomez J, Abdulle OM, . . . Jepson MA, 2021. A new *Micromonospora* strain with antibiotic activity isolated from the microbiome of a mid-Atlantic deep-sea sponge. *Marine Drugs*, 19(2): 105.
- Barka, EA, Vatsa P, Sanchez L, Gaveau-Vaillant N, Jacquar, C, Klenk HP, . . . van Wezel GP, 2016. Taxonomy, physiology, and natural products of Actinobacteria. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 80(1): 1-43.
- Benhadj M, Gacemi-Kirane D, Menasria T, Guebla K, Ahmane Z, 2019. Screening of rare actinomycetes isolated from natural wetland ecosystem (Fetzara Lake, northeastern Algeria) for hydrolytic enzymes and antimicrobial activities. *Journal of King Saud University-Science*, 31(4): 706-712.
- Bérdy J, 2012. Thoughts and facts about antibiotics: where we are now and where we are heading. *The Journal of Antibiotics*, 65(8): 385-395.
- Fei P, Chuan-Xi W, Yang X, Hong-Lei J, Lu-Jie C, Uribe P, . . . Yun-Yang L, 2013. A new 20-membered macrolide produced by a marine-derived *Micromonospora* strain. *Natural Product Research*, 27(15): 1366-1371.
- Hu X, Wang Y, Zhao C, Li S, Hu X, You X, . . . Jiang B, 2022. Mintaimycins, a Group of Novel Peptide Metabolites from *Micromonospora* sp. C-3509. *Molecules*, 27(4): 1150.
- Igarashi M, Sawa R, Umekita M, Hatano M, Arisaka R, Hayashi C, . . . Kato C, 2021. Sealutomicins, new enediyne antibiotics from the deep-sea actinomycete *Nonomuraea* sp. MM565M-173N2. *The Journal of Antibiotics*, 74(5): 291-299.
- Jones KL, 1949. Fresh isolates of actinomycetes in which the presence of sporogenous aerial mycelia is a fluctuating characteristic. *Journal of Bacteriology*, 57(2): 141-145.
- Jukes TH, Cantor CR, 1969. Evolution of protein molecules. *Mammalian Protein Metabolism*, 3: 21-132.
- Kim M, Chun J, 2014. 16S rRNA gene-based identification of bacteria and archaea using the EzTaxon server *Methods in Microbiology* (Vol. 41: 61-74): Elsevier.
- Kim TK, Hewavitharana AK, Shaw PN, Fuerst JA, 2006. Discovery of a new source of rifamycin antibiotics in marine sponge actinobacteria by phylogenetic prediction. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(3): 2118-2125.
- Kumar S, Stecher G, Li M, Knyaz C, Tamura K, 2018. MEGA X: molecular evolutionary genetics analysis across computing platforms. *Molecular Biology and Evolution*, 35(6): 1547.
- Lancini G, Lorenzetti R, 1993. Biosynthesis of secondary metabolites *Biotechnology of Antibiotics and Other Bioactive Microbial Metabolites* (ss. 95-132): Springer.

- Malisorn K, Embaen S, Sribun A, Saeng-in P, Phongsopitanun W, Tanasupawat S, 2020. Identification and antimicrobial activities of *Streptomyces*, *Micromonospora*, and *Kitasatospora* strains from rhizosphere soils. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 10(02): 123-112.
- Martínez-Hidalgo P, Flores-Félix JD, Velázquez E, Brau L, Trujillo ME, Martínez-Molina E, 2020. High taxonomic diversity of *Micromonospora* strains isolated from *Medicago sativa* nodules in Western Spain and Australia. *Systematic and Applied Microbiology*, 43(1): 126043.
- Nouioui I, Carro L, García-López M, Meier-Kolthoff JP, Woyke T, Kyrpides NC, . . . Göker M, 2018. Genome-based taxonomic classification of the phylum Actinobacteria. *Frontiers in Microbiology*, 2007.
- Ouhdouch Y, Barakate M, Finance C, 2001. Actinomycetes of Moroccan habitats: isolation and screening for antifungal activities. *European Journal of Soil Biology*, 37(2): 69-74.
- Ozdemir-Kocak F, Isik K, Veyisoglu A, Tatar D, Sahin N, 2014. *Nonomuraea muscovyensis* sp. nov., isolated from soil. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 64(7): 2467-2472.
- Primahana G, Risdian C, Mozef T, Sudarman E, Köck M, Wink J, Stadler M, 2020. Noncarbolines A–E,  $\beta$ -carboline antibiotics produced by the rare actinobacterium *Nonomuraea* sp. from Indonesia. *Antibiotics*, 9(3): 126.
- Sembiring L, 2000. Selective isolation and characterisation of streptomycetes associated with the rhizosphere of the tropical legume, *Paraserianthes falcataria* (L) Nielsen. University of Newcastle upon Tyne.
- Sun X, Qiu S, Luo X, Jin P, Zhao J, Wu X, . . . Xiang W, 2021. *Micromonospora rubida* sp. nov., a novel actinobacterium isolated from soil of Harbin. *Antonie van Leeuwenhoek*, 114(6): 697-708.
- Tindall BJ, Rosselló-Móra R, Busse HJ, Ludwig W, Kämpfer P, 2010. Notes on the characterization of prokaryote strains for taxonomic purposes. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 60(1): 249-266.
- Veyisoglu A, Carro L, Cetin D, Igual JM, Klenk HP, Sahin N, 2020. *Micromonospora orduensis* sp. nov., isolated from deep marine sediment. *Antonie van Leeuwenhoek*, 113(3): 397-405.
- Vickers NJ, 2017. Animal communication: when i'm calling you, will you answer too? *Current Biology*, 27(14): 713-715.
- Williams S, Goodfellow M, Alderson G, Wellington E, Sneath P, Sackin M, 1983. Numerical classification of *Streptomyces* and related genera. *Microbiology*, 129(6): 1743-1813.
- Yamamura H, Hayakawa M, Iimura Y, 2003. Application of sucrose-gradient centrifugation for selective isolation of *Nocardia* spp. from soil. *Journal of Applied Microbiology*, 95(4): 677-685.
- Yang T, Yamada K, Zhou T, Harunari E, Igarashi Y, Terahara T, . . . Imada C, 2019. Akazamicin, a cytotoxic aromatic polyketide from marine-derived *Nonomuraea* sp. *The Journal of Antibiotics*, 72(4): 202-209.

**To Cite:** Yetissin F, Kardeş I, 2022. Acetone O-(4-chlorophenylsulfonyl)Oxime as an Agent Alleviating the Adverse Effects of Drought Stress in Maize. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2014 - 2026.

## Acetone O-(4-chlorophenylsulfonyl)Oxime as an Agent Alleviating the Adverse Effects of Drought Stress in Maize

Fuat YETİŞSİN<sup>1\*</sup>, İnci KARDEŞ<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** The negative effects of drought stress, which is the most effective type of stress on the yield loss of crops with a rate of 26% among abiotic stresses, are increasing day by day with global warming. The purpose of the study is to find out if Acetone O-(4 chlorophenylsulfonyl) oxime (AO) has positive effects on the metabolism of maize seedlings under drought or not. The following experimental setup was established: 18 hours distilled water Control (C), 6 hours 0.66 mM AO+12 hours distilled water (AO), 6 hours distilled water+12 hours 3% PEG (D), and 6 hours 0.66 mM AO+12 hours 3% PEG (AO+D). While ABA content decreased in AO application compared to control, it was determined that ABA decreased in AO+D application compared to D. While a difference could not be determined between AO by control and between D by AO+D applications on RWC content, it was observed that stress significantly reduced in RWC. It was determined that AO increased the Photosynthetic pigment content in the AO+D compared to the D. It was determined that AO reduced MDA and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> content by regulating the activities of antioxidant system enzymes. It was observed that the proline content increased in AO application compared to control and in AO+D application compared to D. While ASA content decreased in AO application compared to control, it was determined that ASA content increased in AO+D application compared to D. Significant fluctuations in the contents of phenolic substances were determined. As a result, the pre-application of AO to maize under drought stress may prevent the formation of radicals, and this situation is thought to be due to the antioxidative properties of AO.

**Keywords:** Antioxidant system, water stress, zea mays, abscisic acid, phenolics

<sup>1</sup>Fuat YETİŞSİN ([ORCID: 0000-0001-6085-7610](https://orcid.org/0000-0001-6085-7610)), Mus Alparslan University, Vocational School of Technical Sciences, Department of Plant and Animal Production, Muş, Turkey

<sup>2</sup>İnci KARDEŞ ([ORCID: 0000-0002-2391-2104](https://orcid.org/0000-0002-2391-2104)), Mus Alparslan University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Biology, Muş, Turkey

\*Corresponding Author: Fuat YETİŞSİN, e-mail: f.yetissin@alparslan.edu.tr

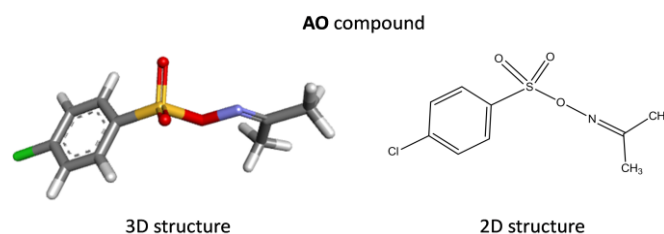
This study was produced from İnci KARDEŞ's Master's thesis.

## INTRODUCTION

As of the abiotic stress factors, drought stress is one of the most devastating factors on the growth, development, and productivity of plants. Its dramatic effects are considered to increase further in the future (Nadeem et al., 2019). The relevant stress factor constitutes 26% of natural stress factors. As the in case of drought stress faced, the plants exhibit critical morphological, biochemical, and Physiological plasticity as a response to the stress for their survival. Those responses are regarded as an active plant defense mechanism (Levitt, 1980). Plants protect and maintain their cellular structure through an orchestrated antioxidant system, viz. enzymatic and non-enzymatic compounds (Gill and Tuteja, 2010; Cramer et al., 2011).

Drought stress can cause moderate water loss causing stomata closure and restriction of gas exchange, and complete disruption of the cell structure and metabolic activities, so as a result, vegetative tissue in most plants cannot enter the process of recovery when the water ratio decrease below 30% (Smirnoff, 1993). As a common environmental stress factor that affects plant growth and yield, drought causes several molecular, biochemical, and physiological responses in plants. Consequently, plants can adapt to limited environmental conditions and develop some tolerance mechanisms (Arora et al., 2002). Water scarcity is firstly sensed in the roots of plants, and the abscisic acid (ABA) produced by roots regulates the closure of the stomata by moving to the leaves to prevent water loss (Pei et al., 2000). Pre-applications of various plant metabolites have been made to alleviate the undesirable effects of abiotic stresses (Ahmad et al., 2013). Pre-application of hormones and metabolites can be an efficient and cost-effective way to increase plants' abiotic stress tolerance (He et al., 2009; Hamdia and Shaddad, 2010).

In plants, oximes are chemical compounds that contain nitrogen and have very important functions, which are formed as a result of secondary metabolism (Sørensen et al. 2018). Since various organic sulfonate derivatives such as AO show anticancer, antimicrobial, apoptosis inducer, enzyme inhibition, chelating, and anti-inflammatory biological properties, the interest in these compounds is increasing day by day (Kendre et el. 2019; Kanabar et al. 2020; Taslimi et al. 2021; Su et al. 2021; Yetişsin and Kardeş, 2021; Korkmaz and Bursal, 2022; Şenkardeş et al. 2022). It can be said that Acetone O-(4-chlorophenylsulfonyl)oxime (AO), a sulfonated derivative of acetone oxime, can provide the attachment of radicals due to the atoms it has and the double bonds in its structure. Since electronegative or electropositive groups in the molecular structure are known to increase the stability of radicals, the electron-withdrawing -Cl group in the structure of AO has the feature of increasing the stability of radicals (Korkmaz and Duran, 2021; Korkmaz, 2021a, 2021b).



**Figure 1.** Structure of acetone O-(4-chlorophenylsulfonyl) oxime (AO)

Maize (*Zea mays L.*), a significant grain product grown across the world, is produced and consumed the most in China after the USA (Gale et al., 2014; Ashraf et al. 2016). Maize production, which is an important component of global food security, is on the rise because of the increasing demand in various industries (Rosegrant et al., 2012). Maize is very sensitive to water deficiency and is cultivated in large areas in both hemispheres (Haarhoff and Swanepoel, 2018). Drought stress not

only causes a decline in photosynthetic rate and relative water content in the maize plant, but also causes cellular drying, protein oxidation, free radical formation, impaired enzymatic activity, and lipid peroxidation (Hussain et al., 2019).

Along with the study, we hypothesized that the potential radical formation would be buffered/stabilized through an exogenous application of AO due to the chemical structure. In this regard, the protective effects of AO were assayed against drought stress in maize through an array of physiological and biochemical attributes. To our best knowledge, the effects of AO was for the first time examined for its potential effects against drought stress.

## MATERIALS AND METHODS

### Plant Materials and Treatments

Maize seeds, ADA-523 were sown into 10 pots with soil. Six seeds were sown in each pot and seedlings were left for a 4-week-cultivation in the growth chamber under a relative humidity of 60±5%, a light intensity of 400  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ , a temperature of 25±2 °C, and a photoperiod of 16/8 hours. AO concentration was identified according to the preliminary test in which the measurement of the contents of MDA and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was carried out at 0.66 mM of AO. The results of drought stress experiments in previous studies have shown that 2% -10% PEG concentrations can be sufficient. In this study, it was decided that it would be more appropriate to use a PEG concentration of 3% as the root system of the plants is cut. The experiments were carried out in a randomized block design with 3 replications. Four seedlings were cut (2 cm above the ground level), put in the glass tubes with distilled water, and left in the tubes for one hour to decrease the effect of the cut on the seedlings. Then, they subjected the treatments of AO and PEG solutions, (0.66 mM and 3%, respectively). The treatment groups of the study were as follows: 18-hour distilled water Control (C), first 6-hour AO+ then 12-hour distilled water (AO), first 6-hour distilled water + then 12-hour PEG (D), and first 6-hour AO+ then 12-hour PEG (AO+D) (In many previous studies by our group, it was determined that 12 hours was suitable for drought and 6 hours was suitable for pre-application). After seedlings were subjected to these treatments, a liquid nitrogen treatment was carried out on them and then they were kept in a fridge at -20 °C until the following parameters were measured.

### Determining relative water content (RWC)

RWC was determined using the following formula reported by Barrs and Weatherley, (1962):

$$\text{RWC (\%)} = [(\text{FW} - \text{DW})/(\text{TW} - \text{DW})] \times 100,$$

where FW refers to fresh weight, DW to dry weight, and TW to Turgid weight.

### Determining the contents of chlorophyll and carotenoids

Carotenoid and chlorophyll contents of the maize leaves were determined using the technique reported by Arnon (1949). Briefly, 0.25 g of fresh leaves were subjected to homogenization with acetone (5 ml, 80%). The homogenate was centrifuged for five minutes at 5000 rpm at room temperature. The supernatant absorbance was measured at 450, 645, and 663 nm (Nicolet evolution 100, Thermo Scientific, USA). The determination of pigment contents was done using the equations reported by Lichtenthaler (1987).

### Determining of malondialdehyde (MDA) content

The levels of lipid peroxidation were measured based on the MDA contents by the method proposed by

Heath and Packer (1968). The fresh maize leaves (0.5 g) were subjected to homogenization using a pestle and mortar in trichloroacetic acid solvent (0.1%). The mix was left for centrifugation for 5 minutes at 15000 rpm and then, TBA (thiobarbituric acid, 4 ml, 0.5%) in 20% TCA was transferred

to the supernatant (1 ml). The supernatant absorbance was measured at 600 and 532 nm. The difference between the absorbance values at 532 and 600 nm was calculated. The resulting value was used in the formula ( $A = E \cdot c \cdot l$ ) to compute the MDA concentration ( $\epsilon = 155 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

#### **Determining of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) content**

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contents were determined according to the method reported by Velikova et al. (2000). The fresh leaves (0.25 g) were subjected to homogenization by crushing with charcoal (0.1 g) in TCA (5 ml, 0.1 %). The mix was centrifuged for 15 minutes at 15 000 rpm and 4°C. Later, the supernatant (1000 µl) was put into a glass cuvette and mixed with 1 M KI (1500 µl) and phosphate buffer (10mM, pH 7.0). The solution absorbance was measured at 390 nm.

#### **Determining the antioxidant enzyme activities**

##### **Determining the SOD (Superoxide Dismutase) activity**

SOD (EC 1.15.1.1) activities were measured using the method reported by Beauchamp and Fridovich (1971). The reaction was started by adding a mixture of 50 µl plant extract, 0.1 mM EDTA, 50 mM potassium phosphate buffer (pH 7.0), and 13 mM NBT (nitro blue tetrazolium) to 2 µM riboflavin. The mix was subjected to “white light” at  $375 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  for 10 minutes. The absorbance was measured at 560 nm.

##### **Determining the GPX (Guaiacol peroxidase) activity**

GPX (EC 1.11.1.7) activities were measured in line with the method reported by Urbanek et al. (1991). The 2 ml reaction mixture of 100 mM potassium phosphate buffer (pH 7.0), 0.1 mM EDTA, 5mM guaiacol, 15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and 50 µl enzyme extract was measured at 470 nm for 1 minute to determine the enzyme activity. The GPX activities were computed using the extinction coefficient ( $\epsilon = 26.6 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

##### **Determining the CAT (Catalase) activity**

CAT (EC 1.11.1.6) activities were determined using the method reported by Aebi (1983). The enzyme activity was determined by means of measuring 1 mL mix that contains 20 µl enzyme extract, 30 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and 50 mM potassium phosphate buffer (pH 7.0) at 240 nm for 5 minutes. The enzyme activities were computed using the extinction coefficient ( $\epsilon = 39.4 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

##### **Determining the APX (Ascorbate Peroxidase) activity**

APX (EC 1.11.1.11) activities were determined relative to the decrease in the absorbance at 290 nm (Nakano & Asada 1981). The enzyme activities were determined by the measurement of 1mL reaction mix that contains 20µl enzyme extract, 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 250 µM ASC (ascorbate), and 50 mM potassium phosphate buffer (pH 7.0). The enzyme activities were computed using the extinction coefficient ( $\epsilon = 2.8 \text{ mM} \cdot \text{l cm}^{-1}$ ) for ASC at 290 nm.

##### **Determining of proline content**

For quantification of proline content, 0.2 g of fresh leaves was subjected to homogenization in 10 mL sulphosalicylic acid (3%). After the mix was filtered, it was centrifuged for 5 minutes at 22 °C and 5000 rpm. The supernatant (1 mL) was mixed with ninhydrin (1mL) and acetic acid (1 mL). Then, the mix was left for incubation for one hour at 100 °C and cooled in ice. Later on, 3 mL of toluene was transferred onto the samples, and then the mix was vortexed. The samples were transferred into tubes and subjected to centrifugation for 5 minutes at 4000 rpm. The supernatant was put into the cuvette, and the optical density of the toluene solution was measured using a spectrophotometer at 520 nm (Bates et al., 1973). The results were expressed in µg g<sup>-1</sup> fresh weight.

### Determining of ABA, ASA and phenolic compounds contents

To determine the amount of abscisic acid (ABA), ascorbic acid (ASA) and phenolic contents by HPLC, the last concentrations of abscisic acid, ascorbic acid, 4-hydroxybenzoic acid, 3,4-dihydroxybenzoic acid, trans-coumaric acid, myricetin, apigenin, kaempferol, catechol, rosmarinic acid and cinnamic acid standards were weighed to obtain solutions with a concentration of 10 mg mL<sup>-1</sup>. Then, 1% acetonitrile and acetic acid were added (at a rate of 1/9, respectively) to the standards, and methanol was added at the same rates to prepare stock standards. The stock standards were used for the calibration curve after they were diluted as 10, 25, 50, 75, and 100 µg mL<sup>-1</sup> (Tapan, 2016). The concentration of maize leaf extracts was diluted as 20 mg/mL by using the solutions that were used in the standard. The extracts were loaded to an HPLC by filtering with a 0.45 µm membrane filter. HPLC analysis was performed by using the Agilent Technologies 1260 Infinity II HPLC (Agilent, USA). The HPLC configuration was as follows: a G7130A column furnace (28°C), a 1260 Quat Pump VL pump with a flow rate of 1.0 mL/minutes, a 1260 DAD WR detector (at 272, 280, and 310 nm), and a 1260 Vial sampler (20 µL injected). ACE 5 C18 (250 x 4.6 mm) was used as the analytical column for the analysis.

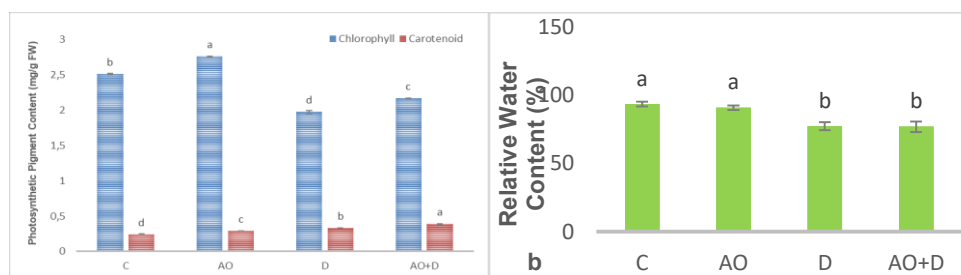
### Statistical analysis

The experiments were designed in randomized blocks with 3 repetitions. SPSS (v.17, SPSS Inc., U.S.A.) was used to analyze the data. Duncan's Multiple Range Test was applied to determine the statistical significance. Statistical significance was set at P<0.05 in all the analyses.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Pigment Contents

The leaves' chlorophyll content was found to be statistically significantly higher in AO alone treatment than in the others (Figure 2). AO+D treatment significantly increased chlorophyll content compared to drought treatments. AO+D treatment was observed to yield the significantly highest carotenoid content. The control treatment had the lowest carotenoid content. Carotenoid content of D treatment was higher than AO application and lower than AO+D application. Drought stress decreases the contents of total carotenoid and chlorophyll in soybean under drought stress (Basal et al., 2020). Mishra et al., (2020) asserted that the total chlorophyll contents significantly decreased in maize seedlings subjected to drought stress. In the present study, we found that total chlorophyll of AO alone treatment was significantly higher than other treatments, also AO+D treatment prevented degeneration of chlorophyll compared to drought. As for carotenoid contents, drought treatments increased carotenoid contents compared to control. Conspicuously, seedlings treated with AO+D were found to have a better carotenoid content compared to drought application. Results obtained from seedlings under drought stress showed that AO had a protective effect on the contents of both carotenoid and chlorophyll.



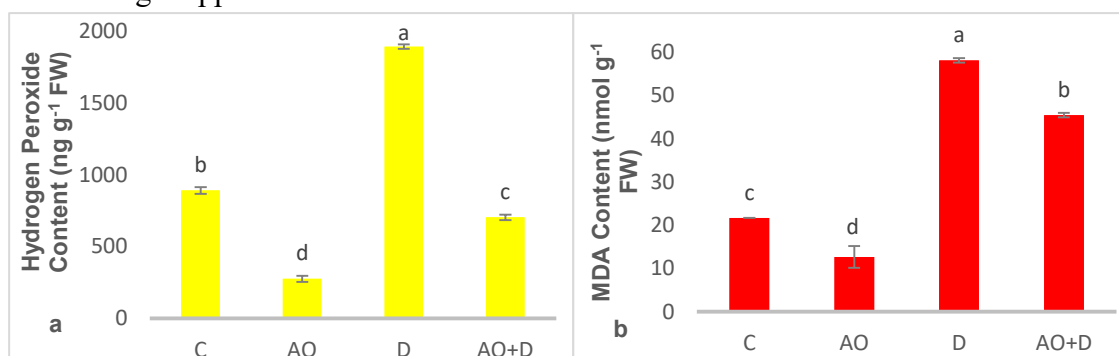
**Figure 2.** The effect of AO application on RWC and photosynthetic pigment content under drought stress conditions. The difference between the bars with the same letters on the columns is insignificant ( $P < 0.05$ )

### Relative water content (RWC)

The maize leaf RWC was given in Figure 2b. Drought alone treatment significantly decreased water content in comparison to control and solo treatment of AO ( $p < 0.05$ ). A significant difference between C and AO, and also between D and AO+D treatments in terms of water content was not determined. Drought stress causes a decrease in the RWC content (Hussain et al., 2019). Elbasan et al., (2020) noted that *Oryza sativa* exposed to drought stress yielded a decreased water content, and the application of scandium improved the water content. In the current study, while RWC was the highest at the control and AO alone application, drought and AO+D treatments reduced RWC compared to control and AO alone. However, a statistically significant difference could not be found between control and AO alone, and also between drought and AO+D.

### Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Content

Figure 3a shows the hydrogen peroxide contents. AO treatment was found to have the least effect on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation compared to the control, drought, and AO+D treated seedlings. Conspicuously, the significantly highest hydrogen peroxide content was observed in the groups subjected to drought. AO+D application significantly alleviated the phytotoxic effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> compared to drought application.



**Figure 3.** The effect of AO application on MDA content and hydrogen peroxide content under drought stress conditions. The difference between the bars with the same letters on the columns is insignificant ( $P < 0.05$ )

### Malondialdehyde (MDA) content

The effects of AO on the membrane damage were examined through MDA analysis (Figure 3b). The drought treatment was found to yield the highest MDA content, while the AO treatment was found to yield the lowest MDA content. A significant MDA formation decrease was observed in the AO+D treatment compared to the drought treatment. MDA is known to be a product of lipid peroxidation that occurs as a result of ROS accumulation in stressed plants (Mittler, 2002). It was stated that MDA content increased in *Brassica rapa* plants under the conditions of drought stress, and a statistically significant decrease occurred in MDA content with salicylic acid pre-application (Lee et al. 2019). In the current study, AO application reduced the level of MDA formation compared to control. Similarly; The fact that AO+D application significantly reduced MDA content compared to D suggests that AO alleviates the negative effects of stress on the membrane system. In a study carried on *Oryza sativa* seeds, Lui et al. (2019), stated that drought stress caused an increase in the MDA content, similar to our study. The decrease in MDA content in AO+D application compared to drought application and the accompanying decrease in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> content indicates that the AO substance contributes significantly to the scavenging of ROS.



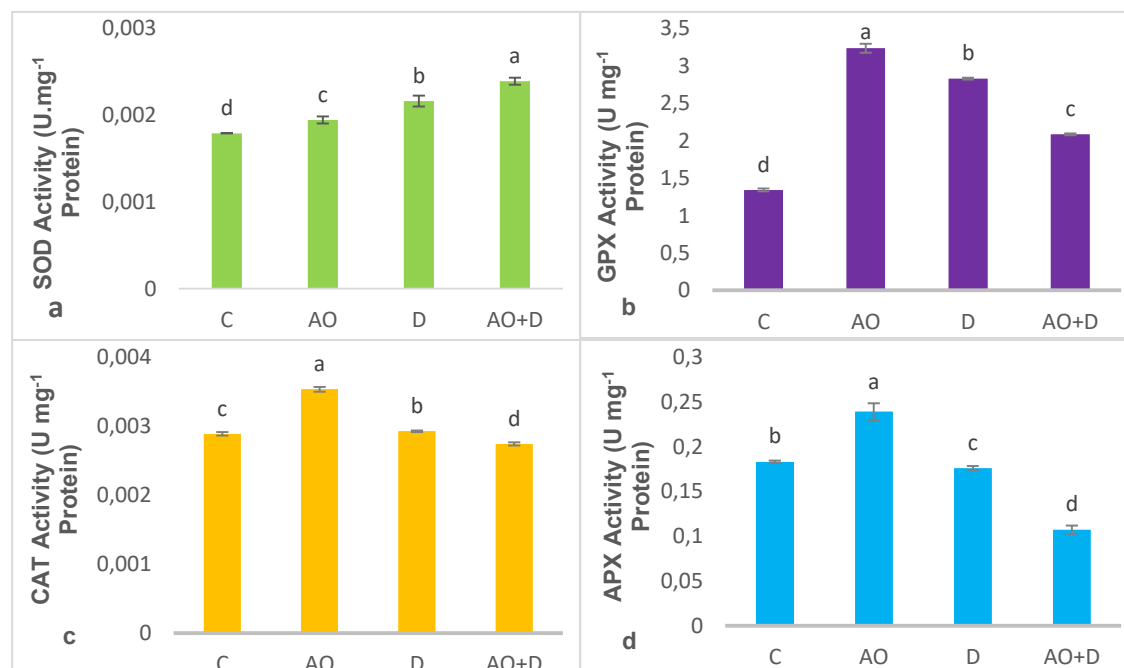
## Antioxidant enzyme activities

### SOD enzyme activity

The seedlings subjected to drought showed a considerably increased SOD activity than those not subjected to drought. The seedlings subjected to AO were found to show the higher SOD activity compared to own controls (Figure 4a).

### GPX enzyme activity

AO application was found to cause a significant increase in GPX activity compared to all other applications. AO+D treated seedlings decreased GPX activity level compared to drought (Figure 4b). AO+D applied seedlings had the lowest GPX activity compared to the control application.



**Figure 4.** The effect of AO application on the activities of CAT, GPX, APX, and SOD under drought stress conditions. The difference between the bars with the same letters on the columns is insignificant ( $P < 0.05$ )

### CAT enzyme activity

AO+D treatment was found to cause the lowest CAT activity compared to all other treatments. Seedlings exposure to AO alone has the highest CAT activity. Seedlings exposed to drought increased CAT activity compared to control (Figure 4c).

### APX enzyme activity

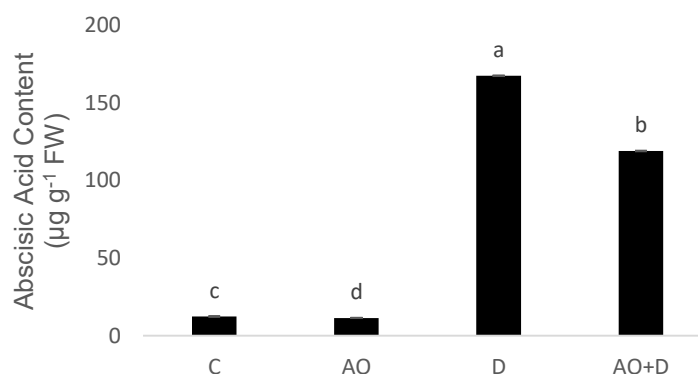
The AO+D was found to cause the lowest APX activity in the seedlings among all the treatments. On the other hand, the treatment of AO alone yielded the highest APX activity. The drought-treated seedlings were found to have a statistically significantly lower APX activity than those in the treatment groups of control and AO alone (Figure 4d).

Drought induces a redox reaction and causes the formation of  $H_2O_2$  and superoxide ( $O_2^{\bullet-}$ ) (Hossain et al., 2019; Lee et al., 2019). The hydroxyl radicals ( $\bullet OH$ ) are formed by the Haber-Weiss reaction, that is, the reaction of superoxide ( $O_2^{\bullet-}$ ) and  $H_2O_2$ . Increased drought stress can induce Fenton reaction, causing oxidative damage (Smirnoff 1993). This mechanism might explain the  $H_2O_2$  accumulation observed in drought-treated seedlings (Figure 3a). Moreover, the SOD, APX, GPX, and CAT activities were found to be higher in these experimental groups compared to others (Figures 4a, 4b, 4c, and 4d). The reason for this situation may be that the ascorbic acid content is higher in drought application compared to control (Figure 6B). In a study conducted on *Amarantus tricolor* leaf, it was

noted that drought stress application increased the ASA content significantly (Sarker and Oba, 2018). Drought stress could lead to oxidative stress in plants and could consequently cause an increase in the antioxidant responses because of the increase in the production of oxygen free radicals that are highly toxic (Hossain et al., 2020). Additionally, the AO alone treatment was found to yield the lowest level of  $H_2O_2$  (Figure 3a).

### Abscisic acid (ABA) content

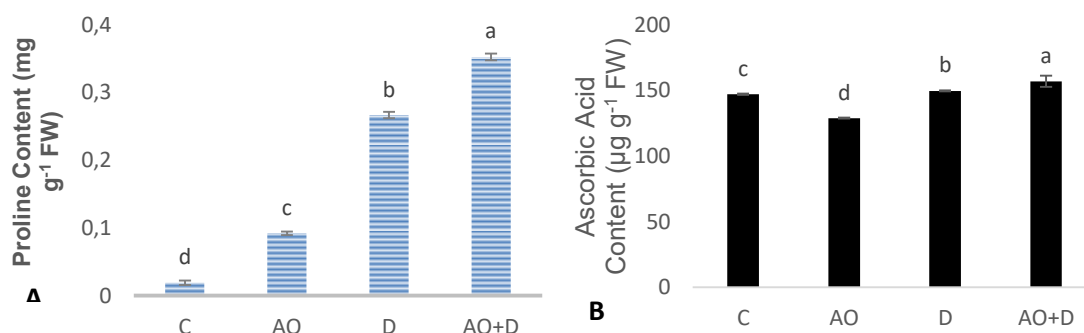
Abscisic acid (ABA), which is considered a sesquiterpene from isoprenoid metabolites, is a phytohormone that has a serious relationship with stress. It was determined that the seedlings exposed to drought had significantly the highest ABA content. Importantly, the ABA content of AO+D-treated seedlings was lower than that of drought treated seedlings. In addition, it is a remarkable result that the ABA content of the seedlings treated with only AO was statistically significantly reduced compared to the control (Figure 5). Abscisic acid (ABA) is an important isoprenoid phytohormone responsible for activating drought resistance (Gai et al., 2020). The fact that the content of ABA, a phytohormone with important functions in plant metabolism, decreased in AO+D application compared to drought application, indicates that AO application alleviates the adverse effects of stress. Lui et al. (2019) stated that ABA content increased in *Oryza sativa* seeds under drought stress conditions. In this study, it was determined that the ABA content of seedlings treated with AO+D was higher than seedlings under drought stress conditions (Figure 5). AO application before drought stress (AO+D) seems to indicate that AO activates metabolic defense mechanisms more strongly due to its metabolic effect.



**Figure 5.** The effect of AO application on ABA contents under drought stress conditions. The difference between the bars with the same letters on the columns is insignificant ( $P < 0.05$ )

### Proline content

Figure 6A shows the proline contents of the maize leaves. AO application increased significantly proline content compared to control. Also, the application of AO+D was found to cause a higher proline production in the seedlings compared to all other applications. Drought application increased significantly the proline production compared to control treatments. Kadioglu et al., (2002) stated that the proline level in the leaf increased to provide osmotic adjustment in *C. setosa* plant under drought stress depending on the degree of stress. In this study, it was found that AO alone application had an increasing effect of proline content on proline formation compared to control. In addition, it can be said that the higher level of proline content was determined in AO+D application compared to D application, and AO pre-application to maize seedlings under drought stress contributed to alleviating the adverse effects of stress by contributing to osmotic regulation and reducing the rate of ROS formation. Similar to our study, proline content increased in the leaves and roots of *Glycyrrhiza glabra* L. plants subjected to drought stress (Hosseini et al. 2018).



**Figure 6.** The effect of AO application on proline and ASA contents under drought stress conditions. The difference between the bars with the same letters on the columns is insignificant ( $P < 0.05$ )

### Ascorbic acid (ASA) content

A significant fluctuation was observed in the content of ascorbic acid (ASA), which is one of the important non-enzymatic components of the antioxidant system. Conspicuously, the ASA content of seedlings exposed to AO+D was significantly higher than drought treatment. The AO treatment had the lowest ASA content, as the application of AO alone reduced the ASA content compared to the control (Figure 6B). Conti et al. (2022), in a study they conducted with 12 different tomato cultivars exposed to drought stress, stated that drought stress caused an increase in the ASA content of some cultivars while a decrease in some cultivars. The fact that ASA content was found to be the highest in AO+D application in the current study can be considered as one of the important signs that AO has positive effects on the antioxidant system of maize seedlings under drought stress. In a study on the external spraying of ASA on the leaves of a drought-stressed pepper plant, it was reported that the ASA content increased significantly as a result of the application of ASA to the peppers under drought stress (Khazaei and Estaji, 2020).

### Content of phenolic substances

It was determined that the total phenolic content of maize seedlings exposed to drought stress increased significantly compared to the control. The fact that the total phenolic content of AO+D application decreased significantly compared to the D application and was close to control, suggests that AO pre-application causes a decrease in the amount of phenolic substances by encouraging interaction with the antioxidant system and makes a significant contribution to plant defense. The lowest trans-p-coumaric acid content was observed in AO application, while the highest content was determined in AO+D application. A significant increase was observed in the D treatment compared to the control. There was no statistically significant difference between control and AO+D treatments. The lowest Myricetin content was observed in the AO application, while the highest content was determined in the control and AO+D application. A significant decrease was observed in D application compared to control. The lowest content of 4-Hydroxybenzoic acid was observed in the AO+D application, while the highest content was determined in the D application. A significant decrease was observed in the AO application compared to the control. While 3,4-Dihydroxybenzoic acid content increased in drought application compared to control, a significant decrease was determined when compared with AO+D application. While the apigenin content decreased in the drought application compared to the control, a significant increase was detected when compared to the AO+D application. A significant increase was noted in AO application compared to drought and control. In terms of kaempferol content, a significant increase was determined in drought application compared to AO+D application. The highest Catechol content was observed in the control application, while the lowest content was determined in AO. A significant decrease was determined in drought application

compared to AO+D application. Although there was no significant fluctuation in Cinnamic acid content, it was observed that drought treatment significantly increased Cinnamic acid content compared to control. However, no statistical difference could be determined between D and AO+D applications. While a significant increase was observed in rosmarinic acid content with AO application compared to the control, a significant increase was observed in the AO+D application compared to the control. The content of phenolic substances showed statistically significant fluctuations depending on the applications (Table 1). Phenolic compounds provide  $H^+$  to free radicals and eliminate their harmful effects. An increase in the amount of phenolic compounds is observed under stress conditions (Kaya and Artuvan, 2016). In parallel with this study, it was determined that the total phenolic content of maize seedlings exposed to drought stress increased significantly compared to the control. The fact that the total phenolic content of AO+D application decreased significantly compared to the D application and was close to control, suggests that AO pre-application causes a decrease in the amount of phenolic substances by encouraging interaction with the antioxidant system and makes a significant contribution to plant defense. It has been stated that the pretreatment of phenolics-rich extracts under abiotic stress conditions helps plants against the adverse effects of stress on cell components by scavenging radicals (Afzal et al., 2022).

**Table 1.** The effects of AO treatment on phenolic compound amounts under drought stress conditions ( $\mu\text{g g}^{-1}$  FW). The difference between same-letter values is insignificant ( $P < 0.05$ ).

Phenolic substances	C	AO	D	AO+D
trans-p-coumaric acid	17.242±0.004 <sup>c</sup>	16.53±0.04 <sup>d</sup>	19.9±0.19 <sup>b</sup>	20.83±0.005 <sup>a</sup>
Myricetin	44.16±0.5 <sup>a</sup>	30.42±0.9 <sup>c</sup>	41.64±0.6 <sup>b</sup>	44.54±0.5 <sup>a</sup>
4-Hydroxybenzoic acid	35.33±0.15 <sup>b</sup>	28.84±0.08 <sup>c</sup>	55.0±0.05 <sup>a</sup>	11.51±0.12 <sup>d</sup>
3,4-Dihydroxybenzoic acid	15.29±0.05 <sup>d</sup>	16.27±0.09 <sup>c</sup>	25.61±0.13 <sup>b</sup>	32.17±0.27 <sup>a</sup>
Apigenin	17.42±0.22 <sup>c</sup>	23.70±0.19 <sup>b</sup>	10.15±0.03 <sup>d</sup>	27.48±0.03 <sup>a</sup>
Kaempferol	N/A	10.07±0.02 <sup>b</sup>	12.31±0.008 <sup>a</sup>	9.93±0.004 <sup>b</sup>
Catechol	31.82±0.03 <sup>a</sup>	6.26±0.25 <sup>d</sup>	22.30±0.01 <sup>b</sup>	11.60±0.03 <sup>c</sup>
Cinnamic acid	8.08±0.03 <sup>b</sup>	7.59±0.002 <sup>b</sup>	9.51±0.03 <sup>a</sup>	9.64±0.03 <sup>a</sup>
Rosmarinic acid	6.21±0.004 <sup>c</sup>	6.94±0.002 <sup>b</sup>	N/A	7.48±0.06 <sup>a</sup>
Total phenolic compound	185.552	146.62	203.42	175.18

## CONCLUSION

When all the findings of the current study, which aims to examine whether AO pre-application on maize seedlings under drought stress has positive effects on the physiological and biochemical parameters of the plants, are evaluated as a whole; it was determined that AO pre-application contributed to the decrease of  $H_2O_2$  level by affecting the antioxidant system and phenolic content in order to alleviate the adverse effects of drought stress, and in this case, it caused a decrease in MDA content. The effects of this improvement were demonstrated through both the photosynthetic pigment contents and the stabilization of the ABA content, which is one of the most important indicators of the general condition of the system. This can be explained by the fact that AO may be a metabolic regulator and have high antioxidant effects. As a result, maize is an important industrial agricultural product in energy production as well as being consumed as a food product. Although it has been shown by the current study that AO pre-application to maize seedlings under drought stress alleviates the adverse effects of stress on biochemical parameters, it is obvious that it should be supported by further studies to reduce yield losses with field studies.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by Committee of Scientific Research Projects, Muş Alparslan University (Grant No: MŞÜ-BAP-20-TBMY-4902-02). Thanks to Ph.D. Adem KORKMAZ, who synthesized the AO compound and the Sakarya Maize Research Institute, Turkey, that supplied the maize seeds, cultivar ADA-523.

## 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

- Aebi HE, 1983. Catalase. Methods of enzymatic analysis.
- Afzal I, Imran S, Javed T, Tahir A, Kamran M, Shakeel Q, Mehmood K, M. Ali H, Siddiqui MH, 2022. Alleviation of temperature stress in maize by integration of foliar applied growth promoting substances and sowing dates. Plos one, 17(1):e0260916.
- Ahmad I, Basra SMA, Afzal I, Farooq M, Wahid A, et al. 2013. Improvement in spring maize through exogenous application of ascorbic acid, salicylic acid and hydrogen peroxide. Int. J. Agri. Biol.15:95–100.
- Korkmaz A, 2021. Copper-Catalyzed Electrophilic Amination of Diarylcadmium Reagents Utilizing Acetone O-(4-chlorophenylsulphonyl) oxime and Acetone O-(2-naphthylsulphonyl) oxime as Amination Agent. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3):2102-2111. <https://doi.org/10.21597/jist.845894>.
- Alyar S, Şen T, Özmen ÜÖ, Alyar H, Adem Ş, Şen C, 2019. Synthesis, spectroscopic characterizations, enzyme inhibition, molecular docking study, and DFT calculations of new Schiff bases of sulfa drugs. Journal of Molecular Structure 1185:416-424.
- Arnon DI, 1949. Plant physiology. Plant Physiol 24:1–15.
- Arora A, Sairam RK, Srivastava GC, 2002. Oxidative stress and antioxidative system in plants. Current science, 1227-1238.
- Arroo RR, Sari S, Barut B, Özel A, Ruparelia KC, Şöhretoğlu D, 2020. Flavones as tyrosinase inhibitors: kinetic studies in vitro and in silico. Phytochemical Analysis 31(3):314-321.
- Ashooriha M, Khoshneviszadeh M, Khoshneviszadeh M, Rafiei A, Kardan M, Yazdian-Robati R, Emami S, 2020. Kojic acid–natural product conjugates as mushroom tyrosinase inhibitors. European Journal of Medicinal Chemistry 201:112480.
- Ashraf U, Salim MN, Sher A, Sabir SR, Khan A, Pan S, Tang X, 2016. Maize growth, yield formation, and water nitrogen usage in response to varied irrigation and nitrogen supply under semi-arid climate. Turkish Journal of Field Crops, 21(1):87–95. doi:10.17557/tjfc.93898.
- Barrs H, Weatherley P, 1962. A re-examination of the relative turgidity technique for estimating water deficits in leaves. Aust J Biol Sci 15:413–428. DOI: 10.1071/bi9620413.
- Basal O, Szabó A, Veres S, 2020. Physiology of soybean as affected by PEG-induced drought stress. Current Plant Biology, 22:100135.
- Bates L, Waldren R, Teare I, 1973. Rapid determination of free proline for water-stress studies. Plant Soil 39:189–198. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00018060>.
- Beauchamp C, Fridovich I, 1971. Superoxide dismutase: Improved assays and an assay applicable to acrylamide gels. Anal Biochem 44:276–287.
- Biovia DS, 2021. Discovery studio visualizer. San Diego, CA, USA, 936.
- bKorkmaz A 2021. Room-temperature copper-catalyzed electrophilic amination of arylcadmium iodides with ketoximes. Journal of the Iranian Chemical Society, 1-7.

- Conti V, Romi M, Guarnieri M, Cantini C., & Cai G, 2022. Italian Tomato Cultivars under Drought Stress Show Different Content of Bioactives in Pulp and Peel of Fruits. *Foods*, 11(3):270.
- Cramer GR, Urano K, Delrot S, Pezzotti M, Shinozaki K, 2011. Effects of abiotic stress on plants: a systems biology perspective, *BMC plant biology*, 11 (1):163.
- Elbasan F, Ozfidan-Konakci C, Yildiztugay E, Kucukoduk M, 2020. Rare-earth element scandium improves stomatal regulation and enhances salt and drought stress tolerance by up-regulating antioxidant responses of *Oryza sativa*. *Plant Physiology and Biochemistry*, 152:157-169.
- Gai Z, Wang YU, Ding Y, Qian W, Qiu C, Xie H, Sun L, Jiang Z, Ma Q, Wang L, Ding Z, 2020. Exogenous abscisic acid induces the lipid and flavonoid metabolism of tea plants under drought stress. *Scientific reports*, 10(1):1-13.
- Gale F, Jewison M, Hansen J, 2014. Prospects for China's corn yield growth and imports. Washington DC: United States Department of Agriculture Economic Research Service.
- Gill SS, Tuteja N, 2010. Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants, *Plant physiology, and biochemistry*, 48 (12):909-930.
- Haarhoff SJ, Swanepoel PA, 2018. Plant population and maize grain yield: A global systematic review of rainfed trials. *Crop Science*, 58(5):1819-1829.
- Hamdia MA, Shaddad MAK, 2010. Salt tolerance of crop plants. *Journal of stress physiology & biochemistry*, 6(3):64-90.
- He L, Gao Z, Li L, 2009. Pretreatment of Seed with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Enhances Drought Tolerance of Wheat (*Triticum aestivum* L.) Seedlings, *African Journal of Biotechnology*, 8:6151-6157.
- Heath R, Packer L, 1968. Photoperoxidation in isolated chloroplasts: I. Kinetics and stoichiometry of fatty acid peroxidation. *Arch Biochem Biophys* 125: DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(68\)90654-1](https://doi.org/10.1016/0003-9861(68)90654-1).
- Hossain MS, Abdelrahman M, Tran CD, Nguyen KH, Chu HD, Watanabe Y, Hasanuzzaman M, Mohsin SM, Fujita M, Tran LSP, 2020. Insights into acetate-mediated copper homeostasis and antioxidant defense in lentils under excessive copper stress. *Environ. Pollut.* 258:113544.
- Hosseini MS, Samsampour D, Ebrahimi M, Abadía J, Khanahmadi M, 2018. Effect of drought stress on growth parameters, osmolyte contents, antioxidant enzymes, and glycyrrhizin synthesis in licorice (*Glycyrrhiza glabra* L.) grown in the field. *Phytochemistry*, 156:124-134.
- Hussain HA, Men S, Hussain S, Chen Y, Ali S, Zhang S, Zhang K, Li Y, Xu Q, Liao C, Wang L, 2019. Interactive effects of drought and heat stress on morphophysiological attributes, yield, nutrient uptake, and oxidative status in maize hybrids. *Sci. Rep.* 9:3890.
- Kadioğlu A, Turgut R, Palavan-Ünsal N, Saruhan N, 2002. Effect of Polyamines on Leaf Rolling in *Ctenanthe setosa*, *Israel J. Plant. Sci.*, 50:19-23.
- Kanabar D, Farrales P, Gnanamony M, Almasri J, Abo-Ali EM, Otmankel Y, Shah H, Nguyen D, El Menyewi M, Dukhande VV, 2020. *Bioorganic medicinal chemistry letters* vol. 30: no. 4, p. 126889.
- Kaya B, Artuvan Y, 2016. *Alchemilla cimilensis*' in farklı polaritedeki ekstraktlarının antioksidan ve antimikrobiyal etkilerinin belirlenmesi, *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3(1):27-54.
- Kendre BV, Landge MG, Bhusare R, 2019. *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 8:2091-2097.
- Khazaei Z, Estaji A, 2020. Effect of foliar application of ascorbic acid on sweet pepper (*Capsicum annuum*) plants under drought stress. *Acta Physiologiae Plantarum*, 42(7):1-12.
- Korkmaz A, Bursal E, 2022. Synthesis, Biological Activity and Molecular Docking Studies of Novel Sulfonate Derivatives Bearing Salicylaldehyde. *Chemistry & Biodiversity*.
- Korkmaz A, Duran S, 2021. High yielding electrophilic amination with the lower order and higher order organocuprates: Application of acetone O-(4-Chlorophenylsulfonyl)oxime in the construction of the C-N bond at room temperature, *Synthetic Communications*, DOI: 10.1080/00397911.2021.1924787
- Lee BR, Zhang Q, Park SH, Islam MT, Kim TH, 2019. Salicylic acid improves drought-stress tolerance by regulating the redox status and proline metabolism in *Brassica rapa*. *Horticulture, Environment, and Biotechnology*, 60(1):31-40.

- Levitt J, 1980. Responses of Plants to Environmental Stress, 2nd Edition, Volume 1: Chilling, Freezing, and High-Temperature Stresses, Academic Press., New York,
- Lichtenthaler HK, 1987. No Chlorophylls and carotenoids: Pigments of photosynthetic biomembranes. *Methods Enzymol* 148:350–382. DOI: [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(87\)48036-1](https://doi.org/10.1016/0076-6879(87)48036-1).
- Liu J, Hasanuzzaman M, Wen H, Zhang J, Peng T, Sun H, Zhao Q, 2019. High temperature and drought stress cause abscisic acid and reactive oxygen species accumulation and suppress seed germination growth in rice. *Protoplasma*, 256(5):1217-1227.
- Mishra SK, Khan MH, Misra S, Dixit VK, Gupta S, Tiwari S, Gupta SC, Chauhan PS, 2020. Drought tolerant *Ochrobactrum* sp. inoculation performs multiple roles in maintaining the homeostasis in *Zea mays* L. subjected to deficit water stress. *Plant Physiology and Biochemistry*, 150:1-14.
- Mittler R, 2002. Oxidative stress, antioxidants, and stress tolerance. *Trends Plant Sci* 7: 405–410.
- Nadeem M, Li J, Yahya M, Sher A, Ma C, Wang X, Qui L, 2019. Research progress and perspective on drought stress in legumes: A review. *International journal of molecular sciences*, 20(10):2541.
- Nakano Y, Asada K, 1981. Hydrogen Peroxide Is Scavenged by Ascorbate-specific Peroxidase in Spinach Chloroplasts. *Plant Cell Physiol* 22:867–880. DOI: 10.1093/oxfordjournals.pcp.a076232.
- Pei ZM, Murata Y, Benning G, Tomine S, Klüsener B, Allen GJ, Grill E, Schroeder JI, 2000. Calcium Channels Activated by Hydrogen Peroxide Mediate Abscisic Acid Signaling in Guard Cells, *Nature*, 406:731-734.
- Rosegrant MW, Tokgoz S, Bhandary P, 2012. The new normal? A tighter global agricultural supply and demand relation and its implications for food security *Am. J. Agric. Econ.*, 95:303-309.
- Sarker U, Oba S, 2018. Drought stress enhances the nutritional and bioactive compounds, phenolic acids and antioxidant capacity of *Amaranthus* leafy vegetables. *BMC Plant Biology*, 18(1):1-15.
- Şenkardeş S, İhsan Han M, Gürboğa M, Özakpınar ÖB, Güniz Küçükgül Ş, 2022. Synthesis and anticancer activity of novel hydrazone linkage-based aryl sulfonate derivatives as apoptosis inducers. *Medicinal Chemistry Research*, 31(2):368-379.
- Smirnoff N, 1993. The role of active oxygen in the response of plants to water deficit and desiccation. *New Phytol* 125:27–58.
- Sørensen M, Neilson EH, Møller BL, 2018. Oximes: unrecognized chameleons in general and specialized plant metabolism. *Molecular Plant*, 11(1):95-117.
- Su S, Zhou Q, Tang X, Peng F, Liu T, Liu L, Xie C, He M, Xue W, 2021. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, vol. 152, no. 3:345-356.
- Tapan S, 2016. Quantitative HPLC analysis of phenolic acids, flavonoids, and ascorbic acid in four different solvent extracts of two wild edible leaves, *Sonchus Arvensis* and *Oenanthe Linearis* of the north-eastern region in India. *J Appl Pharm Sci.*, 6:157-166.
- Taslimi P, Işık M, Türkan F, Durgun M, Türkeş C, Gülçin İ, Beydemir Ş, 2021. Benzenesulfonamide derivatives as potent acetylcholinesterase,  $\alpha$ -glycosidase, and glutathione S-transferase inhibitors: biological evaluation and molecular docking studies. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 39(15), 5449-5460.
- Urbanek H, Kuzniak-Gebarowska E, Herka K, 1991. Elicitation of defense responses in bean leaves by *Botrytis cinerea* polygalacturonase. *Acta Physiol Plant* 13:43–50.
- Velikova V, Yordanov I, Edreva A, 2000. Oxidative stress and some antioxidant systems in acid rain-treated bean plants, the protective role of exogenous polyamines. *Plant Sci* 151:59–66.
- Yetişsin F, Kardeş İ, 2022. Could acetone O-(4-chlorophenylsulfonyl) oxime be a copper chelating and antioxidative molecule on maize seedlings. *International Journal of Phytoremediation*, 24(7):721-729.

**Atf İçin:** Aykut M, 2022. Mardin İli Dytiscidae (Insecta: Coleoptera) Faunasına Katkılar. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2027 - 2033.

**To Cite:** Aykut M, 2022. Contributions to the Knowledge of Dytiscidae (Insecta: Coleoptera) Fauna of Mardin Province. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2027 - 2033.

## Mardin ili Dytiscidae (Insecta: Coleoptera) Faunasına Katkılar

Medeni AYKUT

**ÖZET:** Dytiscidae (Yırtıcı dalgıç böcekleri) familyasına ait türlerin belirlenmesine yönelik yapılan bu çalışma Nisan-2017 ile Eylül-2018 tarihleri arasında Mardin ili sınırları dâhilinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında Mardin ilinin 34 farklı lokalitesinden Dytiscidae familyasına ait toplam 1414 birey toplanıp teşhis edilmiştir. Çalışma ile Dytiscidae familyasının 14 cinsine ait 28 tür tespit edilmiştir. Tespit edilen türlerin hepsi Mardin ili için yeni kayıt özelliği göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Yırtıcı dalgıç böcekleri, coleoptera, dytiscidae, Mardin, Türkiye

### Contributions to the Knowledge of Dytiscidae (Insecta: Coleoptera) Fauna of Mardin Province

**ABSTRACT:** The present study was carried out between April-2017 and September-2018 in Mardin Province with the aim of determination of the species of family Dytiscidae (Predaceous diving beetles). A total of 1414 dytiscid specimens were collected from 34 different localities and identified. Totally 28 species in 14 genera of family Dytiscidae were recorded. All of the identified species were new records for Mardin province.

**Keywords:** Predaceous diving beetles, coleoptera, dytiscidae, Mardin, Türkiye



## GİRİŞ

Sucul habitatların biyotasında önemli bir yere sahip olan Dytiscidae familyasının üyeleri, yırtıcı dalgıç böcekleri olarak da bilinmektedir. Bu familyaya ait böceklere genellikle bütün tatlı su habitatlarında rastlamak mümkündür. Dytiscidae familyası günümüzde 182 cinse ait 4600 civarında tür ile temsil edilmektedir (Nilsson ve Hájek, 2022a). Ülkemizin de içerisinde yer aldığı Palearktik bölgede ise familyanın; 80 cinse ait 650 civarında tür kaydı bulunmaktadır (Nilsson ve Hájek, 2022b). Ülkemizde Dytiscidae familyası ile ilgili yerli ve yabancı araştırmacılar tarafından çok sayıda çalışma yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar neticesinde bugüne kadar ülkemizden 29 cinse ait, 38'i ülkemiz için endemik, 165 tür tespit edilmiş ve yayınlanmıştır. (Erman ve Erman, 2002; 2004; Erman ve Fery, 2006; Darılmaz ve Kıyak, 2009; 2010; Fery ve Erman, 2009; Fery, 2009; Fery ve Hendrich, 2011a,b; Fery ve Przewozny, 2011; Hájek *vd.*, 2011, Hernando *vd.*, 2012; Vorst ve Fery, 2014; Aykut ve Fery, 2017; Aykut, 2018; Aykut ark., 2018; Darılmaz ve ark., 2018; Erman ve ark., 2018; Aykut ve ark., 2019; Aykut ve ark., 2021; Nilsson ve Hájek, 2022b). Buna rağmen Mardin ilimiz dâhilinde, Dytiscidae familyası ile ilgili faunistik çalışmaların oldukça sınırlı kaldığı gözlemlenmiştir. Yalnızca bazı araştırmacılar tarafından lokal iki çalışma yapılmış ve bu çalışmalar ile *Deronectes* Sharp, 1882 cinsine ait sadece iki tür (*Deronectes syriacus* Wewalka, 1970 ve *Deronectes longipes* Sharp, 1882) bölgeden bildirilmiştir (Darılmaz ve Kıyak, 2009). Bu çalışmada Mardin iline ait yırtıcı dalgıç böcek türleri (Dytiscidae; Coleoptera) belirlenmeye çalışılmıştır.

## MATERYAL ve METOT

### Çalışma Alanının Tanımı

Çalışmanın yürütüldüğü Mardin ili Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin Dicle Bölümü'nde yer almaktadır. Mardin ilinin güneyinde Suriye, batısında Şanlıurfa ili, kuzeyinde Diyarbakır ve Batman illeri, kuzeydoğusunda Siirt ili ve doğusunda Şırnak ili bulunur. Mardin 8891 km<sup>2</sup> yüz ölçüme sahiptir. İl merkezi 1083m ortalama rakıma sahipken bu değer Kızıltepe ve diğer ovalarda 400m'ye kadar düşmektedir. Mardin il topraklarının % 52'si dağlarla % 32'si platolarla ve % 25'i ovalarla kaplıdır. Kuzeyi dağlık ve güneyi düzlüktür (Şekil 1) (Mercan ve Arpağ, 2020).

### Materyal

Çalışmaya konu olan böcek örnekleri Nisan-2017 ile Eylül-2018 tarihleri arasında Mardin ilinin 34 farklı sucul habitatlarından (Tablo 1) gözenek çapı 0,5 ile 1mm arasında değişen elek, süzgeç ve sucul ağ kullanılarak toplanmıştır. Çalışma yapılan ve böcek örneği alınan istasyonların koordinat ve yükselti bilgileri el GPS'i (Global Position System; Küresel Konumlama Sistemi) kullanılarak (Magellan Explorist 610) kayıt altına alınmıştır. Arazi çalışmalarında toplanan böcek örnekleri çalışma alanında %70'lik etil alkole alınıp etiketlenerek laboratuara getirilmiştir. Laboratuara getirilen böcek örnekleri teşhis işlemi için ince fırçalar ve ultrasonik aletler ile temizlenmiştir. Örnekler temizlendikten sonra teşhisleri yapılmıştır. Teşhisi yapılan örnekler etiketlenerek, muhafaza edilmek üzere, yazarın Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesinde bulunan kişisel koleksiyonunda depolanmaktadır.

## Mardin ili Dytiscidae (Insecta: Coleoptera) Faunasına Katkıları



Şekil 1. Araştırma alanı olan Mardin ili haritası

Tablo 1. Mardin ilinde örnek alınan lokalite bilgileri

Kısaltma	Örnek alınan alanlar	Koordinatlar	Rakım (m)
M1	Mardin Leylak yaylası	37°23'39"K, 40°41'23"D	1104
M2	Mardin Sultan çayırı yaylası-1	37°23'59"K, 40°40'04"D	1101
M3	Mardin Sultan çayırı yaylası-2	37°22'57"K, 40°39'12"D	1126
M4	Mardin Hurs bölgesi	37°18'54"K, 40°38'36"D	721
M5	Mardin Davutlar köyü (Şeyhan)	37°23'58"K, 40°39'30"D	1095
M6	Mardin Hındıluva (Ero)-1	37°24'51"K, 40°38'20"D	1012
M7	Mardin Hındıluva (Ero)-2	37°24'37"K, 40°38'01"D	1022
M8	Mardin Hındıluva (Ero)-3	37°24'30"K, 40°36'56"D	1029
M9	Mardin Dargeçit, Suçatı köyü	37°35'46"K, 41°43'02"D	914
M10	Mardin Derik	37°25'89"K, 40°20'30"D	1034
M11	Mardin Derik, Alakuş köyü	37°25'43"K, 40°20'76"D	1006
M12	Mardin, Merkez	37°35'61"K, 40°29'58"D	819
M13	Mardin Dargeçit, Akçaköy	37°33'28"K, 41°45'07"D	989
M14	Mardin Dargeçit, Bağözü köyü	37°32'22"K, 41°47'19"D	684
M15	Mardin Dargeçit, Altınoluk köyü	37°39'45"K, 41°43'30"D	994
M16	Mardin Dargeçit	37°33'53"K, 41°43'15"D	950
M17	Mardin Midyat Güven köyü	37°21'17"K, 41°23'20"D	918
M18	Mardin Midyat, Budaklı köyü	37°20'22"K, 41°21'26"D	875
M19	Mardin Midyat Yemişli Köyü	37°23'32"K, 41°13'74"D	923
M20	Mardin Midyat Koçan köyü	37°20'15"K, 41°25'36"D	852
M21	Mardin Midyat Gülgöze köyü	37°23'58"K, 41°28'56"D	950
M22	Mardin, Ömerli, Dereyanı köyü yolu	37°26'02"K, 40°51'34"D	975
M23	Mardin, Davutlar mezrası	37°23'57"K, 40°39'18"D	1095
M24	Mardin, Savur, Kayatepe köyü	37°31'35"K, 40°55'00"D	1090
M25	Mardin, Savur, Dereiçi köyü	37°33'09"K, 40°57'38"D	960
M26	Mardin, Savur, Üçerli köyü	37°36'46"K, 40°56'57"D	913
M27	Mardin, Mazıdağı, Ömürlü köyü	37°30'14"K, 40°31'26"D	947
M28	Mardin, Mazıdağı, Derecik köyü	37°31'16"K, 40°31'36"D	917
M29	Mardin, Mazıdağı, Yukarı konak köyü	37°33'47"K, 40°30'44"D	852
M30	Mardin, Mazıdağı, Yetkinler köyü	37°31'52"K, 40°23'53"D	832
M31	Mardin, Kızıltepe, Eskin köyü	37°12'28"K, 40°40'42"D	516
M32	Mardin, Kızıltepe, Gürmeşe köyü	37°17'02"K, 40°28'45"D	657
M33	Mardin, Kızıltepe, Karaman köyü	37°16'36"K, 40°38'19"D	576
M34	Mardin, Kızıltepe, Başdeğirmen mezrası	37°16'13"K, 40°32'43"D	624

**BULGULAR VE TARTIŞMA****Altfamilya: AGABİNAE Thomson, 1867****Tribus: Agabini Thomson, 1867****Cins: *Agabus* Leach, 1817*****Agabus bipustulatus* (Linnaeus, 1767)****İncelenen Örnekler ait Lokalite Bilgileri:** M2, 7 ör.; M5, 4 ör.; M9, 8 ör.; M16, 3 ör.; M22, 5 ör.; M24, 3 ör.; M27, 6 ör.; M28, 8 ör.; M33, 1 ör.***Agabus conspersus* (Marsham, 1802)****İncelenen Örnekler ait Lokalite Bilgileri:** M3, 4 ör.; M7, 6 ör.; M12, 6 ör.; M23, 2 ör.; M25, 8 ör.; M29; 11 ör.; M33, 7 ör.***Agabus didymus* (Olivier, 1795)****İncelenen Örnekler ait Lokalite Bilgileri:** M5, 2 ör.; M8, 4 ör.; M15, 7 ör.; M19, 4 ör.; M24, 11 ör.; M 29, 5 ör.***Agabus dilatatus* (Brullé, 1832)****İncelenen Örnekler ait Lokalite Bilgileri:** M5, 3 ör.; M6, 2 ör.; M11, 5 ör.; M15, 4 ör.; M18, 5 ör.; M 21, 5 ör.; M26, 3 ör.; M33, 1 ör.***Agabus nebulosus* (Forster, 1771)****İncelenen Örnekler ait Lokalite Bilgileri:** M6, 7 ör.; M11, 12 ör.; M23, 8 ör.; M26, 17 ör.; M32, 3 ör.**Cins: *Ilybius* Erichson, 1832*****Ilybius fuliginosus* (Fabricius, 1792)****İncelenen Örnekler ait Lokalite Bilgileri:** M3, 2 ör.; M5, 4 ör.; M7, 2 ör.; M11, 5 ör.; M14, 3 ör.; M18, 5 ör.; M22, 2 ör.; M23, 5 ör.; M27, 6 ör.; M28, 6 ör.**Cins: *Platambus* Thomson, 1859*****Platambus lunulatus* (Fischer von Waldheim, 1829)****İncelenen Örnekler ait Lokalite Bilgileri:** M1, 1 ör.; M2, 2 ör.; M3, 1 ör.; M14, 4 ör.; M21, 3 ör.; M27, 4 ör.; M29, 2 ör.; M33, 5 ör.**Altfamilya: COLYMBETINAE Erichson, 1837****Tribus: Colymbetini Erichson, 1837****Cins: *Colymbetes* Clairville, 1806*****Colymbetes fuscus* (Linnaeus, 1758)****İncelenen Örnekler ait Lokalite Bilgileri:** M7, 2 ör.; M15, 2 ör.; M16, 1 ör.; M20, 1 ör.; M26, 3 ör.; M32, 2 ör.**Cins: *Rhantus* Dejean, 1833*****Rhantus suturalis* (W.S. Macleay, 1825)****İncelenen Örnekler ait Lokalite Bilgileri:** M4, 2 ör.; M6, 4 ör.; M7, 3 ör.; M8, 5 ör.**Altfamilya: DYTISCINAE Leach, 1815****Tribus: Acilini Thomson, 1867**

**Cins: *Dytiscus* Linnaeus, 1758**

*Dytiscus marginalis* (Linnaeus, 1758)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M1, 1 ör.; M12, 2 ör.; M25, 2 ör.; M30, 1 ör.

**Altfamilya: HYDROPORINAE Aubé, 1836**

**Tribus: Bidessini Sharp, 1880**

**Cins: *Bidessus* Sharp, 1880**

*Bidessus calabricus* (Guignot, 1957)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M1, 3 ör.; M3, 12 ör.; M7, 6 ör.; M9, 3 ör.; M11, 7 ör.; M23, 5 ör.; M26, 29 ör.; M34, 9 ör.

*Bidessus unistriatus* (Goeze, 1777)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M1, 3 ör.; M2, 6 ör.; M3, 7 ör.; M6, 4 ör.; M9, 3 ör.; M14, 6 ör.; M16, 7 ör.; M19, 13 ör.; M20, 9 ör.; M22, 21 ör.; M25, 6 ör.; M26, 7 ör.; M29, 11 ör.; M31, 3 ör.

**Cins: *Hydroglyphus* Motschulsky, 1853**

*Hydroglyphus geminus* (Fabricius, 1792)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M4, 34 ör.; M5, 4 ör.; M7, 1 ör.; M10, 13 ör.; M13, 2 ör.; M16, 7 ör.; M20, 9 ör.; M21, 13 ör.; M25, 6 ör.; M27, 11 ör.; M30, 9 ör.; M31, 3 ör.; M33, 11 ör.

**Cins: *Scarodytes* Gozis, 1914**

*Scarodytes halensis* (Fabricius, 1787)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M1, 7 ör.; M3, 6 ör.; M5, 15 ör.; M8, 11 ör.; M9, 3 ör.; M10, 4 ör.; M13, 2 ör.; M14, 6 ör.; M16, 7 ör.; M17, 12 ör.; M18, 3 ör.; M21, 13 ör.; M22, 11 ör.; M26, 3 ör.; M27, 3 ör.; M28, 6 ör.; M31, 8 ör.; M32, 32 ör.; M33, 14 ör.

*Hydroporus marginatus* (Duftschmid, 1805)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M10, 1 ör.; M18, 3 ör.; M25, 8 ör.; M26, 7 ör.; M29, 5 ör.; M32, 9 ör.

*Hydroporus planus* (Fabricius, 1782)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M1, 2 ör.; M6, 9 ör.; M11, 3 ör.; M16, 5 ör.; M17, 3 ör.; M21, 18 ör.; M25, 11 ör.; M28, 9 ör.; M31, 5 ör.; M34, 13 ör.

*Hydroporus tessellatus* (Drapiez, 1819)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M2, 17 ör.; M6, 4 ör.; M13, 2 ör.; M20, 8 ör.; M23, 5 ör.; M26, 3 ör.; M27, 9 ör.; M30, 1 ör.

**Cins: *Graptodytes* Seidlitz, 1887**

*Graptodytes flavipes* (Olivier, 1795)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M8, 2 ör.; M17, 6 ör.; M24, 3 ör.

*Graptodytes veterator* (Zaitzev, 1927)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M2, 2 ör.; M3, 1 ör.

**Tribus: Hygrotini Portevin, 1929**

**Cins: *Hygrotus* Stephens, 1828**

*Hygrotus confluens* (Fabricius, 1787)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M24, 2 ör.; M25, 3 ör.; M31, 2 ör.

*Hygrotus inaequalis* (Fabricius, 1777)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M4, 3 ör.; M6, 4 ör.; M9, 3 ör.; M12, 1 ör.; M15, 2 ör.; M19, 5 ör.; M23, 5 ör.; M24, 8 ör.; M27, 5 ör.; M30, 2 ör.; M33, 6 ör.

**Altfamilya: LACCOPHILINAE Gistel, 1848**

**Tribus: Laccophilini Gistel, 1848**

**Cins: *Laccophilus* Leach, 1815**

*Laccophilus hyalinus* (De Geer, 1774)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M2, 16 ör.; M7, 5 ör.; M10, 1 ör.; M18, 13 ör.; M23, 5 ör.; M26, 7 ör.; M29, 17 ör.

*Laccophilus minutus* (Linnaeus, 1758)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M2, 3 ör.; M5, 6 ör.; M7, 3 ör.; M10, 1 ör.; M18, 7 ör.; M25, 16 ör.; M28, 9 ör.; M29, 3 ör.; M33, 5 ör.

*Laccophilus poecilus* (Klug, 1834)

**İncelenen Örneklerle ait Lokalite Bilgileri:** M1, 3 ör.; M4, 5 ör.; M8, 2 ör.; M12, 3 ör.; M14, 13 ör.; M17, 2 ör.; M20, 6 ör.; M21, 3 ör.; M23, 5 ör.; M27, 12 ör.

## SONUÇ

Mardin ilinden Dytiscidae familyasına ait 1414 örnek toplanmış ve teşhis edildi. Teşhis işlemi neticesinde 5 altfamilya ve 14 cinse ait 28 tür belirlendi. Çalışma alanında tespit edilen türlerin tamamı çalışma alanı için yeni kayıt özelliği taşımaktadır. Bu çalışma ile beraber Mardin ilinden kaydı verilen tür sayısı daha önce verilen iki tür ile beraber 30'a ulaşmıştır.

## TEŞEKKÜR

Örneklerin toplanmasında rehberlik yapan ve yardımını esirgemeyen bilim aşığı kamu emeklisi Sayın Musa GEÇİT beyefendiye şükranlarımı sunuyorum.

## KAYNAKLAR

- Aykut M, Fery H, 2017. *Scarodytes costatus* nov. sp. from the Bingöl Province in Turkey, the first species of the genus with costate elytra (Insecta: Coleoptera: Dytiscidae: Deronectina). Linzer Biologische Beiträge, 49: 395–414.
- Aykut M, 2018. The Diving Beetle Fauna of Diyarbakır and Bingöl Provinces, Turkey (Coleoptera: Dytiscidae) with a New Record. Pakistan Journal of Zoology, 50 (1): 65-74.
- Aykut M, Taşar GE, Fery H, 2018. *Deronectes taron* sp. n. from the eastern Anatolian region of Turkey (Coleoptera, Dytiscidae, Hydroporinae). Zootaxa, 4422 (2): 403–410.
- Aykut M, Taşar GE, 2018. Contributions to the knowledge of Adephagan fauna in Adıyaman Province, Turkey (Coleoptera: Dytiscidae, Gyrinidae, Haliplidae and Noteridae). Munis Entomology & Zoology, 13: 249-255.

- Aykut M, Yıldırım İH, Tusun S, Fery H, 2019. *Deronectes kabilcevz* sp. n. and *D. propedoriae* sp. n. from south-eastern Anatolia (Turkey) (Coleoptera, Dytiscidae, Hydroporinae). *Zootaxa*, 4691 (1): 5-10.
- Aykut M, Taşar GE, Fery H, 2021. *Bidessus anatolicus adiyaman* ssp. n. from Adyaman province, southern Turkey (Coleoptera, Dytiscidae, Bidessini). *Zootaxa*, 5027(4): 563-575.
- Darılmaz CM, Kıyak S, 2009. Checklist of Gyrinidae, Haliplidae, Noteridae and Dytiscidae of Turkey (Coleoptera: Adepaga). *Journal of Natural History*, 43(25): 1585 -1636.
- Darılmaz MC, Kıyak S, 2010. New and Rare Water Beetles (Coleoptera: Haliplidae: Dytiscidae) for the Fauna of Turkey. *Acta Zoologica Bulgarica*, 62(1): 99-102.
- Darılmaz MC, Polat A, İncekara U, 2018. Faunistic study on aquatic Coleoptera of the Eastern Mediterranean Region of Turkey. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 19(5): 409-421.
- Erman ÖK, Erman O, 2002. First records of *Oreodytes* Seidlitz, 1887 (Dytiscidae, Coleoptera) from Turkey: *Oreodytes septentrionalis* (Gyllenhel, 1826) and *Oreodytes davisii* (Curtis, 1831). *Turkish Journal of Zoology*, 26(3): 295-299.
- Erman ÖK, Erman O, 2004. First record of *Graptodytes bilineatus* (Sturm, 1835) (Coleoptera, Dytiscidae) from Turkey. *Turkish Journal of Zoology*, 28(1): 87- 90.
- Erman ÖK, Fery H, 2006. *Hydroporus neclae* sp. n. from north-eastern Turkey, a new member of the memnonius-group of *Hydroporus* Clairville (Coleoptera: Dytiscidae). *Zootaxa*, 1355: 39-47.
- Erman ÖK, Taşar GE, Aykut M, Kurt K, 2018. First record of *Hydaticus histrio* Clark, 1864 (Coleoptera, Dytiscidae) from Turkey. *Acta Biologica Turcica*, 31(4): 174-177.
- Fery H, Erman ÖK, 2009. Five new species of the *longulus*-group of *Hydroporus* Clairville, 1806 from north-eastern Turkey (Coleoptera: Dytiscidae). *Zootaxa*, 2033: 1-12.
- Fery H, 2009. New species of the *Hydroporus longulus* group from Iran, Armenia and Turkey with a synopsis of the group (Coleoptera: Dytiscidae). *Acta Entomologica Musei Nationalis Pragae*, 49(2): 529-558.
- Fery H, Hendrich L, 2011a. *Hydroporus esersi* sp. n., a new diving beetle from southern Turkey (Coleoptera, Dytiscidae, Hydroporinae). *Zootaxa*, 2909: 38-46.
- Fery H, Hendrich L, 2011b. *Ilybius enpalaiatheka* spec. nov. from Anatolia, Turkey, with a revised key to males of the *Ilybius erichsoni* and *chalconatus* groups. *Spixiana*, 34: 39-46.
- Fery H, Przewoźny M, 2011. *Ilybius thynias* sp. n. from European Turkey (Coleoptera: Dytiscidae). *Zootaxa*, 2740: 59-67.
- Hájek J, Šťastný J, Boukal M, Fery, H, 2011. Updating the eastern Mediterranean *Deronectes* (Coleoptera: Dytiscidae) with the description of two new species from Turkey. *Acta Entomologica Musei Nationalis Pragae*, 51: 463-476.
- Hernando C, Aguilera P, Castro A, Ribera I, 2012. A new interstitial species of the *Hydroporus ferrugineus* group from north-western Turkey, with a molecular phylogeny of the *H. memnonius* and related groups (Coleoptera: Dytiscidae: Hydroporinae). *Zootaxa*, 3173: 37-53.
- Mercan Ç, Arpağ S, 2020. Coğrafi Bilgi Sistem Analizleri Kullanılarak Toprak ve Arazi Özelliklerinin Değerlendirilmesi: Türkiye, Mardin İli Arazisi. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 7(1): 23-33.
- Nilsson AN, Hájek J, 2022a. Catalogue of Palearctic Dytiscidae (Coleoptera). World Wide Web Electronic Publication, <http://www.waterbeetles.eu> [Erişim tarihi 10.08.2022].
- Nilsson AN, Hájek J, 2022b. A world catalogue of the family Dytiscidae (Coleoptera, Adepaga). World Wide Web Electronic Publication, [www.waterbeetles.eu](http://www.waterbeetles.eu) [Erişim tarihi 10.08.2022].
- Vorst O, Fery H, 2014. *Hydroporus emergens* sp. n. from south-western Turkey (Coleoptera: Dytiscidae). *Tijdschrift voor Entomologie*, 157: 145-149.

**To Cite:** Çetin N, 2022. Multivariate Machine Learning Approach for Size and Shape Prediction of Sunflower Seeds. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2034 - 2044.

## Multivariate Machine Learning Approach for Size and Shape Prediction of Sunflower Seeds

Necati ÇETİN<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** Sunflower constitutes an important source of protein, mineral, vitamin, fatty acid, and offer a balanced source of amino acids. Machine learning is mostly performed for the prediction of descriptive attributes in the quality evaluation of foods. In this study physical attributes of two different sunflower varieties (Metinbey and İnegöl Alası) were determined and algorithms were applied for size and shape prediction of these varieties. In addition, five different machine learning predictors were used as Multilayer Perceptron (MLP), Gaussian Processes (GP), Random Forest (RF), k-Nearest Neighbors (kNN), and Support Vector Regression (SVR). The prediction of surface area, volume, geometric mean diameter, aspect ratio, elongation, and shape index were based on the main physical attributes. İnegöl Alası variety had the greatest physical attributes. The seed length, width and thickness were obtained from İnegöl Alası variety as 23.89, 8.80 and 4.15 mm and from Metinbey as 17.88, 6.20 and 4.01 mm. All varieties were determined as significant in terms of the selected attributes as reported by Pillai Trace and Wilks' Lambda ( $p < 0.01$ ). In the Wilks' Lambda statistics, unexplained of the similarities or differences among the groups was 12.30%. Present findings revealed that MLP and SVR algorithms had the greatest correlation coefficients for all predicted attributes. In the study, the best predicted attributes were geometric mean diameter with an R value of 0.9989 (SVR), followed by volume and elongation with an R value of 0.9988 (MLP). Present findings revealed that MLP and SVR algorithms could potentially be used for size and shape prediction of sunflower varieties.

**Keywords:** Sunflower, volume, area, elongation, machine learning

<sup>1</sup>Necati ÇETİN ([Orcid ID: 0000-0001-8524-8272](https://orcid.org/0000-0001-8524-8272)) Erciyes University, Faculty of Agriculture, Department of Biosystems Engineering, Kayseri, Türkiye

\* **Corresponding Author:** Necati ÇETİN, e-mail: necaticetin@erciyes.edu.tr

## INTRODUCTION

Sunflower is largely used to supply the edible oil requirement. Besides the grains of these varieties are rich in nutrients, are mixed with salt, butter, and honey and used in confectionery, added as a seasoning on vegetables, fish, meat, and salads, and consumed as snacks, either roasted or unroasted (Ergen and Sağlam, 2005). Sunflower (*Helianthus annuus* L.) belongs to the Asteraceae family and has long been cultivated and consumed in North America. It is also an important industrial crop and attracted the attention of researchers and consumers (Bodouin et al., 2017). Sunflower seeds are rich in nutrition content such as fat (50%), oil (39% to 49% as linoleic acid %80), and protein (20%) (Seiler, 2007). Globally, annual production of sunflower seeds was 52 million tons in 26.7 million ha. It was cultivated on 104 000 ha and 68 000 tons with oil production and seed production, respectively (FAOSTAT, 2018).

Physical attributes like volume, surface area, geometric mean diameter, sphericity, elongation, mass, porosity, and color are used to design for product processing, cleaning, oil expeller, transportation, storage, and dehuller (Tabatabaeefar and Rajabipour, 2005). Seed physical attributes are also important appearance trait for variety and quality identification. In addition, size and shape are used in the classification and breeding process (Demir et al., 2018; Cetin et al., 2020). It is important to know the physical properties for the classification and quality assessment of different varieties in the final product. In addition, it allows the control of these processes and allows the selection of parameters related to the operation of the machines (Demir et al., 2017). Knowledge about the size and shape is necessary to plan discrimination, sizing, planting, harvesting, and handling devices (Sahay and Singh, 2004). Area (projected and surface) properties are considered when designing pneumatic separation devices (Bwade and Aliyu, 2012). Quality properties of the agricultural product are identified as the visual, texture, and flavor of the food. Additionally, consumers mostly were preferred in terms of these attributes (Kays, 1999; Cetin et al., 2020).

Machine learning is effective and practice approach used in the design of rapid, accurate, and reliable predictors. These approaches include a lot of algorithms like decision trees, artificial neural network, k-nearest neighbors, and regressions. Such algorithms are mostly performed for the accurate choice of descriptive attributes in the quantity and quality evaluation of products (Omid et al. 2010; Mollazade et al. 2012). Machine learning algorithms also offer non-linear models able to estimate food quality attributes values within an input layer and output layer linkage (Zhang et al., 2012). Artificial neural network (ANN), gaussian processes (GP), k-nearest neighbors (kNN), random forest (RF), and support vector regression (SVR) are commonly used in prediction studies. It has been reported that ANN was useful in the classification and prediction in agricultural commodities. In the ANN, the impacts of synapses are offered by link weights that modulate the impact of the respective input signals (Çetin and Sağlam, 2022). GP is of great significance in prediction problems since all attributes inherited from a normal distribution could clearly be obtained (Sağlam and Çetin, 2022a). kNN is an easy-to-implement machine learning algorithm that can be used to solve prediction problems (Xu et al., 2017). RF algorithm produces more than one decision tree with the use of bootstrap samples from the original training data to train each tree and is a successful prediction (Sağlam and Çetin, 2022b). SVR is highly recognized for its superior performance of regression data due to its excellent performance capability when working with multidimensional data (Zhang and Ma, 2009; Çetin and Sağlam, 2022).

In the literature, different studies were carried out to evaluate the physical attributes of sunflower seeds (Santalla and Mascheroni, 2003; Khodabakhshian et al., 2010; Jafari et al., 2011; Malik and



Saini, 2016; Ortiz-Hernandez et al., 2020; Çetin et al., 2021). However, there are not any studies about the prediction of size and shape attributes. In the current study, principal physical attributes of two different sunflower varieties were measured for the purpose of discrimination and prediction of size and shape. In addition, five machine learning algorithms were applied for size and prediction from principal dimension attributes and the performance of algorithms was compared.

## MATERIALS AND METHODS

### Plant material

In the present study, Metinbey and İnegöl Alası sunflower varieties were used as material. These varieties, commonly used by local farmers in Kayseri Province (38°50'21.0"N 35°39'13.3"E), were used in the present experiments. Sunflowers were harvested from the Kayseri province of Turkey in the 2021 harvest season. Foreign materials with irregular shapes were separated. After that, 100 randomly selected seeds were studied. Sunflower seeds were kept in a refrigerator at  $4\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  constant moisture level throughout the study.

### Principal dimension properties

Length (L, mm) width (W, mm), and thickness (T, mm) of each variety as principal dimension were measured with a digital caliper. For the dimension analysis, 100 sunflower seeds were sampled from each variety. The surface area (S,  $\text{mm}^2$ ), volume (V,  $\text{mm}^3$ ), geometric mean diameter (Dg, mm), shape index (SI), elongation (E), and aspect ratio (AR) were used for input-output parameters.

### Discriminant analysis

Differences between the varieties and group centroids of the varieties were evaluated by using linear discriminant analysis. The principal components were assessed with the use of MANOVA. Similarities or dissimilarities of sunflower varieties were tested by Hotelling's pair-wise comparisons with two different approaches as squared Mahalanobis distances and Bonferroni correction (Çetin, 2022). Experimental data were subjected to one-factor analysis and significant means were compared by Tukey's multiple comparison test ( $p < 0.05$ ). Statistical analyses were performed by using SPSS v20.0 (IBM SPSS® 2010) and PAST v3.20 software (Hammer et al. 2001).

### Machine learning approaches and validation

Five different machine learning predictors were used Artificial Neural Network, Gaussian Processes, Random Forest, k-Nearest Neighbors, and Support Vector Regression. The prediction of surface area, volume, geometric mean diameter, shape index, aspect ratio, and elongation were based on the main physical attributes. A total of 600 values were used for shape and size prediction for each attribute. In the present study, the k-fold cross-validation technique was performed for validation, and the k value was preferred as 10. K value is mostly selected as 10 or 5 in the prediction (Ataş et al. 2012). In the k-fold cross validation, the dataset was separated to 10 subsets. Training folds and test folds were performed with the 10 iterations. In each iteration, one subset was used for test folds and 9 subsets were used for training folds and with each of the k sub-samples used exactly once as the testing, respectively (Stegmayer et al. 2013). The 10-fold cross validation methodology is given in Figure 1.

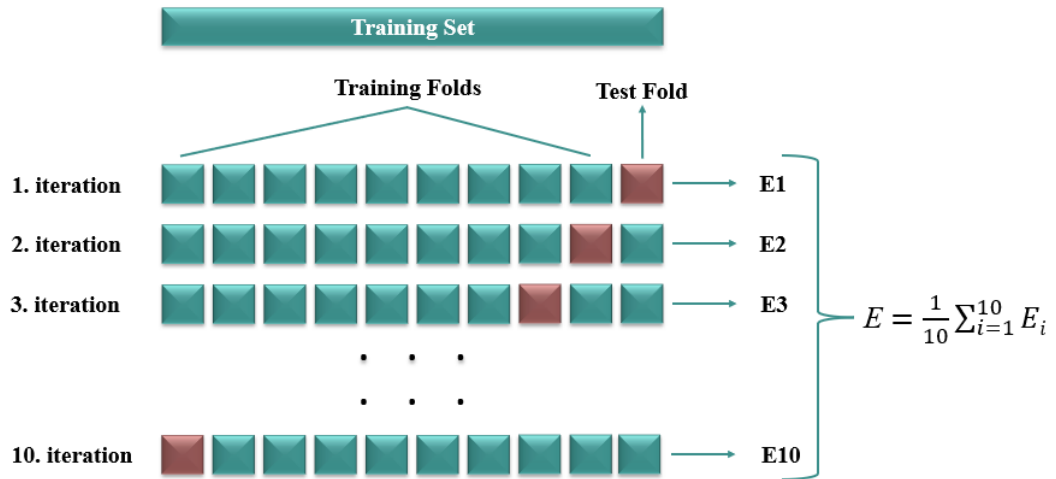


Figure 1. 10-fold cross validation methodology

**Artificial neural networks (ANNs)**

ANNs are machine learning with algorithms inspired by the nerve cell structure of the human cell. Multilayer Perceptron is widely applied in ANN structures. Multilayer perceptron was used as a feedforward artificial neural network. The neural network parameters of the MLP structure were selected as the number of epochs 500, learning rate 0.3, and momentum 0.2. Additionally, 3-10-6 MLP structure consisting of neurons in 3 input, 10 hidden, and 6 output layers for shape and size prediction. The applied MLP model structure is presented in Figure 2.

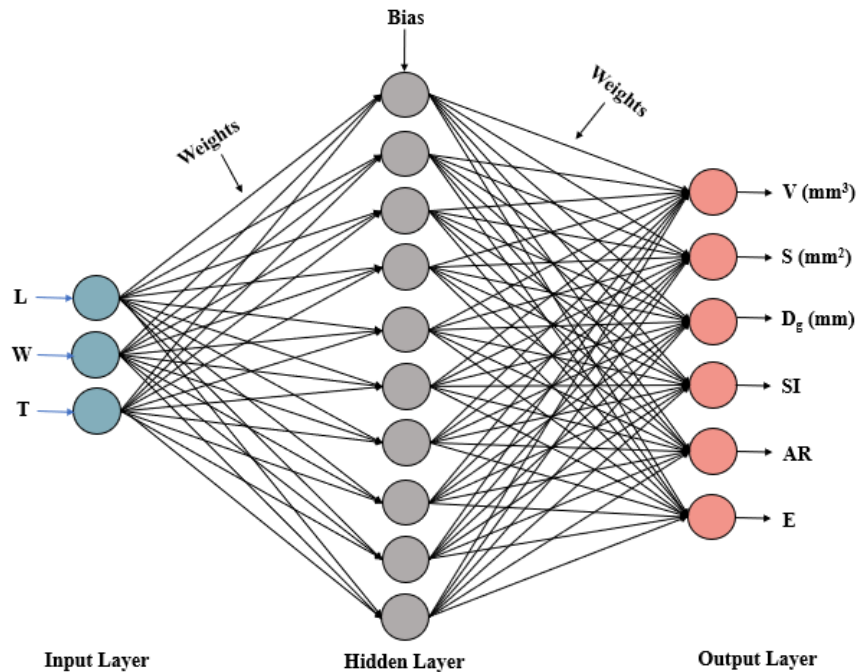


Figure 2. Structure of the MLP model for prediction of the sunflower shape and size

**Gaussian processes (GP)**

The Bayesian Gaussian technique in the GP is performed for non-linear regression. It also requires defining a kernel function with a noise editing indicator. Additionally, before the learning methods allow to choose the training data to be normalized (MacKay, 1998). GP is crucial in modeling because all attributes are derived from the normal distribution. The normal distribution of error, covariance, and variance could be obviously determined (Rasmussen and Williams, 2006). In the current study, as kernel function was determined as Pearson VII (PUK).

### k-nearest neighbors (k-NN)

The k nearest neighbor (k-NN) is a useful and effective prediction model. In this model, all observation values as a cluster are considered. After that these clusters are combined into new clusters. Generally, Euclidean distance calculation was used (Nettleton et al., 2010; Romero et al., 2013). High k-values could result in overgeneralized outputs, while low k values could generate a very complex decision boundary. Here in, since a trained model is not generated, it is expected that the k-NN prediction will provide proper results as the number of training folds increases. For this reason, selecting the proper value in prediction gains significance (Maxwell et al., 2018). In the present study, the Euclidean distance rule was performed, and k values were selected as 3.

### Random forest (RF)

Random Forest algorithm was performed for size and shape prediction. Random Forest, a decision is utilized with majority of the ensemble of trees built by RF in data sets assigned class (Berhane et al. 2018). Afterward, the ensemble scheme and bootstrap can overcome overfitting problems inherited from Decision Tree, there is no pruning step in Random Forest. Additionally, Random Forest has a high estimative correlation coefficient and is robust against noise (Breiman, 2001).

### Support vector regression (SVR)

SVR has core-based functionality and is used to reveal prediction problems. The selection of kernel function has an important effect on the SVR performance. SVR presents accurate and successful findings in revealing problems. In Support Vector Regression, nonlinear kernel transformation formula is utilized to map the inputs in feature space (Vapnik, 2000). In this procedure, in the transformed space the correlation between outputs and inputs is linearized. In the study, the polynomial kernel function was chosen. The general SVR equation is presented in Equation (1) below:

$$* y = w \Phi(x) + b \quad (\Phi: R_n \rightarrow R_N) = \pi r^2 \quad (1)$$

Where;  $w \in R_N$  is the coefficient factor,  $b$  is the bias term,  $x \in R_n$  is the input,  $y \in R_N$  is the output, and  $\Phi$  is the mapping function whose input is transformed into a high-dimensional vector.

### Model performance evaluation

Evaluation of performance was calculated by the following Equation (2-4): correlation coefficient (R), mean absolute error (MAE) root mean square error (RMSE), (Parker, 2001).

$$* R = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \frac{(M_i - \bar{M})(E_i - \bar{E})}{S_M S_E} \quad (2)$$

$$* MAE = \sum_{i=1}^n \frac{|E_i - M_i|}{n} \quad (3)$$

$$* RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - M_i)^2}{n}} \quad (4)$$

Where;  $M_i$ : Determined target value,  $\bar{M}$ : Mean of determined target values,  $\bar{E}$ : Mean of predicted target values,  $E_i$ : Predicted target value,  $S_E$ : Sum of predicted target values,  $S_M$ : Sum of determined target values and  $n$ : Number of data.

R values were obtained to evaluate the prediction success in relation to the rule specified in Colton (1974). R values of between 0 and 0.25 indicate lower, 0.25 and 0.50 moderate, 0.50 and 0.75 moderate or high; 0.75 and 1.00 report perfect correlation.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Physical attributes of sunflower seeds

Two sunflower varieties were assessed in terms of size and shape and findings were provided in followed. The physical attributes of the sunflowers are presented in Table 1 ( $p < 0.01$ ). The highest seed length, width and thickness were obtained from İnegöl Alası variety as 23.89, 8.80 and 4.15 mm, respectively. Length (17.88 mm), width (6.20 mm), and thickness (4.01 mm) attributes of Metinbey variety were slightly less than the İnegöl Alası. Santalla and Mascheroni (2003) indicated width and length attributes as 5.008 mm and 11.526 mm. Khodabakhshian et al. (2010) reported the thickness of Shahroodi variety values as between 3.88 - 4.94 mm. Volume of the sunflower varieties varied between 111.00 - 835.83 mm<sup>3</sup> with the greatest value from İnegöl Alası (462.41 mm<sup>3</sup>) variety and the least from Metinbey (235.88 mm<sup>3</sup>) variety. The highest surface area value was determined from İnegöl Alası as 286.78 mm<sup>2</sup>. Surface area of the Metinbey variety was calculated as 183.43 mm<sup>2</sup>. The geometric mean diameter values of Metinbey and İnegöl Alası varieties were determined as 7.62 and 9.51 mm, respectively. Comply with the present findings, Malik and Saini (2016) indicated PSH-996 variety volume at the different moisture content as between 192.61 and 262.77 mm<sup>3</sup>. Ortiz-Hernandez et al. (2020) determined surface area values between 150.01 and 159.71 mm<sup>2</sup> for P64H41 sunflower seed variety and those values were slightly lower than the present ones. Çetin et al. (2021) determined geometric mean diameter values of six different sunflower varieties as between 5.89 and 7.26 mm.

The highest shape index values were determined in İnegöl Alası (3.74) variety while the lowest was obtained from Metinbey (3.52). All sunflower varieties with a shape index greater than 1.25 were described as the oval. The greatest aspect ratio value was determined in Metinbey with the values of 0.23. The lower aspect ratio was observed in İnegöl Alası (0.18). Elongation values were determined as 4.49 and 5.91 for Metinbey and İnegöl Alası, respectively. In the current study, elongation and aspect ratio were negatively correlated. In contrast to the current results, Çetin et al. (2021) indicated average shape index and aspect ratio as 2.26 and 0.54. The reason for these findings is that the varieties used in the study were small sunflower oilseeds. Jafari et al. (2011) indicated Shamshiri variety elongation value as 3.26.

**Table 1.** Dimension, shape and size attributes for sunflower varieties

Varieties	Metinbey	İnegöl Alası	Mean	Min-max	F value
Length ( <i>L</i> . mm)	17.88±1.48 <sup>b</sup>	23.89±2.32 <sup>a</sup>	20.88±3.58	8.16-30.06	477.72**
Width ( <i>W</i> . mm)	6.20±0.70 <sup>b</sup>	8.80±1.08 <sup>a</sup>	7.50±1.59	4.13-11.29	407.48**
Thickness ( <i>T</i> . mm)	4.01±0.40	4.15±0.68	4.08±0.56	2.88-5.86	3.22
Volume ( <i>V</i> . mm <sup>3</sup> )	235.88±57.70 <sup>b</sup>	462.41±126.90 <sup>a</sup>	349.14±150.20	111.00-835.83	264.08**
Surface area ( <i>SA</i> . mm <sup>2</sup> )	183.43±29.77 <sup>b</sup>	286.78±52.78 <sup>a</sup>	235.11±67.16	111.69-429.11	290.82**
Geo. mean diam. ( <i>D<sub>g</sub></i> . mm)	7.62±0.62 <sup>b</sup>	9.51±0.88 <sup>a</sup>	8.57±1.22	5.96-11.69	310.51**
Shape Index ( <i>SI</i> )	3.52±0.34 <sup>b</sup>	3.74±0.58 <sup>a</sup>	3.63±0.48	1.57-6.31	10.54**
Aspect ratio ( <i>AR</i> )	0.23±0.04 <sup>a</sup>	0.18±0.03 <sup>b</sup>	0.20±0.04	0.11-0.51	107.26**
Elongation ( <i>E</i> )	4.49±0.50 <sup>b</sup>	5.91±1.14 <sup>a</sup>	5.20±1.13	1.96-8.89	130.03**

Means indicated with diferent letters in the same column are significantly diferent ( $p < 0.05$ )

\*\* : signficant at  $p < 0.01$

### Multivariate tests (MANOVA) and discrimination analysis

Metinbey and İnegöl Alası were determined to be significant with regard to the size and shape attributes as reported by Pillai Trace and Wilks' Lambda ( $p < 0.01$ ). The MANOVA results, Bonferroni corrected and Mahalanobis distances are presented in Table 2. Wilks' Lambda indicated the percentage of variance in dependent and expressed them with dissimilarity in independent variables. The lower "Wilks' Lambda" values show that differences between groups to be analyzed increase and vary between 0 and 1 (Çetin et al., 2021). Pillai Trace is considered the most reliable among multivariate assessments. In addition, these statistical methods consider the sum of the variance that expresses the highest discrimination of independent variables dependent ones. Pillai's trace and Wilks' Lambda values were

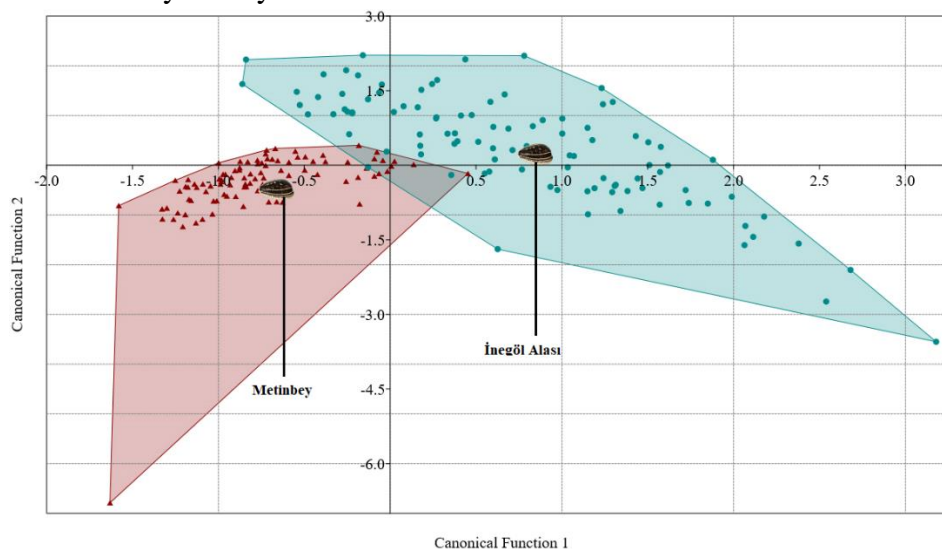
obtained as 0.882 and 0.118, respectively. Mostly, Mahalanobis distance of lower than three indicate significantly similar size and shape attributes ( $P > 0.05$ ). In this study, Mahalanobis distance value was determined as 28.063. It concluded that the Metinbey and İnegöl Alası varieties with the highest Mahalanobis distances had the contrast attributes. Additionally, these results are supported by Bonferroni corrected  $p$  values. Discriminant analysis results are presented in Table 2. The highest eigenvalues and higher functions present dependent variables. The correlation square explains the function's effect size. Wilks' lambda value presents best estimation. Wilks' lambda is important for each estimator variable that is proper. Unexplained part of the differences between the groups was 12.30% in the Wilks' lambda statistics, The discriminant analysis coefficients give a relative importance to 7 predictors. According to the loadings, function 1 had the greatest loading for the thickness, shape index, and geometric mean diameter.

**Table 2.** Discriminant analysis results

<i>The results of MANOVA</i>						
Effect	Statistics	Value	Hypothesis df	Error df	F	$p$ (sigma)
Variables	Pillai's trace	0.882	12	187	116.21	0.000**
	Wilks' Lambda	0.118	12	187	116.21	0.000**
<i>Eigenvalue statistics of discriminant functions</i>		Eigenvalues	% of variance	% of cumulative variance	Canonical correlation	
Function 1		6.560	100	100	0.932	
<i>Significance test of canonical functions</i>		Wilks' Lambda	Chi-square	df	$p$ (sigma)	
Function 1		0.123	391.44	9	0.000**	
<i>Canonical Discriminant Function Coefficients</i>		Function 1	<i>Standardized Canonical Discriminant Function Coefficients</i>			Function 1
Volume		-0.004	Volume			-0.426
Length		-1.534	Length			-2.983
Width		-1.545	Width			-1.407
Thickness		-4.195	Thickness			-2.349
Geo. mean dia.		8.657	Geo. mean dia.			6.592
Shape index		4.886	Shape index			2.308
Elongation		1.650	Elongation			1.452

\*\*Highly significant ( $p < 0.01$ )

Figure 3 shows the centroids of two sunflower varieties relying on their canonical discriminant functions. In the dissimilarity between components, geometric mean diameter was considered as an important distinguishing trait. The length, thickness, and geometric mean diameter for İnegöl Alası variety confirmed the location on the right and bottom of the canonical function 1 axis. In addition, shape index and elongation for Metinbey variety were located on the left and above of canonical function 2 axis.



**Figure 3.** Scatter plots of the sunflower varieties

### Performance results of machine learning algorithms

Machine learning models were separately created in terms of physical attributes. The findings were assessed based on the R, MAE, and RMSE of the prediction of size and shape attributes. Prediction results by MLP, GP, k-NN, RF, and SVR were tabulated in Table 3. The best estimation criteria were higher R and lower MAE and RMSE. Overall, each base learner performed all evaluation parameters very well with all achieving an R value of  $>0.8432$ . The greatest R for volume prediction was 0.9988, 0.9892, and 0.9886 for MLP, SVR and k-NN, respectively. The lowest MAE and RMSE values obtained from MLP as 0.0175 and 0.0372. The highest R for surface area prediction was obtained from MLP and SVR as 0.9982 and 0.9965. The lowest MAE (0.0119) and RMSE (0.0256) determined in MLP algorithm. SVR and MLP algorithms had the highest R for geometric mean diameter prediction with 0.9989 and 0.9979. SVR had the lowest MAE and RMSE values as 0.0039 and 0.0080. In the present study, the greatest R for shape index was 0.9970 (MLP) while the lowest was 0.8432 (k-NN). The highest MAE and RMSE values found in k-NN as 0.0398 and 0.0962. The highest correlation coefficient value for aspect ratio prediction obtained from MLP with the value of 0.9777. The lowest R value determined as 0.8739 from k-NN algorithm. Here in, the lowest MAE and RMSE found as 0.0064 and 0.0198 in MLP algorithm. In the elongation prediction successful results was obtained from MLP with the highest R (0.9988) and the lowest MAE (0.0048) and RMSE (0.258).

**Table 3.** Comparison of the model performance

Algorithms	Metrices	Volume	Surface Area	Geometric Mean Dia.	Shape Index	Aspect Ratio	Elongation
Multilayer Perceptron	R	0.9988	0.9982	0.9979	0.9970	0.9777	0.9988
	MAE	0.0175	0.0119	0.0053	0.0051	0.0064	0.0048
	RMSE	0.0372	0.0256	0.0118	0.0213	0.0198	0.0258
Gaussian Processes	R	0.9864	0.9864	0.9850	0.9132	0.8753	0.9398
	MAE	0.0359	0.0216	0.0100	0.0221	0.0199	0.0625
	RMSE	0.1358	0.0740	0.0314	0.0889	0.0527	0.0780
k-Nearest Neighbors	R	0.9886	0.9897	0.9897	0.8432	0.8739	0.9612
	MAE	0.0410	0.0271	0.0135	0.0398	0.0366	0.0381
	RMSE	0.0731	0.0467	0.0225	0.0962	0.0643	0.0908
Random Forest	R	0.9851	0.9855	0.9847	0.8665	0.8910	0.9769
	MAE	0.0499	0.0313	0.0154	0.0393	0.0315	0.0318
	RMSE	0.1027	0.0619	0.0289	0.0940	0.0566	0.0839
Support Vector Regression	R	0.9892	0.9965	0.9989	0.9823	0.9393	0.9882
	MAE	0.0553	0.0197	0.0039	0.0125	0.0214	0.0187
	RMSE	0.0887	0.0288	0.0080	0.0247	0.0410	0.0297

Similar to the present study, Demir et al. (2017) indicated that in some physical attribute estimations such as volume, area, diameter, and sphericity of pumpkin seeds using Radial Basis Neural Network and Back Propagation Neural Network, the RMSE was found as 0.6875 and 0.0025, respectively. Eski et al. (2017) presented the best RMSE value as 0.0001 for adaptive neuro fuzzy interface system (ANFIS) estimation of almond physical attributes (arithmetic and geometric mean diameter, projected and surface area, geometric mean diameter, sphericity, aspect ratio shape index and volume). Omid et al. (2010) predicted volume of citrus and, the authors found that the  $R^2$  values for lime, lemon, tangerine, and orange were 0.970, 0.962, 0.959, and 0.985, respectively. Comply with the present study, Singh et al. (2020) applied RF, SVM, ANN, kNN, and KRR to estimate size of rice kernels. The authors indicated  $R^2$  values between 0.898 (ANN) and 0.975 (RF-KRR). Concha-Meyer et al. (2020) to estimate the volume of the mushrooms, strawberries and tomatoes were performed simple linear regression and  $R^2$  values were 0.92, 0.96, and 0.99, respectively. Saha et al. (2017) estimated cardamom capsule size and surface area and reported the lowest MAE and RMSE findings as 0.330 and 0.456 for minor diameter. In contrast to the current study, Ponce et al. (2018), reported RMSE results of olive-fruit size estimation (major axis and minor axis) between 0.4163 and 0.8036.

## CONCLUSION

In this study, the present findings proved the availability of machine learning approaches for size and shape prediction of sunflower seeds based on principal dimension attributes. In the study, Multilayer Perceptron and Support Vector Regression algorithms yielded the greatest results in all attributes. ANN topology is a critical parameter because it has a significant effect on the prediction. In this case, prediction with the use of ANN of the physical attributes in advance could make it helpful for designers and classifiers. In addition, the selected attributes could be helpful in quality assessment industries.

For the seed industry, it is important to know the physical attributes of sunflower seeds and to make correct discrimination between varieties. Hulling, cleaning, drying, and packaging parts are generally designed according to the physical attributes of the seeds. In addition, these features can be used in selection, breeding, and quality assessment studies. Machine learning algorithms could help seed companies by providing an accurately predicted and discriminated of product. With the algorithms and structures proposed in the current study, a classifier and separator could be designed (Çetin, 2020). This study showed that some physical attributes of sunflower seeds can be predicted using machine learning algorithms and it is possible to discrimination of seeds with the use of discriminant analysis. Limiting situations in the present study, and recommendations for future studies, measurements of physical attributes of sunflower seeds took a lot of time. Instead, more up-to-date approaches such as image processing could be applied. Also, more data sets, attributes, and algorithms may be included in similar studies in future research.

## Conflict of Interest

The 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

- Ataş M, Yardimci Y, Temizel A, 2012. A New Approach to Aflatoxin Detection in Chili Pepper by Machine Vision. *Computers and Electronics in Agriculture* 87:129-141.
- Badouin H, Gouzy J, Grassa CJ, Murat F, Staton SE, Cottret L, Legrand L, 2017. The Sunflower Genome Provides Insights into Oil Metabolism, Flowering and Asterid Evolution. *Nature* 546:148-152.
- Berhane T, Lane C, Wu Q, Autrey B, Anenkhonov O, Chepinoga V, Liu H, 2018. Decision-Tree, Rule-Based, and Random Forest Classification of High-Resolution Multispectral Imagery for Wetland Mapping and Inventory. *Remote Sensing* 10:580.
- Breiman L, 2001. Random Forests. *Machine Learning* 45(1):5-32.
- Bwade KE, Aliyu B, 2012. Investigations on the Effect of Moisture Content and Variety Factors on Some Physical Properties of Pumpkin Seed (*Cucurbitaceae* spp). *International Journal of Engineering, Business and Enterprise Applications (IJEBA)* 3(1):20-24.
- Çetin N, 2022. Machine Learning for Varietal Binary Classification of Soybean (*Glycine max* (L.) Merrill) Seeds Based on Shape and Size Attributes. *Food Analytical Methods* 15: 2260-2273.
- Çetin N, Karaman K, Beyzi E, Sağlam C, Demirel B, 2021. Comparative Evaluation of Some Quality Characteristics of Sunflower Oilseeds (*Helianthus annuus* L.) Through Machine Learning Classifiers. *Food Analytical Methods* 14(8):1666-1681.
- Çetin N, Sağlam C, 2022. Rapid Detection of Total Phenolics, Antioxidant Activity and Ascorbic Acid of Dried Apples by Chemometric Algorithms. *Food Bioscience* 47: 101670.

- Cetin N, Yaman M, Karaman K, Demir B, 2020. Determination of Some Physicomechanical and Biochemical Parameters of Hazelnut (*Corylus avellana* L.) Cultivars. Turkish Journal of Agriculture and Forestry 44(5): 439-450.
- Colton T, 1974. Statistics in Medicine. Little Brown and Co, New York.
- Concha-Meyer A, Eifert J, Wang H, Sanglay G, 2018. Volume Estimation of Strawberries, Mushrooms, and Tomatoes with a Machine Vision System. International Journal of Food Properties 21(1):1867-1874.
- Demir B, Eski I, Kus ZA, Ercisli S, 2017. Prediction of Physical Parameters of Pumpkin Seeds using Neural Network. Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca 45(1):22-27.
- Ergen Y, Sağlam C, 2005. Bazı Çerezlik Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Çeşitlerinin Tekirdağ Koşullarında Verim ve Verim Unsurları. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi 2(3):221-227.
- Eski İ, Demir B, Gürbüz F, Kuş ZA, Uğurtan Yılmaz K, Uzun M, Ercişli S, 2018. Design of Neural Network Predictor for the Physical Properties of Almond Nuts. Erwerbs-Obstbau 60(2): 153-160.
- FAOSTAT, 2018. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), <http://www.fao.org/site>, (accessed date: 22.03.2022).
- Hammer Ø, Harper DAT, Ryan PD, 2001. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. Palaeontologia Electronica 4(1): 1-9.
- IBM SPSS®, 2010. Statistical Software. SSS Inc., IBM Company©, Version 20.0.
- Jafari S, Khazaei J, Arabhosseini A, Massah J, Khoshtaghaza MH, 2011. Study on Mechanical Properties of Sunflower Seeds. Food Science and Technology 14(1):1-12.
- Kays SJ, 1999. Preharvest Factors Affecting Appearance. Postharvest Biology and Technology 15: 233-247.
- Khodabakhshian R, Emadi B, Fard MA, 2010. Some Engineering Properties of Sunflower Seed and its Kernel. Nong Ye Ke Xue Yu Ji Shu, 4(4):37-46.
- MacKay DJC, 1998. Introduction to Gaussian processes. NATO ASI Series F Computer and Systems Sciences 168, 133-166.
- Malik MA, Saini CS, 2016. Engineering Properties of Sunflower Seed: Effect of Dehulling and Moisture Content. Cogent Food & Agriculture 2(1):1-11.
- Maxwell AE, Warner TA, Fang F, 2018. Implementation of Machine-learning Classification in Remote Sensing: An Applied Review. International Journal of Remote Sensing 39:2784-2817.
- Mollazade K, Omid M, Arefi A, 2012. Comparing Data Mining Classifiers for Grading Raisins based on Visual Features. Computers and Electronics in Agriculture 84:124-131.
- Nettleton DF, Orriols-Puig A, Fornells A, 2010. A Study of the Effect of Different Types of Noise on the Precision of Supervised Learning Techniques. Artificial Intelligence Review 33:275-306.
- Omid M, Khojastehnazhand M, Tabatabaeefar A, 2010. Estimating Volume and Mass of Citrus Fruits by Image Processing Technique. Journal of Food Engineering 100(2):315-321.
- Ortiz-Hernandez AA, Araiza-Esquivel M, Delgadillo-Ruiz L, Ortega-Sigala JJ, Durán-Muñoz HA, Mendez-García VH, Vega-Carrillo HR, 2020. Physical Characterization of Sunflower Seeds Dehydrated by Using Electromagnetic Induction and Low-Pressure System. Innovative Food Science & Emerging Technologies 60:102285.
- Parker JR, 2001. Rank and Response Combination from Confusion Matrix Data. Information Fusion 2(2), 113-120.
- Ponce JM, Aquino A, Millán B, Andújar JM, 2018. Olive-Fruit Mass and Size Estimation using Image Analysis and Feature Modeling. Sensors 18(9):2930.



- Rasmussen CE, Williams CK, 2006. Gaussian Process for Machine Learning. MIT Press, Cambridge, Massachusetts.
- Romero JR, Roncallo PF, Akkiraju PC, Ponzoni I, Echenique VC, Carballido JA, 2013. Using classification algorithms for predicting durum wheat yield in the province of Buenos Aires. Computers and Electronics in Agriculture 96:173-179.
- Sağlam C, Çetin N, 2022a. Machine Learning Algorithms to Estimate Drying Characteristics of Apples Slices Dried with Different Methods. Journal of Food Processing and Preservation e16496.
- Saglam C, Cetin N, 2022b. Prediction of Pistachio (*Pistacia vera* L.) Mass Based on Shape and Size Attributes by using Machine Learning Algorithms. Food Analytical Methods 15(3): 739-750.
- Saha KK, Uddin MZ, Rahman MM, Moniruzzaman M, Ali MA, Oliver MMH, 2021. Estimation of Cardamom Capsule Size and Surface Area Using Digital Image Processing Technique. Journal of the Bangladesh Agricultural University 19(3):398-405.
- Sahay KM, Singh KK, 2004. Unit Operations of Agricultural Processing. Vikas Publishing House PVT LTD.
- Santalla EM, Mascheroni RH, 2003. Equilibrium Moisture Characteristics of High Oleic Sunflower Seeds and Kernels. Drying Technology 21(1):147-163.
- Seiler GJ, 2007. Wild Annual Helianthus Anomalous and H. Deserticola for Improving Oil Content and Quality in Sunflower. Industrial Crops and Products 25:95–100.
- Singh SK, Vidyarthi SK, Tiwari R, 2020. Machine Learnt Image Processing to Predict Weight and Size of Rice Kernels. Journal of Food Engineering 274:109828.
- Stegmayer G, Milone DH, Garran S, Burdyn L, 2013. Automatic Recognition of Quarantine Citrus Diseases. Expert Systems with Applications 40(9):3512-3517.
- Tabatabaefar A, Rajabipour A, 2005. Modeling the Mass of Apples by Geometrical Attributes. Scientia Horticulturae 105(3):373-382.
- Vapnik VN, 2000. Methods of Pattern Recognition. The Nature of Statistical Learning Theory. Springer, New York.
- Xu G, Shen C, Liu M, Zhang F, Shen W, 2017. A User Behavior Prediction Model Based on Parallel Neural Network and k-Nearest Neighbor Algorithms. Cluster Computing 20(2): 1703-1715.
- Zhang H, Song T, Wang K, Wang G, Hu H, Zeng F, 2012. Prediction of Crude Protein Content in Rice Grain with Canopy Spectral Reflectance. Plant, Soil and Environment 58:514-520.
- Zhang, R., Ma, J. (2009). Feature Selection for Hyperspectral Data Based on Recursive Support Vector Machines. International Journal of Remote Sensing 30: 3669-3677.

**To Cite:** Altikat S, Alma M H, Gulbe A, Kucukerdem K, Kus E, 2022. Effects of Different Power Levels Used in Microwave Drying Method on Color Changes of Oyster Mushroom (*Pleurotus Ostreatus*). Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2045 - 2053.

### Effects of Different Power Levels Used in Microwave Drying Method on Color Changes of Oyster Mushroom (*Pleurotus Ostreatus*)

Sefa ALTIKAT<sup>1\*</sup>, Mehmet Hakkı ALMA<sup>1</sup>, Alper GULBE<sup>2</sup>, Kaan KUCUKERDEM<sup>1</sup>, Emrah KUS<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** Color of dried edible material is one of the most essential considerations for consumers when making product purchases. The similarity between the color of the dried product and the color of the fresh product increases their marketability. The primary objective of drying operations is to dry products with minimal energy consumption, to prevent the growth of microorganisms, preserve their flavor and nutritional value, to make the moisture content suitable for storage, and to ensure that the color change after drying closely resembles that of the fresh product. This study seeks to dry Oyster mushrooms (*Pleurotus spp.*) at different drying power levels (90 W, 180 W, 360 W, and 600 W) using the microwave drying method of thin slices and to determine the color changes of the dried mushrooms. As a result of the trials carried out in the laboratory, it was discovered that the increase in drying power caused the samples to dry faster. At the end of the drying period, the colors of the mushrooms became darker than the initial levels. The highest change in brightness was recorded during the drying process at a power of 90 W. In the investigation, it was determined that the drying time was longer and the color change of the dried product was greater when the power was 90 W. Based on this, it can be stated that the color changes of the product will exhibit less deformation if the desired humidity level is obtained quickly during the drying process using the thin slice microwave drying method. However, this should just be viewed as a suggestion for minimizing color change. Numerous criteria, including color change, drying duration, nutrient content, and shelf life, should be assessed concurrently while determining the drying process.

**Keywords:** Drying, mushroom, microwave, color change, food processing

<sup>1</sup> Sefa ALTIKAT ([Orcid ID: 0000-0002-3472-4424](https://orcid.org/0000-0002-3472-4424)), Mehmet Hakkı ALMA ([Orcid ID: 0000-0001-6323-7230](https://orcid.org/0000-0001-6323-7230)), Kaan KUCUKERDEM ([Orcid ID: 0000-0002-1593-4725](https://orcid.org/0000-0002-1593-4725)), Emrah KUS ([Orcid ID: 0000-0001-6880-5591](https://orcid.org/0000-0001-6880-5591)), Department of the Biosystems Engineering, Agriculture Faculty, İğdir University, İğdir, Turkey

<sup>2</sup> Alper GULBE ([Orcid ID: 0000-0002-6269-4410](https://orcid.org/0000-0002-6269-4410)), Department of the Computer Science, Vocational School of Technical Sciences, İğdir University, İğdir, Turkey

\* **Corresponding Author:** Sefa ALTIKAT, e-mail: sefa.altikat@igdir.edu.tr

## INTRODUCTION

Drying is one of the most effective techniques for preserving food without compromising its nutritional content. This technique aims to inhibit the growth of microbes by removing the free water from the product to be dried, hence extending its shelf life. However, it is not possible to extend the shelf life without losing nutritional value if the moisture content is not lowered to the necessary level within a particular time frame during the drying process. For the procedure to be effective, it is crucial that the moisture content of the product is reduced to 10 to 15% during the drying process (Demiray, 2009) and that the color change is kept to a minimum (Mousa and Farid, 2002).

Mushrooms are high-nutritional-value foods that are used for nutritional purposes. Forty to fifty percent of the world's edible mushroom production is consumed fresh. Due to its high moisture and enzyme content, harvested mushrooms can only be stored for 1 to 7 days, during which time their quality rapidly degrades. Methods such as canning, freezing, and drying are used to improve the shelf life of mushrooms (Erbay and Kucukoner, 2008). Drying is a less expensive alternative to other procedures. In addition, the product can be preserved in airtight packaging for more than a year using this procedure (Bano et al., 1992; Rama and John, 2000).

Oyster mushrooms are nutritionally dense. In addition, its cholesterol-lowering, anti-diabetic, and antihypertensive characteristics make it a popular health product (Bobek et al., 1991; Schneider et al., 2011; Afrin et al., 2016). When examining the distribution of global farmed mushroom production by species, *Agaricus Bisporus* and Oyster species come out on top with 37.8% and 24.2%, respectively. In Turkey, surplus mushrooms are exported as chilled, frozen, and dried products to overseas markets.

Utilizing solar energy, hot air, or freeze-drying, mushrooms are dried. Temperatures between 55°C and 65°C are typically used in hot air-drying processes. (Eksi, 1980) Mushrooms must be dried to a relative humidity level of 10 to 12% before they may be stored properly and without degrading. Celen (2004) indicated that mushrooms should be dried to a moisture level of 5%, and the drying temperature should not exceed 65 °C. In addition, he reported that in the last stages of drying, more energy is required to remove the remaining moisture from the dried product; therefore, identifying the safe moisture content is crucial for energy conservation.

Thin slice microwave drying method; is a technology that can be used to reduce drying time, improve the quality of dried items, and save energy (Kumar et al., 2016). In this process, a magnetic field is generated using a magnetron generator, and heat is generated by the vibration of water molecules. All of the material to be dried is heated uniformly in this manner. Therefore, the drying process with microwave energy is more effective, uniform, and rapid (Konak et al., 2009). Additionally, since volumetric heating (Wray and Ramaswamy, 2015) is applied to the material being dried, the drying rate is accelerated (Nair et al., 2015).

Tugrul et al. (2005) evaluated the drying behavior of mushrooms cut into cubes with 0.5, 1, and 1.5 cm thickness. In the study in which an infrared drier was utilized, values of 50°C, 60°C, and 80°C were used as drying air temperatures. As a result of the investigation, it was established that the drying times decreased dependent on the increase in the temperature speed. In addition, the increase in temperature and slice thickness enhanced the diffusion coefficient.

Oyster mushrooms were dried using hot air in another study. Temperature (50°C, 60°C, 70°C) and drying time (240, 300, and 360 minutes) increase the dry matter content,  $a^*$ , and  $b^*$  color values in the study. The color value of  $L^*$  has decreased (Dogan et al., 2014).

The drying properties and color changes of Oyster mushrooms (*Pleurotus ostreatus*) dried using a thin slice microwave drying method were investigated in this study. Mushrooms were dried in a microwave oven at different power levels to assess moisture and color changes during the drying process.

## MATERIALS AND METHODS

Oyster mushroom used as drying material was obtained from the mushroom production facility established within the Faculty of Agriculture at Iğdir University. Drying was accomplished in a microwave oven with adjustable power levels. The sample weights before and after drying were determined using a precision balance with a sensitivity of 0.0001. The color changes of the samples before and after drying were measured using a spectrometer (Figure 1).

After washing and cleaning the mushrooms, they were chopped into cubes with an average diameter of 5 cm and boiled at 100 °C for three minutes. Until they were cooled and dehydrated, boiled mushrooms were stored in ziplock polyethylene bags at -18 °C (Yildiz et al., 2015). To lengthen the shelf life of mushrooms, it is recommended in the literature that their moisture content be lowered to 10 to 12% (Eksi, 1980). Before beginning the drying procedure, the moisture content of the samples was measured. To do this, a 100 g sample was wrapped in aluminum foil and dried at 105 °C for 24 hours, and the moisture content was estimated using Equation 1 (Akpınar and Bicer, 2002; Kahveci and Cihan, 2007).

$$m_y = \frac{m_s}{(m_s + m_k)} \quad (1)$$

In the equality;

$m_y$ : moisture content (%),

$m_s$ : wet mass of the product (g),

$m_k$ : dry mass of the product (g)

In this study, thin slice microwave drying method was utilized. Following this purpose, roughly 200 g of mushroom samples were microwave-dried three times at different power levels to reduce the moisture content to 10-12%. Throughout the drying period, samples were weighed at regular intervals in accordance with their drying power, and the moisture changes were computed using Equation 2. (Bayhan, 2011).

$$mr = \frac{m - m_e}{m_0 - m_e} \quad (2)$$

In equality;

$m_r$ : dimensionless humidity,

$m$ : moisture content of the product at a given time (g water/g solid),

$m_e$ : equilibrium moisture content,

$m_0$  represents the initial moisture content.

Because the amount of water in the air during drying conditions is generally small in comparison to other moisture amounts, it has been overlooked in many studies. The value of "me" was ignored in the study as a result of this approach.

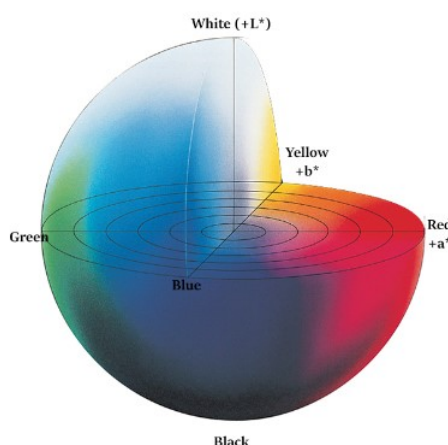
During the drying of the mushrooms, fresh and dried samples were measured for color to investigate the impact of drying conditions on the color changes of biological material. According to the worldwide L\*a\*b\* system, color measurement was performed (Soysal, 2000). The "L\*" value used in the study represents the brightness and ranges from 0 to 100. Zero (0) indicates blackness and one hundred (100) indicates whiteness in the value of "L\*". In addition, the "a\*" value is a measure of

**Effects of Different Power Levels Used in Microwave Drying Method on Color Changes of Oyster Mushroom (*Pleurotus Ostreatus*)**

redness and greenness, and the "b\*" value is a measure of blueness and yellowness, with values ranging from -90 to +90. Using Equations 3 and 4, the metric color tones ( $\alpha$ ) and metric chroma (C) values of the samples were determined using the "a\*" and "b\*" values during the drying time (Feng and Tang, 1998).

$$\alpha = \arctan = \frac{b^*}{a^*} \quad (3)$$

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (4)$$



**Figure 1.** CIE L\*, a\*, b\* color space

In calculating the color change; total color aberration ( $\Delta E$ ), chroma aberration ( $\Delta C$ ), color brightness aberration ( $\Delta L$ ), red chromatic aberration ( $\Delta a$ ), yellow chromatic aberration ( $\Delta b$ ) was evaluated with the use of the equations given in Equations 5–9 (Feng and Tang, 1998). The methodologies to be followed for the interpretation of these values are described in Table 1.

$$\Delta L = L_{fresh} - L^* \quad (5)$$

$$\Delta a = a_{fresh} - a^* \quad (6)$$

$$\Delta b = b_{fresh} - b^* \quad (7)$$

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (8)$$

$$C = C_{sample}^* - C_{standard}^* \quad (9)$$

**Table 1.** Color change parameters

Parameter	Positive value	Negative value
$\Delta L$	It means that the color brightness of the dried product is higher than the color brightness of the fresh product.	It means that the color brightness of the dried product decreases compared to the fresh product.
$\Delta a$	It means that the green color in the dried product is lower than the green color of the standard fresh product.	It means that the green color in the dried product increases compared to the fresh product.
$\Delta b$	It means that the yellow color in the dried product is higher than the yellow color of the fresh product.	It means that the yellow color of the dried product is reduced compared to the fresh product.
$\Delta E$	Total chromatic aberration	Expresses the total deviation in color values
$\Delta C$	Indicates that the saturation of the sample is more than the standard.	For example, it means that it is less saturated and grayer than the standard.

### Statistical analysis

Experimental data were analyzed and presented as mean values and standard deviations of triplicate data. Results were subjected to analysis of variance (ANOVA), and post hoc comparison of

the means was performed by the Duncan tests at  $p < 0.05$  using SPSS 25 analytical software (IBM Corp. Released 2017. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 25.0. Armonk, NY: IBM Corp.).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Results of Color Changes in the Drying Process

The main purpose of drying studies is to prevent microorganism growth with minimal energy consumption, to preserve taste and nutritional values, to make the moisture content suitable for storage conditions, as well as to have color values close to the fresh product. It is reported that there may be many reactions such as pigment degradation (especially carotenoids and chlorophyll), browning reactions (such as Maillard condensation of hexoses and amino components) and oxidation of ascorbic acid (Barreiro et al., 1997, Lozano and Ibarz, 1997, Lee and Coates, 1999) which can affect the color factors of the dried products. Also, fruit colour, acidity, temperature and its duration affect the colour (Abers and Wrolstad, 1979, Skrede, 1985, Garcia-Viguera et al., 1999).

Difference in change in color parameters (in  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  color space) between dried and fresh material represent lower quality. In the experiments on drying, it was stressed that the gloss values ( $L^*$ ) of the dried product should be high and that the difference ( $L$ ) between the fresh and dried product should be small (Raj and Dash, 2020). In the study, the gloss values ( $L^*$ ) of oyster mushrooms were 26.09 ( $\pm 0.05$ ), 27.92 ( $\pm 1.25$ ), 33.82 ( $\pm 0.785$ ), and 36.68 ( $\pm 4.175$ ) at 90 W, 180 W, 360 W, and 600 W microwave power levels, respectively (Table 2). The variation of  $L^*$ ,  $a^*$ , and  $b^*$  values as a function of drying time and drying power is depicted in Figure 3. In general, the increase in drying time decreased the  $L^*$  value and increased the  $a^*$  and  $b^*$  values.  $L^*$  values for dried product increased compared to fresh product. This can be explained by exposure of samples during drying which causes enzymatic and non-enzymatic browning reactions (Argyropoulos et al., 2011).  $L^*$  increase as power levels increase in drying process. In other words, power density (product temperature) and  $L^*$  are inversely proportional. This is because time it takes to reach (Krokida et al., 1998) the desired humidity level is different at the lowest and highest power levels (Min et al., 2005).  $a^*$  and  $b^*$  increased in parallel with drying time. While a colour shift towards to positive a-direction indicates more redness, shift to positive b-direction indicates more yellowness.

The effects of applied drying powers on the brightness changes ( $\Delta L$ ) of the product are given in Table 2. When Table 2 is examined, it is seen that  $\Delta L$  values are negative at all power levels. As an expected result, the drying process caused a decrease in the color brightness of the product. The smallest difference between the drying powers in terms of brightness change ( $\Delta L$ ) of fresh and dried products was obtained at 600 W drying power level with a value of -28.36. This value; drying power levels were followed by -32.31 to 360 W, -38.65 to 180 W, and -41.59 to 90 W (Table 2). In the research, there is an increase in  $\Delta L$  value depending on the increase in drying power. One of the most important reasons for this is that the drying speed increases depending on the drying power and the desired humidity level is reached in a shorter time.

As a result of drying operations,  $\Delta a$  and  $\Delta b$  values were positive (Table 2). This is an indication that there are increases in red and yellow tones in the dried product compared to the fresh product. In the study, the highest difference in  $\Delta a$  value was obtained between 12.07 and 600 W drying power level, while the biggest difference in  $\Delta b$  value was found with 37.20 at 360 W drying power level.

**Effects of Different Power Levels Used in Microwave Drying Method on Color Changes of Oyster Mushroom (*Pleurotus Ostreatus*)**

**Table 2.** Color parameter values of samples dried at different power levels

Drying Power	Condition	L*	a*	b*	$\alpha$	C	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta C$
90 W	I	67.68	5.20	13.05	1.19	14.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	F	26.09	12.17	48.18	1.32	49.69	-41.59	6.98	35.13	54.89	36.64
180 W	I	66.57	6.02	13.61	1.15	14.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	F	27.92	11.21	37.12	1.28	38.78	-38.65	5.19	23.51	45.54	25.17
360 W	I	66.12	6.33	15.47	1.18	16.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	F	33.82	15.17	52.67	1.29	54.81	-32.31	8.84	37.20	50.06	39.34
600 W	I	65.03	4.52	12.61	1.23	13.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	F	36.68	16.59	34.92	1.13	38.66	-28.36	12.07	22.31	38.04	26.05

L: brightness (0 blackness, 100 whiteness), a: (-90 green, +90 red), b: (-90 blue, +90 yellow), I: initial state, F: final state

The metric chroma value represents gloss and opacity. The greater the metric chroma value, the brighter the product's color, and the lower the value, the more matte the color. Figure 4 depicts the impact of drying at different power levels on the metric chroma and hue ( $\alpha$ ) values during the drying process.

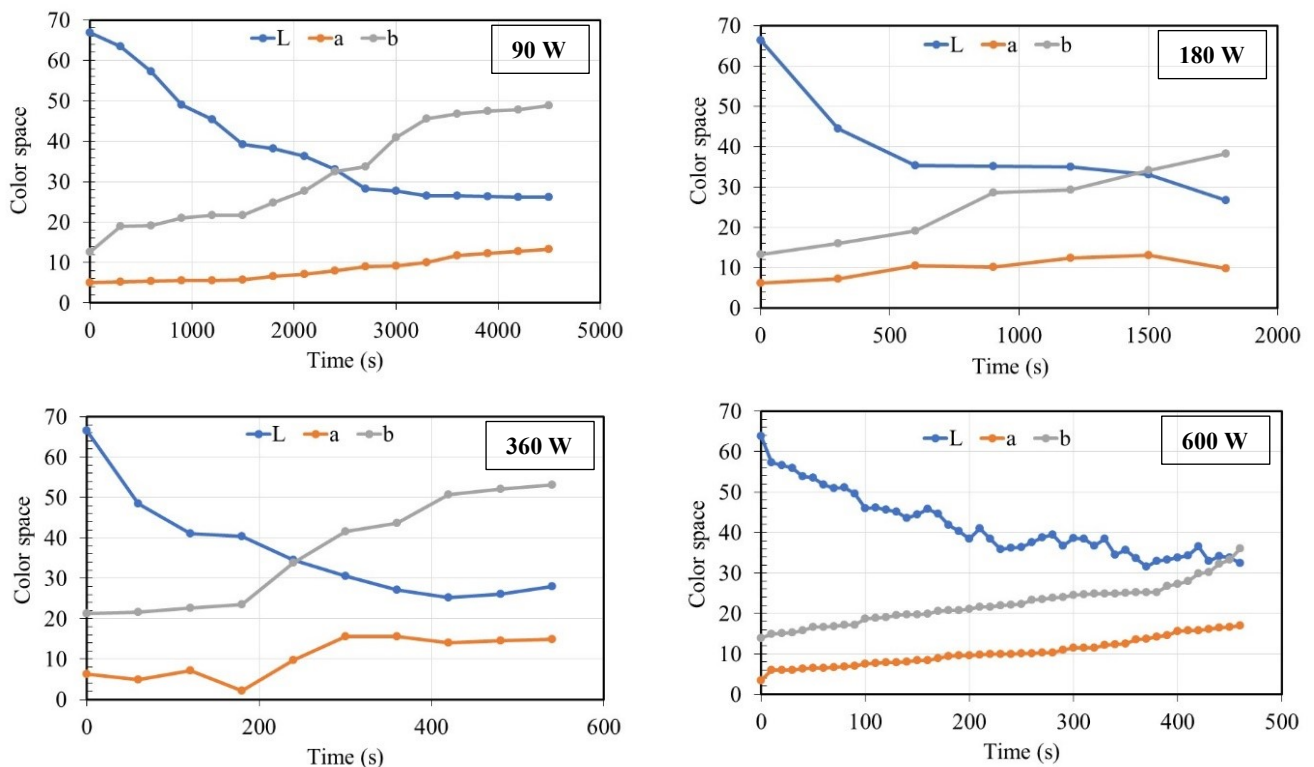
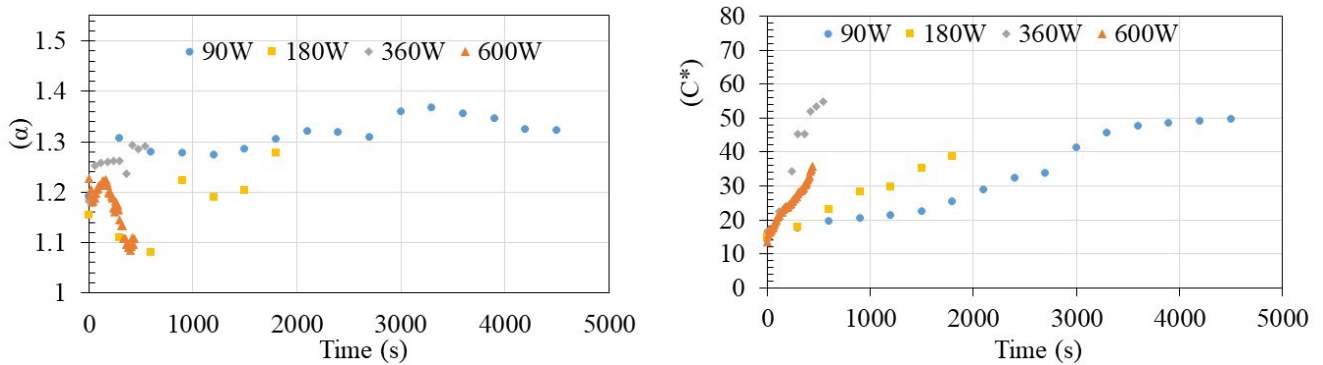
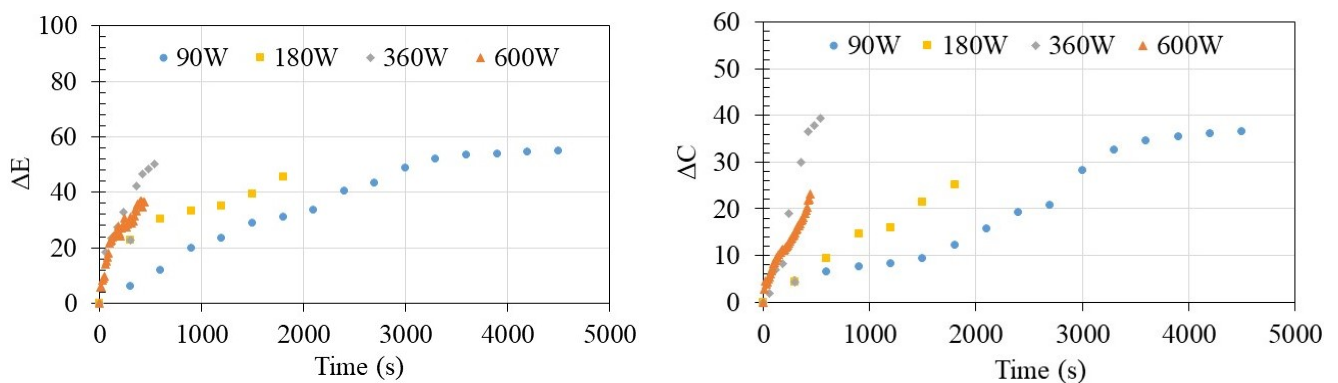
**Figure 3.** Variation of L\*, a\* and b\* values depending on drying time and drying power values

Figure 5 illustrates the variations in total color and chroma deviations as a function of drying power and drying times. At all drying power levels, total chromatic aberration and chroma aberration were positive. Maximum total chromatic aberration (E) values were achieved at 54.89 and 90 W drying power levels, while minimum values were obtained at 38.04 and 600 W drying power levels. The greatest chroma aberration (C) value was observed at a drying level of 360 W (39.34).

**Effects of Different Power Levels Used in Microwave Drying Method on Color Changes of Oyster Mushroom (*Pleurotus Ostreatus*)**



**Figure 4.** Metric color tones ( $a$ ) and metric chroma ( $C^*$ ) values of the samples



**Figure 5.** Total chromatic aberration ( $\Delta E$ ), chroma aberration ( $\Delta C$ ) of samples

**Table 3.** Statistical analysis of color parameters of dried materials

Drying Power	L*	a*	b*	$a$	C	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta C$
90 W	26.09d	12.17c	48.18b	1.32a	49.69b	-41.59d	6.98c	35.13b	54.89a	36.64b
180 W	27.92c	11.21d	37.12c	1.28b	38.78c	-38.65b	5.19d	23.51c	45.54c	25.17d
360 W	33.82b	15.17b	52.67a	1.29b	54.81a	-32.31c	8.84b	37.20a	50.06b	39.34a
600 W	36.68a	16.59a	34.92d	1.13c	38.66c	-28.36a	12.07a	22.31d	38.04d	26.05c
P	0.000**	0.000**	0.000**	0.000**	0.000**	0.000**	0.000**	0.000**	0.000**	0.000**

All the parameters belong to colour change statistically analyzed and the results are given in Table 3. Multiple comparison tests were applied to the obtained results and the values related to the color parameters were found to be statistically very significant ( $p < 0.001$ ).

## CONCLUSION

In this study, the color changes of mushrooms dried at four different power levels using the thin slice microwave drying method were investigated, and the following results were obtained.

1. Thinly sliced Oyster mushrooms with an initial moisture content of 93% were dried in a microwave oven at 90 W, 180 W, 360 W, and 600 W power levels until the humidity reached 10.8% in 4500, 1800, 540, and 460 seconds, respectively. Because the achieved humidity level was between 10 and 12% of the humidity values provided in the literature, it was determined that the applied drying method had successfully achieved the desired moisture content.

2. The brightness (L) value decreased from an average of  $66.35 \pm 1.33$  at the start of the drying process to  $31.13 \pm 5.29$  at the end of the drying procedure. On the basis of this number, it can be concluded that the drying process causes the mushrooms' color to darken.



3. The greatest difference in brightness was observed during the drying process at 90 W power. The green-redness (a) value increased from  $5.52 \pm 0.91$  at the start of drying to  $13.79 \pm 2.69$  at the end. The level of red color in the mushrooms' color increased as drying progressed. The blue-yellowness (b) value increased from  $13.19 \pm 1.43$  at the start to  $43.22 \pm 8.17$  at the end of drying. The yellow color component of the mushrooms was observed to increase at the end of the drying process. The greatest difference occurred at 360 W power. Looking at these three components, the mushrooms, which were initially light beige, dried to a brownish color.

4. Both a and b values were positive as a result of drying processes. This indicates that the dried product contains more red and yellow hues than the fresh product.

5. In the study, the highest total chromatic aberration and chroma aberration values were recorded at 90 W and 360 W drying powers, respectively.

6. Due to the extended drying time at 90 W power, it was determined that the color change of the dried product was greater. According to these findings, if the desired humidity level is obtained in a short period of time, there would be less distortion in the product's color changes. However, this should just be viewed as a suggestion for minimizing color change. In drying studies, after assessing the color change of the dried product, drying duration, nutritional content, and shelf life of the final product, the most appropriate drying technique and operating parameters should be chosen.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research was made possible via the support of the Scientific Research Projects (BAP) Support Unit of Iğdir University and the Turkish Academy of Sciences (TÜBA). The authors would like to extend their gratitude to the BAP unit at Iğdir University as well as TÜBA for their assistance with the project.

## Conflict of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

## Author's Contributions

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

## REFERENCES

- Abers JE, Wrolstad RE, 1979. Causative factors of color deterioration in strawberry preserves during processing and storage. *Journal of Food Science*, 44(1), 75-81.
- Afrin S, Rakib MA, Kim BH, Kim JO, Ha, YL, 2016. Eritadenine from Edible Mushrooms Inhibits Activity of Angiotensin Converting Enzyme In Vitro. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(11), 2263-2268.
- Akpınar EK, Biçer Y, 2002. Availability of a Cyclone Dryer for Drying Agricultural Products (In Turkish). *Mühendis ve Makina Dergisi*, 43 (515), 21-26.
- Argyropoulos D, Heindl A, Müller J, 2011. Assessment of convection, hot-air combined with microwave-vacuum and freeze-drying methods for mushrooms with regard to product quality. *International Journal of Food Science & Technology*, 46(2), 333-342.
- Avila IMLB, Silva CLM, 1999. Modelling kinetics of thermal degradation of colour in peach puree. *Journal of Food Engineering*, 39(2), 161-166.
- Bano Z, Rajaratham S, Shashi Rekha MN, 1992. Mushroom as the Unconventional Single Cell Protein for a Conventional Consumption. *Indian Food Journal*, 46(5): 20-31.
- Barreiro JA, Milano M, Sandoval AJ, 1997. Kinetics of colour change of double concentrated tomato paste during thermal treatment. *Journal of Food Engineering*, 33(3-4), 359-371.
- Bayhan HA, 2011. Experimental Investigation of The Parameters Affecting Drying Process in A Cabinet Type Dryer (In Turkish). Süleyman Demirel University, School of Natural and Applied Sciences, Master Thesis (Printed).

**Effects of Different Power Levels Used in Microwave Drying Method on Color Changes of Oyster Mushroom (*Pleurotus Ostreatus*)**

- Bobek P, Ginter E, Jurčovičová M, Kuniak L, 1991. Cholesterol-Lowering Effect of the Mushroom *Pleurotus Ostreatus* in Hereditary Hypercholesterolemic Rats. *Annals of Nutrition and Metabolism*, 35(4), 191-195.
- Çelen S, 2004. The Influence of Temperature and Material Thickness on Mushroom Drying at Constant Airflow Velocity (In Turkish). Trakya University, School of Natural and Applied Sciences, Master Thesis (Printed).
- Demiray E, 2009. Determination of Kinetics of Lycopene, Beta-carotene, Ascorbic Acid and Colour Change in Tomatoes During Drying. Pamukkale University, Graduate School of Natural and Applied Sciences.
- Doğan N, Doğan C, Hayoğlu İ, 2014. Some Characteristics Influence of *Pleurotus ostreatus* (Oyster Mushroom) The Application of Different Temperature and Time (In Turkish). *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 18(4): 10-16.
- Eksi A, 1980. Major Uses of Mushroom in Food Technology and Canning Processing. *Food*, 5(1): 17-23.
- Erbay B, Küçüköner E, 2008. Nutritional Value and Consumption Patterns of Mushrooms (In Turkish). Türkiye VIII. Yemeklik Mantar Kongresi, Kocaeli 15-17 Ekim, S: 25-38.
- Feng H, Tang J, 1998. Microwave Finish Drying of Diced Apples in a Spouted Bed. *Journal of Food Science*, 63 (4): 679-683.
- García-Viguera C, Zafrilla P, Romero F, Abellán P, Artés F, Tomás-Barberán FA, 1999. Color stability of strawberry jam as affected by cultivar and storage temperature. *Journal of Food Science*, 64(2), 243-247.
- Ibarz A, Pagán J, Garza S, 1999. Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 39(4), 415-422.
- Kahveci K, Cihan A, 2007. Transport Phenomena During Drying of Food Materials. *Focus on Food Engineering Research and Developments*, 1: 13-163.
- Konak Üİ, Certel M, Helhel S, 2009. Applications of Microwaves in the Food Industry. *Electronic Journal of Food Technologies*, 4(3): 20-31.
- Krokida MK, Tsami E, Maroulis ZB, 1998. Kinetics on color changes during drying of some fruits and vegetables. *Drying Technology*, 16(3-5), 667-685.
- Kumar V, Sharma HK, Singh K, 2016. Mathematical Modeling of Thin Layer Microwave Drying of Taro Slices. *Journal of the Institution of Engineers (India): A* (97): 53–61.
- Lozano JE, Ibarz A, 1997. Colour changes in concentrated fruit pulp during heating at high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 31(3), 365-373.
- Min Z, Chunli L, Xiaolin D, 2005. Effects of heating conditions on the thermal denaturation of white mushroom suitable for dehydration. *Drying Technology*, 23(5), 1119-1125.
- Mousa N, Farid M, 2002. Microwave vacuum drying of banana slices. *Drying Technology*, 20(10): 2055-2066.
- Nair GR, Li Z, Garipey Y, Raghavan V, 2011. Microwave Drying of Corn (*Zea mays L. ssp.*) for the Seed Industry. *Drying Technology* 29: 1291-1296.
- Raj GB, Dash KK, 2020. Microwave vacuum drying of dragon fruit slice: Artificial neural network modelling, genetic algorithm optimization, and kinetics study. *Computers and Electronics in Agriculture*, 178, 105814.
- Rama, V, John PV, 2000. Effects of Methods of Drying and Pretreatments on Quality of Dehydrated Mushroom. *Indian Food Packer*, 54(5): 59-64.
- Schneider I, Kressel G, Meyer A, Krings U, Berger RG, Hahn A, 2011. Lipid Lowering Effects of *Pleurotus* Mushroom (*Pleurotus Ostreatus*) in Humans. *Journal of Functional Foods*, 3(1): 17-24.
- Skrede G, 1985. Color quality of blackcurrant syrups during storage evaluated by hunter L', a', b' values. *Journal of Food Science*, 50(2), 514-517.
- Soysal Y, 2000. A Research on Drying of Various Medicinal and Aromatic Plants in Farm Scale. Çukurova University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Doctoral Thesis (Printed).
- Tugrul H, Togrul I, Ispir A, 2005. Investigation of Thin Layer Drying Characteristics of Mushrooms (In Turkish). III. Agricultural Products Drying Workshop. S: 63-73, 2-4 May 2005, Antalya.
- Wray D, Ramaswamy HS, 2015. Novel Concepts in Microwave Drying of Foods, *Drying Technology*, 33(7): 769–783.
- Yildiz AK, Polatci H, Ucu H, 2015. Drying of the Banana (*Musa cavendishii*) Fruit and Modelling the Kinetics of Drying with Artificial Neural Network Under Different Drying Conditions (In Turkish). *Journal of Agricultural Machinery Science*, 11(2), 173-178.

**Atıf İçin:** Sözüdoğru O, 2022. Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> Anot ve Paslanmaz Çelik Katot Kullanılarak Elektrooksidasyon Prosesi ile Metilen Mavisi Boyası Giderimi: İşletme Parametrelerin Rolü. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2054 - 2063.

**To Cite:** Sözüdoğru O, 2022. Methylene Blue Removal by Electrooxidation Process Using Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> Anode and Stainless Steel Cathode: The Role of Operating Parameters. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2054 - 2063.

### **Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> Anot ve Paslanmaz Çelik Katot Kullanılarak Elektrooksidasyon Prosesi ile Metilen Mavisi Boyası Giderimi: İşletme Parametrelerin Rolü**

Onur SÖZÜDOĞRU<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma, sentetik olarak hazırlanmış atık sudan Metilen Mavisi boyasının anot malzemesi olarak Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> ve katot malzemesi olarak paslanmaz çelik kullanılarak laboratuvar ölçekli bir elektrooksidasyon prosesi (EOP) ile giderimini araştırmak için yapılmıştır. Atıksuyun başlangıç pH değeri (3.0, doğal pH ( $\approx$  5.0), 7.0, 9.0 ve 11.0), akım yoğunluğu (1.0 mA cm<sup>-2</sup>, 1.5 mA cm<sup>-2</sup>, 2.0 mA cm<sup>-2</sup> ve 2.5 mA cm<sup>-2</sup>), destek elektrolit türü (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaNO<sub>3</sub>) ve destek elektrolit konsantrasyonu (1.0 mM, 1.5 mM, 2.0 mM ve 2.5 mM) dahil olmak üzere proses değişkenlerinin Metilen Mavisi boya giderme verimliliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. 30 dakikalık elektrokimyasal işlemde, Metilen Mavisi boyasının gideriminde en yüksek giderim (%78.31) doğal pH değerinde ( $\approx$ 5) elde edilmiştir. Destek elektrolit türü olarak %78.31'lik giderim verimi ile NaCl en iyi destek elektrolit olarak belirlendikten sonra, NaCl'nın konsantrasyonunun 1.0 mM'den 2.5 mM'ye çıkarılmasıyla giderim verimi %78.31'den %88.25'e kadar yükselmiştir. Giderimde etkisi incelenen son parametre olarak akım yoğunluğunun 1 mA cm<sup>-2</sup>'den 2.5 mA cm<sup>-2</sup>'ye artırılmasıyla Metilen Mavisi boya giderim verimi %78.31'den %88.98'e kadar artış görülmüştür. Deneysel sonuçlar Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anot kullanarak Metilen Mavisi boyasının etkin bir şekilde giderilmesinde elektrooksidasyon prosesinin uygunluğunu ortaya koymuştur. Özellikle dolaylı oksidasyonda Metilen Mavisi boyasının sadece redoks araçları olarak görev yapan klorür iyonlarının varlığında elektroliz edildiği ve reaksiyonun klorür konsantrasyonundan ve uygulanan akım yoğunluğundan etkilendiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Metil mavisi, elektrooksidasyon, pH, akım yoğunluğu, destek elektrolit türü, destek elektrolit konsantrasyonu

### **Methylene Blue Removal by Electrooxidation Process Using Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> Anode and Stainless Steel Cathode: The Role of Operating Parameters**

**ABSTRACT:** This study was carried out to investigate the removal of Methyl Blue dye from synthetically prepared wastewater by a lab-scale electrooxidation process using Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> as the anode material and stainless steel as the cathode material. The effect of operating variables, including wastewater initial pH (3.0, natural pH ( $\approx$  5.0), 7.0, 9.0, and 11.0), current density (1.0 mA cm<sup>-2</sup>, 1.5 mA cm<sup>-2</sup>, 2.0 mA cm<sup>-2</sup>, and 2.5 mA cm<sup>-2</sup>), type of support electrolyte (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and NaNO<sub>3</sub>), and concentration of support electrolyte (1.0 mM, 1.5 mM, 2.0 mM, and 2.5 mM) on Methyl Blue dye removal efficiency was investigated. In the 30-minute electrochemical treatment, the highest removal (78.31%) of the Methyl Blue dye was obtained at the natural pH ( $\approx$ 5). After determining NaCl as the best-supporting electrolyte with 78.31% removal efficiency as the supporting electrolyte type, the removal efficiency increased from 78.31% to 88.25% by increasing the concentration of NaCl from 1.0 mM to 2.5 mM. As the last parameter whose effect was examined, Methyl Blue dye removal efficiency increased from 78.31% to 88.98% by increasing from 1.0 mA cm<sup>-2</sup> to 2.5 mA cm<sup>-2</sup> the current density which is one of the operating parameters. Experimental results demonstrated the suitability of the electrooxidation process for the effective removal of Methyl Blue dye using Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anode. Especially in indirect oxidation, it was determined that Methyl Blue dye electrolyzes only in the presence of chloride ions, which act as a redox mediator. Also, it was confirmed that the reaction was affected by pH, chloride concentration and applied current density.

**Keywords:** Methylene blue, electrooxidation, pH, current density, type of supporting electrolyte, concentration of supporting electrolyte

<sup>1</sup> Onur SÖZÜDOĞRU (Orcid ID: 0000-0001-7885-2930), Atatürk Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Acil Yardım ve Afet Yönetimi Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Onur SÖZÜDOĞRU, e-mail: onur.sozudogru@atauni.edu.tr

## GİRİŞ

Su, insanlar ve dünyadaki tüm yaşam formları için sürdürülebilir bir büyümenin sağlanmasında her zaman en önemli faktörlerden biri olarak kabul edilir. Yeryüzünde bol miktarda su bulunmasına ve yaklaşık 1400 milyar kilometreküp civarında olmasına rağmen, ne yazık ki yaklaşık %97'si deniz suyu ve %1'den azı tatlı sudur (Gharibian ve ark., 2020). Küresel ısınma, dünya nüfusu, endüstriyel faaliyetler ve yüksek enerji talebi günden güne artmaya devam ederken, insanlığın karşı karşıya kaldığı mevcut ve gelecekteki en büyük zorluklardan biri su kıtlığıdır. Bu nedenle tatlı su kaynaklarının korunması dünyadaki birçok ülke için temel bir endişe haline gelmiştir. Endüstriyel prosesler çeşitli amaçlar için büyük miktarda ham su tüketirken aynı zamanda çevreye ve insan sağlığına geri dönüşü mümkün olmayan zararlara neden olabilecek parçalanması zor, toksik, organik ve inorganik kirleticiler içeren büyük miktardaki atıksuları alıcı ortamlara deşarj etmektedir (Särkkä ve ark., 2015; Jawad ve Najim, 2018). Oldukça karmaşık bir yapıda olan bu atıksular toksik ağır metaller, boyalar, farmasötik olarak aktif bileşikler (PhAC'ler), kişisel bakım ürünleri, pestisitler ve ortaya çıkan endişe verici kirleticiler (CEC'ler) gibi maddeleri içermektedir (Shahnaz ve ark., 2022).

Bahsedilen kirleticiler arasındaki renkli bileşiklerin çoğu ve bunların bozunmasıyla üretilen ara ürünler, insan ve diğer organizmalar için ve özellikle de su yaşamı için potansiyel tehdit olarak değerlendirilmektedir (Sözüdoğru ve ark., 2016). Sentetik organik boyalar, tüm renklendirme maddelerinin en büyük grubudur ve yıllık 10<sup>6</sup> tonun üzerinde bir küresel üretim hacminde dünya çapında ticari olarak 10<sup>5</sup>'den fazla sentetik organik boyanın bulunduğu tahmin edilmektedir (Ali, 2010; Arora, 2014; Yang ve ark., 2017). Sentetik boyalar tekstil boyama, otomobil, kâğıt baskı, renkli fotoğrafçılık, ilaç, gıda, kozmetik ve deri endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (İrdemez ve ark., 2022). Üretilen çok miktarda boya ve bunların geniş uygulama alanları, büyük miktarda renkli atıksu ve farklı türde üretim sonrası atıkların oluşmasına neden olur. Üretilen atıksular esas olarak metil turuncusu (Methyl Orange), "rodamin B (Rhodamine B), Kongo kırmızısı (Congo Red), asit kırmızısı (Acid Red), metilen mavisi (MM) (Methylene Blue ) gibi boyaları ve diğer zararlı maddeleri içerir (Fu ve ark., 2010; Qiu ve ark., 2017; Ahmed ve ark., 2020; Chankhanittha ve Nanana, 2021; Hu ve ark., 2022). MM boyası, kimya, biyoloji, tıp bilimleri ve boyama dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılan katyonik boya grubunda sınıflandırılır (Alver ve ark., 2020). İnsan ve hayvanların deri, göz ve solunum yollarında ciddi alerjik reaksiyonlara neden olurken bazı durumlarda mental bozukluğa ve methemoglobinemiye yol açabilir (Rafatullah ve ark., 2010; Saaidia ve ark., 2017). MM boyasının heterosiklik aromatik yapısı, hidrofilikliğı, kimyasal kararlılığı ve fiziksel faktörlerin etkisine karşı direnci (Skiba ve ark., 2020), atıksulardan gideriminde uygun arıtma yönteminin seçimini zorlaştırmaktadır. Atıksulardan MM boyası gibi boyaların giderimi için biyolojik prosesler (Kornaros ve Lyberatos, 2006; Pavithra ve ark., 2019), koagülasyon/flokülasyon (Dotto ve ark., 2019), fenton oksidasyon (Piaskowski ve ark., 2018), membran ayırma (Yuan ve ark., 2019), adsorpsiyon (Fil ve ark., 2012; Pavithra ve ark., 2019) ve ileri oksidasyon yöntemleri (Kul ve ark., 2015) gibi çeşitli arıtma yöntemleri kullanılmaktadır.

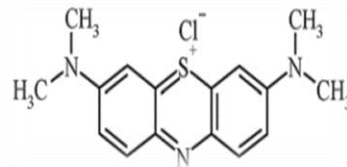
MM boyası gibi sentetik boyaların çoğu biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir, bu nedenle biyolojik veya enzimatik arıtma prosesleri düşük verimliliğe sahiptir. Bu nedenlerle atık sularının deşarj limitlerine uygun olarak arıtılmasına olanak sağlayan elektrokimyasal yöntemler günümüzde laboratuvar ve pilot tesis ölçeğinde çok çeşitli araştırmaların konusu olmuştur. EOP, endüstride toksik ve biyodegradasyonu zor reaktif boyalar içeren atık sularının arıtımı için umut verici bir alternatif olarak görülmektedir (Yao ve ark., 2022). EOP temel olarak doğrudan oksidasyon (elektronların oksitleyici anot yüzeyine doğrudan transferi) ve dolaylı oksidasyon (elektroaktif maddeler üreterek)

yoluyla kirleticilerin giderilmesini sağlar (Wiratini ve ark., 2021). Doğrudan oksidasyon ve dolaylı oksidasyon, elektrolit çözeltisindeki çoğu kirleticinin morfolojisini ve stabilitesini bozarak daha iyi giderim sağlar. EOP'nin çevresel uyumluluğunun yanı sıra basit koşullarda işletilmesinden dolayı çok yönlülüğü, yüksek enerji verimliliği, otomasyon kolaylığı ve güvenliği ile ilgili önemli avantajları da vardır (Sala ve ark., 2014). Ayrıca arıtım sonunda çamur veya konsantre atık üretmemesi, tekstil atık sularının yüksek tuzluluğu ve boyama atık sularının yeniden kullanımı için bir avantaj olabilir (Pinto ve ark., 2022). EOP'nin etkinliği pH, atıksu birleşimi, anot türü, karıştırma hızı, akım yoğunluğu, sıcaklık, elektrot türü, elektrotlar arası boşluk, reaksiyon süresi, atıksuyun başlangıç kirletici konsantrasyonu, destek elektrolit türü ve konsantrasyonu gibi parametreler ile değişiklik göstermektedir. Yapılan çalışmada MM boyasının laboratuvar ölçeğinde kesikli olarak çalıştırılan bir EOP ile arıtılırken proses değişkenlerinden olan akım yoğunluğu, atıksuyun başlangıç pH değeri, destek elektrolit türü ve destek elektrolit konsantrasyonunun etkisini belirlemek için yapılmıştır.

## MATERYAL ve METOT

### Kimyasallar ve Boya Çözeltisi

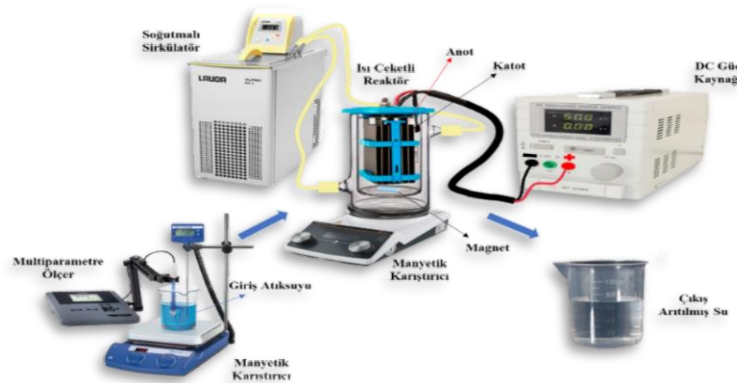
MM boya ( $\geq$  %97) (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) (%68) ve sodyum hidroksit (NaOH) ( $\geq$  %98) dahil deneysel çalışmalarda kullanılan tüm analitik dereceli kimyasallar Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, MO, USA) temin edilmiştir. MM boyasının molekül yapısı Şekil 1'de verilmiştir. MM boya stok çözeltisi 1000 mg L<sup>-1</sup> olacak şekilde 1 L distile su ile hazırlanmıştır. Destek elektrolit türünü belirlemek için Sodyum Klorür (NaCl), Potasyum Klorür (KCl), Sodyum Sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve Sodyum Nitrat (NaNO<sub>3</sub>) kullanılmıştır.



Şekil 1. Metilen mavisinin moleküler yapısı

### Elektrokimyasal hücre

Şekil 2'de verilen kesikli sistemde elektrooksidasyon denemeleri için kullanılan 2000 mL hacimli ceketli cam reaktöre 70 mm x 100 mm ebatlarında 5 anot ve 5 katot olmak üzere toplam 10 adet elek tipi plaka ohmik kayıpları azaltmak için 5 mm aralıklarla yerleştirilmiştir. Anot materyali olarak kaplanmış elek tipi Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> ile katot materyali olarak paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Tüm plakaların yaklaşık ıslak yüzey alanı 1540 cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2. Elektrooksidasyon sistemi diyagramı

## Deneysel yöntem

Deneysel çalışmalarda gerekli elektrik akımını sağlaması için dijital kontrollü (KXN-3050D DC-Power Supply) doğru akım güç kaynağı ve reaktörde iyi bir karışımın sağlanması için dijital ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-End) kullanılmıştır. MM boya çözeltisinin pH'si HNO<sub>3</sub> (0.01 M) veya NaOH (0.01 M) seyreltik sulu çözeltiler kullanılarak istenen aralığa ayarlanmıştır. Sıcaklık, iletkenlik ve pH ölçümleri WTW multi-340i multimetre ile yapılmıştır. Belirli sürelerde alınan numunelerde renk ölçümü spektrofotometre (Spekol-1100- UV-Vis spectrophotometer) ile 663 nm dalga boyunda yapılmıştır. MM boya giderim verimleri, Eşitlik 1. yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim Verimi} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

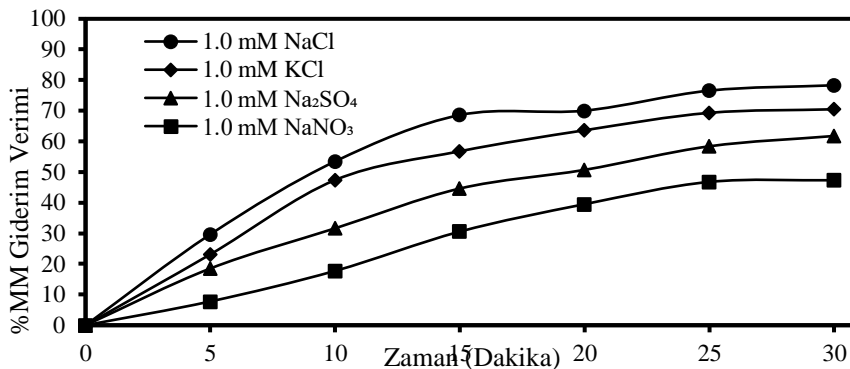
Burada; C<sub>0</sub>: MM boyası başlangıç kirletici konsantrasyonu, C<sub>t</sub>: Herhangi bir t anındaki MM boya konsantrasyonu, olarak ifade edilmektedir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Destek Elektrolit Türünün Etkisi

EOP reaksiyonlarının gerçekleşmesi için çözeltinin (atıksuyun) belirli bir elektriksel iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Gerçek atıksu veya sentetik atıksu ile yapılan çalışmalarda bazen elektriksel iletkenliğin çok düşük olması durumunda yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç vardır. Bu nedenle elektriksel iletkenliği artırmak ve enerji gereksinimini düşürmek için suya destek elektrolitin eklenmesi bu proses için sıkça uygulanan bir yöntemdir. Bu durumda çözeltilere eklenen elektrolit türü ve konsantrasyonu elektrooksidasyon işleminin performansını belirleyen önemli parametrelerden birisidir. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan stok MM boya çözeltisi saf su ile hazırlandığından çözeltinin elektriksel iletkenliği ( $\approx 40 \mu\text{s/cm}$ ) çok düşüktü. Bu nedenle, Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anot kullanılarak MM boyasının elektrooksidasyonu üzerinde destek elektrolit türünün etkisi dört farklı destek elektrolitin (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaNO<sub>3</sub>) 1.0 mM konsantrasyonu için araştırılmıştır.

1.0 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda, 50 mg L<sup>-1</sup> MM boya konsantrasyonu, 25 °C sıcaklıkta, doğal pH değerinde ( $\approx 5.0$ ) ve 400 rpm karıştırma hızında 30 dakika süre ile elde edilen sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir.



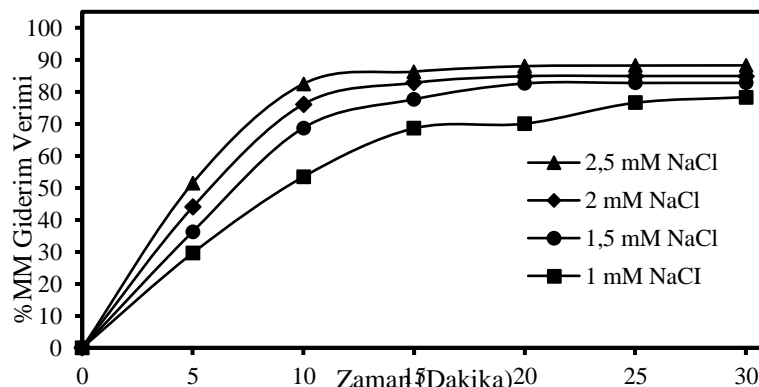
Şekil 3. Destek elektrolit türünün MM boyası giderimine etkisi

Organik kirleticilerin EOP'de yüksek giderim verimi ile uzaklaştırılmalarının kilit noktalarından biriside oksidasyon sırasında dolaylı olarak oluşan oksidasyon süreçlerinin gösterdiği rolün anlaşılmasıdır. Dolaylı oksidasyon, atık suda elektrolit bileşimi ve elektrot malzemelerine bağlı olarak üretilen •OH, •Cl, Cl<sub>2</sub>, HOCl, ClO<sup>-</sup>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> •SO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve peroksosülfatlar (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ve S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-2</sup>) gibi oksidantlar ile kirletici maddenin kimyasal reaksiyonla oksidasyonu olarak anlaşılabilir. Çünkü kirleticilerin oksidasyonunun elektrot yüzeyinden başlayarak elektrolite kadar devam eder. IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> veya bunların karışımları gibi metal oksit elektrotları veya Ti/Pt gibi aktif anotlar, organik kirleticilerin

yalnızca kısmi oksidasyonuna (elektrokimyasal dönüşüm) izin verir, çünkü oksijen oluşum reaksiyonları için iyi bir katalizördür. Bu durum kirlenici gideriminde dolaylı oksidasyonun daha baskın olmasına yol açabilir. Çalışmada kullanılan aktif anot olan Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> aktif klor türleri gibi diğer oksidan türlerinin elektro-jenerasyonu için etkilidir. Eklenen destek elektrolit türüne bağlı olarak iletkenlik 141,5-681,3  $\mu\text{s/cm}$  arasında değişirken MM boyası giderim verimleri grafikten görüleceği üzere; NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaNO<sub>3</sub> için sırasıyla %78.31, %70.47, % 61.76 ve %47.32 olarak bulunmuştur. MM boyası için en iyi giderim verimi NaCl ile sağlanmıştır. Birçok araştırma makalesinde ve özellikle boyarmaddelerin gideriminde NaCl'nin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve diğer destek elektrolitlere göre üstünlük gösterdiği bulunmuştur (Sakalis ve ark., 2005; Rajkumar ve ark., 2007; Titchou ve ark., 2021). Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaNO<sub>3</sub> elektrolitleri NaCl ve KCl elektrolitleri kadar MM boya gideriminde etkin değildir. Bunun nedeni; inert elektrolit olan NaNO<sub>3</sub>'ün yapısında dolaylı oksidant meydana getirecek iyonlar olmaması (Wu ve ark., 2014) ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti ortamında ise boyanın dolaylı oksidasyonunu sağlayan oksidant olan SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ve S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-2</sup>'in üretildiği fakat SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'nin •OH'nin miktarını zamanla tüketmesindedir (Zhuo ve ark., 2020). Aynı zamanda Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaNO<sub>3</sub> elektrolitlerinin kullanıldığı çalışmalarda elektrolitlerin yüzeylerinde çözünmeyen tabakaların oluşması nedeniyle elektrotların kirlenmesi/pasivasyonu sonucu elektrokimyasal oksidasyonun verimliliğinin düştüğü ve işletme maliyetlerinin arttığı bulunmuştur (Kawde ve ark., 2013; Ingelsson ve ark., 2020; Liu ve ark., 2021). NaCl destek elektrolit ile •OH'nin doğrudan oksidasyonuna ek olarak üretilen aktif klor türleri ile (•Cl, Cl<sub>2</sub>, HOCl ve ClO<sup>-</sup>) dolaylı oksidasyonun boyanın gideriminde etkin rol aldığı söylenebilir. Klorürün anodik oksidasyonundan üretilen aktif klor (örneğin; •Cl ve Cl<sub>2</sub>) oksit tabakası oluşumunun önlenmesini sağladığı, ohmik düşüşün azaltılmasına yardımcı olduğu ve sonuç olarak enerji tüketimi ve işletim maliyeti azalttığı bulunmuştur (Wang ve ark., 2016; Liu ve ark., 2021). NaCl ve KCl elektrolitlerinin kullanıldığı çalışmalarda verimler arasında çok büyük farklılıklar olmamasına rağmen, düşük maliyeti, teminin kolay olması ve nispeten yüksek çözünürlüğe sahip olmasından dolayı NaCl destek elektrolit olarak daha çok tercih edilmektedir (Kul ve ark., 2015).

### Destek elektrolit konsantrasyonu

Bu bölümde, destek elektrolit türünün belirlenmesi çalışmasında elde edilen en yüksek verim (%78.31) NaCl destek elektroliti ile sağlanmıştır. Destek elektrolit olarak NaCl seçildikten sonra, 1.0 mM, 1.5 mM, 2.0 mM ve 2.5 mM NaCl destek elektrolit konsantrasyonlarının MM boyasının EOP ile giderimini nasıl etkilediğini belirlemek için, 1.0 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu, doğal pH ( $\approx$  5.0), 50 mg L<sup>-1</sup> MM boya konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık ve 400 rpm karıştırma hızında yapılan kesikli çalışmalar gerçekleştirildi. 30 dakikalık reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak boya giderme %'sinin değişimi Şekil 4'de verilmiştir.

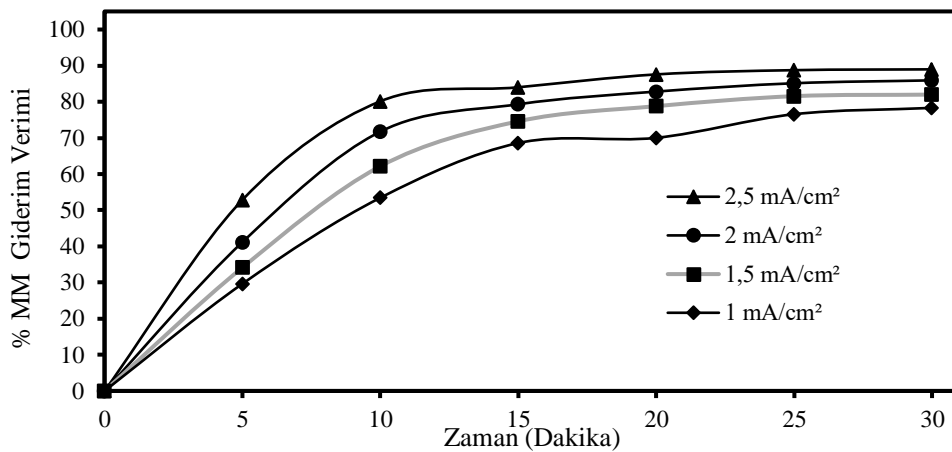


Şekil 4. Destek elektrolit konsantrasyonunun MM boyası giderimine etkisi

Grafik incelendiğinde; Destek elektrolit olarak NaCl seçildikten sonra destek elektrolitin konsantrasyonunun MM boya giderime etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda; NaCl konsantrasyonunun artışına bağlı olarak giderim veriminin arttığı grafikten net biçimde gözükmektedir. 1.0 mM, 1.5 mM, 2.0 mM ve 2.5 mM NaCl destek elektrolit konsantrasyonları için MM boya giderme verimi 30 dk sonunda sırasıyla %78.31, %82.79, %84.84 ve %88.25 olarak bulunmuştur. NaCl varlığında MM boyasının oksidasyonunda ki artış, dolaylı oksidasyonu gerçekleştiren oksidantların miktarında ki artışa ve anot yüzeyindeki doğrudan elektron transfer reaksiyonuna bağlanabilir (Zhuo ve ark., 2020). Elektrolit kuvvetinin artırılmasının reaksiyon ortamının iyonik iletkenliğini arttırdığı ve sonuç olarak çözelti direncini ve hücre voltajını azalttığı bulunmuştur. Ancak destek elektrolitin miktarının sürekli artırılması ile Cl<sup>-</sup> iyonu bir anot yüzeyinde doğrudan elektron transferi veya •OH'yi tüketerek oksitlenebilir ve aşırı miktarda Cl<sup>-</sup> anottaki aktif bölge için rekabet eder ve önemli miktarda •OH tüketimine neden olur. Dominguez ve ark. yüksek klorür iyonu içerikleri, büyük miktarlarda diğer klor türlerinin (ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) oluşumunu teşvik ettiğini ve bu türlerin •OH tüketimine neden olduğunu ve elektrokimyasal verimliliği sınırladığını belirtmişlerdir (Dominguez ve ark., 2018). Fazla Cl<sup>-</sup> iyonunun ana moleküllerinden daha toksik olabilen olası kalıcı organoklor ürünleri üretimine sebep olabilir ve bunların sudan uzaklaştırılması için UV gibi ek proseslere ihtiyaç duyulmaktadır (Wu ve ark., 2014).

### Akım yoğunluğunun etkisi

Anotun birim alanından geçen akım olarak ifade edilen akım yoğunluğu, oksidasyon reaksiyonlarında elektron transferini etkileyerek elektrokatalitik performansı kontrol eder ve atık sudaki MM boyasının elektrokatalitik olarak giderilmesi için uygun akım yoğunluğu kritik öneme sahiptir. Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anot kullanılarak MM boyasının elektrooksidasyonu üzerine akım yoğunluğunun etkisi, 1.0 mA cm<sup>-2</sup>, 1.5 mA cm<sup>-2</sup>, 2.0 mA cm<sup>-2</sup> ve 2.5 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunlukları için 50 mg L<sup>-1</sup> MM boya konsantrasyonunda, 1.0 mM NaCl destekleyici elektrolit konsantrasyonunda, doğal pH değerinde ( $\approx$  5.0), 25°C sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırma hızında araştırıldı. 30 dakika süreyle ve elde edilen sonuçlar Şekil 5'de gösterilmiştir.



Şekil 5. Akım yoğunluğunun MM boyası giderimine etkisi

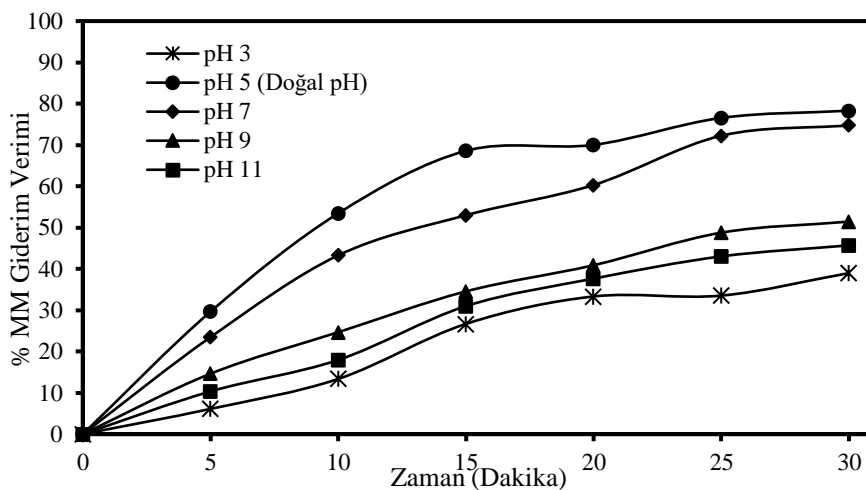
Uygulanan akım yoğunluğunda ki artışa bağlı olarak MM boyasının giderim veriminin önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. MM boyasının giderim oranı, 1.0 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda 30 dakikalık elektrolizden sonra %78.31 olmuştur. Akım yoğunluğu 1.5 mA cm<sup>-2</sup>'ye yükseltildiğinde, MM boya giderim oranı %81,98'e yükselmiştir. Akım yoğunluğundaki daha fazla artış, MM boyasının giderim oranını arttırdı; örneğin, 2.0 mA cm<sup>-2</sup> için %85.93 ve 2.5 mA cm<sup>-2</sup> için %88.98 olarak



hesaplandı. Bu artışın nedeni; daha yüksek akım yoğunluğu, daha yüksek  $\bullet\text{OH}$  üretiminin olması ve daha yüksek akım yoğunluğu, doğrudan oksidasyon yoluyla MM boya molekülünden anota elektron transferini hızlandırmasıdır. Elektrokimyasal oksidasyonda, elektron transferi ve oksitleyici türlerin ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_3$  veya aktif klor) üretimi, uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olduğu yapılan çalışmalarda bulunmuştur (Niu ve ark., 2013). Elektrokimyasal oksidasyon sırasında artan akım yoğunluğunun, anot yüzeyinde oluşan muhtemelen kirleticilerin dolaylı oksidasyonundan sorumlu olan aktif klor türlerinin oluşumunu arttırdığı bulunmuştur (Rajkumar ve ark., 2007; Dominguez ve ark., 2018). Ancak, akım yoğunluğunun oksitleyici türlerin miktarını, parazit reaksiyonlarını, enerji tüketimini ve % MM boya giderimini doğrudan etkilediği için optimize edilmelidir. Örneğin; Endüstriyel uygulamada, organiklerin elektrokimyasal oksidasyonu için yüksek akım yoğunluğu nadiren kullanılır. Bunun sebebi olarak; (i) akım yoğunluğunu artırarak giderme veriminin artırılması, zaten yüksek bir seviyede olan giderme oranında ki artış nispeten düşük olması, (ii) Oksijen oluşum reaksiyonları gibi yan reaksiyonlar  $\bullet\text{OH}$ 'leri tüketmesi ve kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonu ile rekabet etmesi ve (iii) yüksek akım yoğunluğunda çözeltinin sıcaklığı önemli ölçüde arttığı için ekstra enerji tüketilmesidir (Wu ve ark., 2014; Periyasamy ve Muthuchamy, 2018). Proses kinetik bakış açısından, akım yoğunluğu yüksek olduğunda kirleticilerin oksidasyonu kütle transferini sınırlayan reaksiyon olabilir ve sadece destekleyici elektrolitten kaynaklanan oksidantların hızını artırarak daha iyi kirletici giderimi sağlanabilir (Scialdone ve ark., 2009; Rodríguez ve ark., 2013).

#### Atıksuyun başlangıç pH'sının etkisi

Çözelti pH'sı elektrokimyasal prosesin performansını etkileyen önemli kontrol parametresidir. Elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile pH'nın MM boyasının giderimi üzerindeki etkisi, pH 3.0, doğal pH ( $\approx$  5.0), 7.0, 9.0 ve 11.0 değerlerinde incelenmiştir. Deneysel 1.0 mM NaCl destek elektrolit konsantrasyonu, 1.0 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu, 50 mg L<sup>-1</sup> MM boya konsantrasyonu, 25 °C sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. 30 dakika sonra değişik zamanlarda alınan numuneler MM boya giderme verimliliği açısından analiz edilmiştir. Gözlenen sonuçlar Şekil 6'da sunulmuştur.



Şekil 6. Atıksuyun başlangıç pH'sının MM boyası giderimine etkisi

pH 3.0, doğal pH ( $\approx$  5.0), 7.0, 9.0 ve 11.0 değerleri için giderim verimi sırasıyla %38.98, %78.31, %74.75, %51.44 ve %45.70 olarak bulunmuştur. En iyi MM boya giderimi doğal pH ( $\approx$  5.0) değerinde elde edilmiştir. Aynı reaksiyon süresinde, pH'nın artmasıyla giderim veriminin düştüğü açıktır. Doğal pH'da çalışmanın avantajı pH ayarlaması için ek kimyasal kullanımına ihtiyaç duyulmamasından dolayı sistem işletme maliyetinin daha uygun olmasını sağlamıştır. Bazı

araştırmacılar, elektrokimyasal bozunma yönteminin asidik ortamda daha etkili olduğuna dikkat çekmiştir. Fakat bozunma süreci üzerindeki pH etkisinin kullanılan destekleyici elektrolitin doğasına ve çalışılan organik bileşiklere bağlı olduğunun altı çizilmelidir (Mamián ve ark., 2009). Bu sonuçlar, birçok araştırmacının çalışmalarında belirttiği gibi, EOP işleminin asidik koşullar altında renk ve organik giderim için daha iyi performans gösterdiğini göstermiştir. Bunun nedeni, EOP işlemi sırasında asidik pH değerlerinde •OH radikalleri ve kloro aktif türler (Cl<sub>2</sub>, HOCl ve ClO<sup>-</sup>) oluşumu olabilir. Elektrooksidasyon prosesinde giderimi etkileyen aktif klor türlerinin baskın olduğu pH değerleri farklıdır. Bu türlerin baskınlığı, çözelti pH'sının bir fonksiyonudur: sırasıyla Cl<sub>2</sub> (E° = 1.36 V/SHE) pH <3.0, hipokloröz asit (HClO) pH= 3.0-8.0 aralığında ve hipoklorit iyonu (ClO<sup>-</sup>) pH>8.0 değerinde daha baskındır (Moreira ve ark., 2017; Zhang ve ark., 2018). Hipokloröz asitin (E° = 1.482 V/SHE) standart indirgeme potansiyeli hipoklorit iyonundan (E° = 0.841 V/SHE) daha büyük olduğundan (Martínez-Huitle ve Brillas, 2009; Song ve ark., 2010), asidik koşullarda klorür iyonu varlığında elektrokimyasal işlemlerle elde edilen oksidasyon sonuçları genellikle alkali koşullarda olduğundan daha iyidir. Bununla birlikte, atıksuyun başlangıç pH 3.0 olan çözeltide, MM boyasının giderim verimi artmamış aksine azalmıştır. Yüksek asitli bir ortamda, MM veya ara ürünler büyük miktarlarda anota tutunarak çözünmeyen bir tabaka oluşturarak pasivasyona neden olabilir. MM boyası düşük pH'da iyonlaşmaz, dolayısıyla elektromigrasyon kütle transferini zayıflatır. Buda çok düşük pH değerinde giderimin düşük olmasının nedenidir.

## SONUÇ

Sentetik hazırlanmış atıksudan MM boyasının Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anot kullanılarak EOP ile arıtılmasında proses değişkenlerden atıksu başlangıç pH, akım yoğunluğu, destek elektrolit türü ve destek elektrolit konsantrasyonunun arıtım verimliliğine olan etkisi araştırılmıştır. Destek elektrolit türünün etkisinin araştırıldığı çalışmalarda diğer proses değişkenlerinin sabit tutularak aynı konsantrasyonda (1.0 mM) farklı destek elektrolit ilavesinin MM boya giderim verimini artırdığı ve en etkili destek elektrolitin NaCl olduğu belirlenmesinde sonra konsantrasyon çalışmasında ise 2.0 ve 2.5 mM NaCl'nın giderim verimlerinin sırasıyla %84.94 ve %88.25'e kadar yükselttiği görülmüştür. 2.0 mM'den fazla destek elektrolit ilavesinin arıtma veriminde yaklaşık %3'lük bir artışla önemli ölçüde etkilemediği belirlenmiştir. Akım yoğunluğunun MM boya gideriminde etkisi çalışmalarında, artan akım yoğunluğunun boya giderime etkinliğini artırdığı tespit edilmiştir. 1.0 mM NaCl elektrolit konsantrasyonu, 50 mg L<sup>-1</sup> MM boya konsantrasyonu, 25 °C sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırma hızında akım yoğunluğunun 1.0 mA cm<sup>-2</sup>'den 2.0 mA cm<sup>-2</sup>'ye çıkarıldığında giderim verimi %78.31'den %88.98'e kadar çıktığı bulunmuştur. Elektrooksidasyon prosesinde dolaylı oksidasyonu etkileyen en önemli parametre olarak ifade edilen atıksuyun başlangıç pH değeri incelendiğinde ise en yüksek verimin doğal pH değerinde (≈ 5.0) yapılan çalışmalarda elde edildiği ve çok düşük (pH 3.0) veya çok yüksek (pH 11.0) pH değerlerinde ise giderimin diğer çalışmalara nazaran düşük olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda artan pH'ya bağlı olarak gideriminde azaldığı bulunmuştur. Giderim verimlilikleri pH 3.0, doğal pH (≈ 5.0), 7.0, 9.0 ve 11.0 değerleri için giderim verimi sırasıyla %38.98, %78.31, %74.75, %51.44 ve %45.70 olarak bulunmuştur.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

**KAYNAKLAR**

- Ahmed DN, Najji LA, Faisal AAH., Al-Ansari N, Naushad M, 2020. Waste foundry sand/MgFe-layered double hydroxides composite material for efficient removal of Congo red dye from aqueous solution. *Scientific Reports*, 10(1): 1–12.
- Ali H, 2010. Biodegradation of synthetic dyes—a review. *Water, Air, ve Soil Pollution*, 213(1): 251–273.
- Alver E, Metin AÜ, Brouers F, 2020. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154: 104–113.
- Arora S, 2014. Textile dyes: it's impact on environment and its treatment. *Journal of Bioremediation ve Biodegradation*, 5(3): 1.
- Chankhanittha T, Nanan S, 2021. Visible-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin (OFL) antibiotic and Rhodamine B (RhB) dye by solvothermally grown ZnO/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 582: 412–427.
- Dominguez CM, Oturan N, Romero A, Santos A, Oturan MA, 2018. Lindane degradation by electrooxidation process: effect of electrode materials on oxidation and mineralization kinetics. *Water Research*, 135: 220–230.
- Dotto J, Fagundes-Klen MR, Veit MT, Palacio SM, Bergamasco R, 2019. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 208: 656–665.
- Fil BA, Özmetin C, Korkmaz M, 2012. Cationic dye (methylene blue) removal from aqueous solution by montmorillonite.
- Fu F, Wang Q, Tang B, 2010. Effective degradation of CI Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3): 17–22.
- Gharibian S, Hazrati H, Rostamizadeh M, 2020. Continuous electrooxidation of Methylene Blue in filter press electrochemical flowcell: CFD simulation and RTD validation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 150: 107880.
- Hu Z, Guo C, Wang P, Guo R, Liu X, Tian Y, 2022. Electrochemical degradation of methylene blue by Pb modified porous SnO<sub>2</sub> anode. *Chemosphere*, 305: 135447.
- Ingelsson M, Yasri N, Roberts EPL, 2020. Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation—a review. *Water Research*, 187: 116433.
- İrdemez Ş, Özyay G, Torun FE, Kul S, Bingül Z, 2022. Comparison of Bomaplex Blue CR-L Removal by Adsorption Using Raw and Activated Pumpkin Seed Shells. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 29(2): 199–216.
- Jawad NH, Najim ST, 2018. Removal of Methylene Blue by Direct Electrochemical Oxidation Method Using a Graphite Anode. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 454: 012023.
- Kawde AN, Morsy MA, Odewunmi N, Mahfouz W, 2013. From Electrode Surface Fouling to Sensitive Electroanalytical Determination of Phenols. *Electroanalysis*, 25(6):1547–1555.
- Kornaros M, Lyberatos G, 2006. Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter. *Journal of Hazardous Materials*, 136(1): 95–102.
- Kul S, Boncukcuoglu R, Yilmaz, AE, Fil BA, 2015. Treatment of Olive Mill Wastewater with Electro-Oxidation Method. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(8): 41–47.
- Liu X, You S, Ma F, Zhou H, 2021. Characterization of electrode fouling during electrochemical oxidation of phenolic pollutant. *Frontiers of Environmental Science ve Engineering*, 15(4): 1–10.
- Mamián M, Torres W, Larmat FE, 2009. Electrochemical degradation of atrazine in aqueous solution at a platinum electrode. *Port Electrochim Acta*, 27(3): 371–379.
- Martínez-Huitle CA, Brillas, E, 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3–4): 105–145.
- Moreira FC, Boaventura RAR, Brillas E, Vilar VJP, 2017. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202: 217–261.
- Niu J, Bao Y, Li Y, Chai Z, 2013. Electrochemical mineralization of pentachlorophenol (PCP) by Ti/SnO<sub>2</sub>–Sb electrodes. *Chemosphere*, 92(11): 1571–1577.
- Pavithra KG, Jaikumar V, 2019. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75: 1–19.
- Periyasamy S, Muthuchamy M, 2018. Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: Effect of pH, electrolyte concentration and current density. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6): 7358–7367.
- Piaskowski K, Świdarska-Dąbrowska R, Zarzycki PK, 2018. Dye Removal from Water and Wastewater Using Various Physical, Chemical, and Biological Processes. *Journal of AOAC International*, 101(5): 1371–1384.

- Pinto C, Fernandes A, Lopes A, Nunes MJ, Baía A, Ciriaco L, Pacheco MJ, 2022. Reuse of Textile Dyeing Wastewater Treated by Electrooxidation. *Water*, 14(7): 1084.
- Qiu J, Feng Y, Zhang X, Jia M, Yao J, 2017. Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 499: 151–158.
- Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A, 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3): 70–80.
- Rajkumar D, Song BJ, Kim JG, 2007. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and Pigments*, 72(1): 1–7.
- Rodríguez FA, Mateo MN, Aceves JM, Rivero EP, González I. 2013. Electrochemical oxidation of bio-refractory dye in a simulated textile industry effluent using DSA electrodes in a filter-press type FM01-LC reactor. *Environmental Technology*, 34(5): 573–583.
- Saaidia S, Delimi R, Benredjem Z, Mehellou A, Djemel A, Barbari K, 2017. Use of a PbO<sub>2</sub> electrode of a lead-acid battery for the electrochemical degradation of methylene blue. *Separation Science and Technology*, 52(9): 1602–1614.
- Sakalis A, Mpoulmpasakos K, Nickel U, Fytianos K, Voulgaropoulos A, 2005. Evaluation of a novel electrochemical pilot plant process for azo dyes removal from textile wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 111(1): 63–70.
- Sala M., López-Grimau V, Gutiérrez-Bouzán C, 2014. Photo-electrochemical treatment of reactive dyes in wastewater and reuse of the effluent: Method optimization. *Materials*, 7(11): 7349–7365.
- Särkkä H, Bhatnagar A, Sillanpää M. 2015. Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 754: 46–56.
- Scialdone O, Randazzo S, Galia A, Silvestri G, 2009. Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl. *Water Research*, 43(8): 2260–2272.
- Shahnaz T, Bedadeep D, Narayanasamy S, 2022. Investigation of the adsorptive removal of methylene blue using modified nanocellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 200: 162–171.
- Skiba M, Vorobyova V, Kovalenko I, Makarshenko N, 2020. Synthesis silver nanoparticles and its application for wastewater treatment: catalytic and photocatalytic degradation methylene blue. *Water and Water Purification Technologies and Technical News*, 27: 2
- Song S, Fan J, He Z, Zhan L, Liu Z, Chen J, Xu X, 2010. Electrochemical degradation of azo dye CI Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> electrodes. *Electrochimica Acta*, 55(11): 3606–3613.
- Sözüdoğru O, Fil BA, Boncukcuoğlu R, Aladağ E, Kul S, 2016. Adsorptive removal of cationic (BY2) dye from aqueous solutions onto Turkish clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Particulate Science and Technology*, 34(1): 103–111.
- Titchou FE, Zazou H, Afanga H, Gaayda JEI, Ait Akbour R, Nidheesh PV, Hamdani M, 2021. An overview on the elimination of organic contaminants from aqueous systems using electrochemical advanced oxidation processes. *Journal of Water Process Engineering*, 41: 102040.
- Wang Y, Lin H, Jin F, Niu J, Zhao J, Bi Y, Li Y, 2016. Electrocoagulation mechanism of perfluorooctanoate (PFOA) on a zinc anode: Influence of cathodes and anions. *Science of The Total Environment*, 557: 542–550.
- Wiratini NM, Triyono T, Trisunaryanti W, Kuncaka A, 2021. Graphite/NiO/Ni Electrode for Electro-oxidation of the Remazol Black 5 Dye. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering ve Catalysis*, 16(4): 847.
- Wu W, Huang ZH, Lim TT, 2014. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. *Applied Catalysis A: General*, 480: 58–78.
- Yang K, Liu Y, Qiao J, 2017. Electrodeposition preparation of Ce-doped Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes by using selected addition agents for efficient electrocatalytic oxidation of methylene blue in water. *Separation and Purification Technology*, 189: 459–466.
- Yao Y, Chen Q, Zhou J, 2022. Influence of typical electrolytes on electrooxidation of bio-refractory reactive dye. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(3): 1799–1810.
- Yuan S, Li X, Zhu J, Zhang G, Van Puyvelde P, Van der Bruggen B, 2019. Covalent organic frameworks for membrane separation. *Chemical Society Reviews*, 48(10): 2665–2681.
- Zhang Q, Huang W, Hong J, Chen BY, 2018. Deciphering acetaminophen electrical catalytic degradation using single-form S doped graphene/Pt/TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 343: 662–675.
- Zhuo Q, Wang J, Niu J, Yang B, Yang Y, 2020. Electrochemical oxidation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) substitute by modified boron doped diamond (BDD) anodes. *Chemical Engineering Journal*, 379: 122280.

**Atıf İçin:** Mamur H, İz A, Şimşek H, Çıra F, 2022. Asenkron Motorlar İçin Endüstriyel Nesnelerin İnterneti Tabanlı Sensör Kartı Uygulaması. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2064 - 2074.

**To Cite:** Mamur H, İz A, Şimşek H, Çıra F, 2022. Application of Industrial Internet of Things Based Sensor Card for Asynchronous Motors. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2064 - 2074.

## Asenkron Motorlar İçin Endüstriyel Nesnelerin İnterneti Tabanlı Sensör Kartı Uygulaması

Hayati MAMUR<sup>1\*</sup>, Atanur İZ<sup>2</sup>, Haydar ŞİMŞEK<sup>3</sup>, Ferhat ÇIRA<sup>4</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, endüstride yaygın bir şekilde kullanılan ve bu nedenle kestirimci bakım tedbirlerinin alınması önem arz eden asenkron motorlarda (ASM) meydana gelebilecek arızaların ön kestirimlerinin yapılması için endüstriyel nesnelerin interneti (IIoT) tabanlı bir sensör kartı sistemi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen sistem 3 fazlı 250 kW gücünde ve 315L gövde yapısındaki bir ASM üzerinde denenmiştir. Bu ASM'un bulunduğu şartlar geliştirilen gömülü sistemde bulunan sensörlerle algılanmış, gömülü sistem ile bir bulut ağına aktarılmıştır. Sensör kartı uygulamasında Wi-Fi ve Bluetooth haberleşme protokollerini içeren ESP-WROOM-32 mikrodenetleyicisi, frekansa bağlı oluşan titreşim verilerini üç eksenle tespit eden bir LIS3DH ivmeölçer ve sıcaklık verileri için 10 KΩ değerinde NTC ASM'un üzerine montajlanmıştır. Bu sensör verileri değerlendirilerek ASM'da oluşabilecek kestirimci bakım tespitleri yapılmış ve ASM için bu tespitler ile kullanıcılara uyarı gönderecek kestirimci bakım kararları oluşturulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Asenkron motor, kestirimci bakım, gömülü sistem, endüstriyel nesnelerin interneti, IIoT

### Application of Industrial Internet of Things Based Sensor Card for Asynchronous Motors

**ABSTRACT:** In this study, an industrial internet of things (IIoT) based sensor card system has been developed to predict the failures that may occur in induction motors (IMs), which is widely used in the industry and therefore it is important to take predictive maintenance measures. The realized system has been tested on a 3-phase IM with 250 kW power and 315L body structure. The conditions of this IM were detected by the sensors in the embedded system and transferred to a cloud network with the embedded system. The ESP-WROOM-32 microcontroller, which includes Wi-Fi and Bluetooth communication protocols in the sensor card application, is mounted on a LIS3DH accelerometer that detects frequency-dependent vibration data in three axes and NTC IM at 10 KΩ for temperature data. By evaluating these sensor data, predictive maintenance determinations that may occur in the IM were made and predictive maintenance decisions were made for the IM to send warnings to the users with these detections.

**Keywords:** Induction motor, predictive maintenance, embedded system, industrial internet of things, IIoT

<sup>1</sup> Hayati MAMUR ([Orcid ID: 0000-0001-7555-5826](https://orcid.org/0000-0001-7555-5826)), Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Manisa, Türkiye

<sup>2</sup> Atanur İZ ([Orcid ID: 0000-0001-5102-9792](https://orcid.org/0000-0001-5102-9792)), Volt Elektrik Motor San. Tic. A. Ş., İzmir, Türkiye

<sup>3</sup> Haydar ŞİMŞEK ([Orcid ID: 0000-0001-7673-7365](https://orcid.org/0000-0001-7673-7365)), Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Manisa, Türkiye

<sup>4</sup> Ferhat ÇIRA ([Orcid ID: 0000-0001-6729-1736](https://orcid.org/0000-0001-6729-1736)), Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hayati MAMUR, e-mail: hayati.mamur@cbu.edu.tr

Bu çalışma Atanur İZ ve Haydar ŞİMŞEK'in Tasarım Projesinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Asenkron motorlar (ASM) sağlam ve güvenilir özelliklerinden dolayı endüstride en yaygın kullanılan motorlardır ve endüstride harcanan elektrik enerjisinin yaklaşık %70'i ASM'lar tarafından kullanılmaktadır (Koca ve Ünsal, 2017). Bunların arıza yapma riskleri diğer motorlara göre daha azdır. Çalıştıkları makinelerde kesintisiz olmaları istenir (Yetgin, 2017). Üretim için kritik pozisyonlarda çalışan ASM'larda meydana gelen arızalar üretimin aksamasına neden olmaktadır. Bu arızaların %40'ı rulman, %35'i stator, %10'u rotor ve %15'i diğer arızalar şeklinde gruplandığı görülmektedir (Kabul ve Ünsal, 2021).

Üretimin aksamaması için ASM'ların periyodik koruyucu bakımları yapılır. Periyodik bakımlarının yapılmasına rağmen kullanıldıkları üretim süreçleri ve çevre koşulları nedeniyle düzensiz aralıklarla arıza oluşturabilmektedirler (Kaya ve Ünsal, 2021). Dolayısıyla kritik üretim pozisyonlarında kullanılan ASM'ların çalışma performanslarının en iyi seviyede tutulması sıcaklık, titreşim ve yük gibi değişimlerinin sürekli izlenmesi önemli olmaktadır (Çira, 2018a).

Günümüzde, gömülü sistemler, sensörler ve internet teknolojilerindeki ilerlemeler gerçek zamanlı izleme ve sisteme müdahale etme imkânını sunmaktadır (Taşdelen ve ark., 2018). Bu gelişmeler sayesinde temelini dijital dönüşümün oluşturduğu bir süreç yaşanmaktadır (Türk ve Lüy, 2021). Bu süreç Endüstri 4.0 olarak isimlendirilmiştir (Zhang ve Chen, 2020). Sensörlerden alınan veriler kolaylıkla gömülü sisteme kablolu veya kablosuz sensör ağları ile iletilmektedir (Yüksel, 2019). Bu veriler akıllı algoritmalar ile değerlendirmekte ve sisteme kontrol sinyalleri iletilmektedir (Duran ve Teke, 2019). Ayrıca, gömülü sistemler yardımıyla üretim sürecine ait olan veriler bulut ağlarına aktarmaktadır. Bu durum nesnelerin interneti (IoT) kavramını oluşturmuştur (Erdal ve Ergüzen, 2020). Böylece IoT sayesinde uzaktan kontrol, izleme ve denetleme kolaylaşmıştır. IoT akıllı evler (Yalçinkaya ve ark., 2020), akıllı fabrikalar (Şekkeli ve Bakan, 2018) ve yenilenebilir enerji kaynaklarından (Demircan ve Akyüz, 2019) eğitim (Ayşegül ve Uludağ, 2018) ve ziraata (Altın ve ark.) kadar hemen hemen her kademede kullanılır hale gelmiştir (Khanna ve Kaur, 2020).

IoT'de kullanılan cihazların kabiliyetlerine dikkat edildiğinde; ağ kurabilme, topladıkları bilgileri depolama, analiz etme ve verilerini bulut ağlarına aktarabilme yeteneklerinin olduğu görülmektedir (Alagheband ve Mashatan, 2022). Bu sistemlerde kullanılan mikrodenetleyici teknolojilerinin ucuzlaması endüstriyel IoT (IIoT) uygulamalarının artmasını beraberinde getirmiştir (Patel ve ark., 2021).

Üretim sorumlularından fabrika teknisyenlerine kadar her çalışan sistem için verilen izinlere bağlı olarak IIoT'nin avantaj olarak sunduğu kolay kullanımlı web servisleri aracılığı ile üretim süreçlerine rahatlıkla ulaşabilmektedir (Ercan ve Kutay, 2016). Böylece IIoT, üretim kalitesi ve verimliliğin artmasını sağlamaktadır (Hossein ve ark., 2020).

IIoT teknolojilerinde mikrodenetleyiciler ve programlanabilir lojik denetleyiciler (PLC) kullanılabilir. Mikrodenetleyiciler, PLC'lere nazaran ucuz, esnek ve nesnelere odaklı çözümler sunabilmektedir (Kunikowski ve ark., 2015). Bu nedenle günümüzde diğer endüstriyel makinelerin izlenmesinde, kontrolünde ve kestirimci bakımlarının yapılmasında oldukça yaygınlaşmaya başlamıştır.

ASM'ların kestirimci bakımlarının belirlenmesi ile ilgili çalışmalar mühendisler ve araştırmacılar tarafından yapılmaktadır. Chong ve ark. (Do ve Chong, 2011), ASM'lar için uygulanan titreşim sinyaline dayalı arıza tespit ve teşhis sistemi için bir yaklaşım önermişlerdir. Yaklaşımlarını, arıza tespit süreci ve arıza teşhis süreci olmak üzere iki ardışık süreçten oluşturmuşlardır. Schoen ve ark. (Schoen ve ark., 1995) ASM arıza tespitinde, motorun spektral özelliklerini öğrenmek için yapay sinir ağlarını kullanmışlardır. Bu sayede motor veya yük özellikleri hakkında bilgi gerektirmeden çevrimiçi arıza

tahminini mümkün kılmışlardır. Sun ve ark. (Sun ve ark., 2017), ASM arıza teşhisi için ayırt edici özellikli öğrenme yöntemi sunmuşlardır. Diğer taraftan, Banarjee ve ark. (Banerjee ve ark., 2012), yaptıkları çalışmada ASM arızalarını tespit etmek ve tanımlamak için titreşim, ses, akım, voltaj ve sıcaklık gibi birden fazla sensörden toplanan bilgilerin kullanılmasını içeren tanımdan bahsetmişlerdir. Bir diğer çalışmada, Çeven ve Bayir (Çeven ve Bayir, 2020), bir ASM'un farklı hızlarında mekanik vibrasyonların ölçülmesi için bir deneysel çalışma tasarlamış ve gerçekleştirilmiştir. ASM'larda öngörülebilir rulman hatalarının özelliklerini ortaya koyabilecek yapay zekâ tabanlı bir durum izleme sistemini Ayaz (Ayaz, 2002) önermiştir. Kuş (Kuş, 2019) üç fazlı bir ASM'da parametrik arıza harmoniklerini içeren titreşim sinyallerini değerlendirilerek kırık rotor çubuk arızasını tespit etmiştir. Benhusein (Benhusein, 2019) ise, IoT kullanarak üç fazlı ASM'un gerçek zamanlı izlenmesi ve kontrolünü sağlamıştır. Geliştirdiği Web uygulamasıyla, internet bağlantısının sağlandığı her yerden ASM'un çevrimiçi izlenmesi ve kontrolünü yapmıştır. Çıra (Çıra, 2018b), bir ASM'a ait akım uzay örüntü tanıma sistemini kullanarak ASM'un arıza tespitini gerçekleştirmiştir. ASM'larda meydana gelen rotor kırıklarından kaynaklanan arızaların analizleri Ünsal ve Karakaya (Ünsal ve Karakaya, 2015) tarafından yapılmıştır. Ayrıca, Ünsal ve Kabul (Ünsal ve Kabul, 2017) tarafından yapılan başka bir çalışmada, ASM'un rotorundan kaynaklanan arızaların analizleri istatistiki olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, tüm bu çalışmalara dikkat edildiğinde, ASM'ların kestirimci bakımlarının belirlenmesi ile ilgili çalışmaların süreceği düşünülmektedir.

ASM'ların vazgeçilmez bir şekilde kullanıldığı endüstriyel üretim sistemleri sürekli çalışır durumdadırlar ve pahalı sistemlerdir. Kısa bir üretim kesintisinin yaşanması kayıplar ile neticelenir. Bu kayıpları önlemek için koruyucu bakımlar yapılır. Öte yandan, periyodik koruyucu bakımlar dışında meydana gelen arızalar istenmeyen ve planlanmamış üretim kesintilerini netice verir. IIoT üretimde kullanılan kritik sistemlerin sensörler ile izlenmesini ve kestirimci bakım tespitlerinin yapılmasını sağlar.

Bu çalışmada, ASM'larda sıkça karşılaşılan mekaniksel ve elektriksel arızaların geliştirilen sensör kartı ile ön kestirimi yapılmıştır. ASM'daki arıza, gömülü sistem ile veri ağı yolu ile bulut sistemine aktarılmış ve kayıt altına alınmıştır. IIoT ile ASM'un verileri gerçek zamanlı izlenmiştir. Titreşim ve sıcaklık aynı anda izlenerek titreşim ve sıcaklığın neden olabileceği arızanın ön kestirimi yapılmıştır.

Bu bölümde çalışmanın genel bir bilgisi ve literatür araştırması verildikten sonra ikinci bölümde kullanılan materyal ve yöntem sunulmuştur. Üçüncü bölümde IIoT tabanlı sistemin sonuçları verilerek değerlendirmelerde bulunulmuş ve sistemin sağladığı faydalar verilmiştir. Son olarak çalışmanın sonuçlarından elde edilen çıkarımlara değinilmiştir.

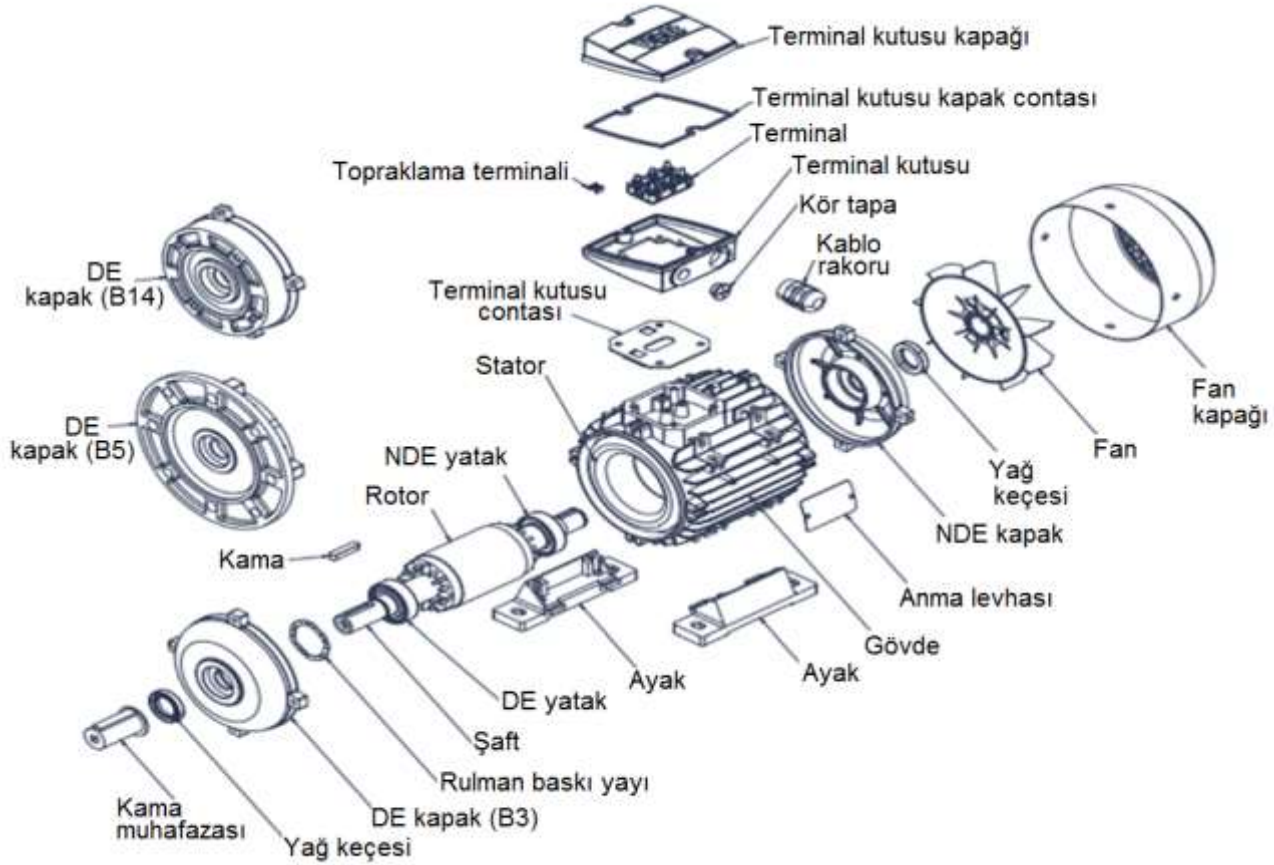
## **MATERYAL ve METOT**

### **Materyal**

ASM'ların çalışması için alternatif akım kaynağının olması yeterlidir. Tek uyarımlı motorlar sınıfına girerler. Üç fazlı ASM'lar stator, rotor, rulman, pervane, mil ve yan kapaklardan meydana gelmektedir. Tipik bir ASM'a ait tüm parçaların sökülmüş hali Şekil 1'de gösterilmiştir.

Bu motorlarda kırık rotor çubuğu, rulman, sargı ve hava boşluğu eksantrikliği arızaları meydana gelmektedir. ASM'un dönmesi esnasında titreşimler oluşur. Bu titreşimlerin izlenmesi arıza tespiti için önemli bir veri olmaktadır. Merkezinde mil bulunan rotor, stator içinde döner. Mile takılan rulmanlar ile rotorun dönme hareketi kolaylaştırılır. ASM'da oluşan titreşimler iki türdür. Bunlardan biri, milin hareketinden kaynaklanan titreşimdir. Diğeri, süreçte kullanılan ASM-makine arasındaki bağlantıdan kaynaklanan titreşimdir.

ASM'larda meydana gelen titreşimlerle ilgili hatalar, mil dönme frekansının çarpanları olan frekanslarla belirlenir. Frekans birimi Hertz (devir sayısı/saniye) ise dönme frekansı  $f_r = \text{motor hızı (devir/dak.)} / 60$ 'tır. Bu frekans, titreşim spektrumunda çeşitli arızalardan meydana gelen frekans bileşenlerini belirlemek için titreşim analizinde kullanılır. Böylece rulman, dengesizlik hizalama, gevşeklik ve yağ girdabı gibi arızalar tespit edilebilir.



Şekil 1. Üç fazlı ASM'a ait tüm parçalar

Rulmanlar rotor dönme hareketini sağlayan ASM parçalarıdır. Bir rulman geometrisi Şekil 2'de gösterilmiştir. Dört temel parçadan oluşur; kapaklar, bilyeler, iç ve dış bilezikler ve kafes. Dönen rulmanda bir arıza meydana gelmeye başladığında titreşimde değişme olur. Bu darbeler halinde gerçekleşir. Bunların frekanslarının büyüklüğü farklı olabilmektedir. Bilye kafesindeki arıza frekansı  $f_r / 2$ , dış bilezikteki arıza frekansı  $f_o$ , iç bilezikteki arıza frekansı  $f_i$ , bilye arıza frekansı  $f_b$  olmak üzere dört farklı frekans olur. Bunların eşitlikleri sırası ile aşağıda verilmiştir.

$$\frac{f_r}{2} = \left(1 - \frac{BD}{PD} \cos \beta\right) \quad (1)$$

$$f_o = \frac{n}{2} f_r \left(1 - \frac{BD}{PD} \cos \beta\right) \quad (2)$$

$$f_i = \frac{n}{2} f_r \left(1 + \frac{BD}{PD} \cos \beta\right) \quad (3)$$

$$f_b = \frac{PD}{BD} f_r \left[1 - \left(\frac{BD}{PD}\right)^2 \cos^2 \beta\right] \quad (4)$$

Burada,  $BD$  bilye çapı,  $PD$  diş açıklık çapı,  $n$  rulman bilye sayısıdır. Alt harmonik ya da tam katı rulman frekansları  $f_{rulman}$  aşağıdaki gibi ifade edilir.

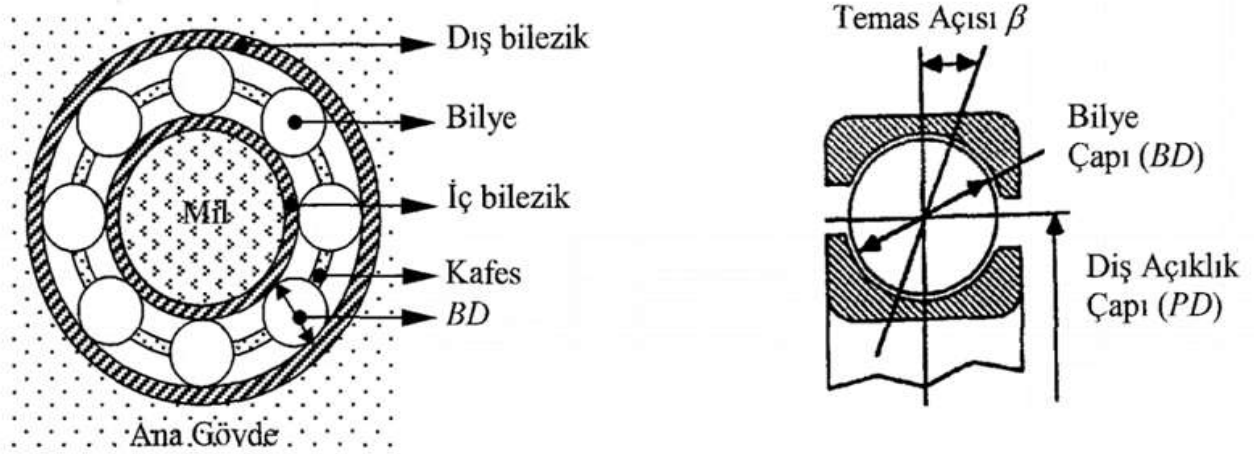
$$f_{rulman} = M \times (\text{alt harmonik ya da tam katı karakteristik rulman frekansları}) \quad (5)$$



Burada,  $M$  kutup sayısı olarak ifade edilir ve  $M = 1, 2, 3, \dots$  değerleri alabilir (Ayaz, 2002). Diğer rulman problemleri yağ girdabı  $f_{yağ\_girdabı}$  ve rulman hizalama hatasıdır. Yağ girdabı temel dönme frekansının %38–49'unun tam katlarında oluşur ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$f_{yağ\_girdabı} = K \times M \times f_r \quad (6)$$

Burada,  $0,38 \leq K \leq 0,49$  arasındadır. Rulmanın hatalı hizalanması  $f_{hizalama}$ , rulmanda yüksek aksenal yüklerle neden olur ve aşağıdaki eşitlikle verilen frekansta titreşim üretir.



Şekil 2. Rulman geometrisi (Ayaz, 2002)

$$f_{hizalama} = N \times f_r \quad (7)$$

Burada  $N$  dizi uzunluğunu gösterir. Rotor-mil sisteminin ortalanmaması sonucu dengesizlik frekansı  $f_{dengesizlik}$  oluşur. Aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$f_{dengesizlik} = 1 \times f_r \quad (8)$$

Motorun uygun bir şekilde tespit edilememesi ve motor tabanının uygun bir şekilde beraber oturmaması sonucu gevşeklik oluşur. Gevşeklik frekansı  $f_{gevşeklik}$  aşağıdaki gibi verilir.

$$f_{gevşeklik} = N \times f_r \quad (9)$$

ASM'larda meydana gelen arızalara neden olan bir diğer hata hizalama hatasıdır. İki milin merkez eksenlerinin birbirine paralel olmamasından kaynaklanır. Açısal ve paralel hizalama hataları olarak iki kısımdır. Bunlardan açısal hizalama kusuru temel frekans değerinde tepe frekans oluşturur,  $1 \times f_r$ . Paralel hizalama hatası tepe frekansının iki katı tepe değeri oluşturur,  $2 \times f_r$ .

ASM'un kullanıldığı alandaki değişkenlerin sensörlerle elde edilip mikrodenetleyici kartına aktarılması için frekansa bağlı oluşan titreşim verilerini üç eksenle tespit eden bir LIS3DH ivmeölçer ve sıcaklıkla değeri azalan direnç (NTC) kullanılır. Tüm bu değişkenlerin değerleri mikrodenetleyici programı ile dijital sinyallere çevrilir. İvmeölçer üç eksen titreşimlerini algılayıp doğrudan dijital sinyallere çevirirken, NTC sıcaklığı analog sinyale çevirir.

## Yöntem

Gerçekleştirilen çalışmada, ASM'un değişkenleri sensörlerle algılanıp gömülü sistem mikrodenetleyici sensör kartına gönderilmiştir. Bu kart yardımıyla kablosuz bir ağ ile bulut sistemine iletilen veriler arıza teşhisi ve analiz için kayıt altına alınmıştır. Sensör verilerinin alımında ve aktarımında WiFi ve Bluetooth haberleşme protokollerini içeren ESP-WROOM-32 kullanılmıştır. Kayıt altındaki veriler daha önceden IIoT sistemine ASM'un boşta, yarım yükte ve tam yükte çalışma koşullarında öğretilen veriler ile sürekli karşılaştırılmıştır. Böylece arızalı çalışma durumları kolaylıkla

belirlenebilmiştir. Oluşan arıza verilerinin saklanması için bulut veri tabanı kullanılmıştır. Bu veriler daha sonradan ürün iyileştirmesinde kullanılabilecek formda tutulmuştur. Şekil 3a'da Volt Elektrik firmasının Ar-Ge laboratuvar bölümünde kurulan uygulama bağlantısı ve Şekil 3b'de verilerin izlenmesi için kurulan düzenek gösterilmiştir. Çizelge 1'de deneylerde kullanılan ASM'un etiket değerleri verilmiştir.

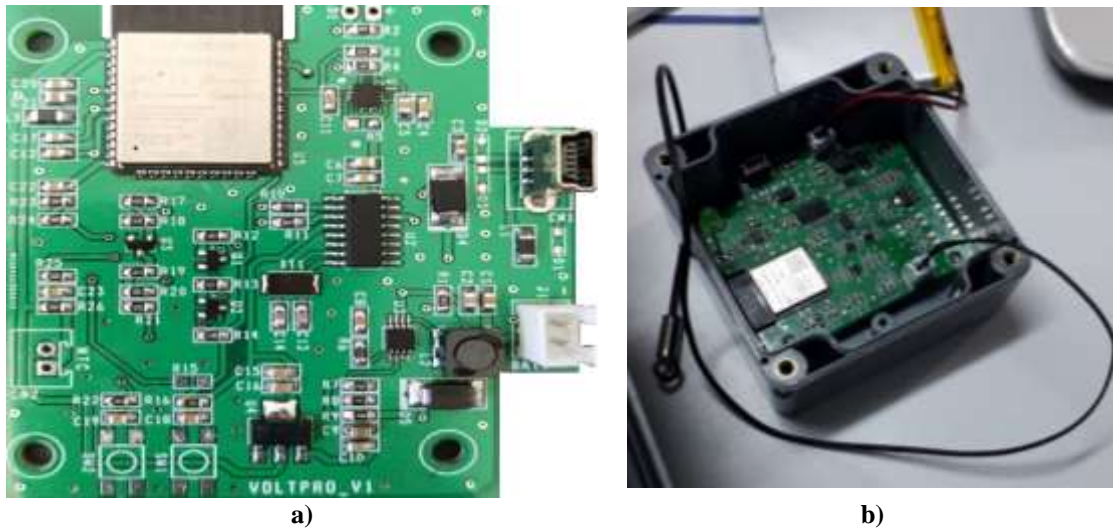


a) b)  
Şekil 3. Üç fazlı ASM a) sensör yerleşimi ve b) izleme düzeniği

Çizelge 1. 3 fazlı ASM etiket değerleri

Özellik	Değer	Özellik	Değer
Faz sayısı	3 fazlı	Gerilim	400 V
Güç	250 kW	Akım	330 A
Gövde yapısı	315L	Hız	2980 rpm

Sistemde, ASM üzerine yerleştirilen gömülü sistem mikrodenetleyici sensör kartı geçici olarak çalışabilirliğinin kontrolü için monte edilmiştir. 80×82 mm boyutlarında tasarlanan baskı devre kartı (PCB) ASM gövde yapısı 250L ve üzeri büyüklüklerde olan motorlar için kullanışlıdır. Gömülü sistem mikrodenetleyici kartı, ASM yük altında çalışırken titreşimler ve sıcaklıklara dayanıklı hassas donanımlar dikkate alınarak uygun yapıda tasarlanmıştır. ASM'un titreşim verileri için üç farklı yönde titreşim sinyali alan üç yönlü ivmeölçer kullanılmıştır. Sensör kartının kapladığı alanın küçük olmasına dikkat edilmiştir. Bunun için PCB kart üzerine en uygun komponentler belirlenmiştir. Şekil 4a'da tasarlanan gömülü sistem mikrodenetleyici sensör kartı ve Şekil 4b'de plastik içerisinde yerleştirilmesi gösterilmiştir. Gömülü sistem mikrodenetleyici sensör kartı güç devresi, USB arayüz devresi, ivmeölçer devresi, sıcaklık sensörü devresi, pil düzeyi okuma devresi bulunmaktadır.

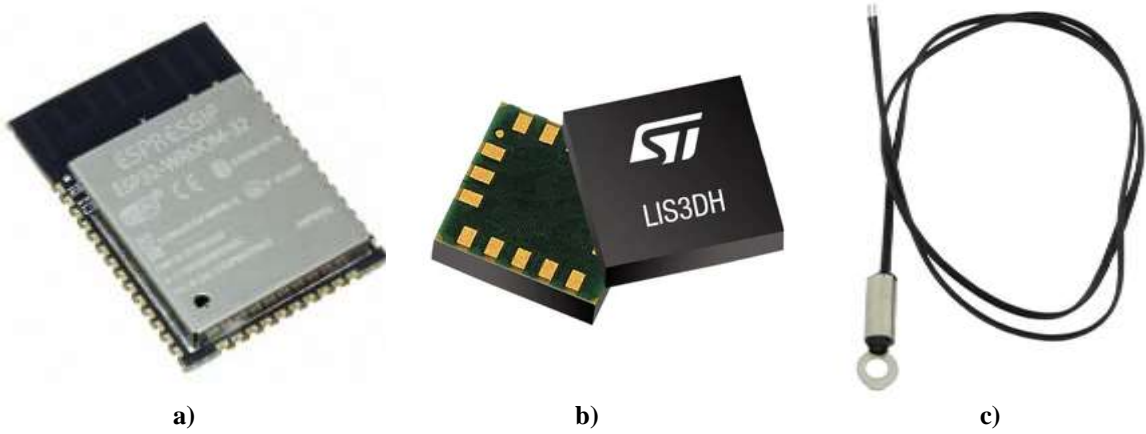


a) b)  
Şekil 4. Tasarlanan gömülü sistem a) mikrodenetleyici sensör kartı ve b) plastik içerisinde yerleştirilmesi

Gömülü sistem mikrodenetleyici sensör kartında güç katı olarak devre donanımlarının beslenmesinde hem 3,7 V hem de 3,3 V kullanılmıştır. Gerilim regülasyonu LM2622 entegresi ile

sağlanmıştır. Bu entegre 1,6 A 0,2  $\Omega$  dahili anahtara ve pin seçilebilir frekansa sahiptir. Bunun çıkışına bağlanan XB1117 entegresi ile çıkış gerilimi 3,3 VDC ile sabitlenmiştir. USB katında, bilgisayar programlama bağlantısı ve CH340G entegresi ile USB arayüz seri bağlantısı için tercih edilmiştir. Pil düzeyinin belirlenmesi için mikrodenetleyici kartının pil düzeyi aktif edilerek sağlanmıştır. ASM'un akım değerlerinin algılanmasında Signaltec MCTS akım dönüştürücüsü kullanılmıştır. Bu dönüştürücü 60–1000 A AC değerine kadar çok kanallı yüksek hassasiyetli akım dönüştürmesini sağlamaktadır.

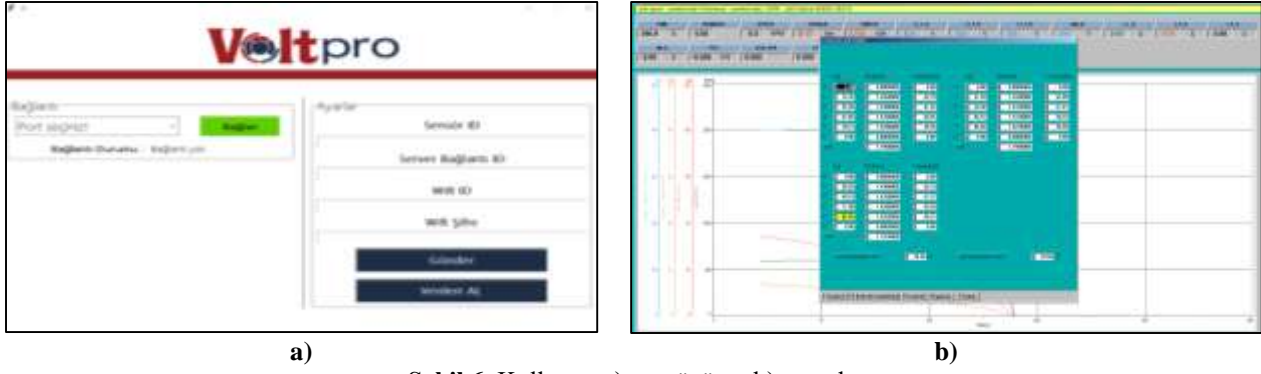
Titreşim verilerini üç eksende alan LIS3DH ivmeölçeri tercih edilmiştir. Bu entegre kullanıcı tarafından seçilebilen  $\pm 2g/\pm 4g/\pm 8g/\pm 16g$  ölçeklerine sahiptir ve 1 Hz – 5 kHz arasında çıkış veri hızında ivme ölçebilir. Kullanılan titreşim sensörü dijital olarak verileri ESP kartına iletmektedir. Sıcaklık verileri için 10 K $\Omega$  değerinde NTC sensörü kullanılmıştır. Bu sensör ile ASM'un -30°C ile +115°C arasında sıcaklık değerleri ölçülebilmştir. Esnek yapısı nedeniyle ASM'un istenilen bölgesine yerleştirilebilmiştir. PCB kartının çiziminde açık kaynak OrCad Capture 10.5 kullanılmıştır. Sistemde kullanılan bileşenler Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Gömülü sistem mikrodenetleyici sensör kartı bileşenleri; a) ESP-WROOM-32, b) LIS3DH ve c) NTC

ASM gerçek verileri ile öğretilen verilerin karşılaştırılmasında sisteme yüklenen normal çalışma verileri kullanılmıştır. Oluşan arıza ortamında belirsizlik dâhilinde kanıta dayalı tahminler yapan bir model geliştirilmiştir. Sistemdeki her hata durumu sisteme öğretilmiş olup hata öncesi titreşim ve frekans verileri oluştuğunda sistem ilerleyen süreçte oluşacak hata hakkında kullanıcıyı uyaracak niteliktedir. ASM'un testinde Yokogawa marka WT1800 ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz verileri ile ölçüm sensörlerinden gelen veriler karşılaştırılmıştır.

Bulut ağına gelen verilerin görselleştirilmesi için kişisel bilgisayarlara yazılan programlar kullanılmıştır. ASM'a bağlanan test donanımları ile çalışma bilgileri görselleştirilebilmiştir. Böylelikle gerçek zamanlı olarak sistemin izlenmesi ve kontrol edilmesi sağlanmıştır. Elde edilen veriler veritabanında tutulmuştur. Kişisel bilgisayarda verilerin gözlemlenmesi için web tasarımı oluşturulmuştur. Sistemde birden fazla ASM takibi için esnek bir web tasarımı yapılmıştır. Yazılımın önyüzünde Angular (Java-Script Framework) tercih edilmiştir. Veritabanı olarak PostgreSQL kullanılmıştır. Yazılımın esp ve idf kütüphaneleri barındıran Python ile yapılmıştır. Python yapay zekâ ve veri bilimlerinde oldukça kullanışlı bir dildir. Kullanıcı adı ve şifresi girilerek ASM verileri elde edilebilmekte ve sisteme müdahale imkânına kavuşulabilmektedir. Kullanıcı arayüzü ve test ekranı Şekil 6'da verilmiştir. Program sayesinde birden fazla sensör verileri için farklı giriş tanımlamaları yapılmıştır. Tüm sensörler tanımlı ağ adresleri ile iletişime geçerek veri gönderebilecek özelliktedir. Her sensöre ayrı bir isim verilerek verilerin hangi ASM'dan geldiği tespit edilebilmektedir. Yazılan test ekranı sayesinde ASM üzerindeki algılayıcıların verileri ile gerçek verileri karşılaştırılabilmektedir.



## BULGULAR VE TARTIŞMA

DeneySEL çalışmalar Volt Elektrik Motorları firmasının bünyesinde bulundurduğu test laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Gömülü sistem mikrodenetleyici sensör kartı ile veriler 315L gövdesine sahip ASM üzerinden alınmıştır. Kullanılan mikrodenetleyicinin kablosuz veri iletimi ile algılayıcı verilerinin bulut sistemine iletiminde kablo kullanılmamıştır. Kullanılan sistemden elde edilen sonuçlardan örnek bir grafik ve veri seti Şekil 7’de gösterilmiştir.



Şekil 7. Gömülü sistem mikrodenetleyici sensör kartından buluta ulaştırılan titreşim verileri

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde ivme verilerinin üç eksen için birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu değerler hem sayısal olarak hem de grafik formatında zamana bağlı olarak ifade edilmiştir. Fakat bu veri farklılıklarının anlamlandırılması için sisteme kazandırılan yapay zekâ algoritmalarının daha iyi düzenlenmesi gerekmektedir. Algılayıcılardan her 15 saniyede bir veri bulut ağına gönderilmiştir. Ekranda hem titreşim verileri hem de sıcaklık verileri gösterilmiştir. Sistem ilk önce dört dakikada bir veri alacak şekilde planlanmıştır. Bu sayının değiştirilebilmesi için bir fonksiyon sisteme konulmuştur. Ayrıca kullanıcı ekranlarında gösterilen verilerin anlamlandırılabilmesi için çeşitli fonksiyonların eklenmesi daha iyi olacaktır. Sistem kullanımında ASM’un boşta, yarım yükte ve tam yükte fonksiyonlarının öğretilmesinde diğer algoritmalara yer verilmesi sistemin işlevselliğini artıracaktır. Yapılan bu çalışmada, kestirimci bakım kararlarının verilmesi uyarılar şeklinde ekrana yansımaktadır. Bu verilerin birikmesi ile değişik gövde yapılarındaki ASM’ların arıza teşhisleri için büyük bir veri havuzu oluşacaktır.

Gerçekleştirilen bu çalışma, ASM'ların sensörlerle izlenmesinin ileride olabilecek hataları engelleyebilmek için çok elverişli bir yol olduğunu göstermiştir. Ayrıca ASM'un çalışma saatlerini takip etmeyi mümkün kılmıştır. Ek olarak hatanın nereden kaynaklandığının bulunabilmesine imkân vermiştir. Böylece ASM'ların çalışma veya çalışmama durumlarına ilişkin istatistiksel veriler gelecekteki tasarımlar için geliştirme fırsatlarını netice vereceği düşünülmektedir. Bu veriler geliştirilecek diğer motor tipleri için bir referans deposu olabilecektir. Böylece belirli tasarım problemleri için referans veri havuzları oluşturulabilecektir. Tasarımcılar bu verileri analiz ederek sorunlar hakkında da fikir edinebileceklerdir.

## SONUÇ

Bu çalışmada, IIoT tabanlı ASM arıza tespit sistemi için gömülü sistem mikrodenetleyici sensör kartı geliştirmesi yapılmıştır. Bu sistem üretim süreçlerinde önlem almak için koşullara bağlı bakım tedbirleri için önemli olmaktadır. Çalışma 315L yapısında bir üç fazlı ASM üzerinde denenmiştir. Elde edilen veriler bulut ağına iletilerek veritabanında değerlendirmeler için kaydedilmiştir. Ayrıca kullanıcılar için bir web ekranı oluşturularak sistemin izlenmesi ve kontrol edilmesi sağlanmıştır. Sisteme girilen ön veriler ile ASM'un arıza önleyici kestirimci bakım kararlarının alınması gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda, meydana gelecek üretim, iş gücü ve verimlilik kayıplarının önüne geçilmesi sağlanması planlanmıştır. Sonuçta geliştirilen bu sistem sayesinde kullanıcı memnuniyeti, servis süreç yönetiminde iyileştirme, ürün geliştirme süreci için geri bildirim ve rekabet avantajları sağlanmıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) 2209-B Üniversite Öğrencileri Sanayiye Yönelik Araştırma Projeleri Desteği Programı tarafından 1139B412100216 numaralı proje kapsamında 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

- Alagheband M R, Mashatan A, 2022. Advanced digital signatures for preserving privacy and trust management in hierarchical heterogeneous IoT: Taxonomy, capabilities, and objectives. *Internet of Things*, 100492.
- Altın C, Ulutaş H, Orhan E, Er O, Akdoğan V, 2021. Internet of things technology based agricultural spraying drone design for remote farming applications. *Celal Bayar University Journal of Science*, 17: 253–260.
- Ayaz E, 2002. Elektrik motorlarında dalgacık analizi yaklaşımı ile rulman arıza tanısı ve yapay zeka tabanlı bir durum izleme sistemi (Thesis), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ayşegül U, Uludağ M H, 2018. Nesnelerin interneti (IoT) ile akıllı sınıf ve öğrenci takip sistemi tasarımı. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 9: 591–600.
- Banerjee T P, Das S, 2012. Multi-sensor data fusion using support vector machine for motor fault detection. *Information Sciences*, 217: 96–107.
- Benhusein A H, 2019. Nesnelerin internetini kullanarak üç fazlı asenkron motorun gerçek zamanlı izlenmesi ve denetimi (Thesis), Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çeven S, Bayir R, 2020. Bir asenkron motorun mekanik titreşim sinyallerinin ölçülerek arıza analizinin yapılması. *European Journal of Science and Technology*, 312–322.

- Çıra F, 2018a. Asenkron motor arıza tespitinde akım uzay örüntü tanıma sisteminin kullanılması. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7: 88–94.
- Çıra F, 2018b. Asenkron motorlarda gerçek zamanlı durum izleme ve arıza tespiti. Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi, 7: 12–24.
- Demircan B, Akyüz E, 2019. IoT and cloud based remote monitoring of wind turbine. Celal Bayar University Journal of Science, 15: 337–342.
- Do V T, Chong U-P, 2011. Signal model-based fault detection and diagnosis for induction motors using features of vibration signal in two-dimension domain. Strojniški vestnik – Journal of Mechanical Engineering, 57: 655–666.
- Duran F, Teke M, 2019. Akıllı yol durum sensörü tasarımı. International Journal of Engineering Research and Development, 11: 396–401.
- Ercan T, Kutay M, 2016. Endüstride nesnelerin interneti (IoT) uygulamaları. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16: 599–607.
- Erdal E, Ergüzen A, 2020. Nesnelerin interneti (IoT). International Journal of Engineering Research and Development, 12; 24–34.
- Hossein Motlagh N, Mohammadrezaei M, Hunt J, Zakeri B, 2020. Internet of things (IoT) and the energy sector. Energies, 13: 494.
- Kabul A, Ünsal A, 2021. Asenkron motorlarda eşzamanlı kırık rotor çubukları ve statik eksenel kaçıklık arızalarının stator akımı ve titreşim sinyalleri analizi ile tespiti. Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 36: 2011–2014.
- Kaya K, Ünsal A, 2021. Yapay sinir ağlarıyla asenkron motor çoklu arızalarının tespiti ve sınıflandırılması. Politeknik Dergisi, 1–1, [Basımda].
- Khanna A, Kaur S, 2020. Internet of things (IoT), applications and challenges: A comprehensive review. Wireless Personal Communications, 114: 1687–1762.
- Koca Y B, Ünsal A, 2017. Asenkron motor arızalarının değerlendirilmesi. Teknik Bilimler Dergisi, 7: 37–46.
- Kunikowski W, Czerwiński E, Olejnik P, Awrejcewicz J, 2015. An overview of ATmega AVR microcontrollers used in scientific research and industrial applications. Pomiarowy Automatyka Robotyka, 19.
- Kuş M, 2019. Asenkron motorlarda kırık rotor çubuk arızasının vibrasyon sinyali ile tespiti. Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi, 4: 36–43.
- Patel S A, Patel S P, Adhyaru Y B K, Maheshwari S, Kumar P, Soni M, 2021. Developing smart devices with automated machine learning approach: A review. Materials Today: Proceedings 2021.
- Schoen R R, Lin B K, Habetler T G, Schlag J H, Farag S, 1995. An unsupervised, on-line system for induction motor fault detection using stator current monitoring. IEEE Transactions on Industry Applications, 31: 1280–1286.
- Sun W, Zhao R, Yan R, Shao S, Chen X, 2017. Convolutional discriminative feature learning for induction motor fault diagnosis. IEEE Transactions on Industrial Informatics, 13: 1350–1359.
- Şekkeli Z H, Bakan İ, 2018. Akıllı fabrikalar. Journal of Life Economics, 5: 203–220.
- Taşdelen K, Şimşek M A, Günaydin A, Küçüksille, 2018. EU denetleyici alan ağı tabanlı motor ve sensör kartlarının kontrolü ve izlenmesi. Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology, 6: 277–282.
- Türk F, Lüy M, 2021. Embedded systems and application areas in engineering. International Journal of Engineering Research and Development, 13: 256–265.
- Ünsal A., Kabul A, 2017. Asenkron motor rotor arızalarının istatistiksel analiz yöntemi ile değerlendirilmesi. Politeknik Dergisi, 20: 283–289.
- Ünsal A, Karakaya O, 2015. Asenkron motor rotor arızalarının analizi. Journal of Science and Technology of Dumlupınar University, 34: 69–86.

- Yalçinkaya F, Aydilek H, Erten M Y, İnanç N, 2020. IoT based smart home testbed using MQTT communication protocol. *International Journal of Engineering Research and Development*, 12: 317–324.
- Yetgin, A G, 2017. Asenkron motor mil apının motor performansına etkisi. *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21: 604–608.
- Yüksel M E, 2019. The design and implementation of a batteryless wireless embedded system for IoT applications. *Electrica*, 19: 1–11.
- Zhang C, Chen Y, 2020. A review of research relevant to the emerging industry trends: Industry 4.0, IoT, blockchain, and business analytics. *Journal of Industrial Integration and Management*, 5: 165–180.

**Atf İçin:** Karatekin C, Başaran T, 2022. Gün Öncesi Piyasasında Elektrik Enerjisi Fiyatının Veri Analizi İle Tahmin Edilmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2075 - 2084.

**To Cite:** Karatekin C, Başaran T, 2022. Forecasting the Day Ahead Electricity Energy Price By Using Data Analysis Methods. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2075 – 2084.

## **Gün Öncesi Piyasasında Elektrik Enerjisi Fiyatının Veri Analizi İle Tahmin Edilmesi**

Canan KARATEKİN<sup>1\*</sup>, Tanju BAŞARAN<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Türkiye gün öncesi elektrik piyasasında, elektrik enerjisi fiyat tahmini için en uygun tahmin yöntemin belirlenmesi ve seçilen yöntemin gerçek veriler kullanılarak test edilmesi amaçlanmıştır. Elektrik enerjisi fiyatının tahmin edilebilmesi için lineer regresyon, polinomiyal regresyon, yapay sinir ağları, XGBoost analiz yöntemi olmak üzere dört farklı tahmin yöntemi ile Python programlama dilinde tahmin modelleri oluşturulmuştur. Modellerin, düşük sapmalar ile tahminlerde bulunabilmeleri, fiyattaki kısa vadeli değişikliklere hızlıca tepki verebilmeleri, çalışma sürelerinin kısa olması hedeflenmiştir. Enerji Piyasaları İşletme (EPIAŞ) Şeffaflık Platformundan elde edilen gerçek veriler ile modellerin eğitilmesi ve test edilmesi gerçekleştirilmiştir. Analiz için kullanılan veriler; gün öncesi saatlik Piyasa Takas Fiyatı (PTF) verileri ve her bir elektrik üretim kaynağı için saatlik üretim verileridir. Kullanılan veriler, 2015-2020 yılları arasında kapsayan saatlik veriler olup yaklaşık 40.000 satırdan oluşan oldukça geniş bir veri kümesidir. Yöntemlerde kullanılan test verileri, homojen dağılım sağlanması için beş yıllık veri içinden rastgele seçilmiştir. Türkiye elektrik enerjisi piyasasının dinamik yapısı göz önünde bulundurularak gerçek değerler ve tahmini değerler hem grafiksel olarak hem de ortalama karesel hata oranları (RMSE) metriği ile dört yöntem için karşılaştırılmıştır. Ayrıca dört tahmin yöntemi, çalışma süreleri bakımından da karşılaştırılmıştır. Hem hata tahmin oranları hem de çalışma süreleri birlikte değerlendirildiğinde XGBoost modelinin en uygun tahmin modeli olduğu görülmüştür. Tutarlı fiyat tahminleri yapmak, hem elektrik üreticilerinin hem de büyük kapasiteli tüketicilerin doğru arz ve talep teklifleri sunmasına ve elektrik fiyatlarının piyasası yapısı içinde hassas bir şekilde belirlenmesine olanak sağlayacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrik fiyat tahmini, piyasa takas fiyatı, gün öncesi elektrik piyasası, lineer regresyon, yapay sinir ağları, XGBoost yöntemi

## **Forecasting the Day Ahead Electricity Energy Price By Using Data Analysis Methods**

**ABSTRACT:** In this study, it is aimed to determine the most suitable method for electricity price forecasting in the Turkish day ahead electricity market and to test the selected method using real data. In order to forecast the electricity price, forecasting models were created in Python programming language with four different forecasting methods: linear regression, polynomial regression, artificial neural networks, XGBoost analysis method. It is aimed that models can make predictions with low deviations, react quickly to short-term changes in price, and have short running times. Models were trained and tested with real data obtained from the Energy Markets Operations (EPIAŞ) Transparency Platform. The data used for analysis is hourly Market Clearing Price (MCP) data and hourly energy production data for each electricity generation source. The data used is hourly data covering the years 2015-2020 and is a large dataset consisting of approximately 40,000 rows. The test data used in the methods were randomly selected from five years of data to ensure a homogeneous distribution. Considering the dynamic structure of the Turkish electricity energy market, actual values and estimated values are compared both graphically and with the mean square error rates (RMSE) metric for four forecasting methods. In addition, the four forecasting methods were compared in terms of running times. When both estimation error rates and running times are evaluated together, XGBoost model was found to be the most appropriate estimation model. Making consistent price estimations will enable both electricity producers and large-capacity consumers to provide accurate supply offers and demand bids and to determine electricity prices precisely within the electricity market structure.

**Keywords:** Electricity price forecasting, market clearing price, day ahead electricity market, linear regression, artificial neural networks, extreme gradient boosting

<sup>1</sup> Canan KARATEKİN ([Orcid ID: 0000-0003-1241-3956](https://orcid.org/0000-0003-1241-3956)), Tanju BAŞARAN ([Orcid ID: 0000-0003-3005-8134](https://orcid.org/0000-0003-3005-8134)), İstanbul Teknik Üniversitesi, Elektrik Elektronik Fakültesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Canan KARATEKİN, e-mail: karatekin@itu.edu.tr



## GİRİŞ

Türkiye’de elektrik üretim, iletim ve dağıtımını 1990’lı yılların başına kadar tek bir kurum tarafından gerçekleştirilmekte iken yıllar içerisinde yapılan çeşitli özelleştirmeler ile üretim, iletim ve dağıtım sektörleri birbirinden ayrılmış ve elektrik sektöründe birçok kurum, firma, düzenleme ile birlikte yeniden bir yapılandırma yoluna gidilmiştir (Şenocak, 2018). Bu çeşitlilikten meydana gelen rekabet ortamı sebebiyle elektrik piyasalarına dâhil olan firmalar, uygun fiyat, arz ve talep teklifleri sunabilmek için tutarlı öngörülerde bulunmak durumundadırlar. Yapılan öngörüler, elektrik satış fiyatının belirlenmesi dışında üretim kapasitesinin planlanması ve ileriye dönük yatırım stratejileri geliştirilmesi amacıyla da kullanılmaktadır (Maryasin and Lukashov, 2020). Bu sebeple, başarılı fiyat tahminlerinde bulunmak üretici ve tüketici tüm katılımcılar için oldukça büyük önem arz etmektedir. Elektrik piyasa işletme (EPIAŞ), elektrik piyasasının işletiminden sorumlu kurumdur. Kurumun temel faaliyetleri; vadeli elektrik piyasası ve gün içi piyasasının işletilmesi, uzlaştırma yönetimi ve piyasa verilerinin derlenip yayınlanması görevlerinin etkin, tarafsız, şeffaf ve güvenilir şekilde yerine getirilmesidir. Piyasa katılımcıları için adil ve güvenilir referans fiyatlarının belirlenmesi ve diğer elektrik piyasaları ile anlaşmalar yapılarak ülkeler arası enerji ticaretine olanak sağlanması kurumun temel faaliyet amaçları arasındadır. EPIAŞ tarafından her gün, bir sonraki günün saatlik bazda tahmin edilen talep verileri yayınlanmaktadır. Piyasa katılımcıları, bu verileri göz önünde bulundurarak bir sonraki gün için fiyat tekliflerini yapmaktadırlar. Alınan fiyat teklifleri doğrultusunda referans elektrik fiyatı belirlenir. Belirlenen referans fiyatı, sundukları teklif için yeterli olan katılımcılar bir sonraki gün için üretime dâhil olurlar ve bu doğrultuda üretim planlamalarını yaparlar. EPIAŞ şeffaflık platformu aracılığıyla geçmiş piyasa verileri, üretim verileri ve tüketim verilerine ulaşılabilir. Bu çalışma kapsamında kullanılan verilerin tamamı bu platform aracılığıyla sağlanmıştır. Literatürde elektrik piyasalarında, piyasa takas fiyatı (PTF) tahmini için birçok farklı yöntem kullanıldığı görülmektedir. Anbazhagan ve ark. (2012) yılında yaptıkları çalışmalarında yük talebi ile elektrik fiyatı arasındaki güçlü bağımlılığı göz önünde bulundurarak çok katmanlı sinir ağlarından oluşan geri yayımlı bir tahmin modeli oluşturmuşlar ve modelin trende uygun günlerde oldukça iyi tahmin yaptığını gözlemlemişlerdir. Ancak ani değişim yaşanan günlerde modelin öngörülerinde bozulmalar yaşandığından, modelin tahminlerinde hafta içi %16, haftasonu ise %20 hata payı gözlemlenmiştir. Tahminlerin, bulanık mantık, sinir ağları ve dinamik kümeleme gibi çeşitli tekniklerin birleştirilmesiyle iyileştirilebileceği sonucuna varmışlardır. Ferreira ve ark. (2019) yapmış oldukları çalışma ile çeşitli değişkenlerin elektrik fiyatı üzerindeki etkisini çoklu doğrusal regresyon analizi yoluyla modellemeye çalışmışlardır. Model tahminlerinin başarısı, ortalama mutlak yüzde hata metriği ile incelendiğinde 2018 yılı İspanya elektrik fiyatı tahmininin %6.45 hata ile gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Nargale ve Patil (2016) tarafından yürütülen çalışmada yeniden yapılandırılmış elektrik piyasası ortamında, elektriğin kısa vadeli fiyat tahmini için tarihsel fiyat verilerini kullanan bir yapay sinir ağı (YSA) modeli tasarlamışlardır. Önerilen YSA modeli giriş katmanı, iki gizli katman ve çıktı katmanından oluşan dört katmanlı bir sinir ağıdır. Farklı bir döneme ait veriler ile oluşturulan modelin performans değerlendirilmesi yapılmıştır. Performans testi sonucuna göre seçilen günler için modelin yapmış olduğu tahminlerin ortalama mutlak yüzde hatası %14.35 ile %18.61 arasında değişmektedir. Tahmin modelinin performansının, fiyat oynaklığını etkileyen çeşitli parametreler dikkate alınarak ve daha fazla tarihsel veri kullanarak geliştirilebileceği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada ise, diğer ülke piyasalarından farklı bir modele sahip olan Türkiye elektrik piyasasına özgü, en uygun fiyat tahmini yöntemi seçilebilmesi amacıyla dört tahmin yöntemi incelenmiş ve Python programlama dilinde tahmin modelleri oluşturulmuştur. EPIAŞ (Enerji Piyasaları İşletme A.Ş.)

Şeffaflık Platformundan elde edilen gerçek veriler ile analizler gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları, ortalama karesel hata oranları (RMSE) metriği ile yorumlanarak modellerin tutarlılığı test edilmiştir. Kullanılan veriler, 2015-2020 yılları arasını kapsayan saatlik gerçek veriler olup yaklaşık 40.000 satırdan oluşan oldukça geniş bir veri kümesidir.

## MATERYAL ve METOT

Piyasa Takas Fiyatı (PTF) tahmini için geçmişten bu yana birçok farklı yaklaşım geliştirilmiştir. Bu çalışmada ise lineer regresyon yöntemi, polinomiyal regresyon yöntemi, yapay sinir ağları (YSA) yöntemi ve XGBoost yöntemi ile elektrik fiyat tahmini yapılmıştır.

### Lineer Regresyon Yöntemi

Bu yöntemde amaç, veri dağılımına göre en uygun doğru denklemini bularak bu denklem yardımı ile farklı bağımsız değişkenler için bağımlı değişkeni tahmin etmeye dayanır. Eşitlik 1. de  $k$  boyutlu bir uzayda çoklu lineer regresyon metoduyla oluşturulacak doğrunun denklemine yer verilmiştir.

$$y = w_0 + w_1 * x_1 + w_2 * x_2 + \dots + w_k * x_k + \varepsilon = \sum_{j=0}^k w_j * x_j + \varepsilon \quad (1)$$

Burada  $w_0$  doğrunun  $y$  eksenini kesdiği noktayı temsil ederken diğer  $w$  değerleri  $x$  parametrelerinin bağımlı değişkene etki etme ağırlıklarını temsil etmektedir. Denklemden,  $\varepsilon$  asıl değerden sapmayı temsil ediyor olup uygun katsayılar kullanılarak  $\varepsilon$  mümkün olduğunca küçük tutulmaya çalışılmaktadır (Balcı ve ark., 2012).

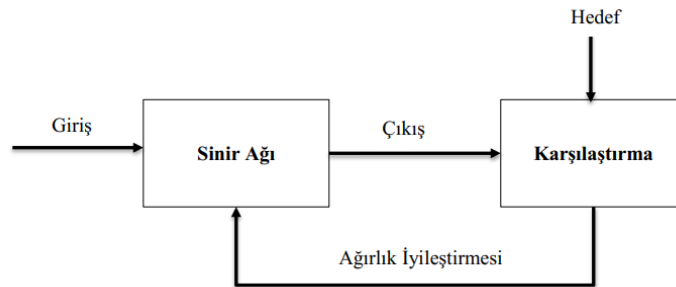
### Polinomiyal Regresyon Yöntemi

Polinomiyal regresyon, iki veya daha fazla değişken arasındaki ilişkiyi eğrisel bir bağıntıya dönüştürerek inceleyen bir istatistiksel yöntemdir. Lineer regresyonda bağımlı değişken ve bağımsız değişkenler arasında doğrusal bir ilişki kurulmaktadır. Değişkenler arasındaki bağıntı bir doğru değil de eğriye daha yakın ise bu durumda değişkenler arasındaki ilişkiyi polinomiyal regresyon ile açıklamak daha uygun olacaktır. Eşitlik 2. de  $k$  adet bağımsız değişken barındıran bir eğrinin denklemine yer verilmiştir.

$$y = w_0 + w_1 * x_1 + w_2 * x_2^2 + \dots + w_k * x_k^k + \varepsilon = \sum_{j=0}^k w_j * x_j^j + \varepsilon \quad (2)$$

### Yapay Sinir Ağları Yöntemi

Yapay sinir ağları (YSA) yöntemi insan beynindeki sinir ağlarından esinlenerek oluşturulmuş çok katmanlı, bilgi depolayabilen ve depoladığı bilgiyi kullanabilen bir yapıdan meydana gelmektedir. Tıpkı insan beyninde olduğu gibi YSA'da da nöronlar bulunmaktadır ve bu nöronlar çeşitli ağırlık katsayıları ile farklı kombinasyonlarda birbirlerine bağlıdır. Model bir öğrenme algoritması aracılığıyla kendisine sunulan veriyi düzenler ve bu verilerden çıkarım yaparak nöronlar arasındaki ağırlık katsayılarını yeniden oluşturur (Şenocak, 2018).



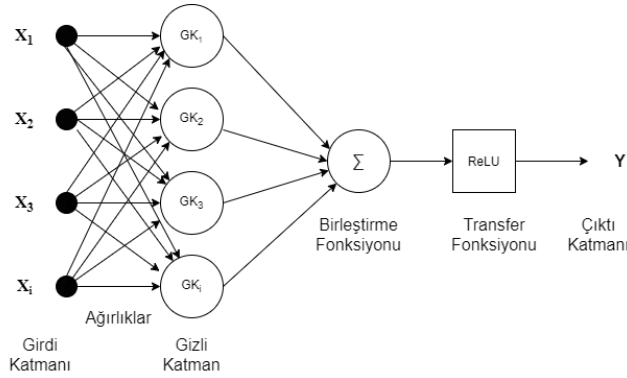
Şekil 1. Bir sinir ağının akış diyagramı

## Yapay sinir ağlarında öğrenme

Öğrenme aşamasında model, üretilen çıktı ile gerçek çıktı arasındaki hatanın en aza indirilmesi için her yinelemede ağırlık ve sapma değerlerini yeniden ayarlamaktadır (Catalão et al., 2007). Bu sebeple öğrenme, bir optimizasyon süreci gerektirmektedir. Optimizasyon süreci, kabul edilebilir bir yakınsama değerine ulaşmaya kadar tekrar edilmektedir. Öğrenme süreci tamamlanıp ağırlıklar ve sapmalar belirlendikten sonra oluşturulan model daha önce hiç görmediği bir veri seti ile test edilir. Oluşturulan model test verileri ile istenilen doğrulukta tahmin yapamıyor ise parametreler kontrol edilerek gerekli iyileştirmeler yapılmalıdır.

## Yapay sinir ağları çeşitleri

Yapay sinir ağları içerdikleri gizli katman sayısına göre tek katmanlı ve çok katmanlı, nöronlar arası bağlantı yapılarına göre ise ileri beslemeli veya geri beslemeli olarak sınıflandırılmaktadır. Gizli katmanların temel görevi, girdi katmanından alınan veriler ile yüksek mertebeli matematiksel işlemler yaparak bu verileri işlemektir (Nargale and Patil, 2016). İleri beslemeli sinir ağı mimarisinde nöronlar arasında döngüler bulunmazken, geri beslemeli sinir ağlarında geri beslemeler sebebiyle döngüler bulunmaktadır. İleri beslemeli ağlar genellikle tahmin için tercih edilirken, geri beslemeli ağlar örüntü sınıflandırma ve gruplamada tercih edilmektedir (Chen, 2016). Şekil 2’de tek gizli katmanlı ileri beslemeli bir yapay sinir ağının yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2. Yapay Sinir Ağı Yapısı (Var ve Türkay, 2014)

## Yapay sinir ağı katmanları

Yapay sinir ağı modelleri temel olarak girdi katmanı, gizli katmanlar, birleştirme fonksiyonu, transfer(aktivasyon) fonksiyonu ve çıktı katmanından oluşmaktadır. Girdi katmanında modele verilecek veri sayısı kadar nöron bulunmaktadır ve bu katmanda verilerde bir değişiklik yapılmaz. Ardından veriler ağırlık katsayıları ile çarpılarak gizli katman ya da katmanlara aktarılır. Gizli katmanın yapısı modelde kullanılacak tekniğe göre değişkenlik göstermektedir. Bu katmanın temel işlevi aktarılan veriyi çeşitli fonksiyonlar ile işleyerek birleştirme fonksiyonuna aktarmaktır. Gizli katmandaki nöron sayısının doğru belirlenmesi modelin başarısı için büyük önem arz etmektedir. Eğer nöron sayısı çok az olursa ağ veriyi modellemek için yeterince esnek davranamaz. Buna karşılık çok fazla nöron kullanılırsa ağ öğrenme sırasında veriyi ezberler ve farklı verilerle tahmin yaparken başarılı sonuçlar ortaya koyamaz (Catalão et al., 2007). Veriler gizli katmanda işlendikten sonra birleştirme fonksiyonunda bir hücreye gelen net girdi hesaplanır. Bunu yapmak için en sık kullanılan yöntem her girdiyi kendi ağırlığı ile çarparak tüm sonuçları toplamaktır. Eşitlik 3. te, *NET* bir hücreye gelen net girdiyi,  $x$  girdi değerini,  $w$  bu değer ağırlığını ve  $n$  bir sinire giren toplam giriş değişkeni sayısını temsil eder.

$$NET = \sum_i^n w_i x_i \quad (3)$$

Veriler birleştirildikten sonra aktivasyon fonksiyonuna aktarılır. Aktivasyon fonksiyonu elde edilen net değeri işleyerek çıktıyı oluşturmaktadır. Tıpkı birleştirme fonksiyonunda olduğu gibi aktivasyon fonksiyonunda da farklı yöntemler kullanılabilir (Şenocak, 2018; Aydın, 2018). Bu çalışmada hazırlanan model için ReLU aktivasyon fonksiyonu tercih edilmiştir. Bu fonksiyonda gelen net girdi 0'dan küçük ise çıktı 0 olmakta, 0'dan büyük ise çıktı gelen net girdiye eşit olmaktadır.

### **XGBoost Yöntemi**

XGBoost, karar ağaçları ile çalışan optimize edilmiş bir gradyan artırma kütüphanesidir (Zahid et al., 2019). Rassal orman algoritmasına bir hayli benzeyen bu yöntemde farklılık, son tahminin oluşturulma yönteminden kaynaklanmaktadır. XGBoost'ta son tahmin oluşturulurken, rassal ormandan farklı olarak tüm ağaçların doğrusal toplamı alınmaktadır ve her ağacın amacı kendinden önceki ağaçların artık hatasını en aza indirmektir (Aydın, 2018). Karar ağaçlarını oluştururken paralelizasyon yapması sayesinde oldukça hızlı çalışması, Lasso ve Ridge regresyonlarını kullanarak aşırı öğrenmenin önüne geçmesi, eksik değerler bulunan veri setlerinde başarılı sonuçlar vermesi ve disk alanını optimize ederek daha büyük verileri belleğe sığdırabilmesi gibi önemli avantajları bulunmaktadır (Zahid et al., 2019).

### **Karar ağaçları yöntemi**

Karar ağacı, içerisinde çeşitli değerler barındıran bir veri kümesini, belirlenmiş kurallar çerçevesinde daha küçük kümelerle ayırmak için oluşturulmuş bir yapıdır (Albayrak ve Yılmaz, 2009). Kurulan algoritma aracılığıyla bir ağaç yapısı oluşturularak ağacın yaprakları seviyesinde sınıf etiketleri, bu yapraklara giden ve başlangıç noktasından çıkan kollar ile de özellikler üzerindeki işlemler ifade edilmektedir (Aydın, 2018).

### **Rassal orman**

Bu yöntemde, veri setinin sınıflandırılması sırasında birden fazla karar ağacı üretilerek sınıflandırma oranının yükseltilmesini amaçlanmaktadır (Aydın, 2018). Yöntemin adından da anlaşılacağı üzere algoritmada rasgele seçilen karar ağaçları ile bir karar ormanı oluşturulur ve bu ağaçlar ile analiz gerçekleştirilir. Dengesiz bir dağılım sergileyen, içerisinde eksik veri bulunan veya fazla sayıdaki değişkene ve sınıf etiketine sahip kategorik değişken içeren veri setlerinde rassal orman modelleri ile başarılı sonuçlar elde edilmektedir.

### **Gradyan artırma**

Gradyan artırma algoritması yinelemeli olarak çalışmaktadır (Chen, 2016). Her bir yineleme ile modele yeni bir zayıf öğrenici eklenerek güçlü bir öğrenici elde edilmesini amaçlanmaktadır. Bununla beraber, modeldeki her bir ağaç kendisinden önce gelen ağaçtan öğrenerek sığ ağaçlardan oluşan bir topluluk oluşturulur. Algoritma her bir yinelemede hatayı en aza indirmek için modeli düzenler. En iyi sonuç elde edilinceye kadar her yinelemede modele yeni zayıf öğreniciler eklenir ve katsayılar yeniden düzenlenerek iyileştirme sağlanır.

## **BULGULAR VE TARTIŞMA**

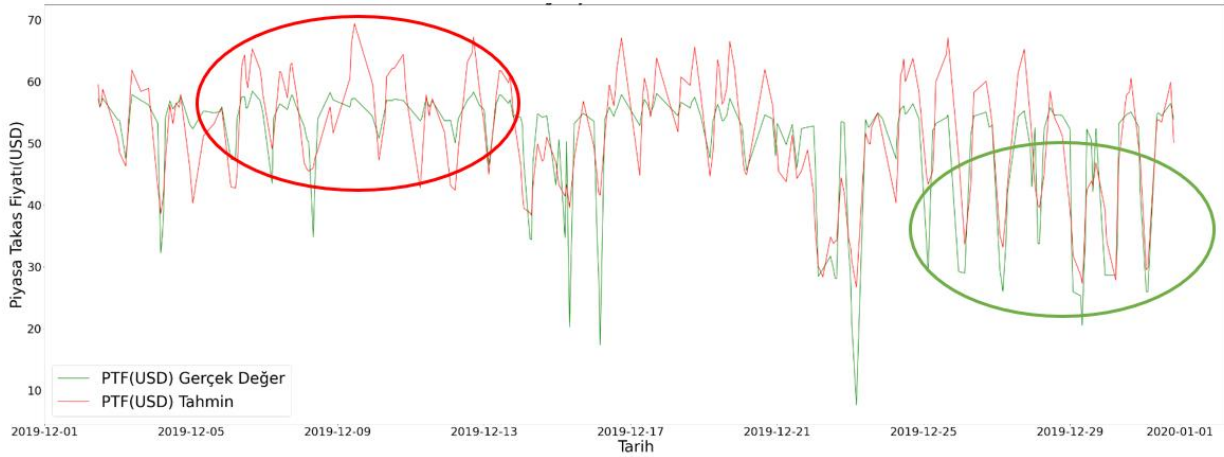
Çalışma kapsamında kullanılan veriler, EPIAŞ Şeffaflık Platformundan sağlanmış olup 2015-2020 yılları arası gün öncesi piyasasında saatlik piyasa takas verileri ve her bir üretim kaynağının saatlik üretim değerlerini kapsamaktadır. Zaman aralığı bir hayli geniş olduğundan grafik incelemesi 2019 yılının Aralık ayı değerleri göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Bunun yanında çalışmada tahminlerin değerlendirilmesi için Eşitlik 4'te tanımlanan ortalama karesel hata (RMSE) metriğinden

faydalanılarak kullanılan modellerin 5 yıllık zaman aralığındaki tahmin başarıları hesaplanmıştır.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Tahmin_i - Gerçek_i)^2}{N}} \quad (4)$$

### Lineer Regresyon Modeli Sonuçları

Lineer regresyon modeli, zaman serilerinde tahmin yaparken oluşturulabilecek en temel modellerden bir tanesidir. Bu nedenle tahmin başarıları için bir referans noktası almak adına bu çalışmada da lineer regresyon modeline yer verilmiştir. Bu model ile elde edilen 2019 yılının Aralık ayına ait tahmin sonuçları Şekil 3'te paylaşılmıştır. Grafik incelendiğinde modelin bazı durumlarda anlık düşüşleri ve artışları öngörme konusunda iyi bir performans sergilediği ancak çoğu durumda gerçek fiyattan ortalama olarak 7-8 USD sapma ile tahmin yapabildiği görülmektedir. Grafik üzerinde yeşil ile işaretli bölgelerde model başarılı tahminlerde bulunmuştur. Kırmızı işaretli bölgelerde ise fiyat stabil seyrederken model oldukça farklı tahminlerde bulunmuş, gerçek fiyatta dalgalanmalar yaşanırken ise tahmin edilen fiyatlar daha stabil değerlerde seyretmiştir.



Şekil 3. 2019 Aralık Lineer Regresyon Modeli PTF tahminleri ve gerçek PTF



Şekil 4. 2019 Aralık Polinomial Regresyon Modeli PTF tahminleri ve gerçek PTF

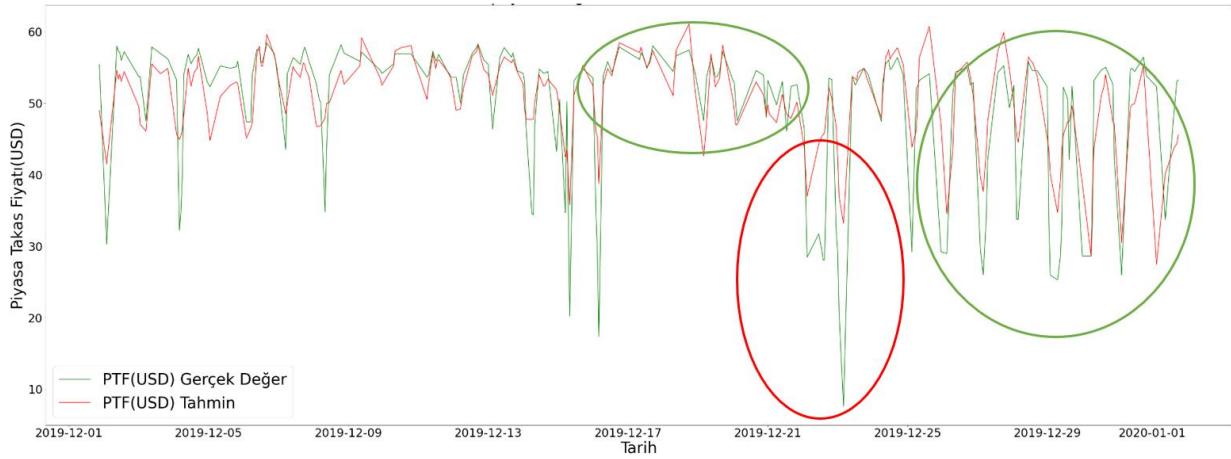
### Polinomial Regresyon Modeli Sonuçları

Polinomial regresyon modeli değerlerin lineer olarak değişmediği zaman serilerinde lineer regresyon modeline alternatif olarak daha iyi sonuçlar ortaya koymaktadır. Bu nedenle YSA modeli ve XGBoost modeli denenmeden önce polinomial regresyon modeli ile tahmin yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde lineer regresyon modelinin aksine gerçek fiyatın stabil (grafik üzerinde yeşil işaretli bölgeler) olduğu zamanlarda tahminin daha tutarlı olduğu, keskin düşüş

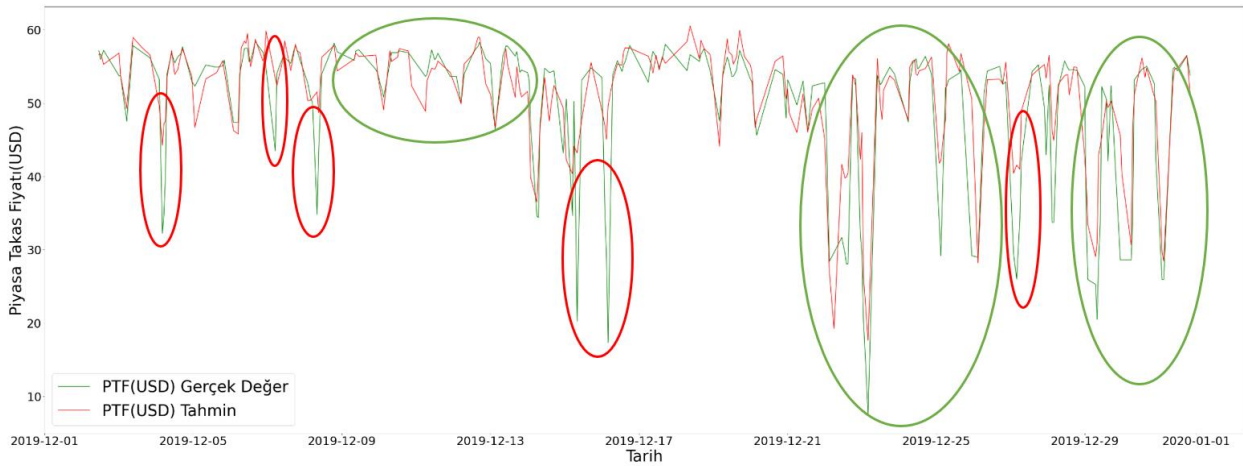
veya yükselişlerde (grafik üzerinde kırmızı işaretli bölgeler) ise modelin başarısız sonuçlar ortaya koyduğu görülmektedir.

### Yapay Sinir Ağları Modeli Sonuçları

Yapay Sinir Ağları yöntemi sayesinde, özellikle değerlerin doğrusal olarak devam etmediği zaman serilerinde başarılı sonuçlar elde edilebilmektedir. Şekil 5 incelendiğinde, anlık düşüş ya da yükselmelerde modelin tepki süresi çok uzun ancak düşüşün ya da yükselişin süresi arttığında model tutarlı tahminler yapabildiği görülmektedir. Yine aynı sebepten fiyatın sürekli olarak keskin değişimler yaşadığı durumlarda model tutarlı tahminler yapamamakta, fiyatın stabil olduğu saatlerde ise çok küçük sapmalar ile başarılı sonuçlar ortaya koyabilmektedir. YSA genel olarak lineer regresyon ve polinomial regresyona kıyasla daha iyi tahminler yapılabilmektedir.



Şekil 5. 2019 Aralık YSA Modeli PTF tahminleri ve gerçek PTF



Şekil 6. 2019 Aralık XGBoost Modeli PTF tahminleri ve gerçek PTF

### XGBoost Modeli Sonuçları

XGBoost, ilk olarak 2016 yılında kullanılmaya başlanması ile beraber özellikle regresyon problemlerinde çokça tercih edilen bir yöntem olmaya başlamıştır. Yüksek tahmin gücü, hızlı çalışma süresi ve aşırı öğrenmenin önüne geçen bir yapısı olması itibarıyla gün öncesi piyasasında (GÖP) PTF tahmini için uygun olabileceği düşünülmüştür. Şekil 6'daki grafik üzerinde modelin iyi bir performans ortaya koyduğu bölgeler yeşil, başarısız tahminlerde bulunduğu bölgeler kırmızı ile işaretlenmiştir. Grafik incelendiğinde gerçek fiyatın kararlı olduğu durumlarda modelin oldukça başarılı tahminlerde bulunduğu görülmektedir. Bununla beraber, keskin düşüşlerin ya da artışların yaşandığı birçok durumda da model, gerçek fiyata oldukça yakın seviyelerde tahminlerde bulunmuştur. Çok kısa süreli

keskin düşüşlerin yaşandığı bazı durumlarda model tahminlerinde sapmalar görülüyor olsa da zaman aralıklarının çok kısa olması ve genel durum göz önünde bulundurulduğunda bu gibi sapmaların sayısının bir hayli az olması sebebiyle bu sapmaların modelin başarısına büyük bir etkisi bulunmamaktadır.

Tüm tahmin modellerinin RMSE metriğine göre hata oranları Çizelge 1’de verilmiştir. Lineer regresyon modelinde 2015-2020 yılları arasındaki %12.0487’lik RMSE değeri baz alınacak olursa bu modelin tutarlı tahminler yapamadığı sonucuna varılmıştır. Bunun yanında polinomiyal regresyon ve YSA modelleri lineer regresyon modelinden daha iyi sonuçlar ortaya koysalar da hata oranları ve grafik incelemeleri sonucunda bu modellerin de Türkiye piyasası için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Polinomiyal Regresyon ve YSA modellerinin 2015-2020 yılları arasındaki tüm tahminleri baz alınarak RMSE değerleri sırasıyla %10.6674 ve %10.9228 olarak hesaplanmıştır. YSA modeli için çeşitli alternatifler bulunduğu için farklı çözümler ile daha başarılı sonuçlar elde etmek mümkün olabilir. Ancak, bu çalışma kapsamında hazırlanmış olan model için elde edilen RMSE değerleri, XGBoost modeli tahmin sonuçları için hesaplanan RMSE değerine kıyasla çok yüksek seviyelerdedir. En düşük hata oranı %8.5696 ile XGBoost modelinde çıkmıştır. Çizelge 1’deki RMSE hata oranları sonuçları, 4 model arasında en başarılı tahminlerin XGBoost modeli ile yapıldığını göstermektedir.

**Çizelge 1.** Model tahminlerinin belirli zaman aralıkları için RMSE değerleri

Zaman Aralığı	Lin. Reg. Model	Polinomi. Reg. Modeli	YSA Modeli	XGBoost Modeli
01.10.2019-31.10.2019	12.2804	11.2361	10.6514	7.8151
01.11.2019-30.11.2019	12.4373	11.0277	10.4764	7.4579
01.12.2019-31.12.2019	15.2566	13.4435	9.8709	11.0899
01.01.2015-01.01.2020	12.0487	10.6674	10.9228	8.5696

Bununla beraber modellerin tahmin oluşturma süreleri Çizelge 2’de karşılaştırılmıştır. 2015-2020 yılları arası için gerçek veriler ile modellerin eğitilmesi ve tahmin sonuçlarının elde edilmesi Lineer Regresyon Modeli, Polinomiyal Regresyon Modeli, YSA Modeli ve XGBoost Modeli için sırasıyla 0.68, 0.32, 807.13, 13.59 saniye sürmektedir. Modeller test edilirken YSA Modelinin tahmin başarısı ile eğitim turu sayısı (epoch) arasında bir noktaya kadar pozitif korele bir ilişki gözlemlendiğinden YSA Modelinden en yüksek tahmin başarısını elde edebilmek için eğitim turu sayısı yüksek tutulmuş olup modelin çalışma süresi de bu sebeple bir hayli uzun sürmüştür. Lineer regresyon ve polinomiyal regresyon modelinin çalışma süreleri kısadır fakat tahmin hata oranları çok yüksektir. Hem tahmin hata oranları hem de çalışma süreleri birlikte değerlendirildiğinde XGBoost modelinin en uygun tahmin modeli olduğu sonucuna varılmıştır.

**Çizelge 2.** PTF tahmini için model çalışma süreleri

Tahmin Modelleri	Lin. Reg. Modeli	Polinomi. Reg. Modeli	YSA Modeli	XGBoost Modeli
Çalışma süreleri (s)	0.68	0.32	807.13	13.59

## SONUÇ

Bu çalışmada, Türkiye elektrik gün öncesi piyasasında elektrik fiyatı tahmini için en uygun tahmin modeli araştırılmıştır. Lineer regresyon, polinomiyal regresyon, yapay sinir ağları, XGBoost yöntemi olmak üzere dört tahmin yöntemi kullanılmıştır. Python programlama ile tahmin modelleri oluşturulmuştur. Çalışma kapsamında kullanılan veriler, EPİAŞ Şeffaflık Platformundan sağlanmış

gerçek veriler olup 2015-2020 yılları arası gün öncesi piyasasında saatlik piyasa takas verileri ve her bir üretim kaynağının saatlik üretim değerlerini kapsamaktadır. Türkiye elektrik piyasasının oldukça dinamik bir yapıya sahip olması sebebiyle lineer regresyon modelinin gerek grafik incelemeleri gerekse 2015-2020 yılları arasındaki %12.0487'lik RMSE değeri baz alınacak olursa bu modelin tutarlı tahminler yapmadığı sonucuna varılmıştır. Bunun yanında polinomial regresyon ve YSA modelleri lineer regresyon modelinden daha iyi sonuçlar ortaya koysalar da hata oranları ve grafik incelemeleri sonucunda bu modellerin de Türkiye piyasası için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Hazırlanan Polinomial Regresyon ve YSA modellerinin 2015-2020 yılları arasındaki tüm tahminleri baz alınarak RMSE değerleri sırasıyla %10.6674 ve %10.9228 olarak hesaplanmıştır. Her iki modelin RMSE değerleri, XGBoost modeli RMSE değerine kıyasla çok yüksek seviyelerdedir. Grafik incelemeleri ve RMSE değerleri incelendiğinde hazırlanan dört model arasından en başarılı tahminlerin XGBoost modeli ile yapıldığı görülmüştür. Bununla beraber, model tahmin oluşturma süreleri karşılaştırıldığında 2015-2020 yılları arası için gerçek veriler ile modellerin eğitilmesi ve tahmin sonuçlarının elde edilmesi Lineer Regresyon Modeli, Polinomial Regresyon Modeli, YSA Modeli ve XGBoost Modeli için sırasıyla 0.68, 0.32, 807.13, 13.59 saniye sürmektedir. Yapılan incelemeler ve karşılaştırmalar sonucunda yüksek tahmin başarısı ve makul çalışma süreleri sebebiyle, ele alınan modeller arasında Türkiye elektrik piyasası gün öncesi PTF tahmini için en uygun tahmin yönteminin XGBoost olduğu sonucuna varılmıştır. Tutarlı tahminler yapmak elektrik piyasa yapısı içerisinde hem elektrik üreticilerinin hem de büyük kapasiteli tüketicilerin doğru arz ve talep teklifleri verip makul değerlerde elektrik fiyatlarının belirlenmesini sağlayacaktır.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Albayrak AS, Yılmaz SK, 2009. Veri Madenciliği: Karar Ağacı Algoritmaları ve İMKB Verileri Üzerine Bir Uygulama. Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilim. Fakültesi Dergisi, 14, 31-52.
- Anbazhagan S, Kumarappan N, Neelen S, 2012. Electricity Price Forecasting in an Ontario Power Market Using Artificial Neural Network. First Int. Conf. on Computation of Power, Energy, Information and Communication, April 2012, India.
- Aydın C, 2018. Makine Öğrenmesi Algoritmaları Kullanılarak İtfaiye İstasyonu İhtiyacının Sınıflandırılması. Eur. J. Sci. Technol., 14, 169-175.
- Balcı H, Esener I, Kurban M, 2012. Regresyon Analizi Kullanılarak Kısa Dönem Yük Tahmini. Electr. Electron. Comput. Eng. Symp. ELECO, Bursa, 29 Kasım-01 Aralık 2012, pp. 796-801.
- Catalão JPS, Mariano JPS, Mendes VMF, Ferreira LAFM, 2007. Short-term electricity prices forecasting in a competitive market: A neural network approach. Electr. Power Syst. Res., 77(10): 1297-1304.
- Chen T, Guestrin C, 2016. XGBoost: A Scalable Tree Boosting System. Proceedings of the 22nd international conference on knowledge discovery and data mining, August 13-17, 2016, San Francisco, 785-794.
- Maryasin OY, Lukashov AI, 2020. A Python Application for Hourly Electricity Prices Forecasting Using Neural Networks, 2020 International Russian Automation Conference (RusAutoCon), 6-12 September 2020, Sochi, pp:138-143.



- Nargale KK, Patil SB, 2016. Day ahead price forecasting in deregulated electricity market using Artificial Neural Network. Int. Conf. Energy Effic. Technol. Sustain. ICEETS, 7-8 April 2016, India, pp:527–532.
- Ferreira AP, Ramos JG, Fernandes PO, 2019. A linear regression pattern for electricity price forecasting in the Iberian electricity market. Revista Facultad de Ingeniería, No.93.
- Şenocak F, 2018. Elektrik Piyasa Takas Fiyatı Ağırlıklı Ortalamasının ANFIS ve YSA ile belirlenmesi, , Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Var H, Türkay BE, 2014. Yapay Sinir Ağları Kullanılarak Kısa Dönem Elektrik Yükü Tahmini. Electric, Electronic and Computer Engineering Symposium, ELECO, 27-29 Kasım 2014, Bursa, pp:34–37.
- Zahid M, Ahmed F, Javaid N, Abbasi RA, Kazmi HSZ, Javaid A, Bilal M, Akbar M, Ilahi M, 2019. Electricity price and load forecasting using enhanced convolutional neural network and enhanced support vector regression in smart grids. Electronics, 8(122): 1-32.

**Atıf İçin:** Polat H, 2022. Permütasyon Entropi Tabanlı Karmaşıklık Analizi ile EEG İşaretlerinden Şizofreni Tespiti. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2085 - 2096.

**To Cite:** Polat H, 2022. Detection of Schizophrenia from EEG Signals by Permutation Entropy-Based Complexity Analysis. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2085 - 2096.

## **Permütasyon Entropi Tabanlı Karmaşıklık Analizi ile EEG İşaretlerinden Şizofreni Tespiti**

Hasan POLAT

**ÖZET:** Şizofreninin (SZ) erken tanısı hastaların daha etkili tedavi görmelerine olanak sağlayarak, yaşam kalitelerini artırır. Ancak, hastalığın karmaşık ve heterojen bulguları erken klinik tanıları sekteye uğratmaktadır. Bu bağlamda elektroensefalogram (EEG), olası SZ için alternatif bir tanı aracı olarak kullanılmaktadır. EEG tekniğinin yüksek temporal çözünürlük sunmasından dolayı, bilişsel ve davranışsal süreçlerin kortikal aktivitelere yansımaları başarılı bir şekilde irdelenebilir. Bu çalışmada, EEG işaretlerinin permütasyon entropi (PE) tabanlı karmaşıklık analizi ile SZ anomalilerin sınıflandırılması ve değerlendirilmesi amaçlanmıştır. PE analizleri, SZ semptomları sergileyen 45 adölesan birey ile 39 sağlıklı katılımcıdan alınan EEG kayıtları üzerinde uygulanmıştır. Özellik çıkarımı için delta, teta, alfa, beta ve gama dalgaları olmak üzere tüm alt bantların PE değerleri hesaplanmıştır. Sınıflandırıcı model olarak ise çok katmanlı perseptron sinir ağı (MLPNN) kullanılmıştır. Sınıflandırma işlemi her bir elektrot için ayrı bir şekilde yürütülmüştür. Böylelikle, SZ tespitinde etkin kanallar belirlenmiş ve bu kanallara ilişkin kapsamlı istatistiksel analizler uygulanmıştır. Bulgular, SZ tespitinin P4 ve T6 elektrot konumlarından etkin bir şekilde yapılabileceğini göstermiştir. Sınıflandırma doğrulukları P4 ve T6 kanalları için sırasıyla %87.2 ve %86.8 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, PE dağılımlarının istatistiksel sonuçları, gama aktiviteleri için SZ hastalarında karmaşık nörodavranışsal özelliklerin önemli ölçüde azaldığını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Şizofreni, EEG, permütasyon entropi, karmaşıklık, sınıflandırma

### **Detection of Schizophrenia from EEG Signals by Permutation Entropy-Based Complexity Analysis**

**ABSTRACT:** Early diagnosis of schizophrenia (SZ) can improve the quality of life by allowing patients to receive more effective treatment. The complexity and heterogeneity of symptoms related to the disease hinder early clinical diagnosis. In this context, electroencephalogram (EEG) is used as an alternative diagnostic tool for the probable SZ. Due to the high temporal resolution of the EEG technique, the reflections of cognitive and behavioral processes on cortical activities can be successfully investigated. In this study, it is aimed to classify and evaluate SZ anomalies by permutation entropy (PE) based complexity analysis of EEG signals. PE analyzes were performed on EEG recordings from 45 adolescents with symptoms of SZ and 39 healthy participants. For feature extraction, PE values are computed for all sub-bands in the EEG as delta, theta, alpha, beta, and gamma waves. A multilayer perceptron neural network (MLPNN) is used as a classifier model. The classification process was performed separately for each scalp electrode. Thus, comprehensive statistical analyzes of the PE distributions related to the efficient channels were performed. The results demonstrate that SZ can be detected efficiently from the P4 and T6 electrode locations. The classification accuracy of 87.2% and 86.8% is obtained for P4 and T6 channels, respectively. Moreover, statistical results of PE distributions showed that complex neurobehavioral features significantly decrease in the case of SZ patients for gamma activities.

**Keywords:** Schizophrenia, EEG, permutation entropy, complexity, classification

Hasan POLAT ([Orcid ID: 0000-0001-5535-4832](https://orcid.org/0000-0001-5535-4832)), Bingöl Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Bingöl, Türkiye

**Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Hasan POLAT, e-mail: hasanpolat@bingol.edu.tr

## GİRİŞ

Şizofreni (SZ) kronik ve kompleks bir nöropsikiyatrik bozukluk olup, dünya popülasyonun yaklaşık olarak %1'ini etkilemektedir. Hastalığa ilişkin ilk bulgular, tipik olarak ergenliğin sonunda ve erken yetişkinliğin başlangıcında ortaya çıkmaktadır (Barros ve ark., 2021). Heterojen bir dağılım gösteren SZ bulguları genellikle sanrı, halüsinasyon ve konuşmada düzensizlik gibi çeşitli karakteristik anormaliler olarak vuku bulmaktadır (Boostani ve ark., 2009). Hastalığın erken ve kesin tanısı ile birlikte SZ hastalığının bireyler üzerindeki negatif etkileri tıbbi müdahaleler sonucu hafifletilebilir. Ancak, sanrı ve halüsinasyon gibi psikotik bozuklukların sadece SZ hastalığına özgü olmaması ve hastalığın başlangıcını objektif olarak tanımlayacak güvenilir yöntemlerin eksikliği, kesin tanının konmasını sekteye uğratmaktadır (Larson ve ark., 2010). Dolayısıyla, hekimlere destek sağlayacak bilgisayar destekli tanı sistemlerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir.

Psikiyatrik hastalıkların teşhisi ağırlıklı olarak hastalardan alınan klinik öykülere dayanmaktadır (Oh ve ark., 2019). Klinik öykülerin subjektif olması, kesin tanı için çeşitli laboratuvar testlerini veya medikal görüntüleme yöntemlerini elzem kılmaktadır. Bu kapsamda, manyetik rezonans görüntüleme (MRI), pozitron emisyon tomografisi (PET), difüzyon tensör manyetik rezonans görüntüleme (DT-MRI) ve elektroansefalografi (EEG) gibi teknikler SZ tanısının doğrulanmasında veya değerlendirilmesinde aktif olarak uygulanmaktadır. Kortikal aktivitelerin doğrudan ölçülmesinde invaziv olmayan EEG işaretlerinin diğer yöntemlere kıyasla düşük maliyetli oluşu ve yüksek temporal çözünürlük sunması, nöropsikiyatrik hastalıkların değerlendirilmesinde popülerliğini artırmaktadır. EEG tekniği ile bir uyarana yanıt olarak duyuşsal, bilişsel ve motor süreçlerini destekleyen beyin dinamikleri görüntülenebilir (Barros ve ark., 2021). Hastalıklara ilişkin dinamiklerin EEG üzerine yansımaları makine öğrenimi yaklaşımları ile değerlendirilebilir. Böylelikle, hastalığın seyri ve tedaviye verilen tepkilerin nicel olarak yorumlanması mümkün olabilmektedir. EEG işaretleri epilepsi (Faust et al., 2015), Parkinson (Lee ve ark., 2021), bipolar (Yasin ve ark., 2021) ve Alzheimer (Biagetti ve ark., 2021) gibi nörodejenaratif hastalıkların makine öğrenimi ile değerlendirilmesinde aktif olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda EEG tabanlı SZ tespitinde önerilen etkili çalışmalar da literatürde yer almıştır.

EEG tabanlı SZ tespiti için önerilen modeller genel olarak iki çatı altında kategorize edilebilir. Bunlar konvansiyonel yöntemler ve derin öğrenme mimarilerinin genel omurgayı oluşturduğu modellerdir. Konvansiyonel çalışmalarda önerilen genel çerçeve, EEG işaretlerinden anlamlı özelliklerin manuel olarak çıkartılması ve bu özelliklerin uygun bir sınıflandırıcı girdisine sunulmasını kapsamaktadır. Ancak, ayırt edici özelliklerin yakalanması, konvansiyonel tanı modelleri için aşırı iş yükü ile birlikte esas zorluğu beraberinde getirir. EEG işaretlerinden özellik çıkarımında istatistiksel yaklaşımlar (Liu ve ark., 2017), karmaşıklık analizi (Sabeti ve ark., 2009; Piryatinska ve ark., 2017; Goshvarpour ve Goshvarpour, 2020), spektral yöntemler (Kim ve ark., 2015) ve zaman- frekans alanı özellikleri (Dvey-Aharon ve ark., 2015; Santos-Mayo ve ark., 2017) başvurulan başlıca yöntemler arasında yer almıştır. Konvansiyonel tabanlı SZ tespitinde sınıflandırıcı öncesi manuel özellik çıkarımı, genel akışın hantal ve subjektif olmasına yol açmaktadır. Ayrıca farklı sınıflandırıcı mimarilerinin model performansını doğrudan etkilediği rapor edilmiştir (Sabeti ve ark., 2009). Dolayısıyla, manuel olarak çıkarılan özellikler üzerinde farklı sınıflandırıcı mimarilerinin sergilediği performans da merak konusu olmuştur (Boostani ve ark., 2009; Das ve Pachori, 2021). Konvansiyonel çalışmalara ek olarak, son zamanlarda büyük veri setlerinin temin edilmesi ile özellik çıkarımı ve sınıflandırma işlemlerinin otomatik olarak gerçekleştirilebildiği derin öğrenme mimarilerinin SZ tespitinde uygulandığı çalışmalar literatürde yer almıştır. Bu çalışmalardaki esas zorluk ise bir boyutlu zaman serileri olan EEG

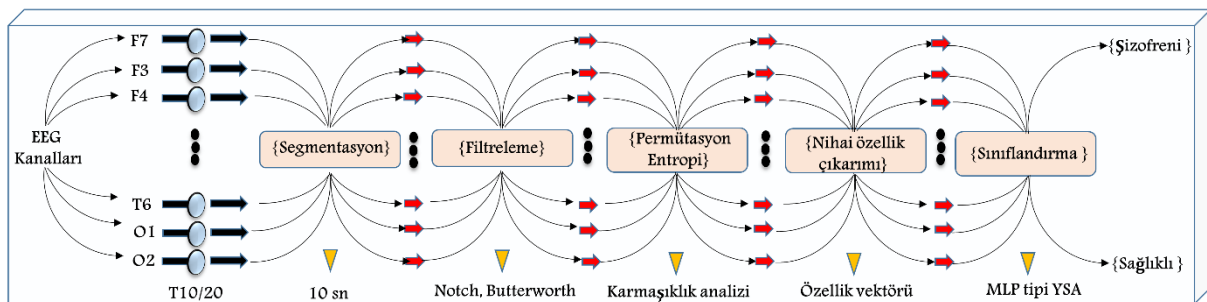
işaretlerinin derin öğrenme mimarileri için uygun formda temsil edilmesi olmuştur. Bu kapsamda, EEG işaretleri (kanal  $\times$  uzunluk) formunda veri noktaları (Oh ve ark., 2019) veya zaman-frekans dönüşümü tabanlı iki boyutlu görüntüler (Phang ve ark., 2020) olarak temsil edilmiştir. Böylelikle, derin mimarilerin görüntü işleme üzerindeki üstün performanslarından istifade edilmeye çalışılmıştır.

SZ hastalarının kortikal aktivitelerinde sağlıklı bireylere kıyasla daha tekrarlayıcı fenomenlerin vuku bulunduğu bilinmektedir (Sabeti ve ark., 2009). Tekrarlayıcı aktiviteler EEG işaretlerinin kompleks doğasını, tahmin edilebilir yapmaktadır. Dolayısıyla, EEG işaretlerinin karmaşıklık seviyeleri, SZ hastalığına ilişkin önemli markerler olarak kabul edilebilir. Karmaşıklık analizi ile beyin aktivitelerinin düzensizliği ve öngörülemezliği güçlü bir şekilde yansıtılabilir (Kang ve ark., 2019). Bu kapsamda entropi yaklaşımı, beyin fonksiyonel durumlarını izlemek ve EEG karmaşıklığının ölçülmesinde önemli bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Entropi, sinyallerin kaotik özelliklerinin değerlendirilmesinde en yaygın olarak kullanılan doğrusal olmayan kavramlardan biridir. Entropi analizi ile sinyalin karmaşıklığı ve öngörülemezliği nicel olarak belirlenebilir. Zaman veya frekans alanlarında uygulanabilen entropi teknikleri ile kapsamlı olarak karmaşıklık indeksleri hesaplanabilmektedir. Söz konusu yöntemlerden yaklaşık entropi, örnek entropi ve permütasyon entropi (PE) zaman alanında uygulanırken; Renyi entropi, spektral entropi ve Tsallis entropi teknikleri ise frekans alanında yürütülmektedir. Karmaşıklık analizi için matematiksel olarak kolay uygulanması, teorik olarak basit olması ve güvenilir sonuçlar sunması PE yöntemini diğer yöntemlere göre avantajlı kılmaktadır.

Bu çalışmada, PE yaklaşımı ile EEG işaretlerinden SZ hastalığının otomatik olarak tespit edilmesi ve değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Önerilen tanı sistemi çok kanallı EEG işaretlerine uygulanarak, kortikal aktivitelerin kapsamlı bir şekilde analizi gerçekleştirilmiştir. PE tabanlı çıkarılan ve karmaşıklık seviyelerini yansıtan özellik vektörleri çok katmanlı perseptron tipi yapay sinir ağları (MLPNN) ile sınıflandırılmıştır. Sınıflandırma akabinde, SZ tanısında etkin olan beyin bölgeleri işaretlenmiş ve işaretlenen bölgelere ilişkin detaylı istatistiksel analizler uygulanmıştır. Böylelikle, hastalıkla ilişkili kortikal aktivitelerin karmaşıklık düzeyleri türünden anlamlandırılması gerçekleştirilmiştir.

## MATERYAL ve METOT

Bu bölümde SZ tanı ve değerlendirilmesinde kullanılan veri seti ve uygulanan yöntemler sunulmaktadır. EEG tabanlı SZ tanı ve değerlendirme çerçevesinin genel hattına ilişkin akış diyagramı Şekil 1'de tasvir edilmektedir.



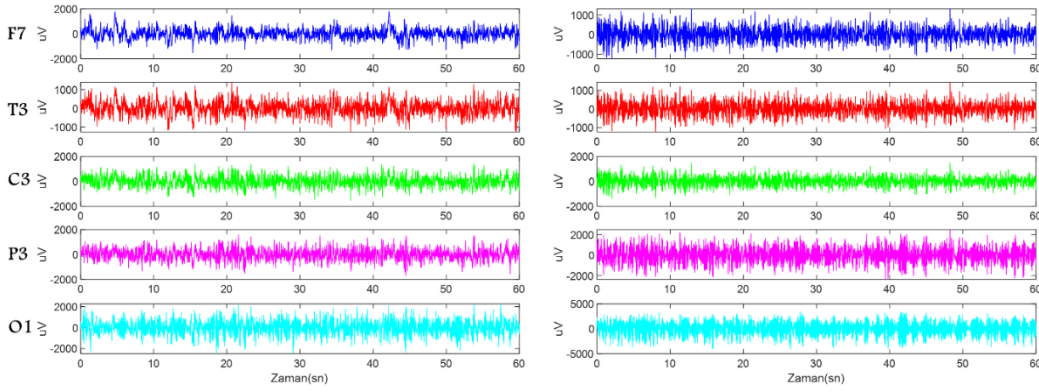
Şekil 1. EEG tabanlı SZ tanısında önerilen modelin akış diyagramı

## EEG Kayıtlarının Toplanması

EEG işaretleri sağlıklı ve SZ hastası adölesan bireylere ait olup, erişime açık olarak sunulan kayıtlardan oluşmaktadır (Piryatinska ve ark., 2017). SZ kayıtları, Rusya Tıp Bilimleri Akademisi Psikolojik Bozuklular Araştırma Merkezi tarafından teşhis edilen, yaşları 10 ila 14 arasında değişen 50 erkek hastadan alınmıştır. SZ hastalarının daha önce herhangi bir psikoaktif ilaç kullanmaması, hastalıkla ilişkili dinamiklerinin EEG yansımalarını önemli kılmaktadır. Kontrol grubuna ilişkin EEG

kayıtları ise yaşları 11 ila 13 arasında değişen 39 sağlıklı erkek bireyden alınmıştır. Tüm katılımcılar için EEG kayıtları uluslararası 10-20 elektrot konumlandırma sistemine göre yerleştirilen 16 elektrottan (O1, O2, P3, P4, Pz, T5, T6, C3, C4, Cz, T3, T4, F3, F4, F7) alınmıştır.

EEG kayıtlarına yansıyan baş ve göz hareketlerinden kaynaklanan artefaktlar, alanında iki uzmanın değerlendirmesine göre manuel olarak ayıklanmıştır. Sağlıklı ve SZ kayıtlar, bireylere herhangi bir uyaran ve spesifik bir paradigma uygulanmadan gözler kapalı olarak dinlenme halinde alınmıştır (Piryatinska ve ark., 2017). Bir dakika süreli EEG kayıtları, 128 Hz örnekleme frekansı ile sayısallaştırılmıştır. Hastalıklara ilişkin karakteristik bilgilerin yansıdığı kabul edilen frekans aralığının temini için 0.5-45 Hz genişliğinde bant geçiren filtre uygulanmıştır. Böylelikle, her bir elektrot için 7680 örnekten oluşan EEG işaretleri erişime sunulmuştur. Şekil 2’de SZ ve sağlıklı gruplara ait her biri farklı bir serebral loblardan alınan örnek EEG kayıtları gösterilmektedir.



Şekil 2. Farklı serebral loblardan (F7, T3, C3, P3, ve O1) alınan örnek EEG kayıtları (Sol sütun SZ hastası, sağ sütun ise sağlıklı bireylerden alınan kayıtlardır.)

### EEG İşaretlerinin Segmentasyonu

EEG sinyalleri durağan olmayan zaman serileridir. Bir sinyalin bir özellik değeri olarak temsil edilmesi, dikkate alınan zaman aralığında sinyalin durağan varsayılması ile mümkündür. Dolayısıyla, EEG gibi kompleks bir zaman serisinin küçük zaman pencereleri uygulanarak analiz edilmesi yararlı olacaktır. Literatürde, makine öğrenimi ile SZ tespitinde 2 sn (Boostani ve ark., 2009), 5sn (Sabeti ve ark., 2009), 10 sn (Naira ve Del Alamo, 2019), 25 sn (Das ve Pachori, 2021) veya daha uzun süreli pencerelerin dikkate alındığı görülebilmektedir. Bu çalışmada ise 10 sn uzunluğunda pencereler dikkate alınarak, EEG işaretleri alt bölütlere ayrıştırılmıştır. Dolayısıyla, her bir elektrottan kayıt edilen bir dakikalık EEG işaretleri 6 kısa süreli EEG bölütü olarak ele alınmıştır.

### EEG Kayıtlarının Filtrelenmesi

Bu aşamada, EEG kayıtlarından şebeke hattı frekans girişiminin ayıklanması için Notch filtre uygulanmıştır. Karmaşıklık analizinin her bir alt bant için ayrı bir şekilde yürütülmesi için EEG işaretlerine 4. dereceden Butterworth filtresi uygulanmıştır. Böylelikle, her biri ayırt edici özellikler barındıran spesifik frekans bantları (delta ( $\delta$ ), teta ( $\theta$ ), alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) ve gamma ( $\gamma$ )) elde edilmiştir. Frekans bantlarının sınırları araştırmacılara göre değişkenlik gösterse de genel olarak delta= $[\delta < 4 \text{ Hz}]$ , teta= $[4 \text{ Hz} < \theta < 8 \text{ Hz}]$ , alfa= $[8 \text{ Hz} < \alpha < 13 \text{ Hz}]$ , beta= $[13 \text{ Hz} < \beta < 30 \text{ Hz}]$  ve gamma= $[\gamma > 30 \text{ Hz}]$  olarak dikkate alındığından (Boostani ve ark., 2009), bu çalışmada da söz konusu sınırlar SZ analizinde uygulanmıştır.

### Permütasyon Entropi

PE tekniği sinyal içerisinde tekrarlanan fenomenleri değerlendirerek, EEG gibi biyomedikal zaman serilerinin karmaşıklık ölçümünü sağlamaktadır (Bandt ve Pompe, 2002). PE değerleri zaman

serisinin tahmin edilebilirliği ile ters orantılı olarak değişmektedir. Tahmin edilebilirliği düşük sinyaller için yüksek, tahmin edilebilirliği yüksek olan sinyaller için ise düşük değerler sunmaktadır. Böylelikle, sinyale ilişkin tekrarlayıcı fenomenlere bağlı olarak monoton davranışlar nicel olarak kestirilebilmektedir. PE tekniği ile bir EEG bölütünün karmaşıklık analizi aşağıda sırasıyla verilen işlem adımları yürütülerek hesaplanabilir.

1. N adet veri noktasına sahip  $x(i) = [x_1, x_2, x_3, \dots, x_N]$  EEG zaman serisi için  $x_i$  dizi içerisindeki  $i$ . örneği ifade eder.
2. Gömülü boyut ( $m$ ) ve zaman gecikmesi ( $\tau$ ) ile sinyal  $x(i) = [x_i, x_{i+\tau}, \dots, x_{i+(m-1)\tau}]$  olarak yeniden oluşturulur. Kaynak (Cao ve ark., 2004)'de ifade edildiği üzere,  $x(i)$  içerisinde  $m$  tane gerçek değer derece artırılarak  $\{x_{(i+(j_1-1)\tau)} \leq x_{(i+(j_2-1)\tau)} \leq \dots \leq x_{(i+(j_m-1)\tau)}\}$  düzenlenir. Eğer  $x$  serisinde iki veya daha fazla eleman aynı değere sahip ise orijinal konumları  $j_1 \leq j_2$   $x_{(i+(j_1-1)\tau)} \leq x_{(i+(j_2-1)\tau)}$  olacak şekilde yeniden sıralanabilir. Böylelikle, herhangi bir  $x(i)$  sinyalinin bir dizi sembol üzerine eşlenmesi gerçekleştirilebilir. Söz konusu sembol kümesinin matematiksel ifadesi Eşitlik 1'de gösterilmektedir.

$$s(l) = (j_1, j_2, j_3, \dots, j_m) \quad (1)$$

Burada  $k \leq m!$  olmak üzere,  $l = 1, 2, 3, \dots, k$  ve  $(j_1, j_2, j_3, \dots, j_m)$  ise  $m$  boyutlu gömülü uzayda sembol sayısını temsil etmektedir.

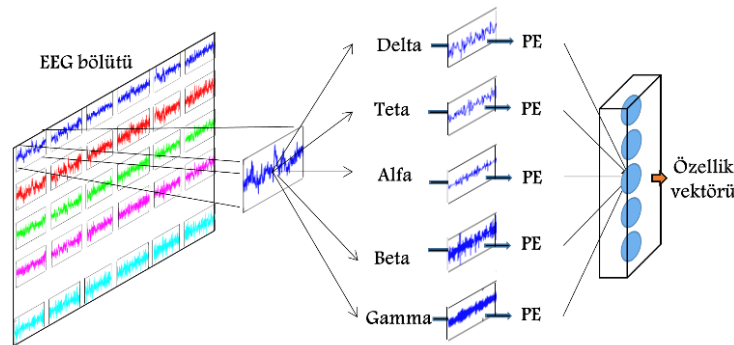
3. Her bir sembol dizisi,  $P_1, P_2, P_3, \dots, P_k$  formunda olasılık dağılımı olarak ifade edilir ise  $m$ . dereceden PE değeri Eşitlik 2'de olduğunu gibi hesaplanabilir.

$$H_{PE}(m) = - \sum_l^k P_l \ln P_l \quad (2)$$

4. Son olarak  $m$ . dereceden PE değerleri Eşitlik 3'te gösterildiği gibi normalize edilebilir.

$$0 \leq H_{PE}(m) = H_{PE}(m)/\ln(m!) \leq 1 \quad (3)$$

Bu çalışmada EEG veri serileri içerisindeki art arda olan veri noktalarının hesaplamaya dahil olması için  $\tau = 1$  olarak ayarlanmıştır. Ayrıca, gruplara özgü dinamiklerin karmaşıklık analizi için  $m = 3$  uygun bulunmuştur. Şekil 3'te Örnek bir EEG bölütünden PE tabanlı çıkarılan 5 örnekle bir özellik vektörü gösterilmektedir.

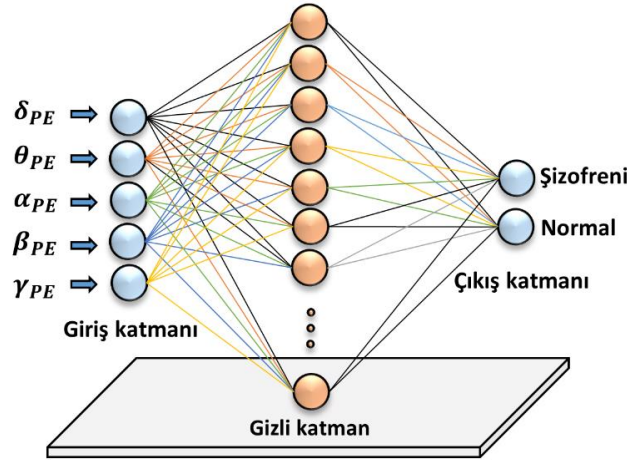


Şekil 3. Bir EEG bölütüne ilişkin PE tabanlı nihai özellik vektörü

### Sınıflandırıcı Model

MLPNN algoritmaları sınıflandırma problemlerinde yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Biyolojik sinir ağlarının matematiksel bir imitasyonu olarak geliştirilen modeller genel olarak bir giriş katmanı, bir veya daha fazla gizli katman ve bir de çıkış katmanından oluşmaktadır. Ağın eğitimi sırasında, geri yayılım algoritması ile karesel hata toplamı kriteri kullanılarak, hatanın ağırlıklarla olan ilişkisi hesaplanır. Akabinde, önceki katmandaki  $i$ . nöron ile bir sonraki katmandaki  $j$ . nöron arasındaki

$w_{ij}$  ağırlıklı bağlantıların hataya bağlı olarak güncellenmesi ile öğrenme işlemi gerçekleştirilir (Haykin, 2009). Bu çalışmada ağırlık eğitimi aşamasında ölçekli eşlenik gradyan (scaled conjugate gradient:trainscg) aktivasyon fonksiyonu kullanılmıştır. Böylelikle, eğitim işleminin daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesi amaçlanmıştır. Gizli ve çıkış katmanlarında ise sırasıyla eğri sınırı [-1 +1] olan hiperbolik-tanjant (tansig) ve [0 1] olan logaritmik sigmoid (logsig) fonksiyonları uygulanmıştır. Ağırlık öğrenme aşamasında öğrenme katsayısı ise 0.7 olarak ayarlanmıştır. Ağırlık gizli katmandaki optimal nöron sayısı, deneme ve yanılma yoluyla 10 olarak belirlenmiştir. Önerilen  $5 \times 10 \times 2$  yapısındaki MLPNN modeli Şekil 4'te gösterilmektedir.



Şekil 4. Önerilen sınıflandırıcı mimarisi

### Önerilen Modelin Eğitim ve Test Süreci

Sağlıklı ve hasta adölesan bireylerden alınan EEG verileri sınıflandırma modeline belirli bir paradigma çerçevesinde sunulmuştur. 39 sağlıklı ve 45 SZ hastası bireye ait bir dakika süreli çok kanallı EEG kayıtları 10 saniyelik epoklara ayrıştırılarak, dikkate alınan örüntü sayısı artırılmıştır. Sağlıklı grup için  $39 \times 16 \times 6 = 3744$ , hasta grup için ise  $45 \times 16 \times 6 = 4320$  olmak üzere toplamda 8064 EEG bölütü değerlendirilmeye alınmıştır.

Her bir kanal için ayrı bir şekilde yürütülen sınıflandırma sürecinde veri setinin %80'i eğitim ve %10'u doğrulama ve geri kalan %10'ise ağırlık testi için kullanılmıştır. Sınıflandırma performansının daha güvenilir olarak değerlendirilmesi için 10 katlı çapraz doğrulama (10-fold cross-validation) uygulanmıştır. MLPNN mimarisi her sınıflandırma katında 10 kez çalıştırılarak, ortalama performans değeri hesaplanmıştır. Dolayısıyla, her bir EEG kanalı için sınıflandırıcı model 100 kez çalıştırılarak, genelleştirilmiş ve güvenilir sonuçların elde edilmesi amaçlanmıştır.

### Model Başarım Metrikleri

EEG işaretlerinden SZ hastalığının tespitinde uygulanan kanal bazlı sınıflandırma modelinin performansı, literatürde sıklıkla kullanılan doğruluk, duyarlılık, özgüllük ve kesinlik metrikleri türünden değerlendirilmiştir. Doğruluk, önerilen model tarafından ağırlık sunulan tüm örneklerler arasında doğru olarak sınıflandırılanları temsil etmektedir. Duyarlılık, hasta bireylere ilişkin örüntülerin model tarafından ne oranda doğru olarak tahmin edildiğinin, kesinlik ise SZ olarak sınıflandırılan örneklerinin gerçekte SZ olup olmadığının bir performans ölçüsüdür. Bu çalışmada olduğu gibi sınıflar arası dengesiz dağılımlarda uygun metriklerin seçimi güvenilir bir değerlendirme için önem arz etmektedir. Dolayısıyla, bahsi geçen model başarım metriklerine ek olarak performansın kesinlik ve duyarlılık arasındaki ilişkiyi ölçümleyen F-skor değerlendirmesi de gerçekleştirilmiştir. Önerilen modelin test aşamasında hasta ve sağlıklı sınıfa atadığı örnekler doğru pozitif (DP), yanlış pozitif (YP), doğru negatif

(DN) ve yanlış negatif (YN) olarak etiketlenmiştir. İkili sınıflandırmaya ilişkin model metrikleri DP, YP, DN ve YN parametreleri dikkate alınarak, aşağıda verilen eşitliklere göre hesaplanmıştır.

$$\text{Doğruluk} = \frac{DP + DN}{DP + YP + DN + YN} \quad (4)$$

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

$$\text{Özgüllük} = \frac{DN}{DN + YP} \quad (6)$$

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

$$F - \text{skor} = 2 \times \frac{\text{Kesinlik} \times \text{Duyarlılık}}{\text{Kesinlik} + \text{Duyarlılık}} \quad (8)$$

## BULGULAR VE TARTIŞMA

SZ hastası ve sağlıklı bireylere ilişkin EEG işaretlerinin kanal bazlı sınıflandırılması ve istatistiksel değerlendirmeler 2.7 Ghz dual intel i7 işlemci ve 16 GB RAM, NVIDIA Geforce ROG-STRIX 256 bit ve 8GB ekran kartı donanımı üzerinde kurulan Matlab programlama ortamında uygulanmıştır. Analizler her bir elektrottan kayıt edilen EEG işaretleri için ayrı ayrı uygulanarak, etkin kanalların belirlenmesi sağlanmıştır. Bu kapsamda elde edilen sınıflandırma performansları Çizelge 1’de model metrikleri türünden gösterilmektedir.

**Çizelge 1.** EEG işaretlerinden bilgisayarlı SZ tanısı için kanal bazlı sınıflandırma sonuçları ( $\mu$  ortalama değeri ve  $\sigma$  ise standart sapmayı temsil etmektedir.)

%	Doğruluk		Duyarlılık		Özgüllük		Kesinlik		F-skor	
	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
<b>F7</b>	78.40	±6.78	86.66	±5.57	68.69	±9.99	76.71	±6.39	81.31	±5.53
<b>F3</b>	81.00	±6.05	85.55	±4.76	75.65	±12.6	81.17	±7.68	83.08	±4.73
<b>F4</b>	81.60	±7.04	88.51	±7.69	73.47	±14.2	80.51	±8.14	83.93	±5.65
<b>F8</b>	79.80	±4.56	86.66	±4.99	71.73	±10.1	78.68	±5.60	82.29	±3.57
<b>T3</b>	82.00	±4.00	91.48	±5.53	70.86	±10.8	79.16	±5.49	84.63	±2.91
<b>C3</b>	83.40	±4.00	88.51	±5.64	77.39	±8.40	82.47	±5.07	85.21	±3.41
<b>Cz</b>	85.20	±6.47	90.00	±6.99	79.56	±10.1	84.12	±6.90	86.80	±5.77
<b>C4</b>	84.20	±5.37	89.25	±5.90	78.26	±7.66	82.98	±5.35	85.91	±4.80
<b>T4</b>	86.20	±4.04	90.00	±5.53	81.73	±6.73	85.46	±4.69	87.55	±3.78
<b>T5</b>	82.80	±3.01	88.88	±7.19	75.65	±7.99	81.43	±4.04	84.73	±2.89
<b>P3</b>	85.00	±4.64	85.92	±7.36	83.91	±6.49	86.44	±4.82	86.00	±4.56
<b>Pz</b>	84.60	±5.58	85.18	±7.80	83.91	±8.46	86.51	±6.61	85.60	±5.26
<b>P4</b>	87.20	±4.44	89.62	±5.46	84.34	±6.54	87.23	±4.94	88.31	±4.05
<b>T6</b>	86.80	±4.44	91.48	±4.63	81.30	±8.94	85.55	±5.84	88.26	±3.74
<b>O1</b>	86.40	±4.88	90.37	±6.80	81.73	±7.88	85.60	±5.55	87.73	±4.58
<b>O2</b>	84.40	±4.50	85.18	±8.72	83.47	±7.88	86.26	±5.91	85.37	±4.69

Çizelge 1’de görüldüğü üzere en yüksek sınıflandırma performansları sırasıyla P4 ve T6 kanalları için elde edilmiştir. P4 ve T6 kanalları için sınıflandırma doğruluğu sırasıyla %87.20 ve %86.80 olarak elde edilmiştir. Her iki kanal için farklı sınıflandırma katlarına göre performans dağılımında varyansın düşük olması, katılımcılar için kararlı çıktılarının üretildiğini göstermektedir. P4 ve T6 kanalları için standart sapma değerleri %4.44 olarak aynı seviyede elde edilmiştir. Ayrıca, frontal lob kortikal aktivitelere ilişkin performansların diğer loblara göre genel olarak daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Önerilen model tarafından hastalara ilişkin örüntülerin başarılı bir şekilde ayırtıldığı, duyarlılık sonuçları ile kanıtlanmıştır. P4 ve T6 kanalları için duyarlılık performansı sırasıyla %89.62 ve %91.46



olarak elde edilmiştir. Söz konusu kortikal aktivitelerin farklı hastalar için ayırt edici dinamikleri kararlı bir şekilde yansıttığı elde edilen bulgularla ispatlanmıştır. Bütün sınıflandırma katları için standart sapmanın yaklaşık %5 dolaylarında oluşu, bunun açıkça göstergesidir.

Önerilen modelin sağlıklı bireylere ait EEG bölümleri hakkında verdiği kararlardaki hataların (YP) nispeten daha olası olduğu görülebilmektedir. Özgüllük metriği türünden sınıflandırma başarısı etkin kanallar için sırasıyla %84 ve %81.30 olarak edilmiştir. Ayrıca, YP olarak atanan örüntü sayısının sınıflandırma katlarına göre yüksek bir dalgalanma sergilediği elde edilen yüksel standart sapma değerlerinden anlaşılmaktadır. Farklı kortikal ögelere ilişkin sinaptik aktivitelerin farklı seviyelerde karmaşık davranışlar sergilediği elde edilen sonuçlarla rapor edilmiştir. Spesifik bilişsel ve fiziksel fonksiyonlarla karakterize edilen serebral lob aktivitelerinin yorumlanması için frontal, temporal, central, parietal ve oksipital lob için elde edilen genel sonuçlar Çizelge 2’de gösterilmektedir.

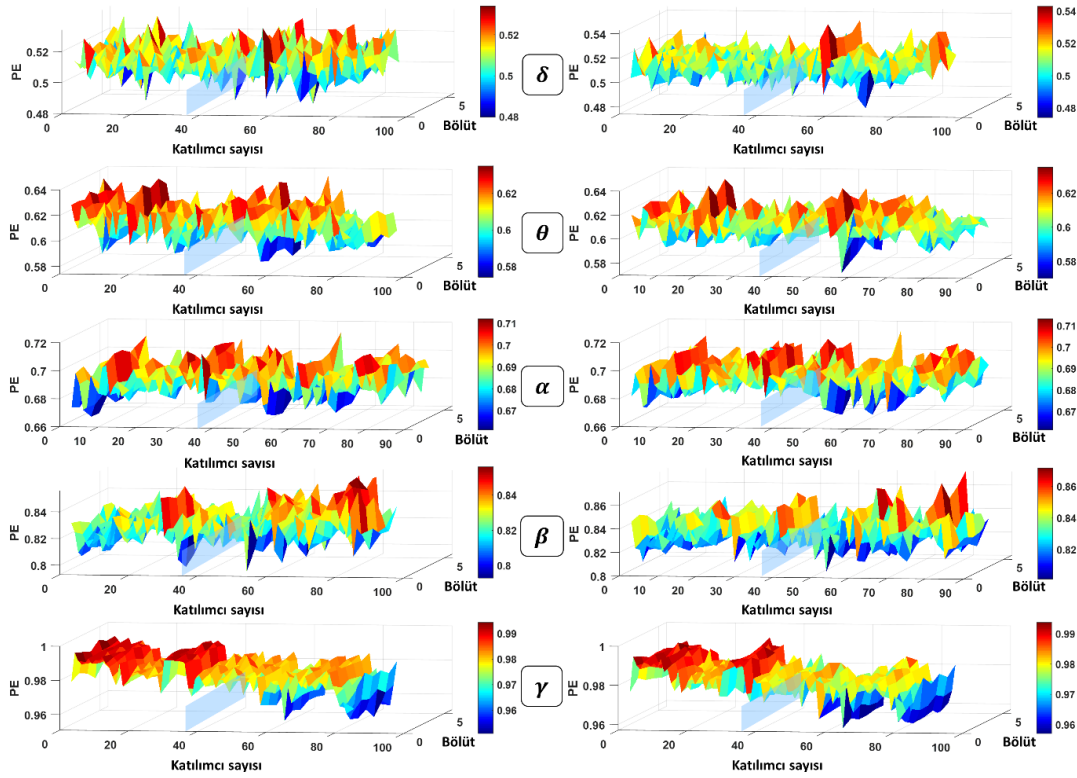
**Çizelge 2.** Beyin loblarına göre elde edilen ortalama sınıflandırma performansları

%	Doğruluk	Duyarlılık	Özgüllük	Kesinlik	F-skor
<b>Frontal</b>	80.02	86.85	72.39	79.27	82.66
<b>Temporal</b>	84.45	90.46	77.39	82.90	86.30
<b>Central</b>	84.27	89.26	78.41	83.20	85.98
<b>Parietal</b>	85.60	86.91	84.06	86.73	86.64
<b>Oksipital</b>	85.40	87.78	82.61	85.94	86.56

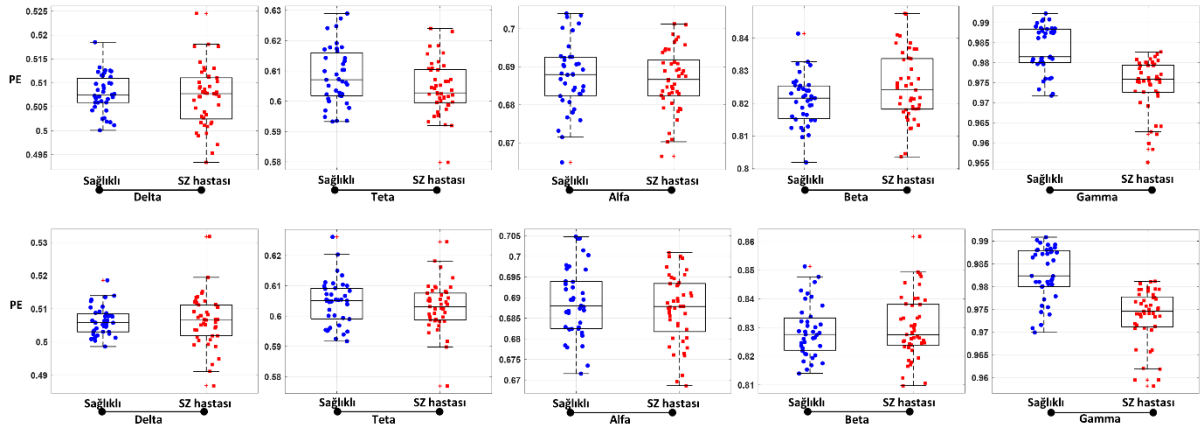
Çizelge 2’de görüldüğü üzere parietal lob ve oksipital lob aktivitelerinden en yüksek ortalama doğruluk başarımları elde edilmiştir. Parietal ve oksipital lob için sırasıyla ortalama % 85.60 ve % 85.40 oranında sınıflandırma doğruluğu elde edilmiştir. SZ hastalarının en iyi olarak temporal lob aktivitelerinden tespit edildiği gözlemlenmiştir. Temporal lob için ortalama duyarlılık performansı % 90.46 olarak elde edilmiştir. Sonuçlar, SZ hastalığına ilişkin tekrarlayıcı fenomenlerin en iyi temporal lobdan ayırt edilebildiğini göstermektedir. Sağlıklı EEG işaretlerinin ise en iyi parietal lob aktivitelerinden ayırt edilebildiği rapor edilmiştir. Parietal lob için özgüllük performansı % 84.06 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 1 ve 2’de farklı elektrotlardan alınan EEG işaretlerine ilişkin karmaşıklık indekslerinin birbirlerine göre farklılık gösterdiği rapor edilmiştir. Bu çalışmada, sınıflandırma işlemi farklı alt bantlara ilişkin karmaşıklık seviyesi bilgilerinin kombine kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde ise karmaşıklık fenomenlerinin istatistiksel analizleri kapsamında alt bantların ayrı bir şekilde değerlendirmeye alınması ile kişiye özgü PE dağılımları gözlemlenmiştir. Sağlıklı ve hasta gruplara ilişkin PE dağılımının grafiksel gösterimi Şekil 5’te verilmiştir

Grafiksel olarak gösterilen bulgulara göre yavaş ve hızlı beyin aktivitelerindeki tahmin edilebilirliğin sağlıklı ve hasta gruplara göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Delta aktivitelerindeki karmaşıklık seviyesinin temporal lobda hasta grup için daha yüksek seviyede olduğu görülmüştür. Ancak, yüksek frekanslara doğru gidildikçe sağlıklı bireyler için karmaşıklık seviyesinin hasta gruba göre arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle gamma aktivitelerinde her iki grubun birbirinden belirgin şekilde ayrıştığı tespit edilmiştir. Sağlıklı grup için EEG aktivitelerindeki tekrarlanan örüntülerin hasta gruba göre azaldığı ve karmaşıklık seviyesinin yükseldiği görülebilmektedir. Teta ve gamma frekans bantları genel olarak sağlıklı grubun EEG aktivitelerinin karmaşık yapıda olduğu alt bantlar olarak ön plana çıkmıştır. P4 ve T6 etkin kanalları için PE tabanlı karmaşıklık seviyelerinin grup üyelerine göre dağılımı kutu grafikleri türünden Şekil 6’da gösterilmektedir



Şekil 5. SZ tanısında belirlenen ekin kanallarının (P4 sol sütun, T6 sağ sütun) alt bantlara göre PE dağılımları (x eksen 10 saniyelik segment sayısı, y eksen katılımcı sayısını (1-39 sağlıklı ve 40-84 hasta), z eksen ise PE değerlerini göstermektedir.)



Şekil 6. Sağlıklı ve hasta grup üyelerinin PE tabanlı karmaşıklık seviyelerinin kutu grafikleri (1. Satır P4 kanalı, 2. Satır ise T6 kanalı temsil etmektedir.)

Şekil 6'da görüldüğü üzere teta ve gamma bandı aktivitelerine ilişkin ortalama karmaşıklık seviyeleri belirgin bir şekilde birbirinden ayrılmıştır. Sağlıklı bireylerin gamma bandı karmaşıklık seviyesi dağılımının SZ hastası bireylere göre belirgin şekilde daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Delta bandı aktivitelerinde ise sağlıklı grup üyeleri için karmaşıklık seviyesi dağılımının daha dar bir alanda kümelendiği ve varyansın düşük olduğu tespit edilmiştir. Alfa bandı aktivitelerine ilişkin karmaşıklık dinamiklerinin iki grup için yakın seviyelerde seyrettiği, beta aktivitelerinde ise SZ dinamiklerinin daha az tahmin edilebilir olduğu rapor edilmiştir. Her iki kanal için aynı alt bantlara ilişkin PE dağılımlarının katılımcılara göre aynı karakteristikte dağılım sergilemiş olması, önerilen modelin isabetli kararlar verdiğinin göstergesi olarak yorumlanabilir.

EEG işaretlerinden zihinsel hastalıkların klinik analiz ile belirlenmesi, oldukça zorlu bir süreçtir. Bu zorluklar, araştırmacıların şizofreni tespitinde kullanılmak üzere EEG kayıtlarının nicel olarak

değerlendirilmesi için yeni yaklaşımlar aramasına neden olmuştur. Bu çalışmada, EEG işaretlerinin PE tabanlı karmaşıklık analizi ile nicel değerler türünden temsil edilmesi ve sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir. Önerilen yaklaşım ile %87.20  $\pm$ 4.44 oranında bir doğrulukla sağlıklı ve SZ hastaları birbirinden ayrıştırılmıştır. Elde edilen başarımlar, SZ tanısında hekimlere destek sağlayarak makine öğrenimi sistemlerinin geliştirilmesi için umut vericidir.

Yüksek temporal çözünürlüğe sahip EEG tekniğinin uzamsal çözünürlük kabiliyetinin artırılması için kullanılan elektrot sayısı artırılabilmektedir. Böylelikle, kortikal aktivitelerin bölgesel analizi mümkün olabilmektedir. Bu çalışmada, EEG kanalları için sınıflandırma işlemi ayrı ayrı yürütülerek, SZ hastalığına ilişkin etkin kortikal konumları değerlendirmeye dahil edilmiştir. Önerilen model tarafından P4 ve T6 bölgeleri için kortikal aktivitelerinin karmaşıklık davranışları SZ için ayırt edici nitelikte olduğu tespit edilmiştir. Çalışmanın bu yönüyle çok kanallı EEG verileri üzerinde daha isabetli seçimlerin yapılmasına olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

**Çizelge 3.** Literatürde EEG tabanlı SZ tespitinde önerilen bazı modeller ve elde edilen performansların karşılaştırılması (SK: Sağlıklı katılımcı, SZ: SZ hastalarını temsil etmektedir.)

Yazar	Katılımcı sayısı	Özellik Çıkarım Tekniği	Sınıflandırıcı algoritma	Sınıflandırma performansı
(Kim ve ark., 2015)	90 SK, 90 SZ	Spektral Yaklaşım, Alt bant analizi	ROC analiz	Doğruluk %62.2
(Piryatinska ve ark., 2017)	39 SK, 45 SZ	e-karmaşıklık analizi	DVM ve RF	Doğruluk %85.3
(Santos-Mayo ve ark., 2017)	31 SK, 16 SZ	Zaman-frekans alanı analizi, Kanal kümeleme tekniği	DVM ve MLPNN	Doğruluk %93.4
(Boostani ve Sabeti, 2018)	20 SK, 20 SZ	Spektral analiz ve istatistiksel işlemler	Lineer diskriminant analiz (LDA)	Doğruluk %83.7
(Oh ve ark., 2019)	14 SK, 14 SZ	ESA mimarisi, EEG veri matrisleri	ESA	Doğruluk %81.2 Doğruluk %98.1
(Buettner ve ark., 2019)	14 SK, 14 SZ	Spektral güç yoğunluk analizi (GSY)	RF	Doğruluk % 71.43
(Das ve Pachori, 2021)	14 SK, 14 SZ	İçsel mod fonksiyonları (IMF), Hjorth parametreleri	kNN, LDA ve DVM	Doğruluk %98.9
Önerilen model	39 SK, 45 SZ	PE tabanlı karmaşıklık analizi	MLPNN	Doğruluk %87.2

\*RF: Rastgele orman, DVM: Destek vektör makineleri, ESA: Evrimsel sinir ağları, LDA: Doğrusal ayırma analizi, kNN: K en yakın komşu algoritması.

EEG işaretlerinin durağan olmayan doğasının daha karmaşılaşması yüksek bilişsel aktiviteler ile gerçekleşmektedir (Sabeti ve ark., 2009). Bilişsel aktiviteleri etkileyen hastalıkların çoğunlukla daha az karmaşık nörodavranışlarla karakterize edildiği hipotezi, entropi yaklaşımlarının önemini ön plana çıkarmaktadır. Geçmiş çalışmalarda, teta ve gama EEG salınımlarının SZ hastalığına özgü anormallikleri etkin bir şekilde yansıttıkları rapor edilmiştir (Phang et al., 2020). Bu çalışmada, gamma ve teta bantı salınımlarının sağlıklı bireylerde daha karmaşık fenomenler içerdiği tespit edilerek, literatürü destekler nitelikte bulgular elde edilmiştir.

Bu çalışmada, konvansiyonel bir sınıflandırma modelinin önerilmesi dışında etkin kanal ve alt bantların belirlenmesi de gerçekleştirilmiştir. Ancak, PE tabanlı karmaşıklık analizinin SZ tespitinde başlı başına güçlü bir araç olarak değerlendirilebileceği elde edilen sınıflandırma performansları ile kanıtlanmıştır. Çizelge 3'te geçmiş çalışmalarda önerilen etkili modeller ile bu çalışmada elde edilen sınıflandırma performansları karşılaştırılmıştır.

## SONUÇ

Bu çalışmada, EEG işaretlerinden şizofreni tespiti için makine öğrenimi ile başarılı bir şekilde uygulanabileceği gösterilmiştir. SZ dinamiklerine ilişkin ayırt edici bilgilerin karmaşıklık analizi uygulanarak ayıklanabileceği elde edilen sınıflandırma performansları ile desteklenmiştir. PE tekniğinin EEG işaretlerindeki tekrarlanan fenomenlerin yakalanmasında önemli bir potansiyele sahip olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada uygulanan analizlerin klasik bir sınıflandırma problemi ötesinde etkin kanal tespiti ve alt bant salınımlarının SZ ile ilişkisini kapsamından dolayı, elde edilen bulguların literatüre katkı sağlayacağı öngörülmektedir. Ayrıca, kişiye özgü karmaşıklık seviyesi dağılımlarının özellikle hekimlere kesin ve erken tanı aşamasında yardımcı olacak tamamlayıcı bir nitelik taşıdığı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Bandt C, Pompe B, 2002. Permutation Entropy: A Natural Complexity Measure for Time Series. *Physical Review Letters*, 88(17), 4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.174102>
- Barros C, Silva CA, Pinheiro AP, 2021. Advanced EEG-based learning approaches to predict schizophrenia: Promises and pitfalls. *Artificial Intelligence in Medicine*, 114(December 2020), 102039. <https://doi.org/10.1016/j.artmed.2021.102039>
- Biagetti G, Crippa P, Falaschetti L, Luzzi S, Turchetti C, 2021. Classification of Alzheimer's disease from EEG signal using robust-PCA feature extraction. *Procedia Computer Science*, 192(2019), 3114–3122. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2021.09.084>
- Boostani R, Sabeti M, 2018. Optimising brain map for the diagnosis of Schizophrenia. *International Journal of Biomedical Engineering and Technology*, 28(2), 105–119. <https://doi.org/10.1504/IJBET.2018.094728>
- Boostani R, Sadatnezhad K, Sabeti M, 2009. An efficient classifier to diagnose of schizophrenia based on the EEG signals. *Expert Systems with Applications*, 36(3 PART 2), 6492–6499. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2008.07.037>
- Buettner R, Hirschmiller M, Schlosser K, Rossle M, Fernandes M, Timm IJ, 2019. High-performance exclusion of schizophrenia using a novel machine learning method on EEG data. 2019 IEEE International Conference on E-Health Networking, Application and Services, HealthCom 2019, 39–44. <https://doi.org/10.1109/HealthCom46333.2019.9009437>
- Cao Y, Tung W, wen, Gao JB, Protopopescu VA, Hively LM, 2004. Detecting dynamical changes in time series using the permutation entropy. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 70(4), 7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.046217>
- Das K, Pachori RB, 2021. Schizophrenia detection technique using multivariate iterative filtering and multichannel EEG signals. *Biomedical Signal Processing and Control*, 67(January), 102525. <https://doi.org/10.1016/j.bspc.2021.102525>
- Dvey-Aharon Z, Fogelson N, Peled A, Intrator N, 2015. Schizophrenia detection and classification by advanced analysis of EEG recordings using a single electrode approach. *PLoS ONE*, 10(4), 1–12. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123033>
- Faust O, Acharya UR, Adeli H, Adeli A, 2015. Wavelet-based EEG processing for computer-aided seizure detection and epilepsy diagnosis. *Seizure*, 26, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.seizure.2015.01.012>
- Goshvarpour A, Goshvarpour A, 2020. Schizophrenia diagnosis using innovative EEG feature-level fusion schemes. *Australasian Physical and Engineering Sciences in Medicine*, 43(1), 227–238. <https://doi.org/10.1007/s13246-019-00839-1>

- Haykin SS, 2009. Neural networks and learning machines, 3rd Edition. <https://doi.org/10987654321>
- Kang J, Chen H, Li X, Li X, 2019. EEG entropy analysis in autistic children. *Journal of Clinical Neuroscience*, 62, 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.jocn.2018.11.027>
- Kim JW, Lee YS, Han DH, Min KJ, Lee J, Lee K, 2015. Diagnostic utility of quantitative EEG in un-medicated schizophrenia. *Neuroscience Letters*, 589, 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.neulet.2014.12.064>
- Larson MK, Walker EF, Compton MT, 2010. Early signs, diagnosis and therapeutics of the prodromal phase of schizophrenia and related psychotic disorders. *Expert Review of Neurotherapeutics*, 10(8), 1347–1359. <https://doi.org/10.1586/ern.10.93>
- Lee S, Hussein R, Ward R, Jane Wang Z, McKeown MJ, 2021. A convolutional-recurrent neural network approach to resting-state EEG classification in Parkinson's disease. *Journal of Neuroscience Methods*, 361(June), 109282. <https://doi.org/10.1016/j.jneumeth.2021.109282>
- Liu H, Zhang T, Ye Y, Pan C, Yang G, Wang J, Qiu RC, 2017. A Data Driven Approach for Resting-state EEG signal Classification of Schizophrenia with Control Participants using Random Matrix Theory. 1–9. <http://arxiv.org/abs/1712.05289>
- Naira CAT, Del Alamo CJL, 2019. Classification of people who suffer schizophrenia and healthy people by EEG signals using deep learning. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 10(10), 511–516. <https://doi.org/10.14569/ijacsa.2019.0101067>
- Oh SL, Vicnesh J, Ciaccio EJ, Yuvaraj R, Acharya UR, 2019. Deep convolutional neural network model for automated diagnosis of Schizophrenia using EEG signals. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(14). <https://doi.org/10.3390/app9142870>
- Phang CR, Noman F, Hussain H, Ting CM, Ombao H, 2020. A Multi-Domain Connectome Convolutional Neural Network for Identifying Schizophrenia from EEG Connectivity Patterns. *IEEE Journal of Biomedical and Health Informatics*, 24(5), 1333–1343. <https://doi.org/10.1109/JBHI.2019.2941222>
- Piryatinska A, Darkhovsky B, Kaplan A, 2017. Binary classification of multichannel-EEG records based on the  $\epsilon$ -complexity of continuous vector functions. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 152, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2017.09.001>
- Sabeti M, Katebi S, Boostani R, 2009. Entropy and complexity measures for EEG signal classification of schizophrenic and control participants. *Artificial Intelligence in Medicine*, 47(3), 263–274. <https://doi.org/10.1016/j.artmed.2009.03.003>
- Santos-Mayo L, San-Jose-Revuelta LM, Arribas JI, 2017. A computer-aided diagnosis system with EEG based on the p3b wave during an auditory odd-ball task in schizophrenia. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 64(2), 395–407. <https://doi.org/10.1109/TBME.2016.2558824>
- Yasin S, Hussain SA, Aslan S, Raza I, Muzammel M, Othmani A, 2021. EEG based Major Depressive disorder and Bipolar disorder detection using Neural Networks:A review. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 202. <https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2021.106007>

**Atf İçin:** Göker N, 2022. COVID-19 pandemisi döneminde çevik dış kaynak sağlayıcısı seçimi problemi için sezgisel bulanık çok ölçütlü karar verme yöntemi: Türk beyaz eşya sektöründe bir uygulama. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2097 - 2112.

**To Cite:** Göker N, 2022. Intuitionistic fuzzy multi-criteria decision-making approach for agile outsourcing provider selection in COVID-19: An application in Turkish white goods industry. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2097 - 2112.

## COVID-19 Pandemisi Döneminde Çevik Dış Kaynak Sağlayıcısı Seçimi Problemi İçin Sezgisel Bulanık Çok Ölçütlü Karar Verme Yöntemi: Türk Beyaz Eşya Sektöründe Bir Uygulama

Nazlı GÖKER

**ÖZET:** Proje yönetiminde çeviklik kavramı, sıralı ve doğrusal olan geleneksel proje yönetimi metodolojilerini geliştirmek için ortaya çıkmıştır. Çevik bir proje, yinelemelerin yanı sıra planlanmış süreçleri de içermektedir. Rekabetin fazla olduğu global alanlarda dış kaynak kullanılan süreçlerde çevikliğin sağlanması, şirketlerin değişimlere ve dinamik çevrelere uyum sağlayabilmesi açısından faydalıdır. Günümüz COVID-19 pandemisi koşullarında çeviklik kavramının önemi eskiye oranla daha da artmaktadır. Ayrıca, dış kaynak kullanımı süreçlerinde çeviklik kavramının sağlanması, piyasalardaki değişimlerin ve dinamik sorunların üstesinden gelinmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada, çevik dış kaynak sağlayıcısı alternatiflerini sıralamak ve aralarından en iyi performans göstereni belirlemek için ideal çözüme göre bir çözüm elde etmeyi amaçlayan sezgisel bulanık COPRAS yaklaşımı kullanılmaktadır. Sezgisel bulanık kümeler, bulanık sayılarla yapılan işlemlerde meydana gelebilecek bilgi kayıpları ve verilerdeki tereddüt ile başa çıkmak için kullanılmaktadır. Sezgisel bulanık karar verme yaklaşımının uygulaması COVID-19 döneminde Türk beyaz eşya endüstrisinde bir dış kaynak sağlayıcısı tarafından uzaktan yürütülecek bilgi teknolojileri tabanlı proje için bir vaka çalışması yapılarak sağlanmıştır. Bu amaçla, beş adet alternatif dış kaynak sağlayıcısı önerilmiş ve 13 adet seçim kriteri kullanılmıştır. Uygulanan yaklaşım, uzmanların görüşlerini ifade etmek için sezgisel bulanık sayıların kullanılmasını sağlamakta, böylece verilerdeki tereddüt hesap edilebilmektedir. Önerilen karar modeli, COVID-19 pandemisinin etkilerini çevik dış kaynak sağlayıcı değerlendirme/seçim karar çerçevesine dahil etmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** COPRAS, COVID-19 pandemisi, çevik dış kaynak sağlayıcısı seçimi, çeviklik kavramı, çok ölçütlü karar verme, proje yönetimi, sezgisel bulanık kümeler

### Intuitionistic Fuzzy Multi-Criteria Decision-Making Approach for Agile Outsourcing Provider Selection in COVID-19: An Application in Turkish White Goods Industry

**ABSTRACT:** The concept of agility in project management has emerged to enhance traditional project management methodologies that are sequential and linear. An agile project includes planned processes as well as iterations. In global competitive environments, obtaining agility in outsourcing processes allows the companies to handle the changes and dynamic issues. In today's COVID-19 pandemic conditions, the importance of agility concept increases compared to the pre-COVID-19 pandemic period. In addition, providing agility in outsourcing processes enables to overcome the changes in the competitive markets and dynamic problems. In this study, intuitionistic fuzzy COPRAS method, which aims to obtain a solution relative to the ideal solution, is used to rank agile outsourcing provider alternatives and identify the best performing one among them. Intuitionistic fuzzy sets are used to deal with loss of information and hesitation in data that may occur in operations with fuzzy numbers. The application of the proposed intuitionistic fuzzy decision-making approach is illustrated by conducting a case study for an outsourced information technology-based project in Turkish white goods industry during the COVID-19 period. For that reason, five provider alternatives are proposed, and 13 evaluation criteria are utilized. The applied decision approach provides including intuitionistic fuzzy numbers into the decision framework for expressing experts' opinions, hence hesitation is computed. The proposed decision model integrates the effects of COVID-19 pandemic on the agile outsourcing provider evaluation/selection framework.

**Keywords:** COPRAS, COVID-19 pandemic, agile outsourcing provider selection, agility concept, multi-criteria decision making, project management, intuitionistic fuzzy sets

<sup>1</sup> Nazlı GÖKER ([Orcid ID: 0000-0003-0820-6989](https://orcid.org/0000-0003-0820-6989)), Galatasaray Üniversitesi, Mühendislik ve Teknoloji Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nazlı GÖKER, e-mail: nagoker@gsu.edu.tr

## GİRİŞ

İlk olarak 2001 yılında ortaya çıkan çevik proje yönetimi konsepti, müşterilerin gereksinimlerinin tanımlanmasını, proje ihtiyaçlarındaki değişikliklerin yönetilmesini ve maliyet yönetimi süreçlerindeki verimsizliğin giderilmesini amaçlamaktadır. Bu konseptin ortaya çıkış noktası müşteri ihtiyaçlarının öngörülemez özellikleri, gelişen teknoloji ve işletme sorunlarının istikrarsızlığıdır (Lei ve ark., 2017). Ayrıca, lineer ve sıralı olan şelale proje yönetimi metodolojisinin eksikliklerini gidermek için proje yönetiminde çevik konseptte ihtiyaç duyulmaktadır. Çevik bir projede süreçler planlanmakta ve ardından yinelenmeli bir şekilde yönetilmektedir. Projenin paydaşlarının temsilcileri, çevik projenin her yinelenmesini eleştirmekte ve gözden geçirmektedir. Bir yinelenmeden elde edilen sonuç, bir sonraki proje aşamasının oluşmasını sağlamaktadır (Totten, 2017).

Piyasalardaki artan rekabet ortamında çeviklik kavramı giderek daha önemli hale gelmektedir. Buna bağlı olarak, şirketlerin mevcut dinamik ortamlara başa çıkabilmek için dış kaynak kullanımı süreçlerinde çeviklik kavramından faydalanması gerekmektedir (Liu ve ark., 2008). Dış kaynak kullanımı, bir faaliyeti şirket içinde tamamlamak yerine bir servis sağlayıcısı ile iş birliği yaparak operasyonların yönetilmesini sağlamaktadır (Tsai ve ark., 2010). Dış kaynak kullanımı, ilk olarak 1990'ların başında maliyet tasarrufu ve teknik verimlilik sağlamak için bilgi teknolojileri (BT) alanında kullanılmasına rağmen günümüzde stratejik yönetimin bir bileşeni haline gelmiş durumdadır (Tjader ve ark., 2014).

COPRAS yöntemi Litvanyalı araştırmacılar Zavadskas ve Kaklauskas (1996) tarafından Vilnius Gediminas Teknik Üniversitesinde geliştirilmiş olup Litvanya'da mimari, ekonomi, taşınmaz varlıklar ve yönetim sektörlerinde uygulanmıştır. COPRAS yöntemi alternatiflerin önceliklendirilmesi ve sıralanmasını amaçlamaktadır. Yöntem maliyet ve fayda ölçütlerini ayrı ayrı değerlendirerek bir ideal çözüm belirlemekte ve bu ideal çözüme en yakın alternatifi en iyi alternatif olarak belirlemektedir. Aynı şekilde diğer alternatifler ise ideal çözüme uzaklıkları göz önünde bulundurularak sıralanmakta ve en son tüm alternatiflerin sıralanması sağlanmaktadır.

Değerlendirme ölçütlerinin enküçükleme ve enbüyükleme yönlü oluşlarını dikkate alarak seçeneklerin sıralanması ve değerlendirilmesi amaçlanmaktadır. COPRAS yöntemi AHS (analitik hiyerarşi süreci), VIKOR (viekriterijumsko kompromisno rangiranje) ve TOPSIS (technique for order preference by similarity to an ideal solution) gibi diğer çok ölçütlü karar verme (ÇÖKV) yöntemlerine göre kullanımı kolay ve daha basit bir yöntemdir. COPRAS yöntemini diğer ÇÖKV yöntemlerinden ayıran en önemli özellik; alternatifleri birbirleriyle karşılaştırarak diğer alternatiflerden ne kadar iyi ya da ne kadar kötü olduğunu yüzde olarak ortaya koymasındır.

Bulanık kümeler teorisi Zadeh (1965) tarafından verideki belirsizlik ve muğlaklık ile baş edebilmek için ortaya çıkmıştır. Bulanık kümeler teorisi bir elemanın üyelik değerinin 0 ile 1 arasında olduğunu varsaymaktadır. Ancak, tereddütün varlığı bir elemanın üye olmama değerinin 1'den üyelik değerinin çıkarılmış haline eşit olmamasına sebep olmaktadır (Otay ve ark., 2017). Bu sebeple Atanassov (1986) bulanık kümeleri genişletmiş ve tereddütü de hesaplamalara katabilen sezgisel bulanık kümeleri (SBK) önermiştir. Burada bahsedilen tereddüt değeri 1'den üyelik ve üye olmama değerlerinin toplamının çıkarılması ile elde edilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, en uygun çevik sağlayıcı alternatifinin belirlenmesini sağlayan bir sezgisel bulanık karar desteği geliştirmektir. Belirsiz ve tereddütlü verilerin varlığı sezgisel bulanık sayıların kullanılmasına yol açmış olup ideal çözüme en yakın sonucu veren sezgisel bulanık COPRAS (complex proportional assessment) yönteminin seçim süreci için uygun olduğu düşünülmüştür. Vaka çalışması, Türkiye'de faaliyet gösteren bir beyaz eşya üreticisinde COVID-19 pandemisi döneminde yürütülecek

olan BT odaklı bir proje için en uygun çevik dış kaynak sağlayıcısını belirlemeyi amaçlamaktadır. Vaka çalışmasında 5 tane çevik dış kaynak sağlayıcısı alternatifi 13 tane seçim kriterine göre sıralanmaktadır.

Önerilen yöntemin literatüre katkıları şu şekilde sıralanabilir. İlk olarak, önerilen yöntem, uzmanların görüşlerini ifade etmek için sezgisel bulanık sayıların kullanılmasını sağlamaktadır. Belirsiz ve muğlak veriler, sözel değişkenler kullanılarak kolaylıkla ele alınabilmektedir. Ancak, bulanık karar verme yaklaşımları karar vericilerin tereddütlü verilerini veya bilgi eksikliklerini içermemektedir. Bu amaçla, verilerdeki tereddütle başa çıkabilmek için sezgisel bulanık karar verme yaklaşımı önerilmektedir. İkinci olarak, önerilen sezgisel bulanık karar yaklaşımı, ideal çözüme en yakın çözümü bulan sezgisel bulanık COPRAS (SBCOPRAS) yöntemini kullanarak en iyi performans gösteren alternatifi saptamaktadır. Üçüncü olarak, bu çalışma Türkiye'deki ilk SBCOPRAS uygulayan çalışmadır. Dördüncü olarak, COVID-19 pandemisinin çevik sağlayıcı değerlendirme/seçim kararı üzerindeki etkilerini anlamayı sağlayan bu çalışma güncel problemlere ışık tutmaktadır.

Çalışmanın geri kalan bölümleri şu şekilde düzenlenmiştir. Bölüm 2, dış kaynak sağlayıcı değerlendirme/seçim sorunu hakkında detaylı bir yazın taraması vermektedir. Bölüm 3, önerilen karar verme algoritması ile birlikte materyal ve yöntemi özetlemektedir. Yürütülen vaka çalışması bir sonraki bölümde verilmektedir. Bulgular ve tartışma Bölüm 5'te açıklanmaktadır. Sonuçlar Bölüm 6'da verilmektedir.

### Yazın Taraması

Geçtiğimiz on yılda, araştırmacılar çeşitli çok ölçütlü karar verme yaklaşımları önererek “dış kaynak sağlayıcısı değerlendirmesi/seçimi” literatürüne katkıda bulundular. Çalışmanın bu bölümünde, bu alanla ilgili derin bir literatür taraması yapılmış ve literatürdeki boşluğun ortaya konulması amaçlanmıştır. Chen ve ark. (2011), yöneticilere dış kaynak kullanımı kararlarını verimli bir şekilde yönetebilmeleri için bir kılavuz sağlamak amacı ile hizmet sağlayıcıları değerlendirmek için bulanık PROMETHEE yöntemini kullanmıştır. Kumar ve ark. (2011), üçüncü parti lojistik (3PL) sağlayıcısı seçimi probleminin ölçütlerini tutarlı bulanık tercih ilişkisi ile ağırlıklandırmış ve alternatifleri VIKOR yöntemi ile sıralamıştır.

Erkayman ve ark. (2012) 3PL hizmet sağlayıcılarını sıralamak için bulanık AHS ve bulanık TOPSIS yöntemlerini birleştirmiştir. Aynı şekilde, Ho ve ark. (2012) 3PL sağlayıcı seçimi problemini kalite fonksiyon yayılımı (KFY) ve bulanık AHP'yi entegre ederek çözmüştür. Kaya (2012) bulanık AHP kullanarak Türkiye'deki en iyi atık elektrikli ve elektronik ekipman servis sağlayıcı firmasını değerlendirmiş ve seçmiştir. Uygun ve ark. (2014) telekomünikasyon sektöründe servis sağlayıcısı değerlendirmesi için DEMATEL (decision making trial and evaluation laboratory) ve bulanık AAS (analitik ağ süreci) yöntemlerini birleştirmiştir. Alkhatib ve ark. (2015), değerlendirme ölçütlerini ağırlıklandırmak için bulanık DEMATEL'in kullanıldığı, alternatifleri sıralamak için bulanık TOPSIS'in kullanıldığı, sıralama sonuçlarının kararlılığını test etmek için bulanık VIKOR'un kullanıldığı 3PL servis sağlayıcısı seçim modelini önerdi.

Geçtiğimiz son beş yıl içinde, Faisal ve Raza (2016), akademik kurumların bilişim teknolojilerindeki dış kaynak sağlayıcısı seçimi için gri teoriye dayalı bir karar çerçevesi oluşturmuştur. Govindan ve ark. (2016), 3PL servis sağlayıcısı seçim ölçütleri arasındaki karşılıklı ilişkileri ortaya koymuş ve ardından otomotiv endüstrisinde gri DEMATEL kullanarak bir seçim modeli önermiştir. Şen ve ark. (2017) gri TOPSIS metodolojisini kullanarak 3PL sağlayıcısı seçim problemine bir çözüm getirmiştir. Büyüközkan ve ark. (2017), müşteri ilişkileri yönetimi ortaklarını değerlendirmek için sezgisel bulanık DEMATEL ve sezgisel bulanık AAS metodolojilerini birleştirmiştir.



Daha yakın zamanda Ecer (2018), mermer endüstrisinde 3PL sağlayıcı seçimi için bulanık AHP ve EDAS (evaluation based on distance from average solution) tekniklerini birleştirmiştir. Ji ve ark. (2018), nötrozofik bulanık sayıların varlığında dış kaynak sağlayıcısı seçimi için MABAC (multi-attributive border approximation area comparison) ve ELECTRE (elimination et choix traduisant la realite) yöntemlerini entegre etmiştir. Aynı şekilde, Singh ve ark. (2018), gıda endüstrisi soğuk tedarik zincirinde 3PL sağlayıcı seçimi problemi için bulanık AHP ve bulanık TOPSIS bütünleşik yaklaşımını geliştirmiştir. Li ve ark. (2018), kümülatif beklenti teorisini kullanarak en iyi üçüncü parti tersine lojistik (3PTL) servis sağlayıcısı alternatifini saptamış ve ardından bulanık TOPSIS tekniğini kullanarak elektronik sektöründe karşılaştırmalı bir analiz önermiştir.

Son zamanlarda, Percin (2019), kimya endüstrisinde en iyi performans gösteren dış kaynak sağlayıcısını belirlemek için bulanık SWARA (semantic web and repurposing applications) ve bulanık aksiyomatik tasarım (AT) metodolojilerini birleştirmiş ve ardından sonuçları bulanık TOPSIS ile karşılaştırmıştır. Govindan ve ark. (2019), Hintli bir üretici için 3PTL servis sağlayıcısı seçimi problemine ELECTRE tabanlı çok ölçütlü karar verme yaklaşımı önermiştir. Ljubojević ve ark. (2019), ulaştırma sektöründe dış kaynak sağlayıcısı seçimi için DEMATEL tabanlı iki aşamalı karar çerçevesi geliştirmiştir. Benzer şekilde, Zarbakhshnia ve ark. (2020) bulanık AHS ve gri çok amaçlı optimizasyonu birleştirerek otomobil parçaları üreten bir şirket için en iyi performansı gösteren 3PTL servis sağlayıcısını belirlemiştir. Rani ve ark. (2020) cep telefonu servis sağlayıcılarını sezgisel bulanık kümeleri gri ilişki analizine dahil eden bir karar verme yaklaşımı ile değerlendirmiştir. Aynı şekilde, Mishra ve ark. (2020a), cep telefonu servis sağlayıcılarını sıralamak ve seçmek için sezgisel bulanık ELECTRE tekniğini önerdi. Liu ve ark. (2020), tereddütlü ortamda blok zincir servis sağlayıcısı seçimi için en iyi en kötü yöntemi ve Entropi tabanlı TOPSIS tekniklerini uygulamıştır. Gireesha ve ark. (2020), bulut dış kaynak sağlayıcısı seçimi için sezgisel bulanık kümeler tabanlı WASPAS (weighted aggregated sum product assessment) tekniğini kullanmıştır.

Literatürde araştırmacılar karar verme problemlerinde belirsizliğin yanı sıra tereddütün de varlığını hesaba katmak için sezgisel bulanık sayıları kullanma ihtiyacı hissetmiştir. Bu çalışmada son 5 yıl içinde önerilen sezgisel bulanık karar verme yaklaşımları özetlenmektedir. Karasan ve ark. (2018) bir fabrika için üretim stratejisi seçimi problemine sezgisel bulanık AHS ve TOPSIS yöntemlerini entegre eden bir karar verme yaklaşımı geliştirmiştir. Benzer şekilde Kahraman ve ark. (2018) aynı yöntemleri üretim sektöründe dış kaynak sağlayıcısı seçimi için uygulamıştır. Karasan ve Kahraman (2019) sezgisel bulanık DEMATEL, AAS ve TOPSIS yöntemlerini lojistik köyü yeri seçimi için entegre eden bir karar verme modeli önermiştir. Öte yandan Yıldırım (2019) sezgisel bulanık TOPSIS yöntemini kredi kartı platformları seçimi problemi için kullanmıştır. Büyüközkan ve ark. (2019) ise tehlikeli atık taşıyıcılarını sıralamak için sezgisel bulanık AAS ve sezgisel bulanık VIKOR yöntemlerini entegre eden bir grup karar verme yaklaşımı önermiştir. Ecer ve Pamucar (2021) COVID-19 pandemisi döneminde sigorta şirketlerinin sağlık hizmetlerinin performans değerlendirmesini yapmak amacı ile sezgisel bulanık MARCOS tekniğinden yararlanmışır. Ecer (2022) koronavirüs aşısı seçimi problemi için geliştirilmiş sezgisel bulanık MAIRCA yöntemini uygulamıştır. Aşağıdaki Çizelgede sezgisel bulanık karar verme yöntemlerini kullanan çalışmalar özetlenmektedir. Sezgisel bulanık yaklaşımların uygulamaları üretim, lojistik, finans, çevre ve sağlık gibi birçok alanda yapılmaktadır. İncelenen 7 makalenin 4 tanesi bütünleşik yöntem önerirken diğer 3 tanesi ise tek yöntem uygulaması yapmaktadır.

**Çizelge 1.** Sezgisel bulanık karar verme yöntemlerini kullanan çalışmalar

Yazar	Basım Yılı	Tek Yöntem	Bütünleşik Yöntem	Uygulama Alanı
Karasan ve ark.	2018		*	Üretim
Kahraman ve ark.	2018		*	Üretim
Karasan ve Kahraman	2019		*	Lojistik
Yıldırım	2019	*		Finans
Büyüközkan ve ark.	2019		*	Çevre
Ecer ve Pamucar	2021	*		Sağlık
Ecer	2022	*		Sağlık

Araştırmacılar, literatürde çeşitli karar verme yaklaşımları önererek dış kaynak sağlayıcısı seçimi sorununa odaklanmış olsalar da muğlaklık, belirsizlik ve tereddütleri dikkate alan çalışmalar çok kısıtlı sayıda kalmaktadır. Ayrıca ideal çözüme göre bir çözüm belirleyen SBCOPRAS yöntemi, ilgili problemin seçim sürecinde daha önce kullanılmamıştır. Bu çalışma, dış kaynak sağlayıcısı seçimi literatüründeki bu boşluğu doldurmayı amaçlamaktadır. Ayrıca, 2020 yılının mart ayından beri güncel hayatımızın ve iş hayatının en büyük problemi olan COVID-19 pandemisi şirketlerin yönetsel seçim süreçlerini direkt olarak etkilemiş ve karar verme prosedürlerinin tekrar gözden geçirilmesine sebep olmuştur. Bu çalışma aynı zamanda, dış kaynak sağlayıcısı seçimine COVID-19 pandemisi şartlarını göz önünde bulunduran bir karar verme modeli geliştirmekte ve bu sayede güncel problemlere ışık tutmakta, firmaların yönetsel seçim süreçlerine karar desteği sağlamayı amaçlamaktadır.

## MATERYAL ve METOT

Bu bölümde, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemler açıklanmaktadır. SBK'ler, bulanık sayılar ile gerçekleştirilen işlemlerde oluşabilecek bilgi kayıplarının ve kesin olmayan verilerin ele alınmasında kullanılmaktadır. Bu çalışmada, en uygun çevik servis sağlayıcısı alternatifinin belirlenmesi ideal çözüme en yakın alternatifi bulmayı sağlayan SBCOPRAS yöntemi ile belirlenmektedir.

### Genel kavramlar

SBK'lerin temel kavramları ve bazı matematiksel işlemleri aşağıdaki tanımlarda verilmektedir.

**Tanım 1 (Kahraman ve ark., 2017).**  $E \neq \emptyset$  belirlenmiş bir küme olmak üzere,  $E$  kümesinde tanımlı bir SBK aşağıda verilen bulanık  $Y$  kümesi ile ifade edilmektedir.

$$\tilde{Y} = \{(x, \mu_{\tilde{Y}}(x), \nu_{\tilde{Y}}(x)); x \in E\} \quad (1)$$

$\mu_{\tilde{Y}}: E \rightarrow [0,1]$  ve  $\nu_{\tilde{Y}}: E \rightarrow [0,1]$  olmak üzere her  $x \in E$  için  $0 \leq \mu_{\tilde{Y}}(x) + \nu_{\tilde{Y}}(x) \leq 1$  koşulu sağlanmaktadır. Tereddüt, üyelik ve üye olmama derecelerinin toplamının 1'den çıkarılması ile Denklem (2)'deki gibi elde edilmektedir.

$$\pi_{\tilde{Y}}(x) = 1 - (\mu_{\tilde{Y}}(x) + \nu_{\tilde{Y}}(x)) \quad (2)$$

**Tanım 2 (De ve ark., 2000).**  $Y$  ve  $Z$ ,  $E$  kümesinde tanımlı iki SBK olmak üzere;  $\tilde{Y} = \{(x, \mu_{\tilde{Y}}(x), \nu_{\tilde{Y}}(x)) | x \in E\}$  ve  $\tilde{Z} = \{(x, \mu_{\tilde{Z}}(x), \nu_{\tilde{Z}}(x)) | x \in E\}$ .

$\tilde{Y}$  ve  $\tilde{Z}$  arasındaki toplama ve çarpma işlemleri sırası ile Denklem (3) ve Denklem (4)'te verilmektedir.

$$\tilde{Y} + \tilde{Z} = \{(x, \mu_{\tilde{Y}}(x) + \mu_{\tilde{Z}}(x) - \mu_{\tilde{Y}}(x) \cdot \mu_{\tilde{Z}}(x), \nu_{\tilde{Y}}(x) \cdot \nu_{\tilde{Z}}(x)) | x \in E\} \quad (3)$$

$$\tilde{Y} \cdot \tilde{Z} = \{(x, \mu_{\tilde{Y}}(x) \cdot \mu_{\tilde{Z}}(x), \nu_{\tilde{Y}}(x) + \nu_{\tilde{Z}}(x) - \nu_{\tilde{Y}}(x) \cdot \nu_{\tilde{Z}}(x)) | x \in E\} \quad (4)$$

**Tanım 3 (Xu, 2007).**  $\theta_l = \langle \mu_l, \nu_l \rangle$ ,  $\forall l$ , sezgisel bulanık sayı olmak üzere,  $\theta_l$  skor değeri Denklem (5)'teki gibi hesaplanmaktadır.

$$S(\theta_l) = (\mu_l - v_l) \quad (5)$$

$$S(\theta_l) \in [-1,1] \text{ 'dir.}$$

**Tanım 4 (Xu ve ark., 2015).**  $\theta_l = \langle \mu_l, v_l \rangle$ ,  $\forall l$ , sezgisel bulanık sayı olmak üzere, normalize edilmiş  $\theta_l$  skor değeri Denklem (6)'daki gibi hesaplanmaktadır.

$$S^*(\theta_l) = \frac{1}{2}(S(\theta_l) + 1) \quad (6)$$

$$S^*(\theta_l) \in [0,1] \text{ 'dir.}$$

### Sezgisel bulanık COPRAS yöntemi

İş hayatında karşılaşılan karar problemleri çoğu zaman birbiriyle çelişen çok sayıda ölçütün göz önünde bulundurulmasını gerektirmektedir. Ayrıca, veriler toplanırken kesin sayılar her zaman mevcut olmayabilir. Bu gibi durumlarda, bulanık küme teorisi, verilerdeki belirsizlik ile başa çıkmak için uygundur. Öte yandan, bulanık küme teorisi, bilgi eksikliği nedeniyle üyelik ve üye olmama değerlendirmesini ele alamamakta ve bu nedenle tereddüt oluşmaktadır. SBK teorisi, karar süreçlerindeki tereddütle başa çıkmak için önerilmiştir. Bu çalışmada, sezgisel bulanık karar destek sistemi önerilmektedir.

1996 yılında Zavadskas ve Kaklauskas tarafından önerilen COPRAS tekniği ideal çözüme en yakın sonucu veren çok ölçütlü karar verme yöntemidir. Araştırmacılar belirsizlik ve tereddüt içeren karar verme problemleri için özellikle yakın geçmişte SBCOPRAS yöntemini uygulamaktadır. Wang ve ark. (2016) sezgisel bulanık sayılar içeren bir karar verme problemine AAS ve COPRAS yöntemlerinin entegre olarak kullanıldığı bir yaklaşım önermiştir. Schitea ve ark. (2019) hidrojen hareketliliği toplama yeri seçimi için sezgisel bulanık sayıları kullanan WASPAS, COPRAS ve EDAS tabanlı çok ölçütlü karar verme modeli geliştirmiştir. Şeker (2020) en iyi fiber optik erişim ağı stratejisinin seçimi için SBCOPRAS uygulaması yapmıştır. Kahraman ve ark. (2020) bulanık AHS yöntemi kullanılan çalışmaların incelendiği yazın taraması makalesinde bulanık AHS'nin SBCOPRAS ile entegre edilmesi durumundan bahsetmiştir. Mishra ve ark. (2020b) tehlikeli atıkların geri dönüşümü konusundaki sağlık uygulamalarının sıralanması probleminde SBCOPRAS yönteminden faydalanmıştır. Mishra ve ark. (2020c) sürdürülebilir biyoenerji üretim süreçlerini SBSWARA ve SBCOPRAS yöntemlerini bir arada kullanarak değerlendiren bütünleşik bir karar verme yaklaşımı önermiştir. Benzer şekilde Garg ve ark. (2022) aynı yöntemleri şirket kaynakları planlaması yazılımı seçimi problemine uygulamıştır. Opoku-Mensah ve ark. (2021) Çin'deki şirketlerin birleşme ve satın alma stratejileri seçimi için çok amaçlı eniyileme modeli tabanlı SBCOPRAS yöntemini geliştirmiştir. Perçin (2021) SBCOPRAS yöntemini yenilenebilir enerji sektöründe tedarikçi seçimi problemine uygulamıştır.

Bu çalışmada ise, seçim prosedürü için SBCOPRAS yöntemi kullanılmaktadır. Şekil 1'de verilen karar verme algoritmasının adım adım gösterimi şu şekildedir:

Adım 1. Alanında uzman kişilerden bir komite oluşturulur. Alternatifler ( $A_r=1,2,\dots,m$ ) ve değerlendirme ölçütleri  $C_i$  ( $i=1,2,\dots,n$ ) belirlenir.

Adım 2. Alternatiflerin ölçütlere göre aldıkları skorlar ve ölçütlerin önem dereceleri komite tarafından belirlenir.

Adım 3. SBCOPRAS süreci başlatılır. Denklem (7) kullanılarak veri ağırlıklandırılır.

$$\tilde{v}_{ri} = \tilde{\varphi}_i \tilde{t}_{ri}, \quad r = 1,2, \dots, m; \quad i = 1,2, \dots, n \quad (7)$$

$\tilde{t}_{ri}$ ,  $r$  alternatifinin  $j$  ölçütüne göre aldığı skoru göstermekte,  $\tilde{\varphi}_i$  ise  $i$  ölçütünün ağırlığını simgelemektedir.

Adım 4. Maliyet ve fayda ölçütlerinin değerleri toplanır.

$\Delta = \{1, 2, \dots, h\}$  maliyet ölçütleri kümesi olmak üzere her alternatif için  $\alpha_r$  değeri Denklem (8) kullanılarak hesaplanır.

$$\alpha_r = \sum_{i=1}^h \tilde{t}_{ri}, \quad r = 1, 2, \dots, m \quad (8)$$

Adım 5.  $\nabla = \{h+1, h+2, \dots, n\}$  fayda ölçütleri kümesi olmak üzere her alternatif için  $\beta_r$  değeri Denklem (9) kullanılarak hesaplanır.

$$\beta_r = \sum_{i=h+1}^n \tilde{t}_{ri}, \quad r = 1, 2, \dots, m \quad (9)$$

Adım 6. Denklem (10) kullanılarak alternatiflerin göreceli ağırlıklarının dereceleri ( $\gamma_r$ ) hesaplanır (Kumari ve Mishra, 2020).

$$\gamma_r = S^*(\beta_r) + \frac{\sum_{r=1}^m S^*(\alpha_r)}{S^*(\alpha_r) \sum_{r=1}^m \frac{1}{S^*(\alpha_r)}}, \quad r = 1, 2, \dots, m \quad (10)$$

Adım 7. Denklem (11) kullanılarak alternatiflerin öncelik değerleri ( $\lambda_r$ ) hesaplanır ve bu değerler büyükten küçüğe sıralanır. Böylece alternatiflerin sıralaması elde edilmiş olur.

$$\lambda_r = \frac{\gamma_r}{\gamma_{max}} * 100\%, \quad r = 1, 2, \dots, m \quad (11)$$

### Vaka Çalışması

Son yıllarda çeviklik kavramı beyaz eşya sektöründe projelerin daha verimli yönetilebilmesi ve şirketlerin rekabet ortamında ayakta kalabilmesi için giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Çevik proje yönetimi, uygun şekilde yönetilmesi gereken çok önemli bir yönetim sürecidir. Bu bölümde SBCOPRAS yöntemi kullanılarak yapılan Türk beyaz eşya sektöründe çevik dış kaynak sağlayıcısı seçimi probleminin vaka çalışması anlatılmaktadır.

### Çevik Dış Kaynak Sağlayıcısı Kavramı ve Seçim Yöntemi

Bu çalışmada proje yönetiminde dış kaynak kullanımı süreçleri ele alınmaktadır. Rekabetçi ortamlarda firmaların pazarda ayakta kalabilmeleri için yönetim bileşenlerine farklı stratejiler uyarlamaları gerekmektedir. Başarılı bir proje, dinamik ortama ayak uydurabilen ve değişiklikler meydana geldiğinde belirsizlik ve öngörülemezlikle başa çıkabilen bir yönetim metodolojisine sahip olmalıdır. Yakın geçmişte “çeviklik” kavramı ortaya çıkmış ve daha sonra proje yönetiminde yaygın olarak kullanılan bir kavram haline gelmiştir. Çevik proje yönetimi, bir projeyi tüm yaşam döngüsü boyunca yinelemeli bir yaklaşımla ifade etmektedir. Çevik bir proje, çabukluk, esneklik ve yanıt verme özelliklerinden oluşmalıdır. Proje yönetimi sürecinde çevikliğe ulaşmak için çevik hizmet sağlayıcılarla iş birliği yapmak gereklidir. Bu nedenle, birbiriyle çelişen ölçütler içeren çevik hizmet sağlayıcısı değerlendirme ve seçim çerçevesi, yönetsel çok ölçütlü karar verme problemi konumundadır. En uygun çevik sağlayıcı alternatifini belirlemek için çeviklikle ilgili değerlendirme faktörlerinin karar analizine dahil edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmanın amacı, Türkiye beyaz eşya sektöründe faaliyet gösteren bir firmanın COVID-19 pandemisi döneminde uzaktan yürütülecek BT tabanlı projesi için en uygun çevik hizmet sağlayıcısı alternatifini belirlemektir. En iyi performans gösteren çevik dış kaynak sağlayıcısı

alternatifini belirlemek için verilerdeki belirsizlik ve tereddütlerin ele alınabilmesine olanak sağlayan SBCOPRAS yöntemi kullanılmıştır.

Çevik dış kaynak sağlayıcısı seçimi, birbiriyle çelişen değerlendirme ölçütlerinin varlığını ve verideki belirsizliği içeren bir karar verme problemi olduğu için veriler kesin olmadığında kullanılabilir çok ölçütlü karar verme yaklaşımı modeli önerilerek çözülebilir. Bu çalışmanın amacı, en iyi çevik proje sağlayıcısını belirlemek için bir sezgisel bulanık karar verme yaklaşımı önermektir. Geliştirilen karar modelinin uygulaması, Türk beyaz eşya sektöründe bir örnek vaka çalışması yapılarak gösterilmiştir. Vaka firması beş adet potansiyel dış kaynak sağlayıcısına sahip durumdadır. Firma, çevik proje yönetimi metodolojisi ile yönetilmesi gereken BT odaklı bir proje için en uygun alternatifi belirlemek istemekte ve bu nedenle en uygun çevik servis sağlayıcısı alternatifini saptayan bir karar çerçevesine ihtiyaç duyulmaktadır.

### Seçim Süreci

İlk olarak, Çizelge 2'de listelenen çevik dış kaynak sağlayıcısı seçim ölçütleri, vaka firmasının proje yönetim departmanından uzman görüşleri alınarak literatür taraması yapılarak belirlenmiştir. İlk üç ölçüt maliyet ölçütü, diğerleri ise fayda ölçütü olarak belirtilmiştir.

**Çizelge 2.** Çevik dış kaynak sağlayıcısı seçim ölçütleri (Büyüközkan ve ark. (2017); Ji ve ark. (2018); Govindan ve ark. (2019); Gireesha ve ark. (2020); Göker ve ark. (2020))

Ölçüt	Tanım	
C <sub>1</sub>	Maliyet	Dış kaynak sağlayıcısına ödenen maliyeti ifade eder.
C <sub>2</sub>	İşin karmaşıklık algısı	Proje sağlayıcı ekibin projenin karmaşıklığını nasıl algıladığını ifade eder.
C <sub>3</sub>	Tedarik süresi	Sağlayıcının dış kaynaklı projeyi müşteriye sunduğu zamanı ifade eder.
C <sub>4</sub>	Müşterinin katılımı	Müşterinin dış kaynak kullanımı sürecine katılımını ifade eder.
C <sub>5</sub>	İletişim	Proje ekibi üyeleri arasındaki iletişimi ifade eder.
C <sub>6</sub>	Değişime ayak uydurabilme yeteneği	Proje ekibinin değişikliklere tepki verme yeteneğini ifade eder.
C <sub>7</sub>	Kendi kendine organize olabileme yeteneği	Proje ekibi üyelerinin kendi kendini organize etme yeteneğini ifade eder.
C <sub>8</sub>	Operasyonel verimlilik	Sağlayıcının dış kaynaklı proje süreçlerini gerçekleştirirken operasyonel verimliliğini ifade eder.
C <sub>9</sub>	Cevaplanabilirlik	Müşteri, ilgili dış kaynak sağlanan süreçle ilgili bir şey talep ettiğinde, dış kaynak sağlayıcısının geri bildirimlerinin sıklığını ifade eder.
C <sub>10</sub>	Üretkenlik	Proje ekibinin genel performansının yanı sıra üretkenliği de ifade eder.
C <sub>11</sub>	Yenilikçi beceriler	Sağlayıcının değişen ve gelişen teknoloji ile birlikte çeşitli iş süreçlerinde pazarın artan yenilik taleplerine ayak uydurabilmek için yenilikçi yeteneklerini ifade eder.
C <sub>12</sub>	BT becerileri	Hizmet sağlayıcının değişen ve gelişen teknoloji ile birlikte çeşitli iş süreçlerinde pazarın artan yenilik taleplerine ayak uydurabilmek için sahip olduğu yenilikçi becerilerini ifade eder.
C <sub>13</sub>	Güvenilirlik	Müşteri firmanın özel ve gizli bilgilerini saklamak için sağlayıcının güvenilirliğini ifade eder.

Değerlendirme, vaka firmasında üç yıldan fazla süredir çalışan iki proje yöneticisi ve bir çevik yönetim uzmanı olmak üzere üç karar vericiden oluşan bir komite tarafından gerçekleştirilmiştir. Her karar verici kendi ekibi ile görüşmeler yaparak alternatiflerin seçim ölçütlerine göre değerlendirilmesini tartışmıştır. Sonrasında ise 3 yönetici bir araya gelerek verinin tamamlanması için nihai kararı vermiştir. Yöneticilerin istekleri doğrultusunda departmanda çalışan stajyerlerin görüşleri alternatif firmaları yeterince tanınamaları sebebi ile değerlendirmeye alınmamıştır. Tüm karar vericiler proje yönetimi departmanı altında çalışmaktadır. 1 numaralı yönetici endüstri mühendisliği lisans ve yüksek lisans diplomasına ve sektörde 3 ayrı firmada toplam 12 yıllık iş tecrübesine sahiptir. Kendisi, BT alanındaki projelerin başında olup altında 2 proje uzmanı, 3 yeni mezun çalışan ve 1 uzun dönem stajyer çalıştırmaktadır. İki numaralı yönetici endüstri mühendisliği çıkışlı olup işletme alanında yüksek lisans ve doktora diplomasına sahiptir. Ayrıca üretim sektöründe 2 ayrı firmada toplam 8 senelik iş tecrübesi vardır. Kendisi, proje süreçlerinin risk yönetiminden sorumlu olup altında 2 proje uzmanı ve 1 uzun

dönem stajyer çalıştırmaktadır. Çevik yönetim uzmanı ise işletme mezunu olup çevik yönetim konusunda 3 sertifika programını başarıyla tamamlamıştır, ilgili firmada proje yönetimi süreçlerinde çeviklik sağlanması için çalışmalar yürütmektedir. Sektörde 5 sene, çevik yönetim uzmanı olarak ise 3 sene iş tecrübesi vardır. Birlikte çalışabilmek adına yanına yeni mezun bir endüstri mühendisi almıştır. Bu durumda toplamda 11 karar vericinin görüşü alınmıştır.

İlk olarak, dış kaynak sağlayıcılarının ölçütlere göre değerlendirmelerini içeren bir anket hazırlanmış ve karar vericiler ile paylaşılmıştır. Karar vericiler fikir birliğine vararak görüşlerini belirtmişler ve bunun için Çizelge 3'te verilen sözel ölçeği kullanmışlardır.

**Çizelge 3.** Sözel ölçek (Göker ve ark., 2020)

Sözel değişken	BSK
Çok yüksek (ÇY)	<0.95,0.05>
Yüksek (Y)	<0.70,0.25>
Orta (O)	<0.50,0.40>
Düşük (D)	<0.25,0.70>
Çok düşük (ÇD)	<0.05,0.95>

Servis sağlayıcılarının değerlendirme matrisi Çizelge 4'te verilmiştir. Karar vericilerden toplanan sözel değişkenler Çizelge 3'te verilen ölçeğe göre kendilerine karşılık gelen sezgisel bulanık sayılara dönüştürülmüştür. İlk olarak Çizelge 4'teki sözel değişkenler, Çizelge 3'teki sözel ölçek kullanılarak sezgisel bulanık sayılar ile ifade edilmiştir.

**Çizelge 4.** Servis sağlayıcılarının değerlendirme matrisi

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
A <sub>1</sub>	Y	ÇY	Y	O	ÇY	ÇD	O	ÇY	D	Y	D	ÇD	Y
A <sub>2</sub>	Y	Y	O	O	O	ÇY	O	Y	O	Y	D	Y	O
A <sub>3</sub>	O	Y	Y	ÇY	ÇD	O	ÇY	Y	D	O	O	Y	O
A <sub>4</sub>	ÇY	O	Y	D	O	D	O	Y	ÇD	O	Y	ÇY	Y
A <sub>5</sub>	D	ÇY	ÇY	D	O	D	D	O	ÇY	O	O	Y	O
Ağırlık	O	O	ÇY	D	ÇD	ÇY	O	Y	D	D	Y	Y	ÇY

Bu sayıların üyelik dereceleri, üye olmama dereceleri ve tereddüt değerleri sırasıyla Çizelge 5, Çizelge 6 ve Çizelge 7'de verilmiştir.

**Çizelge 5.** Üyelik dereceleri

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
A <sub>1</sub>	0.7	0.95	0.7	0.5	0.95	0.05	0.5	0.95	0.25	0.7	0.25	0.05	0.7
A <sub>2</sub>	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5	0.95	0.5	0.7	0.5	0.7	0.25	0.7	0.5
A <sub>3</sub>	0.5	0.7	0.7	0.95	0.05	0.5	0.95	0.7	0.25	0.5	0.5	0.7	0.5
A <sub>4</sub>	0.95	0.5	0.7	0.25	0.5	0.25	0.5	0.7	0.05	0.5	0.7	0.95	0.7
A <sub>5</sub>	0.25	0.95	0.95	0.25	0.5	0.25	0.25	0.5	0.95	0.5	0.5	0.7	0.5

**Çizelge 6.** Üye olmama dereceleri

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
A <sub>1</sub>	0.25	0.05	0.25	0.4	0.05	0.95	0.4	0.05	0.7	0.25	0.7	0.95	0.25
A <sub>2</sub>	0.25	0.25	0.4	0.4	0.4	0.05	0.4	0.25	0.4	0.25	0.7	0.25	0.4
A <sub>3</sub>	0.4	0.25	0.25	0.05	0.95	0.4	0.05	0.25	0.7	0.4	0.4	0.25	0.4
A <sub>4</sub>	0.05	0.4	0.25	0.7	0.4	0.7	0.4	0.25	0.95	0.4	0.25	0.05	0.25
A <sub>5</sub>	0.7	0.05	0.05	0.7	0.4	0.7	0.7	0.4	0.05	0.4	0.4	0.25	0.4

**Çizelge 7.** Tereddüt değerleri

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
A <sub>1</sub>	0.05	0	0.05	0.1	0	0	0.1	0	0.05	0.05	0.05	0	0.05
A <sub>2</sub>	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.1
A <sub>3</sub>	0.1	0.05	0.05	0	0	0.1	0	0.05	0.05	0.1	0.1	0.05	0.1
A <sub>4</sub>	0	0.1	0.05	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05	0	0.1	0.05	0	0.05
A <sub>5</sub>	0.05	0	0	0.05	0.1	0.05	0.05	0.1	0	0.1	0.1	0.05	0.1

**COVID-19 pandemisi döneminde çevik dış kaynak sağlayıcısı seçimi problemi için sezgisel bulanık çok ölçütlü karar verme yöntemi: Türk beyaz eşya sektöründe bir uygulama**

**Çizelge 8.** Ağırlıklandırılmış verinin üyelik dereceleri

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
A <sub>1</sub>	0.35	0.475	0.665	0.125	0.0475	0.0475	0.25	0.665	0.0625	0.175	0.175	0.035	0.665
A <sub>2</sub>	0.35	0.35	0.475	0.125	0.025	0.9025	0.25	0.49	0.125	0.175	0.175	0.49	0.475
A <sub>3</sub>	0.25	0.35	0.665	0.2375	0.0025	0.475	0.475	0.49	0.0625	0.125	0.35	0.49	0.475
A <sub>4</sub>	0.475	0.25	0.665	0.0625	0.025	0.2375	0.25	0.49	0.0125	0.125	0.49	0.665	0.665
A <sub>5</sub>	0.125	0.475	0.9025	0.0625	0.025	0.2375	0.125	0.35	0.2375	0.125	0.35	0.49	0.475

Sezgisel bulanık veri toplandıktan sonra bu veri Çizelge 4'teki ağırlık değerleri ile Tanım 2'de belirtildiği gibi çarpılarak ağırlıklandırılmış veri elde edilmiştir. Ağırlıklandırılmış verinin üyelik dereceleri, üye olmama dereceleri ve tereddüt değerleri sırasıyla Çizelge 8, Çizelge 9 ve Çizelge 10'da verilmiştir.

**Çizelge 9.** Ağırlıklandırılmış verinin üye olmama dereceleri

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
A <sub>1</sub>	0.55	0.43	0.2875	0.82	0.9525	0.9525	0.64	0.2875	0.91	0.775	0.775	0.9625	0.2875
A <sub>2</sub>	0.55	0.55	0.43	0.82	0.97	0.0975	0.64	0.4375	0.82	0.775	0.775	0.4375	0.43
A <sub>3</sub>	0.64	0.55	0.2875	0.715	0.9975	0.43	0.43	0.4375	0.91	0.82	0.55	0.4375	0.43
A <sub>4</sub>	0.43	0.64	0.2875	0.91	0.97	0.715	0.64	0.4375	0.985	0.82	0.4375	0.2875	0.2875
A <sub>5</sub>	0.82	0.43	0.0975	0.91	0.97	0.715	0.82	0.55	0.715	0.82	0.55	0.4375	0.43

**Çizelge 10.** Ağırlıklandırılmış verinin tereddüt değerleri

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
A <sub>1</sub>	0.1	0.095	0.0475	0.055	0	0	0.11	0.0475	0.0275	0.05	0.05	0.0025	0.0475
A <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.095	0.055	0.005	0	0.11	0.0725	0.055	0.05	0.05	0.0725	0.095
A <sub>3</sub>	0.11	0.1	0.0475	0.0475	0	0.095	0.095	0.0725	0.0275	0.055	0.1	0.0725	0.095
A <sub>4</sub>	0.095	0.11	0.0475	0.0275	0.005	0.0475	0.11	0.0725	0.0025	0.055	0.0725	0.0475	0.0475
A <sub>5</sub>	0.055	0.095	0	0.0275	0.005	0.0475	0.055	0.1	0.0475	0.055	0.1	0.0725	0.095

Denklem (8) kullanılarak her bir maliyet ölçütü için  $\alpha_r$  değeri hesaplanır. Bu amaçla, bir ölçütün (C<sub>1</sub>) üyelik ve üye olmama değeri ile bir sonraki ölçütün (C<sub>2</sub>) değerleri (Çizelge 8 ve Çizelge 9'daki değerler ile işlem yapılır) Denklem 3'te verildiği gibi toplanır. Sonra elde edilen değerler ile bir sonraki ölçütün (C<sub>3</sub>) değerleri toplanır. Bu durumda ölçüt sayısından 1 eksik sayıda toplama işlemi yapılır, diyebiliriz. Benzer şekilde, Denklem (9) kullanılarak her bir fayda ölçütü için  $\beta_r$  değeri hesaplanır. Maliyet ölçütleri "maliyet" (C<sub>1</sub>), "işin karmaşıklık algısı" (C<sub>2</sub>) ve "tedarik süresi" (C<sub>3</sub>) olarak belirlenmiştir. Diğer değerlendirme ölçütleri ise fayda ölçütüdür.  $\alpha_r$  ve  $\beta_r$  değerleri Çizelge 11'de paylaşılmaktadır.

**Çizelge 11.** Alternatiflerin  $\alpha_r$  ve  $\beta_r$  değerleri

	$\alpha_r$	$\beta_r$
A <sub>1</sub>	<0.8856,0.0679>	<0.9588,0.0207>
A <sub>2</sub>	<0.7781,0.1301>	<0.9908,0.0024>
A <sub>3</sub>	<0.8366,0.1012>	<0.9847,0.0044>
A <sub>4</sub>	<0.8681,0.0791>	<0.9868,0.0052>
A <sub>5</sub>	<0.9552,0.0343>	<0.9539,0.0172>

Çizelge 12'de Denklem (5) kullanılarak maliyet ve fayda ölçütleri bazında her bir alternatif için hesaplanan  $\theta_l$  skor değerleri verilmektedir.

**Çizelge 12.** Alternatiflerin  $\theta_l$  skor değerleri

	Maliyet ölçütü	Fayda ölçütü
A <sub>1</sub>	0.817688	0.938153
A <sub>2</sub>	0.648113	0.992914
A <sub>3</sub>	0.735488	0.980282
A <sub>4</sub>	0.788974	0.981654
A <sub>5</sub>	0.920832	0.936704

Ardından normalize edilmiş  $\theta_l$  skor değeri ( $S^*(\theta_l)$ ) Denklem (6)'daki gibi hesaplanmış olup Çizelge 13'te paylaşılmaktadır.

Çizelge 13. Alternatiflerin  $S^*(\theta_i)$  değerleri

	$S^*(\alpha_r)$	$S^*(\beta_r)$
A <sub>1</sub>	0.908844	0.969076
A <sub>2</sub>	0.824056	0.996457
A <sub>3</sub>	0.867744	0.990140
A <sub>4</sub>	0.894487	0.990827
A <sub>5</sub>	0.960416	0.968352

Göreceli ağırlıkların derecesi ve alternatiflerin öncelikleri ( $\gamma_r$ ) Denklem (10) kullanılarak hesaplanmakta ve Denklem (11) uygulanarak alternatifler önceliklerine ( $\lambda_r$ ) göre azalan sırada sıralanmaktadır. Nihai sonuçlar Çizelge 14’te paylaşılmaktadır.

Çizelge 14. IFCOPRAS sıralama sonuçları

	$\gamma_r$	$\lambda_r$	Sıralama
A <sub>1</sub>	1.840559	0.941791	4
A <sub>2</sub>	1.95761	1	1
A <sub>3</sub>	1.9029	0.97369	2
A <sub>4</sub>	1.876297	0.960077	3
A <sub>5</sub>	1.793038	0.917474	5

Sıralama sonuçlarına göre 2 numaralı servis sağlayıcı müşteri firma için en uygun alternatif olarak belirlenmiştir. Tam sıralama  $A_2 > A_3 > A_4 > A_1 > A_5$  şeklindedir. 2 numaralı alternatifin Çizelge 4’teki sözel değişkenlerine bakıldığında çeviklik kavramının en ön planda olduğu ölçüt olan  $C_6$  bazında en yüksek performans gösteren alternatif olduğu görülmektedir. Bu durumda bu servis sağlayıcının diğerlerine nazaran en çevik olduğu ve bu sebeple müşteri firma için çok uygun olduğu söylenebilmektedir. Ayrıca, elde edilen sonuçlar müşteri firma ile paylaşılmış ve sonucun karar vericiler tarafından yorumlanması talep edilmiştir. Karar vericiler için uygun olduğu öğrenilen 2 numaralı servis sağlayıcı ile çalışma fikri üst yönetime taşınmış olup bir toplantıda detaylıca tartışılmıştır. Firmadan geri beslemeler istenmiştir. Sonuç olarak, uygulanan yöntemin sonuçları üst yönetim tarafından mantıklı bulunmuş olup 2 numaralı servis sağlayıcı ile çalışma kararı alınmıştır. Dolayısıyla, ilgili BT tabanlı projenin yönetiminin 2 numaralı servis sağlayıcısına verilmesi kararına varılmış olup çevik proje yönetimi sürecine başlanmıştır.

Önerilen sezgisel bulanık karar yaklaşımı, veriler belirsiz, muğlak ve tereddüt içerdiğinde uygulanabilmektedir. Uygulanan yöntem tereddüt içeren ortamda alternatiflerin ölçütlere göre derecelendirilmesini ifade etmek için sezgisel bulanık sayıların kullanılmasını sağlamaktadır. İdeal çözüme göre bir çözüm elde eden SBCOPRAS yöntemi kullanılarak seçim süreci tamamlanmaktadır. Uzman bilgisine dayalı bu sistem, karar vericilerin fikir birliğine vararak görüşlerini ifade etmelerini sağlamakta, böylece uzman dostu ve kolay uygulanabilir bir matematiksel karar çerçevesi oluşturulmaktadır. Ayrıca, karar vericilerden COVID-19 pandemisi şartlarını göz önünde bulundurarak sözel verilerin toplanmasının talep edilmesi, pandemi şartlarında karar verme süreçlerinde değişiklikler yaşayan vaka firmasının yönetsel kararları için önemli bir karar destek sisteminin oluşturulmasını sağlamaktadır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Küresel pazarlarda şirketler, operasyonlarını yönetirken değişiklikleri takip etmeli ve piyasadaki rekabet durumuna göre hareket etmelidirler. Rekabet avantajı elde edebilen şirketler genellikle yanıt verebilirliği, maliyeti, esnekliği ve kaliteyi performans ölçütü olarak dikkate almaktadır. Bazı durumlarda bu ölçütler kapsamındaki bazı operasyonlar temel yetkinlikler üzerine odaklanmak için dış kaynak sağlayıcılarına devredilmekte ve böylece dış kaynak kullanımı süreçleri giderek daha önemli hale gelmektedir. Yönetimsel bir terim olan dış kaynak kullanımı, bir işi yürütmek için yeni personel işe



almak yerine, firmaların faaliyetlerini üçüncü parti hizmet sağlayıcılarına dağıtmayı ifade etmektedir. Stratejik yönetim bileşenlerinden biri olan dış kaynak kullanımı, değer zincirinin tüm performansını etkilemekle birlikte maliyet tasarrufu ve esneklik sağlamaktadır. Ayrıca müşteriler, çevresel faaliyetleri sağlayıcılara devrederek temel yetkinliklerine kolayca odaklanabilmektedir.

Firmalar, operasyonlarını daha verimli yönetmeleri gerektiğinde dış kaynak kullanımından yararlanmaktadır. Böylece kaynakların verimli kullanılması firmaların karlılığını olumlu yönde etkilemektedir. Alternatif olarak, malzeme odaklı faaliyetleri bir dış sağlayıcıdan temin etmek, sabit varlıkların dönen varlıklara dönüşümünü sağlayan önemli bir uygulama niteliğindedir. Aynı zamanda, servis sağlayıcı firmaların bilgilerinin aktarılması veya kullanılması hızlı büyüme oranını beraberinde getirmektedir. Firmalar “know-how” becerilerine sahiptir, ancak süreci oluşturmak ve oluşturulan süreci verimli olarak sürdürmek için gerekli teknik yeteneklere sahip olmayabilirler. Bu nedenle, rekabetçi pazarlarda ayakta kalabilmek için teknik süreçleri bir uzmana devretmektedirler.

2020 yılının mart ayından beri Türkiye’yi ve tüm dünyayı etkisi altına alan COVID-19 pandemisi neredeyse tüm sektörlerin işleyişini direkt olarak etkilemiştir. Pandeminin beraberinde getirdiği uzaktan çalışma, evden çalışma, çevrimiçi toplantılar gibi süreçler alınan yönetsel kararlarda değişimlerin olmasına, performans ölçütlerinin değişip güncellenmesine ve bu ölçütlerin önem derecelerinin farklılaşmasına sebep olmuştur. Şirketlerin karar verme politikalarında meydana gelen değişimler çok ölçütlü karar verme yaklaşımı gerektiren yönetsel problemlerde de ortaya çıkmıştır, bu problemlerden birisi de bu çalışmada ele alınan dış kaynak sağlayıcısı seçimidir. Hizmet sağlayıcısının performans ölçütlerinin ağırlık değerlerinin COVID-19 pandemisinden önceki dönemlere göre farklılık gösterdiği saptanmış ve karar vericilerden pandemi koşullarını gözetererek sözel veriler kullanmaları istenmiştir. Bu sayede bu çalışmanın günümüzün en büyük global problemi olan COVID-19 pandemisi şartlarını göz önünde bulundurması ve bu bağlamda yönetim kadrosuna faydalı bir karar destek sistemi oluşturulması sağlanmıştır.

Sonuçların tutarlılığını yansıtmak için duyarlılık analizi uygulaması yapılmıştır. Bu amaçla, çevikliğin en ön planda olduğu değişime ayak uydurabilme yeteneği ( $C_6$ ) ölçütü değerlendirilmeden çıkarılarak servis sağlayıcıların sıralamasında oluşan değişimin incelenmesi sağlanmış olup nihai sonuçlar Çizelge 15’te verilmektedir.

**Çizelge 15.** Duyarlılık analizi sonrası sıralama sonuçları

	$\alpha_r$	$S^*(\alpha_r)$	$\beta_r$	$S^*(\beta_r)$	$\gamma_r$	$\lambda_r$	Sıralama
A <sub>1</sub>	<0.8856,0.0679>	0.908844	<0.7333,0.2145>	0.7594	1.6309	0.8869	5
A <sub>2</sub>	<0.7781,0.1301>	0.824056	<0.7791,0.1458>	0.8166	1.7778	0.9668	2
A <sub>3</sub>	<0.8366,0.1012>	0.867744	<0.8259,0.1034>	0.8612	1.7740	0.9647	3
A <sub>4</sub>	<0.8681,0.0791>	0.894487	<0.9427,0.0361>	0.9533	1.8387	1	1
A <sub>5</sub>	<0.9552,0.0343>	0.960416	<0.8259,0.1034>	0.8612	1.6859	0.9168	4

Sonuçlardan da anlaşıldığı üzere en etkili çeviklik ölçütünün değerlendirmeden çıkarılması nihai sıralamada önemli değişikliklere sebebiyet vermektedir. Her şeyden önemlisi, ilk sırada yer alan servis sağlayıcısı alternatifi değişmektedir. Bu durum, müşteri firmanın alacağı seçim kararında stratejik bir hata yapmasına neden olacaktır. Eğer değerlendirmede çeviklik kavramı göz önünde bulundurulmasaydı 2 numaralı alternatife göre daha az çevik olan 3 numaralı alternatif en uygun olarak belirlenecek ve firma tarafından o dış kaynak ile proje yürütülmesi kararı alınacaktı. Halbuki COVID-19 pandemisi döneminde çeviklik kavramı daha da önem kazanmakta ve proje yönetimi süreçlerine eskiye oranla çok daha fazla dahil edilmektedir. Bununla birlikte, süreçlerinde çevikliği yakalayan firmalar artan rekabet koşullarında rakiplerine göre bir adım öne geçmektedir. Sonuç olarak çeviklik kavramı şirketlerin stratejik karar süreçlerinde gözden kaçırılmayacak kadar önemli bir hale gelmektedir.

Duyarlılık analizine ek olarak, benzer bir çalışma olan Wang ve ark. (2021) sonuçları ele alınarak bir karşılaştırma yapılmıştır. Wang ve ark. (2021) 3PL servis sağlayıcısı seçimi problemi için bulanık AAS ve bulanık VIKOR yöntemlerini entegre eden bir karar verme yaklaşımı önermiştir. Önerilen hiyerarşik karar verme modelinde 5 ana ölçüt ve toplamda 15 alt ölçüt kullanılmıştır. 5 ana ölçütten ikincisi servis sağlayıcıdan alınan hizmetin kalitesini ölçmeye yarayan ölçütlerden oluşmakta ve bu ana ölçüt altındaki 3 alt ölçütten bir tanesi servis sağlayıcısının müşteri ihtiyaçlarının değişimine uyum sağlayabilme yeteneğini ifade etmektedir. Bu alt ölçüt çeviklik özelliğini göstermektedir. Ancak uygulanan yöntem sonrasında bu alt ölçüt en düşük ağırlıklı 3 ölçütten biri olmuştur. Bu durum çeviklik kavramının göz önünde bulundurulmadığını göstermektedir. Halbuki günümüz şartlarında gereksinimler hızla değişebilmekte ve piyasalar oldukça dinamik bir eğilim gösterebilmektedir. Bu sebeplerden dolayı stratejik karar verme süreçlerinde çeviklik kavramının hesaba katılması sürdürülebilir performans ve finansal başarı elde etmek için kritik bir durumda yer almaktadır.

## SONUÇ

Bu çalışmada, en iyi performans gösteren dış kaynak sağlayıcısını belirleyen sezgisel bulanık çok ölçütlü karar verme prosedürü uygulanmıştır. Verilerdeki belirsizlik, muğlaklık ve tereddüt değerleri bulanık sayılarla yapılan sayısal işlemlerde meydana gelebilecek bilgi kaybını bertaraf eden sezgisel bulanık sayılar kullanılarak ele alınmıştır. En iyi alternatifin belirlendiği seçim süreci, ideal çözüme göre çözüm bulan SBCOPRAS yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve böylece en uygun çevik hizmet sağlayıcısı belirlenmiştir. Önerilen karar verme yaklaşımının uygulaması Türk beyaz eşya sektöründe COVID-19 pandemisi döneminde uzaktan yürütülecek olan BT tabanlı bir proje için yürütülen bir vaka çalışması ile gösterilmiştir.

Önerilen karar verme prosedürünün literatüre katkıları şu şekilde özetlenebilir.

- Önerilen yöntem, uzmanların görüşlerini ifade etmek için sezgisel bulanık sayıların kullanılmasına olanak sağlamakta, böylece verilerdeki tereddüt ele alınabilmektedir.
- Geliştirilen sezgisel bulanık karar verme yaklaşımı, ideal çözüme göre çözüm bulan SBCOPRAS yöntemi ile en uygun alternatifin saptanmasını sağlamaktadır.
- Türkiye'de beyaz eşya sektöründe çevik hizmet sağlayıcısı alternatiflerini sıralamayı amaçlayan başka bir çalışma bulunmamaktadır.
- Önerilen yaklaşım COVID-19 pandemisinin etkilerini çevik sağlayıcı değerlendirme/seçim karar çerçevesine dahil etmektedir.

Uygulanan karar verme yaklaşımının kısıtları şu şekilde özetlenebilir. İlk olarak, karar vericiler verideki tereddüt değerini hesaba katarak ve sözel değişkenler kullanarak fikir birliğine varmış ve görüşlerini bu şekilde ifade etmiştir. Ancak bu ortak görüş bildirme esnasında tüm karar vericiler birbirinden etkilenebilmekte ve bu etkilenme kendi öz görüşlerini değiştirmelerine sebep olabilmektedir. Bu durumda, değerlendirme verisi ve elde edilen sonuçlar fikir birliğinden etkilenebilmektedir. Bu kısıtı ortadan kaldırmak için ilerleyen çalışmalarda karar vericilerin birbirini görmediği ve duymadığı bir grup karar verme yaklaşımı geliştirilebilir. İkinci olarak, bu çalışmada COVID-19 pandemisinin çeviklik üzerine etkisi incelenmiş ve ölçüt belirlenmesi ve akabinde ölçütlerin değerlendirilmesi pandemi şartlarını düşünerek tamamlanmıştır. Ancak COVID-19 süreci hali hazırda devam ettiği için pandeminin karar verme üzerindeki etkisinde gelecekte değişimler oluşabilir, yeni değerlendirme ölçütleri eklemek gerekebilir. Bu durumda gelecek çalışmalarda pandeminin farklı stratejik yönetim bileşenleri üzerine etkisi incelenmelidir. Tüm bunlara ek olarak, gelecekteki araştırmalarda beyaz eşya sektörü dışındaki

sektörlerde verilerdeki tereddütün dikkate alınmasını gerektiren grup karar verme yaklaşımlarına çözüm önerilerinin getirilmesi amaçlanmaktadır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Galatasaray Üniversitesi tarafından desteklenmektedir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Alkhatib SF, Darlington R, Yang Z, Nguye T, 2015. A novel technique for evaluating and selecting logistics service providers based on the logistics resource view. *Expert Systems with Applications*, 42(20): 6976-6989.
- Atanassov K, 1986. Intuitionistic fuzzy sets. *Fuzzy Sets and Systems*, 20: 87-96.
- Büyükoçkan G, Gülerüz S, Karpak B, 2017. A new combined IF-DEMATEL and IF-ANP approach for CRM partner evaluation. *International Journal of Production Economics*, 191: 194-206.
- Büyükoçkan G, Göçer F, Karabulut Y, 2019, A new group decision making approach with IF AHP and IF VIKOR for selecting hazardous waste carriers. *Measurement*, 134: 66-82.
- Chen YH, Wang TC, Wu CY, 2011. Strategic decisions using the fuzzy PROMETHEE for IS outsourcing. *Expert Systems with Applications*, 38(10): 13216-13222.
- De SK, Biswas R, Roy AR, 2000. Some operations on intuitionistic fuzzy sets. *Fuzzy Sets and Systems*, 114: 477-484.
- Ecer F, 2018. Third-party logistics (3PLs) provider selection via fuzzy AHP and EDAS integrated model. *Technological and Economic Development of Economy*, 24(2): 615-634.
- Ecer F, 2022. An extended MAIRCA method using intuitionistic fuzzy sets for coronavirus vaccine selection in the age of COVID-19. *Neural Computing & Applications*, doi. 10.1007/s00521-021-06728-7.
- Erkayman B, Gundogar E, Yilmaz A, 2012. An integrated fuzzy approach for strategic alliance partner selection in third-party logistics. *Scientific World Journal*, Article No: 486306.
- Faisal MN, Raza SA, 2016. IT outsourcing intent in academic institutions in GCC countries: An empirical investigation and multi-criteria decision model for vendor selection. *Journal of Enterprise Information Management*, 29(3): 432-453.
- Garg H, Vimala J, Rajareega S, Preethi D, Perez-Dominguez L, 2022. Complex intuitionistic fuzzy soft SWARA - COPRAS approach: An application of ERP software selection. *Aims Mathematics*, 7(4): 5895-5909.
- Gireesha O, Somu N, Krithivasan K, Sriram VSS, 2020. IIVIFS-WASPAS: An integrated multi-criteria decision-making perspective for cloud service provider selection. *Future Generation Computer Systems-The International Journal of Escience*, 103: 91-110.
- Govindan K, Khodaverdi R, Vafadarnikjoo A, 2016. A grey DEMATEL approach to develop third-party logistics provider selection criteria. *Industrial Management & Data Systems*, 116(4): 690-722.
- Govindan K, Kadzinski M, Ehling R, Miebs G, 2019. Selection of a sustainable third-party reverse logistics provider based on the robustness analysis of an outranking graph kernel conducted with ELECTRE I and SMAA. *Omega*, 85: 1-15.
- Göker N, Dursun M, Cedolin C, 2020. A novel IFCM integrated distance based hierarchical intuitionistic decision making procedure for agile supplier selection. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 38: 653-662.
- Ho W, He T, Lee CKM, Emrouznejad A, 2012. Strategic logistics outsourcing: An integrated QFD and fuzzy AHP approach. *Expert Systems with Applications*, 39(12): 10841-10850.

- Ji P, Zhang H, Wang J, 2018. Selecting an outsourcing provider based on the combined MABAC–ELECTRE method using single-valued neutrosophic linguistic sets. *Computers & Industrial Engineering*, 120: 429-441.
- Kahraman C, Parchami A, Onar SC, Öztaysi B, 2017. Process capability analysis using intuitionistic fuzzy sets. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 32: 1659-1671.
- Kahraman C, Öztaysi B, Çevik S, 2018. An integrated intuitionistic fuzzy AHP and TOPSIS approach to evaluation of outsource manufacturers. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 29(1): 283-297.
- Kahraman C, Onar SC, Öztaysi B, Şeker Ş, Karasan A, 2021. Integration of fuzzy AHP with other fuzzy multicriteria methods: A state of the art survey. *Journal of Multiple-Valued Logic and Soft Computing*, 35(1-2): 61-92.
- Karasan A, Kahraman C, 2019. A novel intuitionistic fuzzy DEMATEL - ANP - TOPSIS integrated methodology for freight village location selection. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 36(2): 1335-1352.
- Karasan A, Erdoğan M, İlbahar E, 2018. Prioritization of production strategies of a manufacturing plant by using an integrated intuitionistic fuzzy AHP & TOPSIS approach. *Journal of Enterprise Information Management*, 31(4): 510-528.
- Kaya I, 2012. Evaluation of outsourcing alternatives under fuzzy environment for waste management. *Resources Conservation and Recycling*, 60: 107-118.
- Kumar R, Harwinder S, Dureja JS, 2012. An approach to analyze logistic outsourcing problem in medium-scale organization by CFPR and VIKOR. *Journal of Manufacturing Technology Management*, 23(7): 885-898.
- Kumari R, Mishra AR, 2020. Multi-criteria COPRAS method based on parametric measures for intuitionistic fuzzy Sets: Application of green supplier selection. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Electrical Engineering*, 44: 1645-1662.
- Lei H, Ganjeizadeh F, Jayachandran PK, Ozcan P, 2017. A statistical analysis of the effects of Scrum and Kanban on software development projects. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 43: 59-67.
- Li YL, Ying CS, Chin KS, Yang HT, Xu J, 2018. Third-party reverse logistics provider selection approach based on hybrid-information MCDM and cumulative prospect theory. *Journal of Cleaner Production*, 195: 573-584.
- Liu LB, Berger P, Zeng A, Gerstenfeld A, 2008. Applying the analytic hierarchy process to outsourcing location decision. *Supply Chain Management: An International Journal*, 13(6): 435-449.
- Liu S, Hu YN, Zhang X, Li YF, Liu L, 2020. Blockchain service provider selection based on an integrated BWM-Entropy-TOPSIS method under an intuitionistic fuzzy environment. *IEEE Access*, 8: 104148.
- Ljubojevic S, Pamucar D, Jovanovic D, Vesovic V, 2019. Outsourcing transport service: a fuzzy multi-criteria methodology for provider selection based on comparison of the real and ideal parameters of providers. *Operational Research: An International Journal*, 19: 399-433.
- Mishra AR, Singh RK, Motwani D, 2020a. Intuitionistic fuzzy divergence measure-based ELECTRE method for performance of cellular mobile telephone service providers. *Neural Computing & Applications*, 32(8): 3901-3921.
- Mishra AR, Rani P, Mardani A, Pardasani KR, Govindan K, Alrasheedi M, 2020b. Healthcare evaluation in hazardous waste recycling using novel interval-valued intuitionistic fuzzy information based on complex proportional assessment method. *Computers & Industrial Engineering*, 139: 106140.
- Mishra AR, Rani P, Pandey K, Mardani A, Streimikis J, Streimikiene D, Alrasheedi M, 2020c. Novel multi-criteria intuitionistic fuzzy SWARA-COPRAS approach for sustainability evaluation of the bioenergy production process. *Sustainability*, 12(10): 4155.
- Opoku-Mensah E, Yin YM, Asiedu-Ayeh LO, Asante D, Tuffour P, Ampofo SA, 2021. Exploring governments' role in mergers and acquisitions using IVIF MULTIMOORA-COPRAS technique. *International Journal of Emerging Markets*, doi. 10.1108/IJOEM-11-2020-1405.
- Otay I, Öztaysi B, Onar SC, Kahraman C, 2017. Multi-expert performance evaluation of healthcare institutions using an integrated intuitionistic fuzzy AHP&DEA methodology. *Knowledge-Based Systems*, 133: 90-106.
- Perçin S, 2019. An integrated fuzzy SWARA and fuzzy AD approach for outsourcing provider selection. *Journal of Manufacturing Technology Management*, 30(2): 531-552.

- Perçin S, 2021. Circular supplier selection using interval-valued intuitionistic fuzzy sets. *Environment Development and Sustainability*, doi. 10.1007/s10668-021-01671-y.
- Rani P, Mishra AR, Ansari MD, Ali J, 2021. Assessment of performance of telecom service providers using intuitionistic fuzzy grey relational analysis framework (IF-GRA). *Soft Computing*, 25: 1983-1993.
- Schitea D, Deveci M, Iordache M, Bilgili K, Akyurt İZ, Iordache I, 2019. Hydrogen mobility roll-up site selection using intuitionistic fuzzy sets based WASPAS, COPRAS and EDAS. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(16): 8585-8600.
- Sen DK, Datta S, Mahapatra SS, 2017. Decision support framework for selection of 3PL service providers: Dominance-based approach in combination with grey set theory. *International Journal of Information Technology & Decision Making*, 16(1): 25-57.
- Singh R, Gunasekaran A, Kumar P, 2018. Third party logistics (3PL) selection for cold chain management: a fuzzy AHP and fuzzy TOPSIS approach. *Annals of Operations Research*, 267: 531-553.
- Şeker Ş, 2020. A novel integrated MCDM approach: An application for selection of the optimal Fiber optical access network strategy. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 38(1): 565-575.
- Tjader Y, May JH, Shang J, Vargas LG, Gao N, 2014. Firm-level outsourcing decision making: A balanced scorecard-based analytic network process model. *International Journal of Production Economics*, 147: 614-623.
- Totten J, 2017. Critical success factors for agile project management in non-software related product development teams. Ph.D. thesis, Western Michigan University.
- Tsai WH, Leu JD, Liu JY, Lin SJ, Shaw MJ, 2010. A MCDM approach for sourcing strategy mix decision in IT projects. *Expert Systems with Applications*, 37: 3870-3886.
- Uygun O, Kacamak H, Kahraman UA, 2015. An integrated DEMATEL and Fuzzy ANP techniques for evaluation and selection of outsourcing provider for a telecommunication company. *Computers & Industrial Engineering*, 86: 137-146.
- Wang LE, Liu HC, Quan MY, 2016. Evaluating the risk of failure modes with a hybrid MCDM model under interval-valued intuitionistic fuzzy environments. *Computers & Industrial Engineering*, 102: 175-185.
- Wang CN, Nguyen NAT, Dang TT, Lu CM, 2021. A compromised decision-making approach to third-party logistics selection in sustainable supply chain using fuzzy AHP and fuzzy VIKOR methods. *Mathematics*, 9(8): 886.
- Xu ZS, 2007. Intuitionistic fuzzy aggregation operators. *IEEE Transactions on Fuzzy Systems*, 15(6): 1179-1187.
- Xu GL, Wan SP, Xie XL, 2015. A selection method based on MAGDM with interval-valued intuitionistic fuzzy sets. *Mathematical Problems in Engineering*, Article ID 791204, 1-13.
- Yıldırım BF, 2019. Evaluation of credit card platforms using intuitionistic fuzzy TOPSIS method. *Journal of BRSA Banking and Financial Markets*, 13(1): 37-58.
- Zadeh LA, 1965. *Information and Control*, 8: 338-353.
- Zarbakshnia N, Wu Y, Govindan K, Soleimani H, 2020. A novel hybrid multiple attribute decision-making approach for outsourcing sustainable reverse logistics. *Journal of Cleaner Production*, 242: 118-461.
- Zavadskas EK, Kaklauskas A, 1996. Determination of an efficient contractor by using the new method of multicriteria assessment. In: langford, D. a. and retik, a. (eds.) *International symposium for "The organisation and management of construction"*. Shaping theory and practice. Managing the construction project and managing risk. *CIB W*, 65(2): 95-104.

**Atf İçin:** Yıldırım H, Çakır R, 2022. Polar Olmayan ZnO/BeMgZnO Kuantum Kuyularında Altbantlar Arası Geçişler: Fiziksel Boyut, Konsantrasyon ve Donör Seviyesinin Etkileri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2113 - 2128.

**To Cite:** Yıldırım H, Çakır R, 2022. Intersubband Transitions in Nonpolar ZnO/BeMgZnO Quantum Wells: Effects of Physical Dimension, Concentration and Donor Level. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2113 - 2128.

### **Polar Olmayan ZnO/BeMgZnO Kuantum Kuyularında Altbantlar Arası Geçişler: Fiziksel Boyut, Konsantrasyon ve Donör Seviyesinin Etkileri**

Hasan YILDIRIM<sup>1\*</sup>, Raşit ÇAKIR<sup>2</sup>

**ÖZET:** Polar ve semipolar yönlerde büyütülen BeMgZnO bariyer tabakaları üzerindeki ZnO kuyu katmanlarının polarizasyon özellikleri araştırıldı. Gevşemiş ve gerilmiş bariyer katmanların durumları göz önünde bulunduruldu. Arayüzlerdeki polarizasyon farkının, kuyu tabakası içinde  $8 \text{ MV cm}^{-1}$  büyüklüğünde yerleşik bir elektrik alanına yol açtığı bulundu. Polar olmayan ZnO/BeMgZnO kuantum kuyuları, altbantlar arası geçişler açısından incelendi. Hesaplamalar Be ve Mg konsantrasyonlarını sırasıyla 0.18 ve 0.5'e kadar kapsamaktadır. 50 ila 700 meV arasında değişen altbantlar arası geçiş (ISBT) enerjilerinin mümkün olduğu bulundu. Bariyer kalınlığının ISBT enerjileri üzerindeki etkisi incelendi. Sonuçlar, enerjilere kıyasla ISBT enerjilerinde önemsiz değişiklikler olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** ZnO, BeMgZnO, altbantlar arası geçişler, kuantum kuyuları

### **Intersubband Transitions in Nonpolar ZnO/BeMgZnO Quantum Wells: Effects of Physical Dimension, Concentration and Donor Level**

**ABSTRACT:** Polarization properties of ZnO well layers on BeMgZnO barrier layers grown in polar and semipolar orientations have been investigated. Cases of relaxed and strained barrier layers are considered. It is found that the polarization difference at the interfaces leads to a built-in electric field inside the well layer as much as  $8 \text{ MV cm}^{-1}$  in magnitude. Nonpolar ZnO/BeMgZnO quantum wells have been studied in terms of intersubband transitions. The calculations have covered Be and Mg concentrations up 0.18 and 0.5, respectively. It has been found that intersubband transition (ISBT) energies ranging from 50 to 700 meV are possible. The effect of barrier thickness on the ISBT energies has been studied. The results indicate insignificant changes in ISBT energies compared to the energies.

**Keywords:** ZnO, BeMgZnO, intersubband transitions, quantum wells

<sup>1</sup>Hasan YILDIRIM ([Orcid ID:0000-0002-7436-7759](https://orcid.org/0000-0002-7436-7759)), Karabük University, Faculty of Health Sciences, Department of Occupational Health and Safety, Karabük, Türkiye

<sup>2</sup>Raşit ÇAKIR ([Orcid ID:0000-0002-7104-9069](https://orcid.org/0000-0002-7104-9069)), Recep Tayyip Erdoğan University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, Rize, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Raşit ÇAKIR, e-mail: rasit.cakir@erdogan.edu.tr

## INTRODUCTION

ZnO is a wideband gap material with a band gap of 3.3 eV. Low dimensional structures of ZnO, together with its several alloys, such as ZnCdO, ZnMgO, and ZnBeO, have been studied (Ryu et al., 2006; Sadofev et al., 2007; Lange et al., 2011; Park et al., 2014; Pearton and Ren, 2014; Shteplyuk et al., 2015; Zhao et al., 2015; Orphal et al., 2017; Zúñiga-Pérez, 2017; Özgür et al., 2018; Liu et al., 2019; Sirkeli and Hartnagel, 2019; Yildirim, 2019; Pietrzyk et al., 2020; Park, 2020; Hong and Park, 2021; Meng et al., 2021; Yıldırım, 2021; Zhang, et al., 2022). It has been shown that ZnCdO/ZnO quantum wells are capable of emitting in the visible spectral range (Sadofev et al., 2007; Lange et al., 2011; Zúñiga-Pérez, 2017; Pietrzyk et al., 2020). Recent calculations on the intersubband transitions (ISBTs) in the ZnCdO/ZnO quantum wells show that these quantum wells yield in principle ISBT energies in THz and MIR ranges (Yildirim, 2019; Yıldırım, 2021). ZnO/ZnMgO quantum wells with a conduction band offset up to 0.7 eV offer ISBT energies reaching to the NIR region (Orphal et al., 2017). Recently, for instance, non-polar ZnO/ZnMgO quantum wells have been reported to have a THz electroluminescence (around 8.5 THz) based on intersubband transitions for the first time (Meng et al., 2021). Alloying ZnO with Be extends its band gap to the UV range (Ryu et al., 2006). In fact, an ultraviolet light emitting diode based on a BeZnO/ZnO active layer was fabricated (Ryu et al., 2006).

However, the binary materials BeO, CdO, and MgO have restricted solubility in ZnO, either because of having a different stable phase, like the rocksalt phase in the case of CdO and MgO, or having a much different covalent radius, like in the case of BeO (Toporkov et al., 2016; Zúñiga-Pérez, 2017; Zhang, et al., 2022). These parameters lead to a phase segregation in the ternary compounds of CdO, BeO and MgO with ZnO (Toporkov et al., 2016; Zúñiga-Pérez, 2017; Zhang, et al., 2022). To overcome such issues, a quaternary alloy BeMgZnO has been suggested (Toporkov et al., 2014; Toporkov et al., 2016). Achievement of fabrication of Schottky barriers on BeMgZnO/ZnO heterostructures with a high crystalline quality and a high two dimensional electron gas has been reported recently (Ullah et al., 2017; Ding et al., 2018).

To the best of our knowledge, studies on the optical and electronic properties of ZnO/Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O quantum wells are lacking in the literature. We believe that a thorough calculation of the polarization and the strain properties of the ZnO/ Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O quantum wells and the determination of the possible energy ranges due to the transitions of the electrons within the conduction band will contribute to the area of the applications of the ZnO-based heterostructures. We begin with the polarization properties of ZnO well layers on Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O barrier layers as a function of  $x$  and  $y$ . We consider two cases: the case of relaxed Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O layers and the case of strained Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O layers. Then, we discuss the built-in electric field inside the ZnO/Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O quantum wells oriented in polar and semipolar axes for both cases. Finally, we present the results of our calculations on the ISBT energies of the nonpolar ZnO/Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O quantum wells in the cases I and II. Our calculation includes the many-body effects and the effects of the changes in the Be and Mg concentrations, the physical dimension of the structure and the doping level.

## MATERIALS AND METHODS

### Polarization properties of polar and semipolar quantum wells

A wurtzite ZnO/Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O quantum well can be formed basically by squeezing the ZnO well layer between two Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O layers. A square well potential is established along the structure due to the special alignment of the band gaps of the constituting materials. But, these wurtzite materials possess spontaneous and piezoelectric polarization properties and the difference between the total

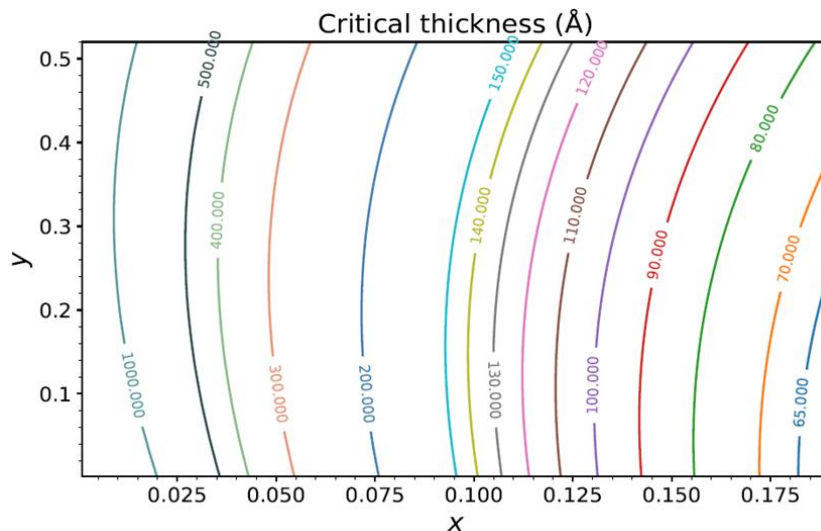
polarization of each material at the interfaces of the structure creates a built-in electric field along it (Zúñiga-Pérez, 2017; Zhang, et al., 2022). Therefore, the square potential energy profile of the quantum well is distorted and bent. Wurtzite ZnO/Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O quantum wells yield such bent potential energy profiles when they are grown along the polar or semipolar axis.

The piezoelectric polarization inside a well or barrier layer mainly depends on the strain present in it. We will consider two cases in this work: I) a thick BeMgZnO barrier layer relaxed on a substrate and II) a thin BeMgZnO barrier layer strained on a substrate. We do not deal with specifically a lattice-matching condition between the ZnO substrate and the BeMgZnO barrier layer. Therefore, the barrier layers in general will be strained. The case I models a quantum well with barriers assumed to be thick enough to be relaxed and strain-free. The case II models a quantum well with barriers assumed thin to include the strain. The first case yields only a spontaneous polarization inside the BeMgZnO barrier layer but it allows a piezoelectric and a spontaneous polarization inside the ZnO well layer. The second case yields both polarization types inside the barrier layer but it allows only a spontaneous polarization inside the well layer. Energy considerations limit the thickness of a layer to be grown pseudomorphically on a substrate (Harrison and Valavanis, 2016). There is a critical thickness for the layer above which it will have defects and imperfections. The critical thickness of a Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O layer on a substrate will mainly depend on the concentrations of its alloys. We will assume that the Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O barrier layer is grown on a ZnO substrate. A simple formula to calculate the critical thickness  $L_c$  of a layer with a lattice constant  $a_0$  grown on a substrate with a lattice constant  $a_s$  is given by (Holec et al., 2007; Shein et al., 2007; Harrison and Valavanis, 2016)

$$L_c = \frac{a_0}{\sqrt{2\pi f}} \frac{1-v/4}{1+v} \left[ \ln \left( \frac{\sqrt{2}L_c}{a_0} \right) + 1 \right] \quad (1)$$

where  $v$  is the Poisson ratio and  $f$  is the misfit between the substrate and the layer and it is given by

$$f = \left| \frac{a_s - a_0}{a_0} \right| \quad (2)$$



**Figure.1.** Critical thickness values of a Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O layer strained on a ZnO substrate as a function of the Be and Mg concentrations

Figure.1 depicts the critical thickness values as a function of both  $x$  and  $y$ . The material parameters used in the calculation are listed in Table 1. Those of the quaternary alloy, Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O, except for the lattice constants  $a_0$ ,  $c_0$  and the band gap  $E_g$ , are calculated by applying an expression which uses a linear combination of the binary material parameters. A nonlinear expression (Toporkov et al., 2016) as



given in Equation (2) is applied to each of  $a_0$ ,  $c_0$  and  $E_g$ . The bowing parameters of these quantities are listed in Table 2. According to Figure.1, the  $L_c$  values go up as the Mg concentration of the quaternary alloy increases. This is reasonable as the binary MgO has a lattice constant very close to that of the binary ZnO. However, the  $L_c$  values quickly drop with the increasing Be concentration:  $L_c$  reaches to the values as low as  $\approx 65 \text{ \AA}$  around  $x = 0.19$ . So, we can say that the large difference between the lattice constants of the binaries BeO and ZnO may not allow thick BeMgZnO layers to be grown pseudomorphically on a ZnO substrate.

**Table 1.** Material parameters of the binary compounds that are used in the calculations

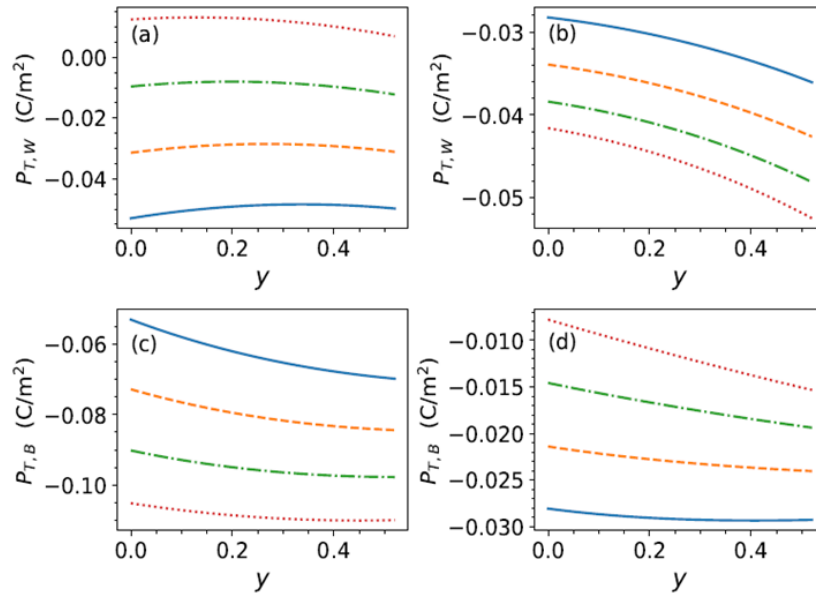
Parameter (Unit)	Meaning	BeO	MgO	ZnO	Ref(s).
$a_0$ (Å)	Lattice constant	2.72	3.32	3.3	(Toporkov et al., 2016)
$a_{ct}$ (eV)	Deformation potential	2.165	3.98	2.165	(Yan et al., 2012; Wagner et al., 2013)
$a_{cz}$ (eV)	Deformation potential	1.705	0.975	1.705	(Yan et al., 2012; Wagner et al., 2013)
$c_0$ (Å)	Lattice constant	4.393	5.056	5.285	(Toporkov et al., 2016)
$C_{11}$ (GPa)	Elastic constant	461	205	209.7	(Özgür et al., 2005; Duman et al., 2009; Jang and Chichibu, 2012)
$C_{12}$ (GPa)	Elastic constant	126	80	121.1	(Özgür et al., 2005; Duman et al., 2009; Jang and Chichibu, 2012)
$C_{13}$ (GPa)	Elastic constant	88	88	105.1	(Özgür et al., 2005; Duman et al., 2009; Jang and Chichibu, 2012)
$C_{33}$ (GPa)	Elastic constant	491	222	210.9	(Özgür et al., 2005; Duman et al., 2009; Jang and Chichibu, 2012)
$C_{44}$ (GPa)	Elastic constant	147	58	42.47	(Özgür et al., 2005; Duman et al., 2009; Jang and Chichibu, 2012)
$e_{15}$ (C m <sup>-2</sup> )	Piezoelectric constant	-0.174	-0.36	-0.37	(Özgür et al., 2005; Duan et al., 2008; Jang and Chichibu, 2012)
$e_{31}$ (C m <sup>-2</sup> )	Piezoelectric constant	-0.317	-0.78	-0.62	(Özgür et al., 2005; Duan et al., 2008; Jang and Chichibu, 2012)
$e_{33}$ (C m <sup>-2</sup> )	Piezoelectric constant	0.56	0.14	0.96	(Özgür et al., 2005; Duan et al., 2008; Jang and Chichibu, 2012)
$\epsilon_{\infty,z}$	Dielectric constant	3	3.02	3.78	(Özgür et al., 2005; Duman et al., 2009; Schleife et al., 2009)
$\epsilon_{s,z}$	Dielectric constant	7.73	9.87	8.91	(Özgür et al., 2005; Duman et al., 2009; Schleife et al., 2009)
$E_g$ (eV)	Band gap	10.2	5.87	3.43	(Toporkov et al., 2016)
$m_z^*$	Effective mass	0.58	0.42	0.25	(Xu and Ching, 1993; Schleife et al., 2009; Jang and Chichibu, 2012)
$P_{SP}$ (C m <sup>-2</sup> )	Spontaneous polarization	-0.045	-0.08	-0.053	(Ullah, 2017; Jang and Chichibu, 2012)

**Table 2.** The bowing parameters of the lattice constants and the energy band gap

Bowing parameter	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$E_g$ (eV)
$b_{BeZnO}$	-0.043	-0.043	6.94
$b_{MgZnO}$	0.061	-0.172	0.277
$b_{xy}$	-0.14	0.427	-2.79

We have calculated the polarization properties of the well and barrier layers for a ZnO/Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O quantum well in the cases I and II. We consider the polar and semipolar growths for the well. The expressions for the piezoelectric polarization  $P_{PZ}$  and the spontaneous polarization  $P_{SP}$  written for the polar and semipolar axes are taken from Refs. (Romanov et al., 2006; Grundmann and Zúñiga-Pérez, 2015; Yıldırım, 2021). Figure.2 (a) and (b) depict the total polarization inside the ZnO well layer of the quantum well for the polar and semipolar orientations, respectively, in the case I. The barrier layer is relaxed so its polarization property is governed by its spontaneous polarization. However, the well layer admits both the piezoelectric and spontaneous polarizations as it is strained. According to the panel (a),  $P_{T,W}$  values go up and finally become positive as the Be concentration increases. That means the introduced piezoelectric polarization inside the well layer is positive as the  $P_{SP}$  of ZnO the layer is

$-0.053 \text{ C m}^{-2}$ . This is expected because the compressive strain inside the ZnO layer becomes larger as the the Be concentration increases and that leads to a positive piezoelectric polarization inside the layer. Note that the  $P_{T,W}$  values are less sensitive to the changes in the Mg concentration. In the case of the semipolar growth,  $P_{T,W}$  is totally negative for all values of  $x$  and  $y$  as shown in the panel (b). That means  $P_{PZ}$  becomes negative with this choice of the growth axis. Besides, its change with the Mg concentration is noticeable: it goes down with the increasing  $y$  values.

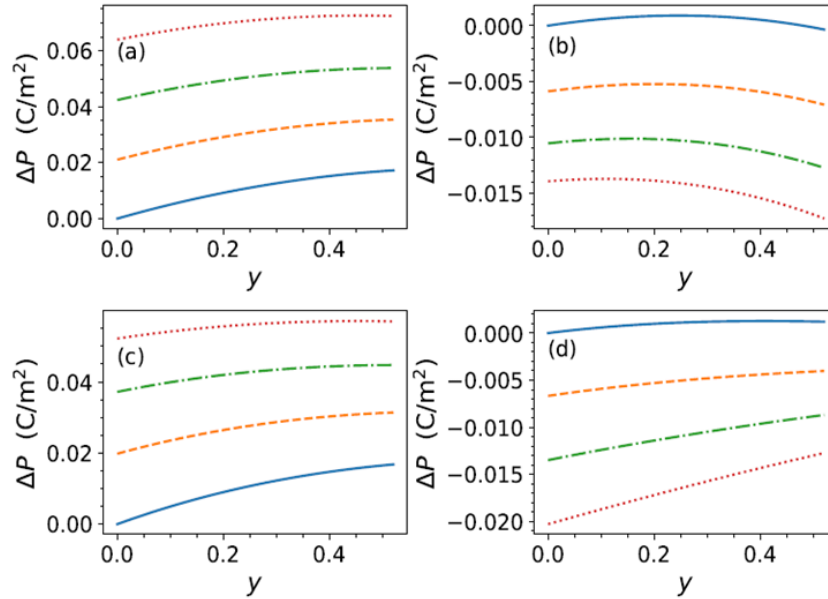


**Figure.2.** The total polarization in a ZnO layer strained on a relaxed  $\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$  layer as a function the Mg concentration,  $y$ : (a) when the growth axis is the polar axis and (b) the semipolar axis. The total polarization in a  $\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$  layer strained on a ZnO substrate as a function the Mg concentration,  $y$ : (c) when the growth axis is the polar axis and (d) the semipolar axis. The solid, dashed, dashed-dotted, and dotted lines stand for  $x = 0, 0.06, 0.12,$  and  $0.18,$  respectively, in all panels

The panels (c) and (d) of Figure.2 present the results for the polar and semipolar orientations, respectively, in the case II. The barrier layer is under a tensile strain but the well layer is strain free. That causes a negative piezoelectric polarization inside the barrier layer and makes  $P_{PZ}$  increase in the negative direction. Therefore  $P_{T,B}$  goes down as  $x$  increases. On the other hand, the semipolar growth reverses this trend and  $P_{T,B}$  goes up as  $x$  increases. The increasing Mg concentration reduces the total polarization inside the barrier layer in both orientations.

The built-in electric field (Harrison and Valavanis, 2016)  $F_{bi}$  inside a well layer of a polar quantum well is proportional to the polarization difference at the interfaces of the structure. Therefore, the polarization difference at the interface of the ZnO and  $\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$  layers has been calculated and the results are plotted in Figure.3. The panels (a) and (b) show the results for the polar and semipolar orientations, respectively, in the case I. Note that the  $\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$  layer possesses only a spontaneous polarization as it is assumed to be relaxed over the substrate.  $\Delta P$  in the case of the polar growth is positive and it becomes larger as  $x$  increases because of the negative polarization of the  $\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$  layer. On the contrary,  $\Delta P$  in the case of the semipolar growth changes sign with the decreasing Be concentration. According to the panel (b), it is possible that there is a zero polarization difference around  $x = 0$  for all  $y$ . The panels (c) and (d) show the results for the polar and semipolar orientations, respectively, in the case II.  $\Delta P$  in the case of the polar growth is positive for all  $x$  and  $y$ . This is because

$P_{T,B}$  is more negative than  $P_{T,W}$ . While  $\Delta P$  is still negative nearly for all  $x$  and  $y$  for the semipolar growth, it becomes almost zero for  $x = 0$ .

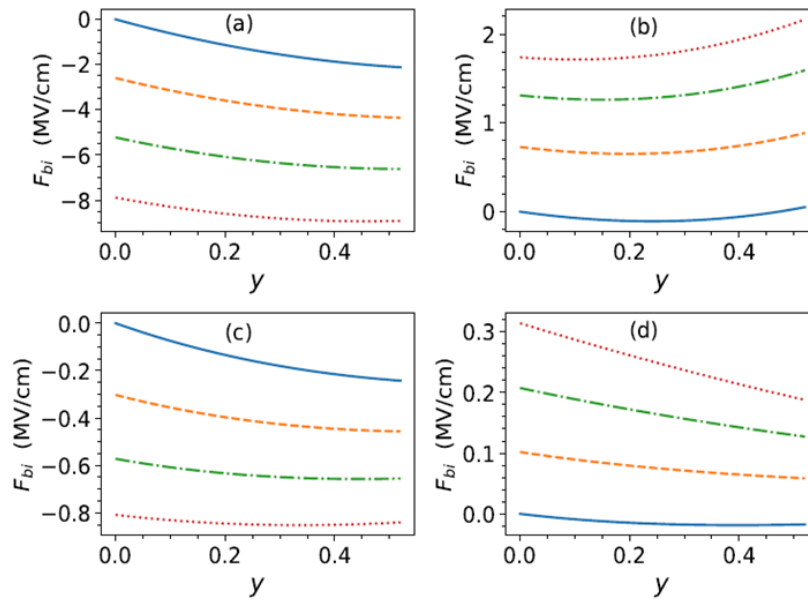


**Figure.3.** The polarization difference between those of a relaxed  $\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$  barrier layer and a ZnO well layer strained on it as a function the Mg concentration,  $y$ : (a) when the growth axis is the polar axis and (b) the semipolar axis.

The polarization difference between those of a ZnO well layer and  $\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$  barrier layer strained on a ZnO substrate as a function the Mg concentration,  $y$ : (c) when the growth axis is the polar axis and (d) the semipolar axis. The solid, dashed, dashed-dotted, and dotted lines stand for  $x = 0, 0.06, 0.12,$  and  $0.18,$  respectively, in all panels

### Built-in electric field inside polar and semipolar quantum wells

We have calculated the built-in electric field (Harrison and Valavanis, 2016),  $F_{bi}$ , inside the well layer of a  $30 - \text{\AA}$   $\text{ZnO}/\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$  quantum well oriented in polar and semipolar axes. Figure.4 shows the results as a function of  $y$  for several chosen values of  $x$ . The panels (a) and (b) are for the quantum wells oriented in the polar and semipolar axes, respectively, in the case I.  $F_{bi}$  for the polar quantum wells becomes large in magnitude with the increasing Be concentration in accordance with the panel (a) of Figure.3. The magnitude of  $F_{bi}$  exceeds  $8 \text{ MV cm}^{-1}$ . The quantum wells oriented in the semipolar axis has  $F_{bi}$  values in magnitude nearly a quarter of those shown in the panel (b). Particularly, the values become positive, in other words,  $F_{bi}$  changes direction in the semipolar orientation. Indeed this is a consequence of the sign reversal of the polarization difference at the well-barrier interface as shown in the panel (b) of Figure.3. Note that  $F_{bi}$  becomes almost zero for  $x = 0$  as shown by the blue solid line in the panel. The field values are less sensitive to the changes in the Mg concentration for both orientations. The results of the calculations carried out for the case II are depicted in the panels (a) and (b) for the polar and semipolar orientations, respectively. The case II, that is the case of thin barrier layers strained on the substrate, leads to the  $F_{bi}$  values reduced in magnitude for both orientations. The main reason behind this is the decreasing barrier width (Harrison and Valavanis, 2016). A consequence of making the barriers thinner is that the built-in electric field inside the barrier layer increases in magnitude.

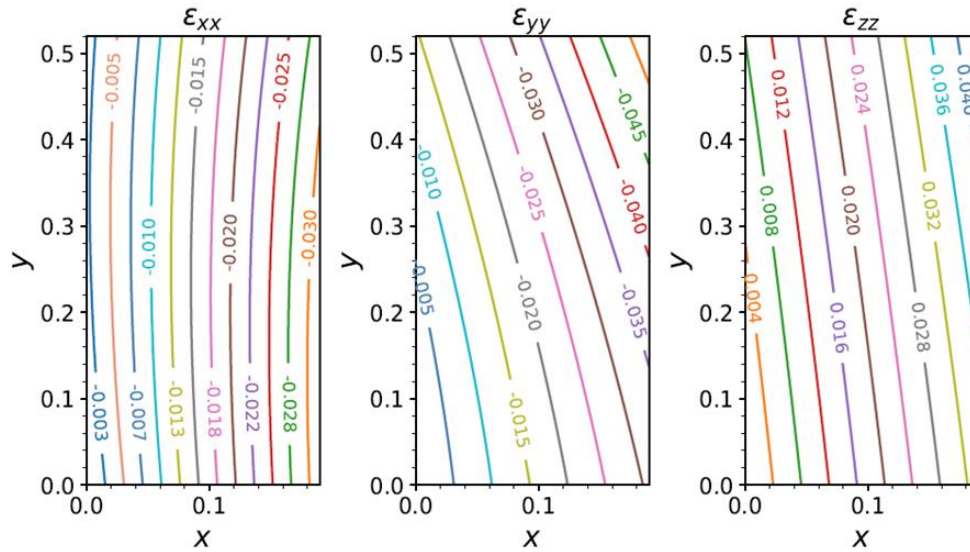


**Figure.4.** The built-in electric field inside the well layer of a  $30 - \text{\AA}$  ZnO/Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O quantum well in the case of the relaxed barrier layer: (a) when the growth axis is the polar axis and (b) the semipolar axis. The built-in electric field inside the well layer of a  $30 - \text{\AA}$  ZnO/Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O quantum well in the case of the strained barrier layer: (c) when the growth axis is the polar axis and (d) the semipolar axis. The solid, dashed, dashed-dotted, and dotted lines stand for  $x = 0, 0.06, 0.12, \text{ and } 0.18$ , respectively, in all panels

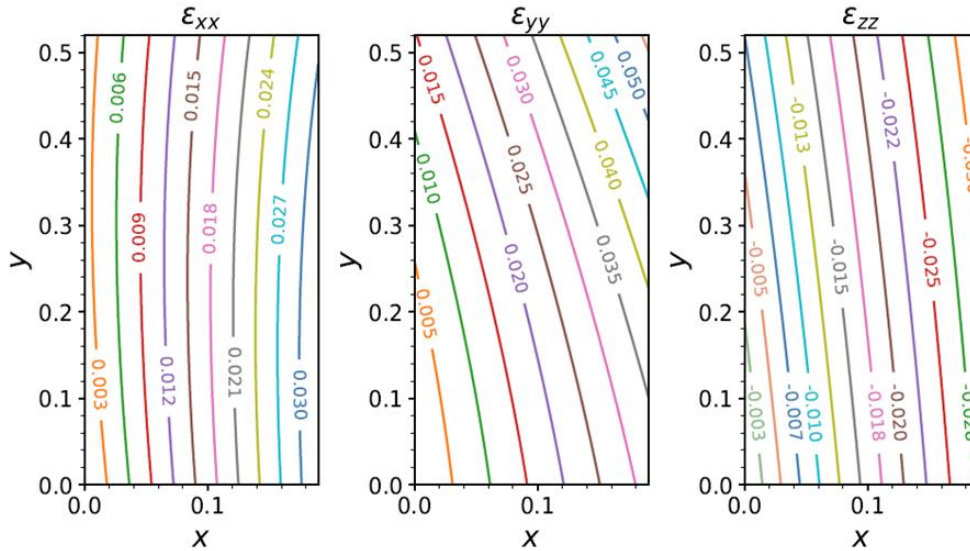
### Nonpolar quantum wells

The bending of the potential energy profile by the built-in electric field inside the wurtzite quantum well structures introduces undesired results regarding their optical and electrical properties (Feezell et al., 2013; Monavarian et al., 2018; Yıldırım, 2021). The arising triangular potential energy profile around the well region may cause an ISBT energy for the conduction band electrons persistent around a value despite the increasing well width. The distortion of the wave functions by the field reduces their overlaps and therefore yields a smaller oscillator strength (Feezell et al., 2013; Monavarian et al., 2018; Yıldırım, 2021). To eliminate these effects, quantum well structures grown in a nonpolar orientation have been suggested (Meng et al., 2019).

While such a growth removes the built-in electric field, the layers in the structure can be strained. Therefore, it is necessary to discuss the amount of the strain in the layers in this orientation. The lattice constant of the binary BeO is much less than those of the binaries MgO and ZnO. Therefore, a compressive strain is expected inside a ZnO well layer when it is grown on a relaxed Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O barrier layer (that is, the case I). Figure.5 depicts the nonzero components of the strain tensor  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$  and  $\epsilon_{zz}$  inside the ZnO well layer as a function of the Be and Mg concentrations when the structure has a nonpolar growth. The calculated in-plane strains are negative and they grow in magnitude especially as  $x$  becomes larger. The  $\epsilon_{yy}$  values are generally greater in magnitude than the  $\epsilon_{xx}$  values.  $\epsilon_{yy}$  reaches to the values as large as 5% in magnitude. However, the out-of plane component,  $\epsilon_{zz}$ , is positive but it also goes up as both concentration values increase. It is around 4% at maximum. The calculated strain values are greater than in magnitude those inside nonpolar ZnCdO/ZnO quantum wells (Yıldırım, 2021).



**Figure.5.** Strain components as a function of the concentrations,  $x$  and  $y$ , in a ZnO well layer grown on a relaxed  $\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$  barrier layer in nonpolar orientation



**Figure.6.** Strain components as a function of the concentrations,  $x$  and  $y$ , in a  $\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$  barrier layer strained on a ZnO substrate in nonpolar orientation

The ZnO well layers do not have any strain in the case II. However, the thin BeMgZnO barrier layers are strained on the ZnO substrate. The results of the calculations of the strain inside the barrier layers in this case are plotted in Figure.6 as a function of the Be and Mg concentrations. The strain components have opposite signs compared to those shown in Figure.5. As for their magnitudes, the in-plane strains are comparable but the out-of plane component,  $\epsilon_{zz}$ , is smaller. Consequences of the calculated strains in both cases, that is the cases I and II, for the energy band gap and therefore the conduction band off set are taken into account, when the ISBT energies in the nonpolar quantum wells of ZnO/BeMgZnO are computed.

The ISBT energies of the conduction band electrons in the nonpolar ZnO/ $\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$  quantum wells are calculated by applying the effective mass and envelope function approximations. Within these approximations (Harrison and Valavanis, 2016), the Hamiltonian of an electron can be expressed as:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m^*(z)} \frac{\partial}{\partial z} + V(z) + V_s(z) - e\phi(z) + V_{xc}(z) \tag{1}$$

where  $V(z)$  is the conduction band offset, which is given by 67.5% of the difference between the band gaps of the well and barrier layers (Meng et al., 2019),  $\varphi(z)$  is the electrostatic potential due to the free and bound charges,  $V_s(z)$  is the strain-induced shift in the conduction band edge (Harrison and Valavanis, 2016), and  $V_{xc}$  is the exchange-correlation energy (Helm, 1999).

There are few works on the band gap of the quaternary compound (Toporkov et al., 2016; Zhao et al., 2018)), BeMgZnO. According to DFT calculations given in Ref. (Toporkov et al., 2016), the band gap and lattice constants of the quaternary alloy non-linearly depend on the concentrations of its binary alloys. That is, the band gap,  $E_g$  and the lattice constants,  $a_0$  and  $c_0$ , of the quaternary compound  $Be_xMg_yZn_{1-x-y}O$  are formulated as (Toporkov et al., 2016).

$$\begin{aligned} A(Be_xMg_yZn_{1-x-y}O) \\ = xA(BeO) + yA(MgO) + (1-x-y)A(ZnO) - b_{BeZnO}x(1-x) \\ - b_{MgZnO}y(1-y) - b_{xy}xy \end{aligned} \quad (2)$$

where  $A$  is either of the quantities,  $b_{BeZnO}$ ,  $b_{MgZnO}$  and  $b_{xy}$  are the bowing parameters for the related quantity. Equation (2) is in good agreement with the outcomes of the experimental studies on the MBE grown quaternary BeMgZnO thin films up to  $x = 0.19$  and  $y = 0.52$  (Toporkov et al., 2016). The bowing parameters are listed in Table 2.

The strain-induced shift in the conduction band edge is calculated through the following expression (Harrison and Valavanis, 2016):

$$V_s(z) = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})a_{ct} + \epsilon_{zz}a_{cz} \quad (3)$$

where  $a_{ct}$  and  $a_{cz}$  are the conduction band deformation potentials in the directions perpendicular and parallel to the growth axis, respectively.

The electrostatic potential is computed through the Poisson equation:

$$\frac{d}{dz} \epsilon_0 \epsilon(z) \frac{d}{dz} \varphi(z) = e[n(z) - N_D^+(z)] \quad (4)$$

where  $\epsilon$  is the static dielectric constant,  $n(z)$  and  $N_D^+$  are the electron and ionized donor densities, respectively (Gunna et al., 2007).

The intersubband absorption spectrum of the quantum well is influenced by the many-body effects, such that a peak in the spectrum does not occur at the bare ISBT energy  $E_{ij}$ , where  $i$  and  $j$  stand for the subband index, but it shifts to an energy given by (Gunna et al., 2007):

$$\tilde{E}_{ij} = E_{ij} \sqrt{1 + \alpha_{ij} - \beta_{ij}} \quad (5)$$

where  $i > j$ . The quantities  $\alpha_{ij}$  and  $\beta_{ij}$  are known as the the depolarization and excitonic shift parameters (Gunna et al., 2007), respectively. These parameters can be computed through the expressions given by (Gunna et al., 2007):

$$\alpha_{ij} = \frac{2e^2 \Delta n_s}{\epsilon_0 \epsilon_s E_{ij}} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ \int_{-\infty}^z dz' \phi_i(z') \phi_j(z') \right]^2 \quad (6)$$

and

$$\beta_{ij} = \frac{2 \Delta n_s}{E_{ij}} \int_{-\infty}^{\infty} dz |\phi_i(z)|^2 |\phi_j(z)|^2 \frac{\partial V_{xc}[n(z)]}{\partial n(z)} \quad (7)$$

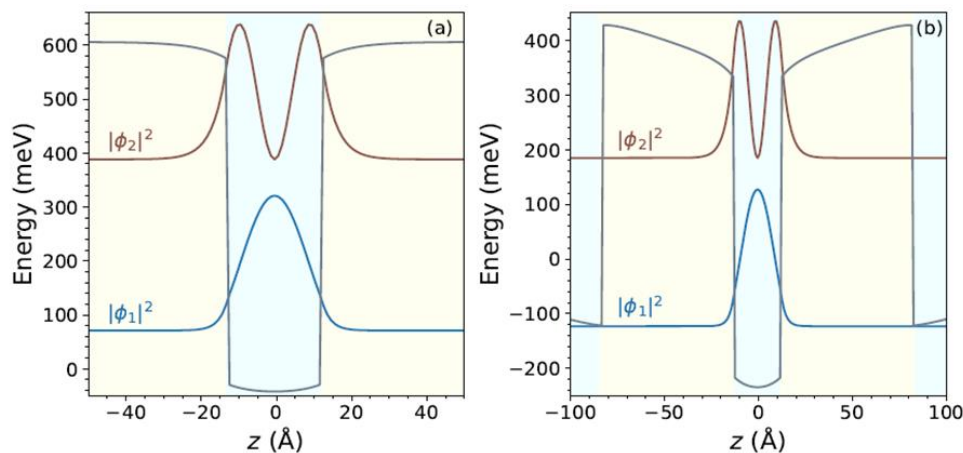
where  $\Delta n_s$  represents the areal electron concentration difference between the corresponding energy states, and  $\phi_i(z)$  is the wave function of the  $i$ th subband.

Equations (1) and (4) are self-consistently solved by using an iterative method based on a predictor-corrector approach (Gunna et al., 2007) following their discretization through finite differences.

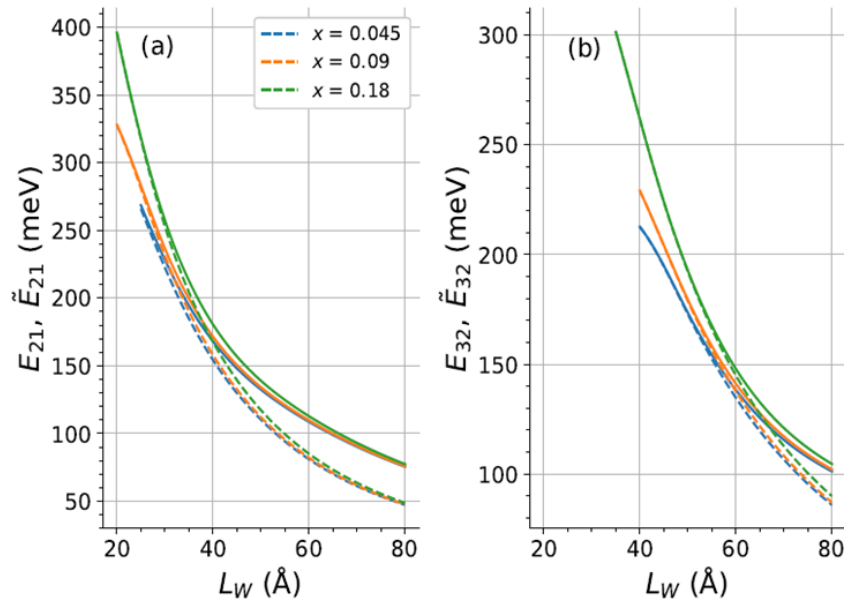
## RESULTS AND DISCUSSION

We have calculated the potential energy profile of a nonpolar  $30 - \text{\AA}$  ZnO/Be<sub>0.18</sub>Mg<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.57</sub>O quantum well, uniformly doped to  $1 \times 10^{25} m^{-3}$ , in the cases I and II. Figure.7 (a) depicts the potential energy profile in the case I. The squared wave functions of the ground and the first excited states are also plotted in the same graph. Since the well layer is narrow, the quantum well admits only two bound states. The ISBT energy between them is 317 meV, but it becomes 319 meV following the addition of the many-body effects. The panel (b) of the same figure presents the plot of the potential energy profile in the case II. The barrier is  $70 \text{\AA}$  in width. With the introduction of the much thinner barrier layer, ISBT energy between the subband states drop to  $E_{21} = 308 \text{ meV}$  and  $\tilde{E}_{21} = 306 \text{ meV}$ . That is, nearly a 10 meV-change in the energies occurs. However, one important consequence of the making the barrier layer thinner is that a set of quasibound states (not shown) are introduced to the regions before the left barrier and after the right barrier.

Figure.8 depicts the ISBT energies between the subbands in nonpolar ZnO/Be<sub>x</sub>Mg<sub>0.75</sub>Zn<sub>0.75-x</sub>O quantum wells, uniformly doped to  $1 \times 10^{25} m^{-3}$ , as a function of the well width  $L_W$  in the case I. The lowest three subbands are considered: the panel (a) shows the transition energies between the ground and the first excited states, while the panel (b) shows those between the first and second excited states. Three different values of the Be concentration are applied: 0.045, 0.09 and 0.18. The solid lines stand for the energies when the depolarization and the excitonic shift parameters are included into the calculations. The contribution of the parameters becomes important as the quantum well becomes wider. These parameters provide less than 10% fractional change when  $L_W \leq 40 \text{\AA}$  for  $E_{21}$  and when  $L_W \leq 70 \text{\AA}$  for  $E_{32}$ . It is obvious that these parameters will contribute more if the doping level increases. In terms of wavelength, the calculated transition energies are between around  $3.1$  and  $24.8 \mu m$  for  $E_{21}$  and between around  $4.13$  and  $13.8 \mu m$  for  $E_{32}$ , in other words; they fall into the mid-infrared region of the light.

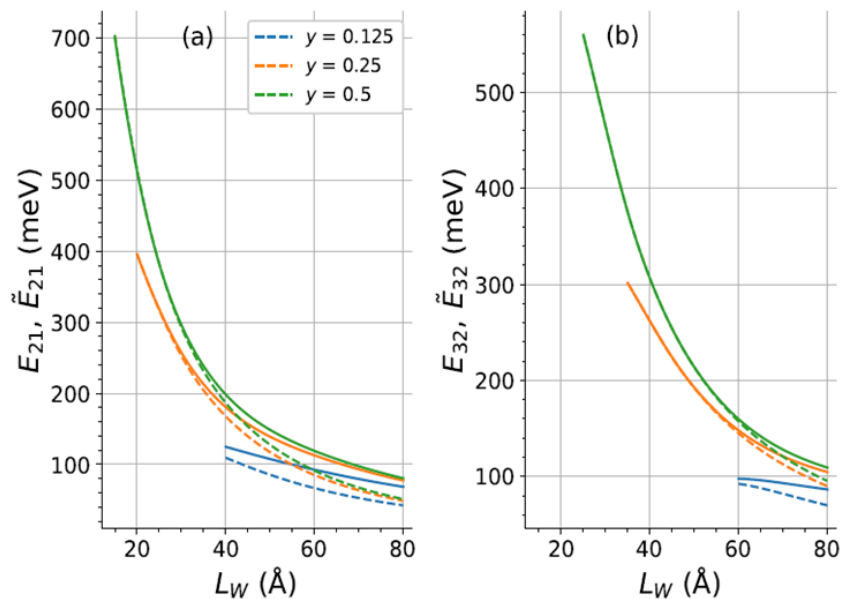


**Figure.7.** The potential energy profile of a nonpolar  $25 - \text{\AA}$  ZnO/Be<sub>0.18</sub>Mg<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.57</sub>O quantum well together with the squared wave functions of its ground and first excited subbands: (a) The case of the relaxed barrier layer and (b) the case of the strained barrier layer. The squared wave functions are positioned at their respective subband energies. The well region is assumed to be uniformly doped to  $1 \times 10^{25} m^{-3}$



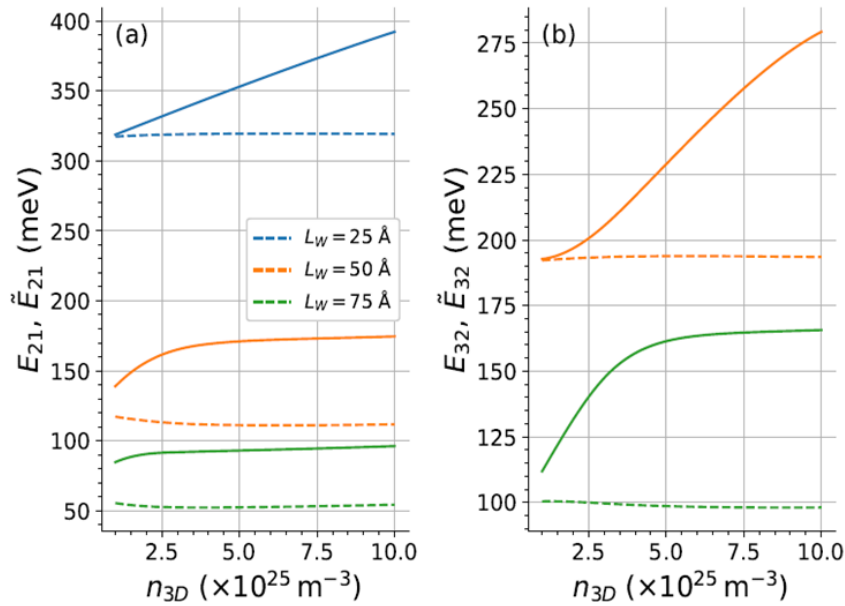
**Figure.8.** Intersubband transition energies between the ground and the first two excited states in nonpolar ZnO/Be<sub>x</sub>Mg<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75-x</sub>O quantum wells as a function of the well width,  $L_W$ . The barrier layer is relaxed. Solid lines indicate the transition energies following the addition of the depolarization and excitonic shift parameters

The band gap of the nonpolar ZnO/Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O quantum well depends on the Mg concentration as well as the Be concentration. Figure.9 displays the ISBT energies between the subbands of the quantum well in the case I. Three different values of the Mg concentration (0.125, 0.25 and 0.5) are considered while  $x$  is kept fixed at 0.18. The solid lines stand for the transition energies when the depolarization and excitonic shift parameters are included into the calculations. The narrow quantum wells, such that  $L_W \leq 40 \text{ \AA}$ , do not admit a first excited state at low  $y$  values. As the  $y$  value increases, the  $E_{21}$  intersubband transition energy goes up to 700 meV. The contribution of the many-body effects to the ISBT energies becomes less important as the wells become narrow as in the previous calculations, shown in Figure.6. The available ISBT energies lie between nearly 1.77 and 24.8  $\mu\text{m}$  in terms of wavelength, or they fall into far- and mid-infrared regions of the light.



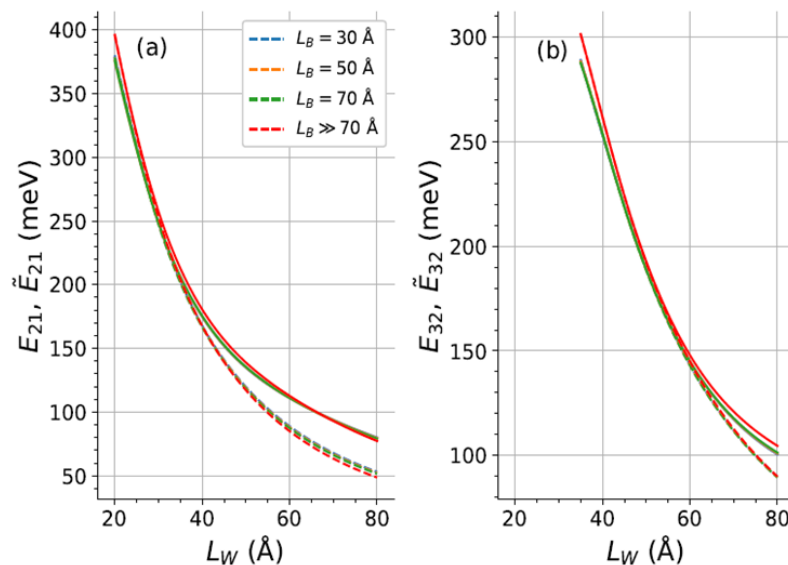
**Figure.9.** Intersubband transition energies between the ground and the first two excited states in nonpolar ZnO/Be<sub>0.18</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>0.82-y</sub>O quantum wells as a function of the well width,  $L_W$ . The barrier layer is relaxed. Solid lines indicate the transition energies following the addition of the depolarization and excitonic shift parameters





**Figure.10.** Intersubband transition energies between the ground and the first two excited states in nonpolar ZnO/Be<sub>0.18</sub>Mg<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.57</sub>O quantum wells as a function of the doping level of the well layer,  $n_{3D}$ . The barrier layer is relaxed. Solid lines indicate the transition energies following the addition of the depolarization and excitonic shift parameters

The doping level inside the well layer has an obvious effect on the transition energies. To see the extent of the effect, the calculated ISBT energies are plotted against the doping level in Figure.10 for three different values of the well width in the case I: 25, 50, and 75 Å. As in the previous plots, the solid lines indicate those energies including the depolarization and the excitonic shift parameters. The ISBT energies,  $E_{21}$  and  $E_{32}$ , change very little (a few meV) with the increasing doping level. However, the modified ISBT energies,  $\tilde{E}_{21}$  and  $\tilde{E}_{32}$ , deeply depend on the doping level. It is clear that the parameters contribute to the transition energies much more in the case of a wide well. For instance, the fractional changes in  $E_{21}$  are 23, 55, and 78% in the increasing order of the well width. These numbers for  $E_{32}$  drop to 44 and 69% for  $L_W = 50$  and  $75$  Å.



**Figure.11.** Intersubband transition energies between the ground and the first two excited states in nonpolar ZnO/Be<sub>0.18</sub>Mg<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.57</sub>O quantum wells as a function of the well width,  $L_W$ . The barrier layer is strained on a ZnO substrate. Red lines indicate calculations for the same quantum well with relaxed barrier.  $L_B$  is for the thickness of the barrier layer. Solid lines indicate the transition energies following the addition of the depolarization and excitonic shift parameters

Figure.11 depicts the ISBT energies ZnO/Be<sub>0.18</sub>Mg<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.57</sub>O quantum wells against  $L_W$  for several values of the barrier width,  $L_B$ , in the case II. Figure.11 also includes the result of the ZnO/Be<sub>0.18</sub>Mg<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.57</sub>O quantum wells of the case I shown by red lines for comparison.  $L_B$  has three different values: 30, 50, and 70 Å. The ISBT energies do not change appreciably for the thinner barriers. However, the wave functions belonging to the subbands higher than the ground state start to penetrate to the barrier and even further as the barrier becomes thinner.

The present calculations indicate in principle that nonpolar ZnO/BeMgZnO quantum wells may have a contribution to the area of the optoelectronic devices based on ISBTs and working in the far- and mid-infrared regions, together with other ZnO-based heterostructures. However, it should be mentioned that both experimental and theoretical works on BeMgZnO quantum wells, oriented in polar, semipolar or nonpolar axis, are lacking. Hence the results in the current work need a comparison with experimental outcomes and further theoretical calculations and thus a confirmation.

## CONCLUSION

We have calculated the polarization properties of ZnO well and Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O barrier layers in their polar and semipolar quantum wells up to  $x = 0.19$  and  $y = 0.52$ . The intersubband transition (ISBT) energies of the electrons within the conduction band of the nonpolar quantum wells have been mainly aimed in the current study. The Schrödinger and Poisson equations for the ZnO/Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O quantum well structures have been solved self-consistently by using an iterative method based on a predictor corrector approach. It has been shown that polar and semipolar ZnO/BeMgZnO quantum wells suffer from strong built-in electric field inside the well layer because of the polarization components of the layers. The field values can be greater than 8 MV/cm in magnitude. Applying thinner barrier layers reduces the built-in electric field inside the well layer by one order of magnitude, but makes the built-in electric field inside the barrier layer greater in magnitude. On the other hand, the nonpolar ZnO/BeMgZnO quantum wells do not have built-in electric field and admit square potential energy profiles. They allow ISBT energies in the far- and mid-infrared regions. The critical thickness considerations of the BeMgZnO barrier layer on a ZnO substrate yields thickness values as low as 65 Å. While such thin BeMgZnO barrier layers provide similar ISBT energies, they create quasibound states outside the well layer. We believe that the results of the present study will be helpful to researchers in designing possible quantum optoelectronic devices of nonpolar ZnO/BeMgZnO quantum wells based on the ISBTs and working in the far- and mid-infrared regions.

## Çıkar Çatışması

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

- Ding K, Avrutin V, Izioumskaia N, Ullah MB, Özgür Ü, Morkoç H, 2018. Fabrication of Schottky Diodes on Zn-polar BeMgZnO/ZnO Heterostructure Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. *Journal of Visualized Experiments*, 140: 58113. doi:<https://dx.doi.org/10.3791/58113>
- Duan Y, Qin L, Tang G, Shi L, 2008. First-Principles Study of Ground- and Metastable-State Properties of XO (X = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn and Cd). *The European Physical Journal B*, 66: 201-209. doi:<https://doi.org/10.1140/epjb/e2008-00415-3>

- Duman S, Sütlü A, Bağcı S, Tütüncü HM, Srivastava GP, 2009. Structural, Elastic, Electronic, and Phonon Properties of Zinc-Blende and Wurtzite BeO. *Journal of Applied Physics*, 105: 033719. doi:<https://doi.org/10.1063/1.3075814>
- Feezell D, Sharma Y, Krishna S, 2013. Optical Properties of Nonpolar III-Nitrides for Intersubband Photodetectors. *Journal of Applied Physics*, 113: 133103. doi:<https://doi.org/10.1063/1.4798353>
- Grundmann M, Zúñiga-Pérez J, 2015. Pseudomorphic ZnO-Based Heterostructures: From Polar Through All Semipolar to Nonpolar Orientations. *Physica Status Solidi B*, 253: 351-360. doi:<https://doi.org/10.1002/pssb.201552535>
- Gunna S, Bertazzi F, Paiella R, Bellotti E, 2007. Intersubband Absorption in AlGaIn/GaN Quantum Wells. J. Piprek, in: J. Piprek (Ed.), *Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulation*. Wiley-VCH, pp 117-143, Weinheim. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527610723.ch6>
- Harrison P, Valavanis A, 2016. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*, 4th ed., John Wiley and Sons, Malaysia. doi:<https://doi.org/10.1002/9781118923337>
- Helm M, 1999. The Basic Physics of Intersubband Transitions. H. C. Liu, and F. Capasso, in: *Intersubband Transitions in Quantum Wells Physics*. Academic Press, 62: pp 1-99, San Diego. doi:[https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(08\)60304-X](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(08)60304-X)
- Holec D, Costa, PMFJ, Kappers MJ, Humphreys CJ, 2007. Critical Thickness Calculations for InGaIn/GaN. *Journal of Crystal Growth*, 303: 314-317. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.12.054>
- Hong W-P, Park S-H, 2021. Linewidth Enhancement Factor of Hybrid Green InGaIn/MgZnO Quantum Well Structures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 130: 114678. doi:<https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114678>
- Jang S-H, Chichibu SF, 2012. Structural, Elastic, and Polarization Parameters and Band Structures of Wurtzite ZnO and MgO. *Journal of Applied Physics*, 112: 073503. doi:<https://doi.org/10.1063/1.4757023>
- Lange M, Dietrich CP, Brachwitz K, Stölzel M, Lorenz M, Grundmann M, 2011. Visible Emission from ZnCdO/ZnO Multiple Quantum Wells. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 6(1), 31-33. doi:<https://doi.org/10.1002/pssr.201105489>
- Liu Y, Wang P, Guo L, Chen H, Yang H, 2019. Investigation of Intersubband Transition Optical Absorption in Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O/MgO/ZnO Heterostructures. *Superlattices and Microstructures*, 125: 26-33. doi:<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.10.015>
- Meng B, Hinkov B, Biavan NML, Hoang HT, Lefebvre D, Hugues M, Stark D, Franckić M, Torres-Pardo A, Tamayo-Arriola J, Bajo MM, Hierro A, Strasser G, Faist J, Chauveau JM, 2021. Terahertz Intersubband Electroluminescence from Nonpolar m-Plane ZnO Quantum Cascade Structures. *ACS Photonics*, 8(1): 343-349. doi:<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c01641>
- Meng B, Tamayo-Arriola J, Le Biavan N, Bajo MM, Torres-Pardo A, Hugues M, Lefebvre D, Hierro A, Chauveau JM, Faist J, 2019. Observation of Intersubband Absorption in ZnO Coupled Quantum Wells. *Physical Review Applied*, 12: 054007. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.12.054007>
- Monavarian M, Rashidi A, Feezell D, 2018. A Decade of Nonpolar and Semipolar III-Nitrides: A Review of Successes and Challenges. *Physica Status Solidi A*, 216(1): 1800628. doi:<https://doi.org/10.1002/pssa.201800628>

- Orphal L, Kalusniak S, Benson O, Sadofev S, 2017. Tunable Intersubband Transitions in ZnO/ZnMgO Multiple Quantum Wells in the Mid Infrared Spectral Range. *AIP Advances*, 7: 115309. doi:<https://doi.org/10.1063/1.4998805>
- Özgür Ü, Alivov YI, Liu C, Teke A, Reshchikov MA, Doğan S, Avrutin V, Cho S-J, Morkoç H, 2005. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied Physics*, 98: 041301. doi:<https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- Özgür Ü, Avrutin V, Morkoç H, 2018. Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. H. Mohamed, in: *Molecular Beam Epitaxy From Research to Mass Production*, Elsevier, pp343-375. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812136-8.00016-5>
- Park D-S, Krupski A, Sanchez AM, Choi C-J, Yi M-S, Lee H-H, McMitchell SRC, McConville CF, 2014. Optimal Growth and Thermal Stability of Crystalline Be<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>O alloy films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). *Applied Physics Letters*, 104: 141902. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4870533>
- Park S-H, 2020. Cd Content Dependence of in-Plane Optical Polarization in Anisotropically Strained c-Plane CdZnO/ZnO Quantum Wells. *Physica B: Condensed Matter*, 596: 412393. doi:<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412393>
- Pearnton SJ, Ren F, 2014. Advances in ZnO-Based Materials for Light Emitting Diodes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 3: 51-55. doi:<https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.11.002>
- Pietrzyk MA, Wierzbicka A, Zielony E, Pieniazek A, Szymon R, Placzek-Popko E, 2020. Fundamental Studies of ZnO Nanowires with ZnCdO/ZnO Multiple Quantum Wells Grown for Tunable Light Emitters. *Sensors and Actuators A: Physical*, 315: 112305. doi:<https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112305>
- Prodhomme P-Y, Beya-Wakata A, Bester G, 2013. Nonlinear Piezoelectricity in Wurtzite Semiconductors. *Physical Review B*, 88: 121304(R). doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.121304>
- Romanov AE, Baker TJ, Nakamura S, Speck JS, 2006. Strain-Induced Polarization in Wurtzite III-Nitride Semipolar Layers. *Journal of Applied Physics*, 100: 023522. doi:<https://doi.org/10.1063/1.2218385>
- Ryu Y, Lee T-S, Lubguban JA, White HW, Kim B-J, Park Y-S, Youn C-J, 2006. Next Generation of Oxide Photonic Devices: ZnO-Based Ultraviolet Light Emitting Diodes. *Applied Physics Letters*, 88: 241108. doi: <https://doi.org/10.1063/1.2210452>
- Sadofev S, Kalusniak S, Puls J, Schäfer P, Blumstengel S, Henneberger F, 2007. Visible-Wavelength Laser Action of ZnCdO(Zn,Mg)O Multiple Quantum Well Structures. *Applied Physics Letters*, 91: 231103. doi:<https://doi.org/10.1063/1.2822889>
- Schleife A, Fuchs F, Rödl C, Furthmüller J, Bechstedt F, 2009. Band-Structure and Optical-Transition Parameters of Wurtzite MgO, ZnO, and CdO from Quasiparticle Calculations. *Physica Status Solidi B*, 246(9): 2150-2153. doi:<https://doi.org/10.1002/pssb.200945204>
- Shein IR, Kīko VS, Makurin YN, Gorbunova MA, Ivanovskī AL, 2007. Elastic Parameters of Single-Crystal and Polycrystalline Wurtzite-Like Oxides BeO and ZnO: Ab Initio Calculations. *Physics of the Solid State*, 49: 1067–1073. doi:<https://doi.org/10.1134/S106378340706008X>
- Shteplyuk I, Khranovskyy V, Yakimova R, 2015. Effect of Zn–Cd Interdiffusion on the Band Structure and Spontaneous Emission of ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O/ZnO Quantum Wells. *Superlattices and Microstructures*, 85: 438-444. doi:<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.06.013>
- Sirkeli VP, Hartnagel HL, 2019. ZnO-Based Terahertz Quantum Cascade Lasers. *Opto-Electronics Review*, 27(2): 119-122. doi:<https://doi.org/10.1016/j.opelre.2019.04.002>

- Toporkov M, Avrutin V, Okur S, Izyumskaya N, Demchenko D, Volk J, Smith DJ, Morkoç H, Özgür Ü, 2014. Enhancement of Be and Mg Incorporation in Wurtzite Quaternary BeMgZnO Alloys with up to 5.1 eV Optical Bandgap. *Journal of Crystal Growth*, 402: 60-64. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.04.028>
- Toporkov M, Demchenko DO, Zolnai Z, Volk J, Avrutin V, Morkoç H, Özgür Ü, 2016. Lattice Parameters and Electronic Structure of BeMgZnO Quaternary Solid Solutions: Experiment and Theory. *Journal of Applied Physics*, 119: 095311. doi:<https://doi.org/10.1063/1.4942835>
- Ullah MB, 2017. Growth of Zn-Polar BeMgZnO/ZnO Heterostructure with Two Dimensional Electron Gas (2DEG) and Fabrication of Silver Schottky Diode on BeMgZnO/ZnO Heterostructure. Virginia Commonwealth University, Richmond. doi:<https://doi.org/10.25772/SKM4-5149>
- Ullah MB, Ding K, Nakagawara T, Avrutin V, Özgür Ü, Morkoç H, 2017. Characterization of Ag Schottky Barriers on Be<sub>0.02</sub>Mg<sub>0.26</sub>ZnO/ZnO Heterostructures. *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*, 12(2): 1700366. doi:<https://doi.org/10.1002/pssr.201700366>
- Wagner MR, Callsen G, Reparaz JS, Kirste R, Hoffmann A, Rodina AV, Schleife A, Bechstedt F, Phillips MR, 2013. Effects of Strain on the Valence Band Structure and Exciton-Polariton Energies in ZnO. *Physical Review B*, 88: 235210. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.235210>
- Xu Y-N, Ching WY, 1993. Electronic, Optical, and Structural Properties of Some Wurtzite Crystals. *Physical Review B*, 48: 4335. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4335>
- Yan Q, Rinke P, Winkelkemper M, Qteish A, Bimberg D, Scheffler M, van de Walle CG, 2012. Strain Effects and Band Parameters in MgO, ZnO, and CdO. *Applied Physics Letters*, 101: 152105. doi:<https://doi.org/10.1063/1.4759107>
- Yıldırım H, 2021. Non-polar ZnCdO/ZnO Step-Barrier Quantum Wells Designed for THz Emission. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 43: 100859. doi:<https://doi.org/10.1016/j.photonics.2020.100859>
- Yıldırım H, 2019. Nonlinear Optical Absorption in Wurtzite ZnCdO Quantum Wells. *Materials Research Express*, 6: 0850g9. doi:<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab28d2>
- Zhang T, Li M, Chen J, Wang Y, Miao L, Lu Y, He Y, 2022. Multi-Component ZnO Alloys: Bandgap Engineering, Hetero-Structures, and Optoelectronic Devices. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 147: 100661. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100661>
- Zhao C-Z, Sun S-Y, Sun X-D, Wang S-S, Wang J, 2018. The Band Gap Energy of Be<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O Calculated by Modified Simplified Coherent Potential Approximation. *Superlattices and Microstructures*, 11:, 255-260. doi:<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.11.003>
- Zhao K, Chen G, Hernandez J, Tamargo MC, Shen A, 2015. Intersubband Absorption in ZnO/ZnMgO Quantum Wells Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy on c-Plane Sapphire Substrates. *Journal of Crystal Growth*, 425: 221-224. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.02.002>
- Zúñiga-Pérez J, 2017. ZnCdO: Status After 20 Years of Research. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 69: 36-43. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.12.002>

**Atf İçin:** Birgi Ö, Kavasoglu A S, Kavasoglu N, 2022. Işık Altında Elektrodpozisyon Yöntemi ile Üretilmiş  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si Diyot Yapısının Elektriksel Karakterizasyonu. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2129 - 2139.

**To Cite:** Birgi Ö, Kavasoglu A S, Kavasoglu N, 2022. Electrical Characterization of the  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si Diode Structure manufactured by Electrodeposition Method Under Illumination. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2129 - 2139.

### **Işık Altında Elektrodpozisyon Yöntemi ile Üretilmiş $Ga_xO_yN_z/p$ -Si Diyot Yapısının Elektriksel Karakterizasyonu**

Özcan BİRGİ<sup>1\*</sup>, Abdulkadir Sertap KAVASOĞLU<sup>1</sup>, Neşe KAVASOĞLU<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada,  $Ga_xO_yN_z$  yarıiletken materyal LED grubu aydınlatması altında elektrodpozisyon tekniği kullanılarak p-Si (100) üzerine biriktirilmiştir. Galyum Nitrat, Amonyum Nitrat ve deiyonize su karışımı kullanılarak elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Platin levha ve p-Si sırasıyla anot ve katot olarak kullanılmıştır.  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısının üretim aşamasından sonra, 20-100 °C aralığında 10 °C adımlarla sıcaklığa bağımlı Akım-Gerilim (I-V) ölçümleri alınarak iki boyutlu arayüzey durum yoğunluğu dağılımı analizi yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısının doğrultucu diyot özelliği sergilediği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrodpozisyon, fotoelektrokataliz, galyum bazlı malzemeler, GaN,  $Ga_2O_3$ , elektriksel karakterizasyon

#### **Electrical Characterization of the $Ga_xO_yN_z/p$ -Si Diode Structure Manufactured by Electrodeposition Method Under Illumination**

**ABSTRACT:** In this study,  $Ga_xO_yN_z$  films were deposited onto p-Si (100) substrates by using electrodeposition technique under illumination. A mixture of gallium nitrate, ammonium nitrate and distilled water was utilized as electrolyte. Platinum and p-Si were used as anode and cathode, respectively. After the deposition process of  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si structure, temperature dependent Current-Voltage (I-V) measurements were performed and characterized between 20 °C and 100 °C in 10 °C steps to analyses of two dimensional density of interface states of the device. Characteristics show that  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si device structure exhibits rectification behavior.

**Keywords:** Electrodeposition, photoelectrocatalis, gallium based materials, GaN,  $Ga_2O_3$ , electrical charecterisation

<sup>1</sup> Özcan BİRGİ ([Orcid ID: 0000-0003-3570-2654](https://orcid.org/0000-0003-3570-2654)), Abdulkadir Sertap KAVASOĞLU ([Orcid ID: 0000-0001-6758-5574](https://orcid.org/0000-0001-6758-5574)), Neşe KAVASOĞLU ([Orcid ID: 0000-0001-7249-2700](https://orcid.org/0000-0001-7249-2700)) Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Muğla, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Özcan BİRGİ, e-mail: ozcanbirgi@mu.edu.tr

Bu çalışma Özcan BİRGİ'nin Doktora tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Bilimsel ve teknolojik gelişmelerin ivme kazandığı günümüzde, yapılan bilimsel araştırmalar daima mevcut elektronik aygıtların performansını arttırmaya yöneliktir. Bu çalışmaların sonucunda, her geçen gün daha hızlı ve yüksek performanslı diyotlar, yüksek güçte çalışan yarıiletken aygıtlar, Işık Yayan Diyotlar (LED'ler), lazerler, güneş pilleri ve yapısında yarıiletken filmler barındıran birçok yeni ürün teknoloji marketlerine girmiştir. Grup IV ve III-V tabanlı aygıt teknolojileri uzun yıllardır üzerine çalışılan ve ticari olarak kullanılan en önemli yarıiletken malzemeler olmuşlardır fakat düşük güçte çalışma kapasiteleri nedeniyle günümüzdeki güç elektroniği uygulamalarında yetersiz kalmaktadır (Kim, 2017). Geniş yasak enerji aralığına ( $E_g$ ) sahip yarıiletkenler ( $E_g > 3 \text{ eV}$ ) güç elektroniği uygulamaları açısından üstün özelliklere sahiptir ve bu uygulamalar için gelecek vaat etmektedir (Higashiwaki, 2017; Mochalov L, 2020). Galyum tabanlı yarıiletkenler (GaN, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yüksek enerji aralıkları ve yüksek anahtarlama gerilimleri nedeniyle yarıiletken teknolojisi uygulamalarında popüler olmuşlardır (Saron, 2021; Altuntaş, 2014; Kang, 2019).

Galyum tabanlı yarıiletkenler başlıca, moleküler ışın epitaksi (MBE), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve metalorganik kimyasal buhar biriktirme (MOVCD) yöntemleriyle üretilmektedir (Higashiwaki, 2022; Jubu, 2020). Bu yöntemler üretim kalitesi bakımından iyi sonuçlar vermesine rağmen üretimde kullanılan cihazların fiyatı ve üretim maliyeti oldukça yüksektir.

Elektrodepozisyon, diğer malzeme üretim tekniklerine kıyasla düşük maliyetli olması, vakum ortamı gerektirmemesi, oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda üretim imkânı sağlaması, üretim sonrasında oluşan atığın az olması ve üretim koşullarının gerektirdiği şekilde sistemde değişiklik yapmaya elverişli olmasından dolayı tercih edilen bir yöntemdir. Buna karşın literatürde Galyum tabanlı (GaN, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yarıiletken malzemelerin elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmesiyle ilgili çok az çalışma bulunmaktadır.

Elektrodepozisyon yöntemiyle GaN filmler ilk kez 2005 yılında R.K. Roy vd. tarafından üretilmiştir. (Roy, 2005) Bu çalışmada, elektrodepozisyon çözeltisi farklı oranlardaki galyum nitrat tuzu (Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O), amonyum nitrat tuzu (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) ve deiyonize suyun karıştırılmasıyla hazırlanmıştır ve elektrodepozisyon işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilerek GaN filmler Si ve SnO<sub>2</sub> alttaşlar üzerine kaplanmıştır. Bu konu üzerine yapılan diğer çalışmalarda ise üretilen filmin yapısında Galyum, Nitrojen ve Oksijen (Ga<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>) olduğu rapor edilmiştir (Kang, 2019). Aynı çalışmada, elektrodepozisyon işlemi esnasında elektrotlara sürülen akım yoğunluğu değerine göre Galyum ve Nitrojen arasında bağlanmanın olmadığı ve üretilen filmde Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazlarının baskın olabileceği belirtilmiştir (Kang, 2019).

Literatürde, elektrodepozisyon yöntemi ile metal ya da yarıiletken filmlerin üretiminde kullanılan silisyum alttaşların (katotların) büyük bir kısmı n-tipi iletkenliğe sahiptir. Katot olarak kullanılan n-tipi Si alttaşlar, yapısında çoğunluk yükleri olarak elektron bulundurduğu için elektrodepozisyon çözeltisi içerisinde bulunan artı (+) yüklü iyonlarla alttaş yüzeyinde birleşerek homojen bir kaplamanın oluşmasını sağlarlar. p-tipi Si katotlarda ise çoğunluk yükleri olarak artı (+) yüklü boşluklar olduğu için elektrodepozisyon yöntemi ile p-tipi silisyum üzerine homojen bir şekilde metal ya da yarıiletken malzeme kaplamak daha zordur (Kawamura, 2005). Bu yüzden literatürdeki elektrodepozisyon yöntemi ile üretilen GaN filmlerin tamamında katot olarak n-Si kullanılmıştır.

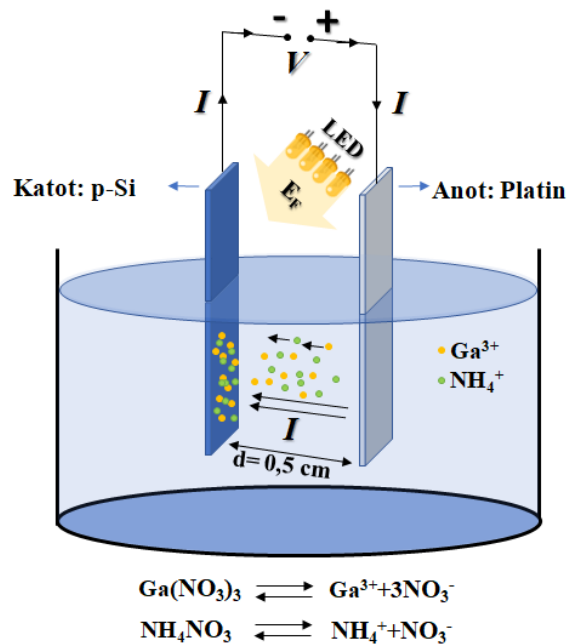
Katkısız GaN filmlerin içerisinde oksijen gibi safsızlıklar bulunduğu n-tipi yarıiletken özelliği göstermektedir (Duc, 2015). Bu yüzden elektrodepozisyon yöntemi ile üretilen GaN filmlerle pn heteroeklem, metal-yarıiletken (MY) ya da metal-yalıtkan-yarıiletken (MYY) diyot yapısı oluşturabilmek için alttaş (katot) olarak p-Si kullanmak gerekmektedir. Katot olarak p-tipi silisyum

kullanıldığında, çözelti içerisinde bulunan artı (+) yüklü iyonlar potansiyel farktan dolayı p-Si üzerinde birikmeye başlar. Fakat p-Si'un çoğunluk yük taşıyıcıları artı (+) yüklü boşluklar olduğu için, negatif kutuplu katottan pompalanan elektronlarla rekombinasyona uğramaktadır. Bundan dolayı homojen bir kaplama gerçekleşmemektedir. p-Si'un üzerinde homojen bir kaplama elde edebilmek için katotun negatifliğini arttırmak gerekir, yani elektron yoğunluğunu arttırmak gerekir. (Ivanau, 2012) Yarıiletken malzemeler, üzerine yasak enerji aralığından daha yüksek enerjili ışıkla ( $E_F > E_g$ ) aydınlatıldığında elektron-boşluk çifti üretirler. Elektrodepozisyon işleminde katot olarak kullanılan p-Si aydınlatıldığında ise üretilen boşluklar, negatif kutuptan pompalanan elektronlarla rekombinasyona uğrarken, üretilen elektronlar ise çözelti içerisinde bulunan artı (+) yüklü iyonlarla rekombinasyona uğrar, yani çözelti içerisinde bulunan pozitif yükler rekombinasyon merkezi olarak davranır. Böylelikle p-Si elektrodun yüzeyindeki elektron yoğunluğu arttığı için daha homojen bir kaplama gerçekleşir.

Bu çalışmada ilk kez ışık altında elektrodepozisyon yöntemiyle p-Si üzerine  $Ga_xO_yN_z$  kaplanarak ( $Ga_xO_yN_z/p$ -Si) diyot yapısı üretilmiştir.  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısının üretim aşamasından sonra, 20-100 °C aralığında 10 °C adımlarla sıcaklığa bağımlı Akım-Gerilim (I-V) ölçümleri alınarak iki boyutlu arayüzey durum yoğunluğu dağılımı analizi yapılmıştır.

## MATERYAL ve METOT

Işık altında elektrodepozisyon (ED) yöntemiyle  $Ga_xO_yN_z$  filmlerin üretilmesi için  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ,  $NH_4NO_3$  tuzları ve 25 mL deiyonize su karışımı 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak ED çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan ED çözeltisinin pH'ı oda sıcaklığında 2.9 olarak ölçülmüştür. Anot olarak platin levha, katot (alttaş) olarak ise ticari olarak satılan 2  $\Omega$ cm özdirence sahip p-Si (100) kullanılmıştır. p-Si alttaşlar 0.5x1.5 cm boyutlarında kesilerek platin anotla aynı boyutlarda olması sağlanmıştır. ED işleminden önce p-Si alttaşlar sırasıyla toluen, aseton, etanol ve deiyonize su ile ultrasonik temizleyicide 30'ar dakika temizlenmiştir. Son olarak alttaş, %5 hidroklorik asit içerisinde 2 dakika bekletilerek üzerindeki oksit tabaka, organik ve inorganik kirlerden arındırılmıştır.

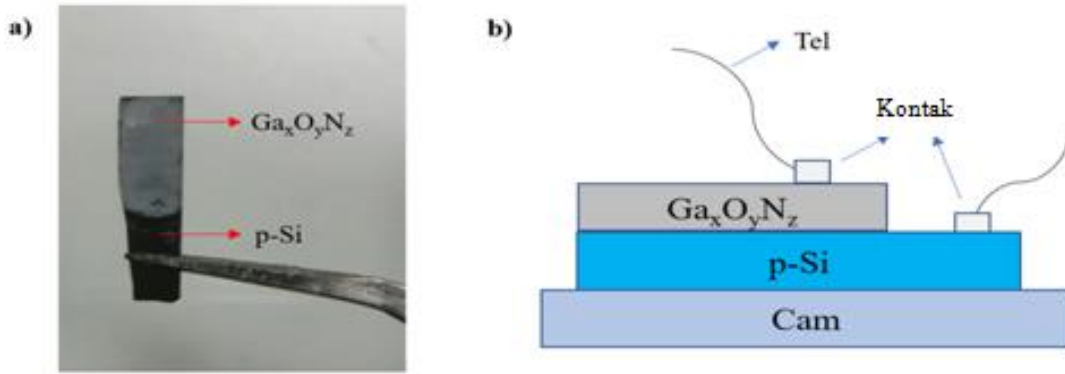


Şekil 1. Işık altında elektrodepozisyon yönteminde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi



Elektrotların 1 cm'lik kısmı ED çözeltisi içerisine daldırılmıştır ve elektrotlar arası mesafe 0.5 cm olarak ayarlanmıştır. Işık altında ED işlemini gerçekleştirebilmek için gün ışığı Işık Yayan Diyot (LED) grubu kullanılmıştır ve p-Si katotu aydınlatacak şekilde konumlandırılmıştır (Şekil 1.).

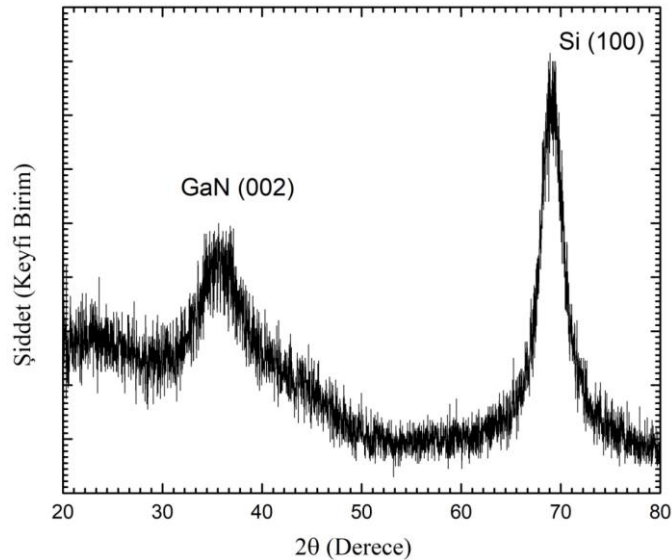
Son olarak elektrotlara sürülen akım yoğunluğu  $5 \text{ mA/cm}^2$  olarak ayarlanmıştır ve 6 saatlik elektrodepozisyon süresi boyunca akım değişimi gözlemlenmiştir ve bu süre boyunca akım değişmez kalmıştır. ED işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir ve ED işlemi sonunda  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısı  $400^\circ\text{C}$ 'de 20 dakika boyunca ısıtılma tabii tutulmuştur. Üretim aşamasından sonra aygıt yapısının XRD ve SEM ölçümleri alınarak  $Ga_xO_yN_z$ 'in yapısı ve yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Elektriksel ölçümlerin yapılabilmesi amacıyla  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si yapısı lam (cam) üzerine yerleştirilerek iletken kontak yardımıyla örneğin üstünden ohmik kontaklar alınmıştır (Şekil 2.b.). Örnek, ev yapımı ölçüm istasyonuna yerleştirilmiştir ve Keithley 236 akım-gerilim ölçüm cihazı ile karanlık ortamda  $20$ - $100^\circ\text{C}$  aralığında  $10^\circ\text{C}$ 'lik adımlarla sıcaklığa bağımlı Akım-Gerilim (I-V-T) ölçümleri alınmıştır. Bu ölçüm sonuçları kullanılarak ışık altında ED yöntemi ile üretilen  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si yapısı için diyot parametreleri ve 2 boyutlu arayüzey durum yoğunluğu analizi yapılmıştır.



Şekil 2. a) Işık altında elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmiş  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si yapısının görüntüsü. b) Elektriksel ölçüm için hazır hale getirilen  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si yapısının yanal şematik gösterimi

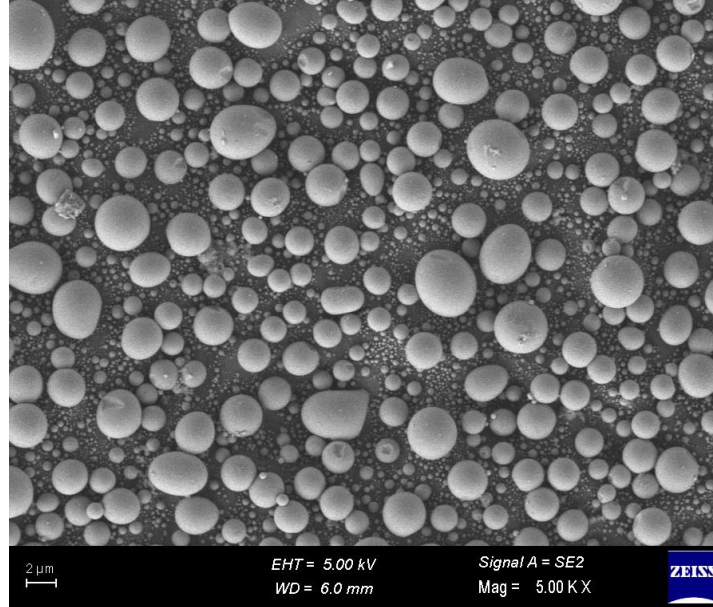
## BULGULAR VE TARTIŞMA

Işık altında elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısı için XRD ölçümleri ve SEM görüntüleri alınarak p-Si alttaş üzerine üretilen  $Ga_xO_yN_z$ 'in yapısı ve yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olunmuştur.



Şekil 3.  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısı için XRD grafiği

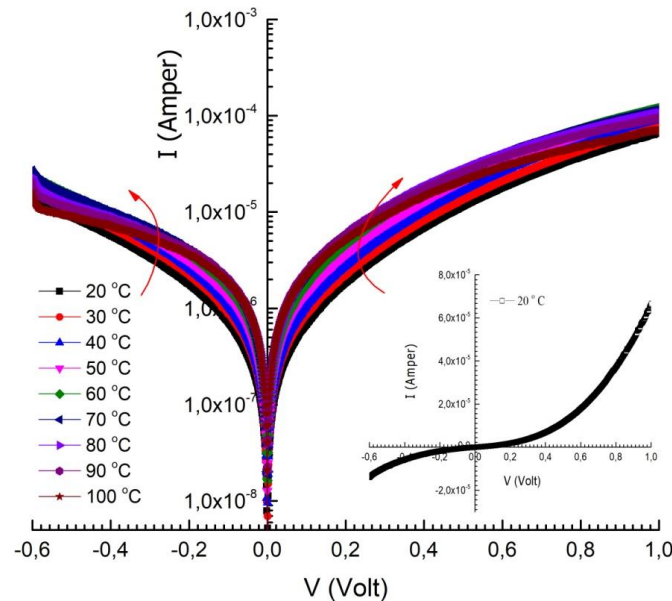
p-Si (100) üzerine ışık altında elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmiş  $Ga_xO_yN_z$  aygıt yapısı için ( $2\theta$  değeri)  $20^\circ$  ile  $80^\circ$  arasında XRD ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.'te gösterilen XRD grafiğinde  $34.6^\circ$ 'de ve  $69.1^\circ$ 'de piklerin olduğu görülmektedir. Üretilen aygıt yapısı için elde edilen bu pikler analiz edildiğinde,  $34.6^\circ$ 'deki pikin (002) yönelimli GaN (Roy, 2005; Jing, 2019) ve  $69.1^\circ$ 'deki pikin altaş olarak kullanılan (100) yönelimli p-Si'a (Saron, 2021) ait olduğu saptanmıştır.



Şekil 4. Işık altında ED yöntemiyle üretilen  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısı için SEM görüntüsü

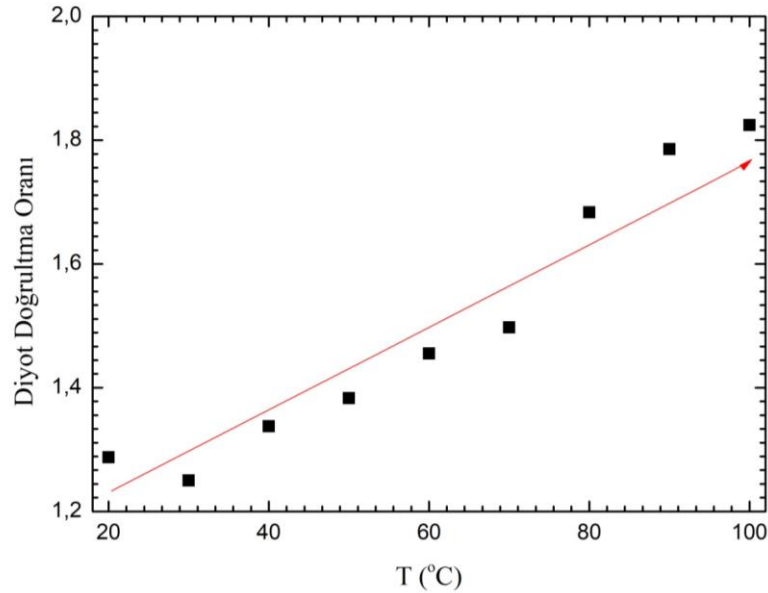
Üretilen  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısının yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olmak için SEM cihazı ile yüzey görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.'te gösterilen 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri yardımıyla p-Si üzerine üretilen  $Ga_xO_yN_z$ 'ın yüzeyinin  $0.1 \mu m$  ile  $2 \mu m$  arasında değişen küresel taneciklerden oluşan bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. (Lahiri, 2014; Roy, 2005)

6 saatlik ED süresine sahip  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısı için I-V ölçümlerinden alınan verilerin kullanılmasıyla çizilen yarı logaritmik I-V grafiği Şekil 5.'te verilmiştir. Yarı logaritmik skalada çizilen I-V grafiğinin ileri gerilimlenme bölgesinde diyot karakteristiğine uygun olarak doğrultuculuk özelliği sergilediği görülmektedir.



Şekil 5. Işık altında ED yöntemiyle üretilen  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısı için sıcaklık bağımlı yarı logaritmik I-V karakteristikleri (İç grafikte,  $20^\circ C$  için akım-gerilim karakteristiği grafiği verilmiştir.)

Şekil 5.'te verilen yarı logaritmik I-V eğrisinde artan sıcaklıkla akım artmaktadır, bu termal olarak aktifleşen yük taşıyıcılarının varlığına işarettir (Iucolano, 2007; Zhou, 2007). Yarı logaritmik I-V karakteristiğinin yüksek ileri gerilimleme bölgesinde ise eğri, seri direnç ( $R_s$ ) etkisinden dolayı doğrusal davranıştan sapmaktadır. Sıcaklığa bağımlı akımdaki değişim ve yüksek gerilimleme bölgesindeki doğrusallıktan sapma  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısında arayüzey durumlarının olabileceğini ( $N_{ss}$ ) göstermektedir. Sıcaklığa bağımlı I-V karakteristiği kullanılarak 0.6 V değerinde hesaplanan diyot doğrultma oranlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 6.'da görülmektedir.



Şekil 6. 0.6 V için hesaplanan Diyot Doğrultma Oranı değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.'da verilen Diyot Doğrultma Oran'larının artan sıcaklıkla 1.2'den 1.8 değerine arttığı gözlemlenmiştir.

Yarı logaritmik I-V eğrisi, Card ve Rhoderick'in (1971) Metal-Yalıtkan-Yarıiletken (MYY) için önerdiği yarı logaritmik I-V karakteristiğiyle uyum içerisindedir. Bu yüzden karanlıkta yapılan I-V ölçümlerinde MYY yapılar için kullanılan analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Termiyonik emisyon teorisine göre  $R_s$ 'in varlığında bir diyodun ileri gerilimleme bölgesindeki akım-gerilim karakteristiği;

$$I = I_0 \left[ \exp \frac{q}{nk_B T} (V - IR_s) \right] \quad (1)$$

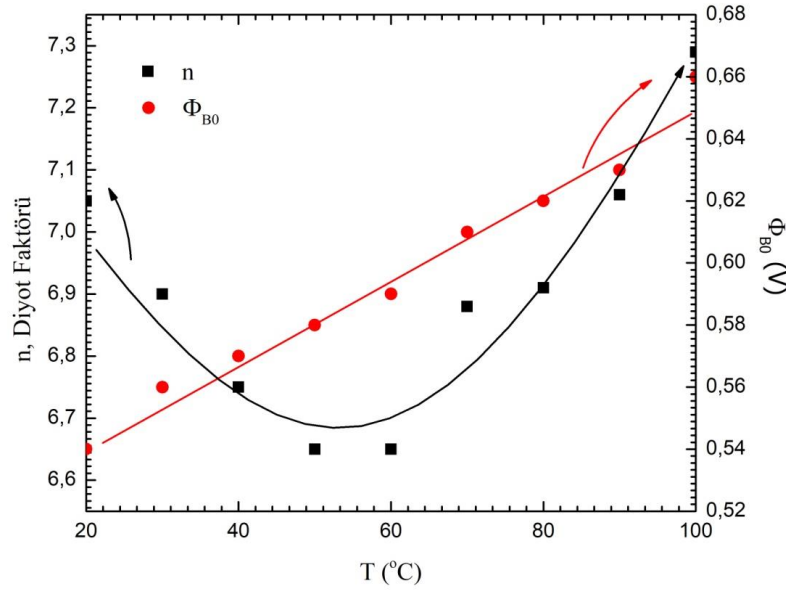
şeklinde ifade edilir. Burada  $n$ , diyot faktörü;  $k_B$ , Boltzman sabiti;  $T$ , sıcaklık;  $q$ , elektrik yükü;  $V$ , gerilim;  $I$ , ileri gerilimleme akımı;  $I_0$ , ters gerilimleme doyma akımıdır ve

$$I_0 = SA^* T^2 e^{\frac{q\Phi_{BO}}{k_B T}} \quad (2)$$

ile ifade edilir. Burada  $A^*$ , Richardson sabitidir ve bu değer p-Si için  $32 \text{ A K}^{-2} \text{ cm}^{-2}$ 'dir,  $\Phi_{BO}$  sıfır voltteki bariyer yüksekliği ve  $S$  diyotun etkin (ortalama) kesit alanıdır. Denklem (1)'de verilen diyot denkleminin  $\ln$ 'i alınırsa,

$$\ln I = \frac{qV}{nk_B T} + \ln I_0 \quad (3)$$

şekline dönüşür ve  $\ln I$ - $V$  grafiğinin ileri gerilimleme bölgesindeki karakteristiğinden diyot parametreleri bulunabilir. Şekil 3.'te verilen  $\ln I$ - $V$  grafiğinden diyot faktörü ( $n$ ) ve ters gerilimleme doyma akımı ( $I_0$ ) hesabı yapabilmek için seçilen lineer bölge 0.2 V ile 0.6 V arasındaki bölgedir. Buradan hesaplanan  $I_0$  değerleri ile Denklem (2) kullanılarak  $\Phi_{BO}$  bulunabilir.



Şekil 7. ln I-V grafiğinden bulunan n (diyot faktörlerinin) ve  $\Phi_{B0}$ 'ların sıcaklıkla değişimi

Şekil 7.'de ln I-V grafiğinden bulunan diyot faktörleri ve  $\Phi_{B0}$  değerlerinin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir. Diyot faktörleri sıcaklıkla 6.6 ile 7.3 aralığında değişirken,  $\Phi_{B0}$  değerleri sıcaklıkla doğrusal olarak artmaktadır.  $\Phi_{B0}$  değerlerinin sıcaklıkla lineer olarak artması ve diyot faktörü değerinin 1'den yüksek olması,  $GaxOyNz/p$ -Si yapısında arayüzey durumlarının bulunduğunu ve bariyer yüksekliğinde homojensizliklerin olduğunu gösterir. Yüksek n değerleri, arayüzey boyunca tünelleme akım-iletim mekanizmasının geçerli olabileceğinin ve bariyer homojensizliklerinin olabileceğine işaret eder (Mohan, 2014). Ayrıca sıcaklığa n ve  $\Phi_{B0}$ 'ın sıcaklığa bağımlı olması, arayüzeyde heterojen yük dağılımının olduğunu gösterir. Bariyer yüksekliğindeki homojensizlikler,  $GaxOyNz/p$ -Si arayüzeyinde bulunan heterojen yük dağılımının, kusurların, oksit tabakanın ve düzensiz atomik dağılımın bir fonksiyonudur. Bu gözlem, termiyonik emisyon teorisi ve literatürde bulunan Ga tabanlı yarıiletken-Silisyum yapıları üzerine yapılan çalışmalarda bariyer yüksekliğindeki homojensizliklerin açıklanmasıyla uyum içerisindedir. (Tuan, 2015; Kumar, 2013)

Eğer Denklem (2),

$$\ln\left(\frac{I_0}{T^2}\right) = \frac{q\Phi_{B0}}{k_B T} + \ln(SA^*) \quad (4)$$

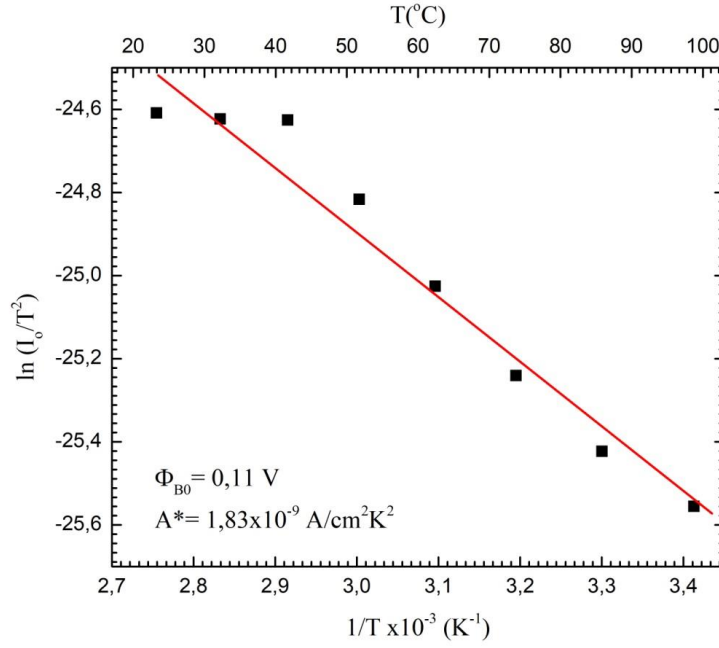
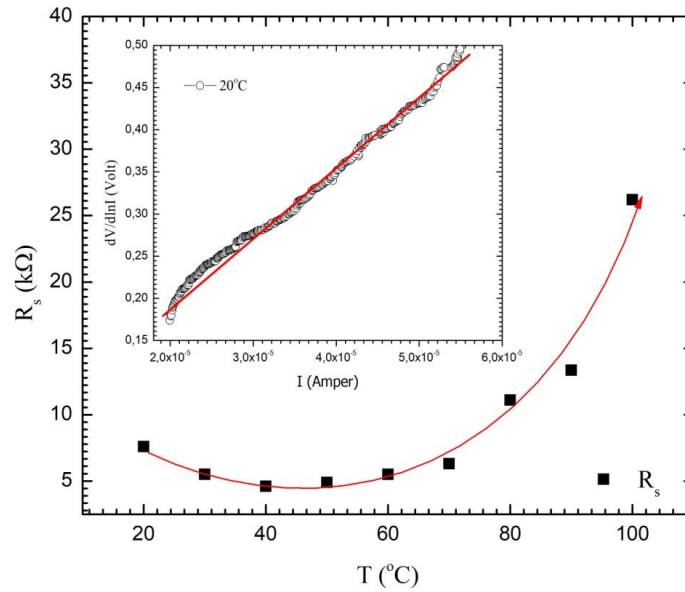
şekline dönüştürülürse,  $\ln(I_0/T^2)-1/T$  grafiğinin (Richardson çizimi) eğimi  $\Phi_{B0}$ 'ı ve düşey eksen kestiği nokta ise  $A^*$  değerini verir. Hesaplamalar için S,  $0.5 \text{ cm}^2$  olarak alınmıştır.

Şekil 8'de  $\ln(I_0/T^2)-1/T$  çizimi doğrusal bir azalış göstermektedir. Richardson çizimine lineer fit yapılarak  $\Phi_{B0} = 0,11 \text{ V}$  ve  $A^*$  ise  $1.83 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2\text{K}^2$  olarak bulunmuştur. Burada hesaplanan  $A^*$  ifadesi p-Si için verilen teorik değerden  $10^8$  kat küçüktür.  $A^*$ 'daki bu sapmanın, kontaklardaki bariyer yüksekliği homojensizlikleri ve arayüzeyde bulunan yüksek ve düşük bariyer bölgelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. (Roul, 2015) Buna ek olarak, hesaplamada kullanılan etkin (ortalama) kesit alanı hesaplamada kullanılan değerden çok daha küçük olabileceğinden dolayı  $A^*$  değeri, teorik değerinden küçük hesaplanmış olabilir. (Bhat, 2010; Saron, 2020)

ln I-V grafiğinin 0.6 ile 1.0 V arasındaki bölgesine Cheung-Cheung modeli kullanılarak seri direnç ( $R_s$ ) değerleri hesaplanmıştır. Bu modele göre diyot denklemi;

$$\frac{dV}{d \ln I} = IR_s + n \left( \frac{k_B T}{q} \right) \quad (5)$$

şekline dönüştürülür. Burada  $I$ 'ya karşılık  $dV/d \ln I$  grafiğinin eğiminden  $R_s$  bulunabilir.

Şekil 8.  $\ln(I_0/T^2)-1/T$  karakteristiği (Richardson Çizimi)Şekil 9. Cheung-Cheung Metodu ile Bulunan Seri Dirençlerin Sıcaklıkla Değişimi. (İç grafikte,  $20^\circ C$  için Cheung-Cheung Metodu uyarlaması verilmiştir.)

Şekil 9'da Cheung-Cheung metodu ile hesaplanan seri direnç değerlerinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Seri direnç değerleri sıcaklıkla birlikte  $5 k\Omega$  değerinden  $25 k\Omega$  değerine artış sergilemiştir.

Card ve Rhoderick tarafından geliştirilen matematiksel model ile 2 boyutlu arayüzey durum yoğunluğu dağılımı ( $N_{SS}$ ) hesabı

$$N_{SS} = \frac{1}{q} \left[ \frac{\epsilon_i}{\delta} (n(V) - 1) - \frac{\epsilon_S}{W_D} \right] \quad (6)$$

eşitliği kullanılarak yapılmıştır. Burada  $W_D$ , serbest yüklerden arındırılmış bölge genişliği,  $\delta$  yalıtkan bölgenin genişliği ( $600 kHz$ 'de yapılan Kapasitans-Gerilim ölçümlerinden  $0 V$ 'a karşılık gelen kapasitans değerinden hesaplanmıştır)  $\epsilon_i$  ve  $\epsilon_S$ , sırasıyla arayüzey ve yarıiletken malzeme için dielektrik geçirgenlik değerleridir. Burada  $n(V)$  ise,

$$n(V) = \frac{q}{k_B T} \left( \frac{d(V - IR_S)}{d(\ln(I/I_0))} \right) \quad (7)$$

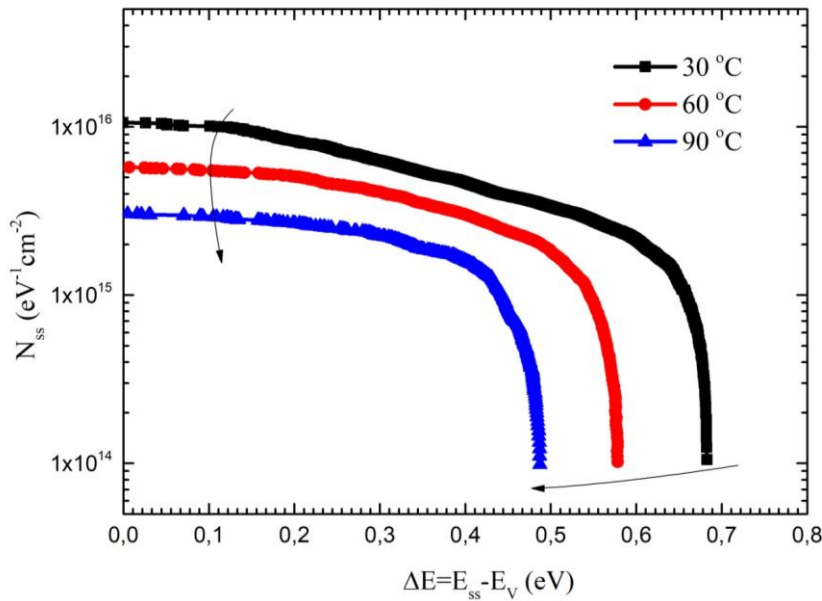
ile ifade edilir. p-tipi yarıiletken için değerlik bandının en üst enerji seviyesine ( $E_V$ ) göre arayüzey durum enerjisi,  $E_{SS}$

$$E_{SS} - E_V = q(\Phi_e - V) \quad (8)$$

ile verilir. Burada  $\Phi_e$ , etkin bariyer yüksekliğidir ve arayüzey ile yarıiletken arasına yerleşmiş arayüzey durumlarının varlığında uygulanan gerilimle değişir (Denklem 9.).

$$\Phi_e = \Phi_{B0} + \beta(V - IR_S) = \Phi_{B0} + (1 - 1/n)(V - IR_S) \quad (9)$$

$Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısı için 2 boyutlu arayüzey durumlarının ( $N_{SS}$ ) dağılımı p-tipi Si'nin değerlik bandına göre dağılımı Denklem (6) kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 10. 2 Boyutlu arayüzey durum yoğunluğu dağılımının sıcaklığa bağımlı olarak p-Si'un valans bandı kıyasına göre değişimi

Şekil 10.'da gösterilen 2 boyutlu arayüzey durum yoğunluğu dağılımı p-Si'nin valans bandı kıyasından başlayarak iletkenlik bandı kıyasına doğru azalış göstermektedir.  $N_{SS}$  değerlerinin en yüksek olduğu valans bandı kıyasındaki değeri  $10^{16} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  mertebelerindeyken, iletkenlik bandı kıyasına doğru bu değer  $10^{14} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  mertebelerine azalmaktadır.

## SONUÇ

Bu çalışmada, ilk kez ışık altında elektrodpozisyon yöntemi ile p-Si üzerine homojen bir şekilde  $Ga_xO_yN_z$  film kaplanmıştır. Işık altında elektrodpozisyonla üretilen malzeme yapısının ne olduğunun saptanabilmesi için XRD ölçümleri, yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olmak için ise SEM görüntüleri alınmıştır. Yapısal ölçümler neticesinde p-Si üzerine üretilen malzemenin küresel taneciklere sahip (002) yönelime sahip GaN olduğu bulunmuştur.

Üretilen  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si aygıt yapısı için karanlık ortamda sıcaklığa bağımlı I-V ölçümleri yapılarak temel elektriksel özellikleri incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si yapısının diyot karakteristiği sergilediği gözlemlenmiştir. Sıcaklığa bağımlı I-V ölçümlerinin analizinden  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si yapısının akım iletim mekanizmasının ve diyot doğrultuculuk özelliklerinin sıcaklıkla değiştiği sonucuna varılmıştır. Yarı logaritmik I-V grafiğinden elde edilen n değerlerinin sıcaklığa bağımlı olarak 6.6 ile 7.3 arasında değiştiği ve  $\Phi_{B0}$ 'ların sıcaklıkla lineer olarak arttığı görülmüştür. Yarı logaritmik I-V grafiğinin ileri gerilimleme bölgesinde bulunan 0.6-1 V aralığındaki

veriler kullanılarak Cheung-Cheung modeli uyarlaması ile  $R_S$  değerlerinin  $k\Omega$  mertebesinde olduğu bulunmuştur. İleri gerilimleme altında ölçülen akım değerlerinin düşük olması,  $n$  değerinin 1'den büyük olması,  $\Phi_{BO}$  değerlerinin sıcaklıkla lineer olarak artması, yüksek  $R_S$  değerleri ve akım-iletim mekanizmasının sıcaklığa bağlı olarak değişimi arayüzey durumlarının varlığına işaretler. 2 boyutta  $N_{SS}$  dağılımını incelemek amacıyla Chard ve Rhoderick'in önerdiği metod kullanılmıştır. Bulunan arayüzey durum yoğunluğu değerlerinin valans bandı kıyısındaki değeri  $10^{16} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  mertebelerinde iken iletkenlik bandı kıyısına doğru  $10^{14} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  mertebelerine azaldığı görülmüştür. Bu karakteristik bütün sıcaklık değerleri için aynıdır ve artan sıcaklık ile arayüzey durum yoğunluğu değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Artan sıcaklıkla arayüzey durum yoğunluğunun azalması ve Diyot Doğrultuculuk Oranı'nın sıcaklıkla artması üretilen diyot yapısının yüksek sıcaklıklarda çalışmaya elverişli olduğunu göstermektedir.

Işık altında elektrodpozisyon yöntemi ile  $p$ -Si üzerine  $Ga_xO_yN_z$  üretilerek diyot yapısı oluşturulabileceği bu çalışma ile ortaya konulmuştur. Bu yöntem kullanılarak üretilen  $Ga_xO_yN_z/p$ -Si diyot yapısının aygıt özellikleri, elektrodpozisyon sürecini etkileyen parametrelerin optimizasyonu ile geliştirilebilir. Sonuç olarak, ışık altında elektrodpozisyon yöntemi ile yüksek güç elektroniğinde kullanılan Ga tabanlı yarıiletken malzemelerin,  $p$ -tipi iletkenliğe sahip alttaşlar üzerine daha az maliyetle üretilebileceği öngörülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "14/067" 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

- AL-Heuseen K, 2016. Synthesis of GaN Thin film using a low-cost electrochemical deposition technique for hydrogen gas sensing. *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 5(12):1-9.
- AL-Heuseen K, Hashim M.K, 2011. One-step synthesis of GaN thin films on Si substrate by a convenient electrochemical technique at low temperature for different durations. *Journal of Crystal Growth*, 324(1):274-277.
- Altuntaş H, Dönmez İ, Akgün Ç, 2014. Electrical characteristics of  $b$ - $Ga_2O_3$  thin films grown by peald. *Journal of Alloys and Compounds*, 593: 190-195.
- Bhat T. N, Roul B, Rajpalke M. K, Kumar M., Krupanidhi S. B and Sinha N, 2010. Temperature dependent transport behavior of  $n$ -Inn nanodot/ $p$ -Si heterojunction structures, *Appl. Phys. Letters*. 97: 202107
- Card HC, Rhoderick EH, 1971. Studies of tunnel mos diodes interface effects in silicon schottky diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4: 1589.
- Cheung SK, Cheung NW, 1986. Extraction of schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, 49: 85-87.
- Duc T.T, 2015, Electronic properties of intrinsic defects and impurities in GaN. Linköping University, PhD Thesis.
- Guo X, Hao N, Guo D, Wu Z, An Y, Chu X, Li L, Li P, Lei M, Tang W, 2019.  $b$ - $Ga_2O_3/p$ -Si Heterojunction solar-blind ultraviolet photodetector with enhanced photoelectric responsivity. *Journal of Alloys and Compounds*, 660: 136-140.

- Higashiwaki M., Kuramata A, Murakami H, Kumagai Y, 2017. State-of-the-art technologies of Gallium Oxide power devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50-333002.
- Higashiwaki M., 2022.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material properties, growth technologies, and devices: a review. *AAPPS Bulletin*. 32:3.
- Iucolano F, Roccaforte F, Giannazzo F and Raineri V, 2007. Barrier inhomogeneity and electrical properties of pt/gan schottky contacts. *J. Appl. Physics*. 102-113701.
- Ivanou D, Ivanova Y, Kulak A, Streltsov E, 2012. Photoinduced selective copper electrodeposition on p-si(111). *Electrochemistry Communications*, 17:38-42.
- Jing H. X., Abdullah C. A. C., Yusoff M. Z. M., Mahyuddin A., Hassan Z., 2019. Structural and optical properties of AlN/GaN and AlN/AlGaIn/GaN thin films on silicon substrate prepared by plasma assisted molecular beam epitaxy (MBE). *Results in Physics*, 12: 1177-1181.
- Jubu P. R., Yam F. K., Moses A. T., 2020. Deposition of Gallium Oxide nanostructures at low substrate temperature by chemical vapor deposition. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 035-006.
- Kang K, Mitsuhashi T, Kuroda K, Okido M, 2019. Low-temperature synthesis of GaN film from aqueous solution by electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 49:9, 871-881.
- Kawamura Y.L, Sakka T, Ogata Y.H, 2005. Photoassisted control of Pt electrodeposition on p-type Si. *Journal of Electrochemical Society*. 152:10,701-705.
- Kim M, Jung-Hun S, Singiseti U, Ma Z, 2017. Recent advances in free-standing single crystalline wide band-gap semiconductors and their applications: GaN, SiC, ZnO,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and diamond. *Journal of Materials Chemistry C*, 5: 8338-8354.
- Kumar M, Roul B, Rajpalke M. K, Bhat T. N, Kalghatgi A. T and Krupanidhi S. B, 2013. Electrical transport studies of mbe grown in GaN/Si isotype heterojunctions. *Curr. Appl. Physics*, 13: 26–30.
- Lahiri A, Borisenko N, Borodin A, Endres F, 2014. Electrodeposition of Gallium in the presence of NH<sub>4</sub>Cl in an ionic liquid: hints for GaN formation. *The Royal Society of Chemistry*, 50: 10438-10440.
- Liu Z, Li P, Zhi Y, Wang X, Chu X, Tang W, 2018. Review of Gallium Oxide based field-effect transistors and Schottky barrier diodes. *Chinese Physics B*, 28:1- 017105.
- Mochalov L, Logunova A, Vorotyntsev V, 2020. Preparation of Gallium of the special purity for semiconductors and optoelectronics. *Separation and Purification Technology*, 258(2021)118001.
- Mohan L, Chandan G, Mukundan S, Roul B and Krupanidhi S. B, 2014. Double Gaussian distribution of barrier height observed in densely packed GaN nanorods over Si (111) heterostructures. *J. Appl. Physics*, 116:234508
- Roul B., Kumar M., Rajpalke M. K, Bhat T. N. and Krupanidhi S. B., 2015. Binary Group III-Nitride based heterostructures: band offsets and transport properties. *J. Phys. D: Appl. Physics*. 48: 423001.
- Roy R. K, Pal A.K, 2005. Synthesis of Gallium Nitride Films by a novel electrodeposition route. *Material Letters*, 59: 2204-2209.
- Saron K.M, Hashim M.R, Ibrahim M, Yahyaoui M and Allam N.K, 2020. Temperature-dependent transport properties of CVD-fabricated n-GaN Nanorods/p-Si heterojunction devices. *Royal Society of Chemistry*, 10:33526.
- Saron K.M., Ibrahim M., Hashim M.R., Hemalda T. A. M. T., 2021. Leakage current reduction in n-GaN-Si (100) heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett*, 118-023902
- Szklarczyk M, Bockris J. O'M, 1984. Photoelectrocatalysis and electrocatalysis on p-Silicon. *The Journal of Physical Chemistry*, 88:9.
- Tuan T. T. A, Kuo D. H, Lin K and Li G. Z, 2015. Temperature dependence of electrical characteristics of n-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/p-Si hetero-junctions made totally by rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 589-182–187
- Zhou Y, Wang D, Ahyi C, Tin C-C, Williams J, Park M, Williams N. M, Hanser A and Preble E. A, 2007. Temperature dependent electrical characteristics of bulk GaN Schottky rectifier. *J. Appl. Physics*, 101-024506.



**Atf İçin:** Taşçıoğlu A, Yılmaz G, 2022. Atmosferik Koşullara Bağlı Olarak  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  İnce Filmlerin Karanlık ve Fotoiletkenlik Davranışı. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2140 - 2152.

**To Cite:** Tascioglu A, Yılmaz G, 2022. Dark and Photoconductivity Behavior of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Thin Films Depending on Atmospheric Conditions. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2140 - 2152.

### **Atmosferik Koşullara Bağlı Olarak $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ İnce Filmlerin Karanlık ve Fotoiletkenlik Davranışı**

Ayşegül TAŞÇIOĞLU<sup>1</sup>, Gökhan YILMAZ<sup>2\*</sup>

**ÖZET:** Metilamonyum kurşun iyodür ( $\text{MAPbI}_3$ ) ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), başta fotovoltaik uygulamalar olmak üzere birçok alanda büyük potansiyele sahiptir. Ne yazık ki,  $\text{MAPbI}_3$  ciddi şekilde bozunmadan muzdariptir. Bozunma sorunu, bu malzemenin fotovoltaik ve diğer potansiyel uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Kararlı fotovoltaik malzeme üretebilmek için  $\text{MAPbI}_3$ 'ün bozunma mekanizması ve elektronik kusur profilinin iletkenlik tarafında dikkatli bir şekilde anlaşılması gerekir. Bu çalışmada stres faktörlerinden kaynaklı elektronik kusur değişimleri incelenmiştir.  $\text{MAPbI}_3$  filmler, termal kimyasal buhar biriktirme (Termal CVD) ve döndürmeli kaplama yöntemleri ile büyütülmüştür. Büyütme sıcaklıklarından kaynaklanan morfolojik farklılıklar, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile belirlenmiştir. Element analizler ve yapısal analizler, sırasıyla, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile yapılmıştır. Depolanmış  $\text{MAPbI}_3$  filmleri, bozunma ve elektronik kusur değişikliklerini tanımlamak için vakum atmosferi, deiyonize su buharı (DIWV) atmosferi ve sabit sıcaklıkta (300 K) UV ışığı ile yaşlandırma gibi tek stres faktörlerine maruz bırakılmıştır. Numunelerin elektronik değişiklikleri zamana bağlı karanlık iletkenlik, sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik ve ışık akısına bağlı fotoiletkenlik ile incelenmiştir. Bu çalışma, iletkenlik tarafında  $\text{MAPbI}_3$ 'ün bozunma mekanizması ve elektronik kusur profili hakkında derinlemesine bir anlayış sağlamaktadır

**Anahtar Kelimeler:** Metilamonyum kurşun iyodür, termal CVD, döndürerek kaplama, elektronik kusurlar, yarı-kararlılık

### **Dark And Photoconductivity Behavior of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Thin Films Depending On Atmospheric Conditions**

**ABSTRACT:** Methylammonium lead iodide ( $\text{MAPbI}_3$ ) ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) has great potential for several fields, especially for photovoltaic applications. Unfortunately,  $\text{MAPbI}_3$  can seriously suffer from degradation. Hence, the degradation problem limits the photovoltaic and other potential applications of this material. In order to produce a stable photovoltaic material, the degradation mechanism and electronic defect profile of  $\text{MAPbI}_3$  should be understood carefully, especially regarding its conductivity. In this study, electronic defect changes due to stress factors were evaluated.  $\text{MAPbI}_3$  films were deposited using thermal chemical vapor deposition (Thermal CVD) and spin coating techniques. Morphological differences due to deposition temperatures were defined by using scanning electron microscopy (SEM). Elemental analysis and structural analysis were conducted by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD), respectively. Deposited  $\text{MAPbI}_3$  films were exposed to in-situ stress factors such as vacuum atmosphere, deionized water vapor (DIWV) atmosphere, and UV light soaking at constant temperature (300 K) in order to define degradation and electronic defect changes. The electronic changes in the samples were investigated by time-dependent dark conductivity, temperature-dependent dark conductivity, and flux-dependent photoconductivity. This study provides an in-depth understanding of the degradation mechanism and electronic defect profile of  $\text{MAPbI}_3$  regarding its conductivity.

**Keywords:** Methylammonium lead iodide, thermal CVD, spin coating, electronic defects metastability

<sup>1</sup> Ayşegül TAŞÇIOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-1771-358X](https://orcid.org/0000-0002-1771-358X)), Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Agriculture, Livestock and Food Research Application and Research Center, Burdur, Türkiye

<sup>2</sup> Gökhan YILMAZ ([Orcid ID: 0000-0003-0834-9736](https://orcid.org/0000-0003-0834-9736)), Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Energy Systems Engineering, Burdur, Türkiye

\***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Gökhan YILMAZ, e-mail: [gyilmaz@mehmetakif.edu.tr](mailto:gyilmaz@mehmetakif.edu.tr)

## INTRODUCTION

Organometal halide perovskites are a promising group of materials in many technological fields. Especially  $\text{MAPbI}_3$  has cutting-edge technology applications such as light-emitting diodes (LEDs) (Tan et al., 2014; Cho et al., 2015), thin-film transistors (TFTs) (Wu et al., 2016), optically pumped lasers (Deschler et al., 2014), photodetectors (Moehl et al., 2014; Lin et al., 2015), resistive switching random access memory (ReRAM) (Gu and Lee, 2016), solar water splitting (Chen et al., 2015), and photovoltaic devices (Kojima et al., 2009). Of these application fields, probably the most popular one is the field of photovoltaics. There are many deposition techniques for perovskite deposition. The most popular ones are spin coating and spray pyrolysis. However, generally porous structures are formed in production with these methods (Girtan, 2020; Yilmaz 2021; Patil et al., 2012). Therefore, the Thermal CVD system and spin coating system were used together for perovskite production in this study. Recent studies on organometal halide perovskite ( $\text{MAPbI}_3$ ) solar cells (perovskite solar cells, or PSCs) show that power conversion efficiency (PCE) starts at %3 and reaches %21. However, it was reported that in PSCs there are significant decreases in efficiency values after production (Noh et al., 2013). These decreases in efficiency with time are called aging, metastability, or instability. It has been alleged that the sources of these decreases are interfacial interactions and stress factors such as UV light, oxygen, and water vapor. When studies on the decrease in efficiency are investigated in detail, it is seen that the stress factor could not explain the outcome in detail if the measurements contained more than one stress factor at the same time (Bella et al., 2016; Pistor et al., 2016; Aristidou et al., 2015; Niu et al., 2015; Christians et al., 2015; Bass et al., 2014; You et al., 2014). Thus, it is not clear which stress factor is mainly related to degradation. In addition, it has been determined that the majority of the studies have been carried out on solar cells instead of layers. Another point is that the majority of the studies have been conducted on optical or structural degradation/change, instead of electrical change. Electrical degradation studies of the  $\text{MAPbI}_3$  layer are very limited and it is not possible to compare the results due to the application of multiple stress factors. For this reason, it has become necessary to make the electrical measurements of the layer under the single stress factor condition.

In this study, absorption layers of PSCs ( $\text{MAPbI}_3$  layers) were deposited by a two-step application thermal chemical vapor deposition (Thermal CVD) and the spin coating method on microscope glass. The structure and morphology of films were examined by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) methods, respectively. By applying separately a single stress factor (vacuum atmosphere, high purity oxygen, deionized water vapor (DIW vapor), and UV light soaking), the conductivity changes in the material were determined by time-dependent dark conductivity, temperature-dependent dark conductivity, and flux-dependent photoconductivity. The degradation of  $\text{MAPbI}_3$  films due to stress factors was examined in terms of meta/instability and tried to be understood in this study.

## MATERIALS AND METHODS

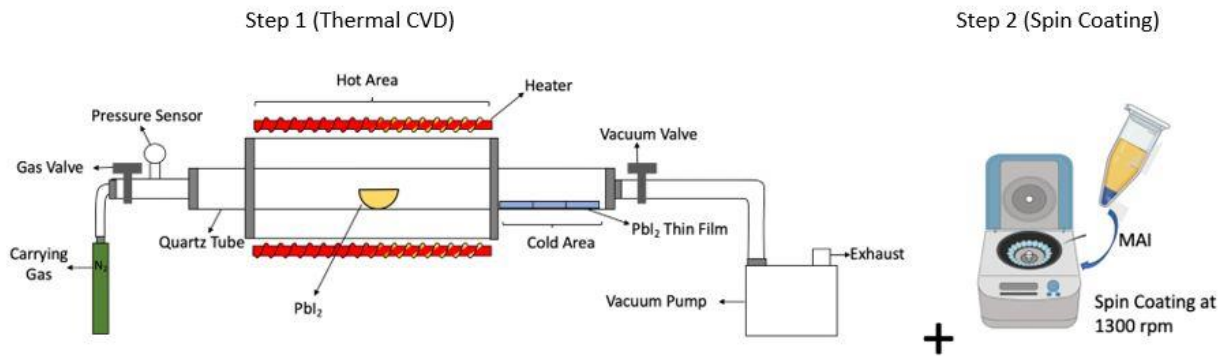
### Experimental Procedure

$\text{MAPbI}_3$  films were deposited on a glass substrate by a two-step application. The *first step* involves having 0.6 gr of lead iodide ( $\text{PbI}_2$ ) (Sigma Aldrich %99) inserted in crucibles and deposited on a glass substrate by a Thermal CVD system. The thermal CVD evaporation is applied in a quartz tube pipe (diameter  $5.0 \times 10^{-3}$  m and length  $6.0 \times 10^{-2}$  m). In standard heat furnace systems, usually, a temperature sensor is placed inside the wall. In this study, a temperature sensor was placed inside the tube (nearby crucibles). Using this temperature measurement method, the real evaporation temperatures were defined

and measured in an accurate manner. In the Thermal CVD deposition procedure, the first tube was flushed (cleaned) with nitrogen ( $\text{N}_2$ ) gas from undesirable gases before the deposition application. Subsequently, the tube was taken to vacuum conditions until a vacuum level of  $10^{-3}$  mbar was reached. Following this step, starting from room temperature to deposition temperature, the tube was heated with the step of 10K per minute with the help of the Proportional Integrative Derivative (PID) control unit. After the system reached the deposition temperature, then Nitrogen gas was sent into the tube. Nitrogen gas was used as a transferring gas for evaporated sources with 200 sccm. Evaporation sources were kept at specific temperatures (693K and 613K) for 30 minutes during the evaporation process. After the deposition was completed, the system was left to cool by itself.

In the *second step*, methylammonium iodide (MAI) 0.2 gr (Sigma Aldrich %98) was dissolved with a 20ml 2-propanol and 5ml of solution deposited on the  $\text{PbI}_2$  layer by a spin coater at 1300 rpm. The thin film production method is presented in figure 1. After deposition of  $\text{MAPbI}_3$ , the films were put on a hot plate under  $80^\circ\text{C}$  for 1 minute. This procedure increased the crystallization of the thin film and made it dry. The details regarding the deposition temperature of  $\text{PbI}_2$  films have been given in Table 1.

The thermal evaporation technique was used for the coplanar metal contact with a specific mask geometry configuration. Silver (Ag) was chosen as a metal contact on the surface of the  $\text{MAPbI}_3$  film. The contact geometry parameter was chosen as  $5.0 \times 10^{-7}$  m,  $5.0 \times 10^{-7}$  m, and  $5.0 \times 10^{-4}$  m with respect to thickness, length, and gap. to thickness, length, and gap.



**Figure 1.** SEM images of the  $\text{MAPbI}_3$  films at 5000x magnification a) 20T-SC-5 b) 20T-SC-6

**Table 1.** The deposition temperature detail of  $\text{PbI}_2$  films

The Sample Code of $\text{MAPbI}_3$ films	$\text{PbI}_2$ evaporation temperature
20T-SC-5	693 K
20T-SC-6	613 K

The structural and morphological characterization of  $\text{MAPbI}_3$  films were achieved by using XRD, EDS, and SEM respectively. The thickness of the samples was determined by SEM measurements from the cross-section of the films.  $\text{MAPbI}_3$  film thicknesses were almost the same ( $\sim 9.0 \times 10^{-6}$  m).  $\text{MAPbI}_3$  films were electrically characterized by time-dependent dark conductivity, temperature-dependent dark conductivity, and RT photoconductivity. Stress factors such as UV, oxygen, and DIW vapor were applied to  $\text{MAPbI}_3$  films. Each stress factor was applied at 300K for 30 minutes. After stress factor application, the  $\text{MAPbI}_3$  films were annealed under vacuum conditions. The annealing process was carried out to understand whether any change that occurred in the material was reversible or not. The cryostat was used for annealing applications between 300K to 400K under vacuum conditions.

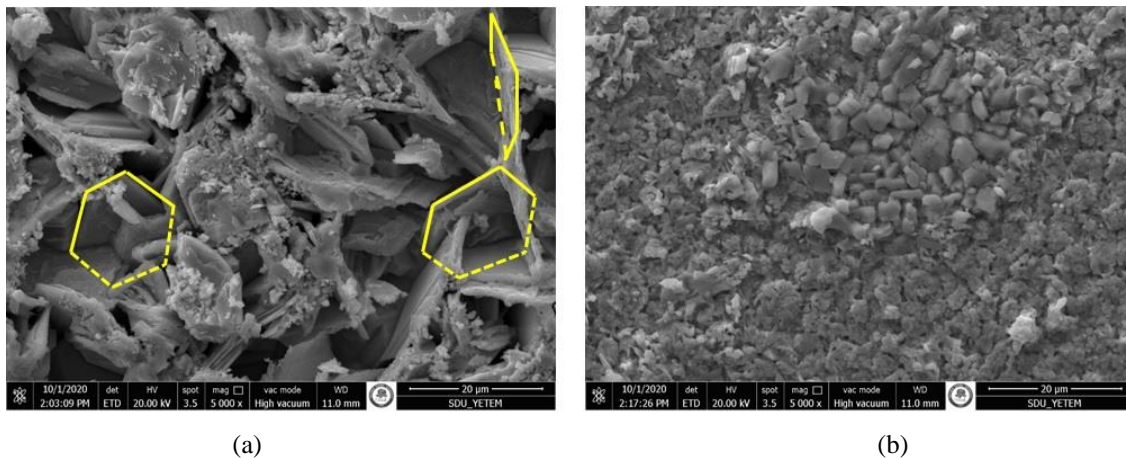
Annealing was applied for 30 minutes at 400K under vacuum conditions. Subsequently, the  $\text{MAPbI}_3$  films were left to cool off by themselves.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Structural and Morphological Characterization

SEM measurements of the samples were conducted by using an FEI Quanta FEG 250 device. 5000x magnified SEM images of the  $\text{MAPbI}_3$  films have been presented in Figure 2. In figure 2, small and large hexagon/triangle layers are stacked on top of each other to form random orientations. On the other hand, in figure 2 (b), the thin film consists of small and large crystal cubes. It can be seen that figure 2 (b) shows surface morphology that is more compact than figure 2 (a). It is also shown that the surface morphology of figure 2 (a) is more porous than figure 2 (b), due to the arbitrarily oriented hexagonal/triangle layers. It was clearly seen that; these layered structures create porosity on the surface of the material and increase the inner surface area of the material. It was seen that the porosity was more evident in the films produced only with the spin coating technique (Girtan, 2020). In addition, similar porosity situation was observed in silicon thin films. Hence, it was observed that when the structurally crystalline volume fraction begins to increase, then porosity and roughness also increase. (Houben et al., 1998). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurements were conducted on ten different positions for each sample. Average atomic percentages of samples given have been provided in Table 2. In Table 2, all the related elements (C, H, N, Pb, and I) of  $\text{MAPbI}_3$  films' are shown. Depending on the atomic percentages, a one-third ratio between  $\text{PbI}_2$  and MAI was determined.

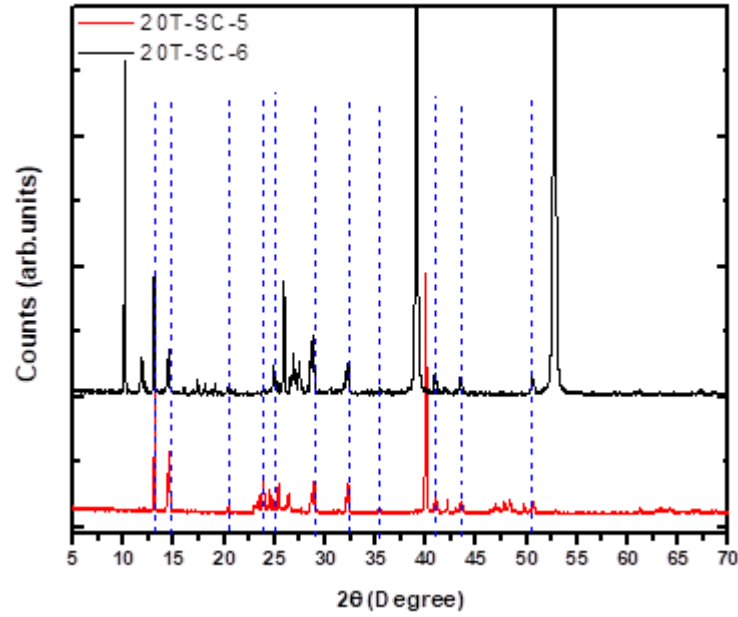
Bruker AXS D8 Advanced system and Cu tube were used for the XRD measurements and X-ray source. XRD measurements were conducted using the 2-theta scale between 0 to 70 degrees as shown in figure 3. As can be seen in figure 3, peaks are matching together and are similar to literature peak values for  $\text{MAPbI}_3$  forms (Oku, 2015). In the sample 20T-SC-6, only 10-, 11-, and 52-degree peaks can be seen to be different as compared to 20T-SC-5. These peak values refer to  $\text{PbI}_2$  crystalline formation (Condeles et al., 2006; Zhang et al., 2015; Silva Filho et al., 2019).



**Figure 2.**  $\text{MAPbI}_3$  films SEM images at 5000x magnification a) 20T-SC-5 b) 20T-SC-6

**Table 2.** EDS measurement in atomic percentages of  $\text{MAPbI}_3$  films

Element	20T-SC-6 Atomic (%)	20T-SC-5 Atomic (%)
C	33.30	34.96
N	32.26	24.76
Pb	5.10	8.62
I	29.34	31.66



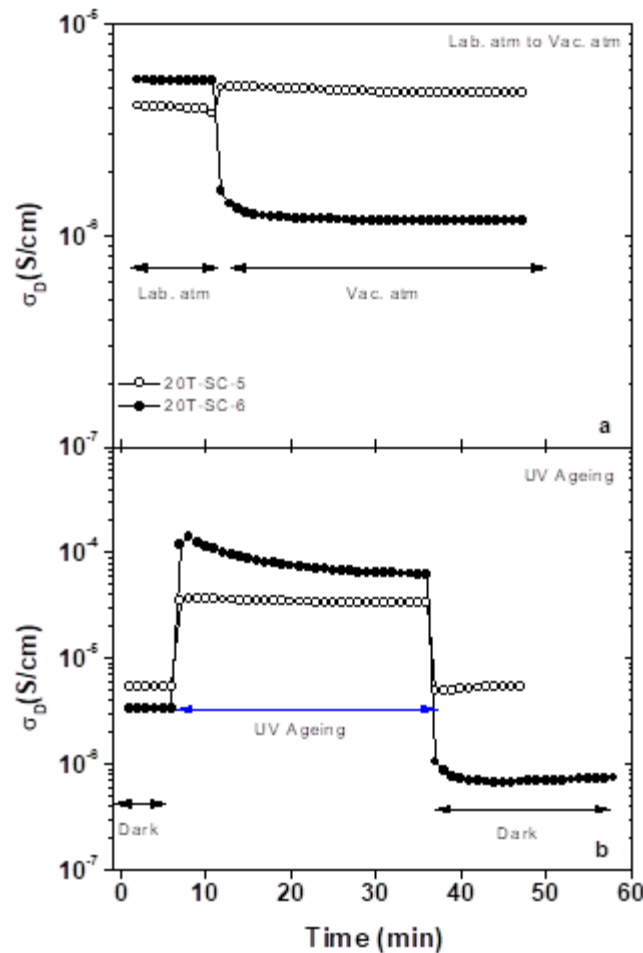
**Figure 3.** The XRD pattern of the films of samples 20T-SC-5 and 20T-SC-6 ( $\text{MAPbI}_3$ ). Blue dashed lines were just inserted as an eye guide for matching the degrees

### Electrical Characterization

In figure 4, UV aging and atmospheric transition change values have been provided. As seen in figure 4 (a) 20T-SC-6 shows a 6-times decrease in the dark conductivity values during the transition from laboratory atmosphere to vacuum conditions. On the other hand, it is seen that the dark conductivity value of the 20T-SC-5 increased by almost 2 times. The only reason for the change in the dark conductivity value during the transition from the laboratory atmosphere to the vacuum atmosphere was due to the gas molecules on the surface of the samples, which were removed from the environment by vacuum (Yilmaz et al., 2021). Although the 20T-SC-6 film had a more compact surface, it was much more affected by atmospheric gases than the 20T-SC-5. When samples reached a steady state condition in a vacuum atmosphere, an annealing procedure was applied between 300K to 400K. Annealing procedure was applied in order to understand whether the stress-factor-related conductivity change was reversible or not. After the first annealing, samples were cooled to 300K with PID. This state is called the annealed-1 state. At annealed-1 state, while in steady state condition in a vacuum atmosphere, the samples were exposed to UV aging for 30 minutes at 300K. In this way, all other unwanted conditions (moisture, atmospheric gases, different temperatures) were eliminated, and a single stress factor (for this case UV light) was applied to the samples. Figure 4 (b) shows UV aging time-dependent conductivity values. As can be seen in figure 4 (b), the sample 20T-SC-6's conductivity value was increased by almost 2 orders of magnitude due to the UV light. Similar behavior was also observed at different luminous fluxes produced by the xenon lamp (Girtan, 2020). When the UV light application was turned off, a 5-times decrease in the dark conductivity values was observed compared to the annealed-1 state. In figure 4 (b), the sample 20T-SC-5's conductivity value was increased by almost 1 order of magnitude because of the UV light. However, after the UV aging, 20T-SC-5's dark conductivity values were almost the same as the annealed-1 state values.

When the UV aging was finished, a second annealing cycle was applied to the samples. After that (at 300K, in a vacuum atmosphere, at steady state condition, in the dark) the high purity oxygen gas was transferred to the cryostat. All other unwanted stress factors such as moisture, light, other gasses, and different temperatures were eliminated. In this manner, only the oxygen could create an electronic defect

in the samples. Time-dependent measurements were carried out between the vacuum atmosphere to oxygen atmosphere transition. Figure 5 (a) shows dark conductivity changes with oxygen degradation. As can be seen in figure 5 (a), sample 20T-SC-6's dark conductivity values increase two times with oxygen. After 30 minutes of oxygen aging, the system was put into a vacuum condition. Even if the oxygen was removed from the environment with a vacuum, the dark conductivity value of 20T-SC-6 did not change and remained constant. In this manner, it is possible to state that the oxygen molecules were attached (chemically or physically) to the surface of the sample 20T-SC-6 (Aristidou et al., 2015).



**Figure 4.** a) Laboratory atmosphere to vacuum atmosphere transition time-dependent dark conductivity b) UV aging time-dependent conductivity

The dark conductivity value of the sample 20T-SC-5 was decreased by a factor of 2 times due to oxygen aging. However, when the oxygen gas was removed from the environment by vacuum, the dark conductivity value returned to its first heat-treated value (annealed-1 state). This decrease in the conductivity and the return to its original state indicate that oxygen cannot make a bond in the thin film structure. Thus, this situation does not create a permanent conductivity change.

The dark conductivity changes of the samples due to DIW vapor is shown in figure 5 (b). It is clearly seen that the dark conductivity values of both samples were increased almost 10000 times because of the DIW vapor molecules. The DIW vapor molecules could stand between metal contacts and could create a parallel resistance effect. This situation has been visualized in figure 6. In this case, the resistance effect of water molecules  $R_2$  is much lower than the materials' resistance  $R_1$ . Thus, the current prefers to flow through to DIW vapor molecules, thus dark conductivity values increase. This effect can be eliminated when the system is brought to vacuum atmosphere conditions. In this case, the

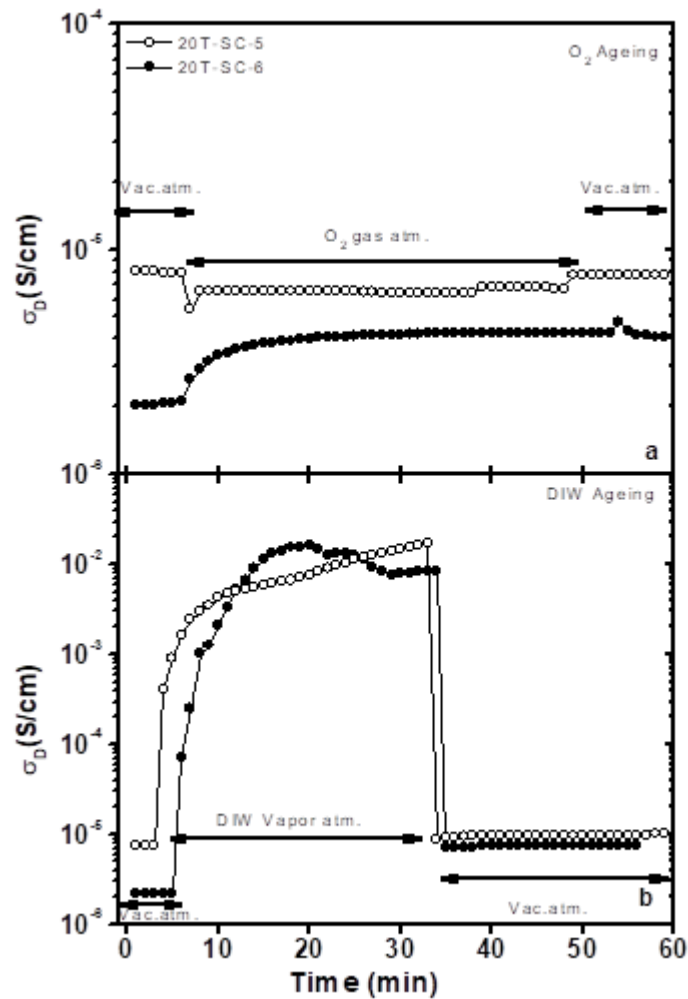
water molecules are removed from the environment, hence the current flows through the material. It is also known that long term humidity aging can change the structure of MAPbI<sub>3</sub> (Christians et al., 2015).

In figure 5 (b) it can be seen that a sharp decrease was observed in the dark conductivity values after the system was brought to vacuum conditions. At a steady state in the vacuum atmosphere, the dark conductivity values of the sample 20T-SC-6 increased by 4 times with the DIW vapor application as compared to the annealed state. However, the dark conductivity values of the sample 20T-SC-5 were not changed with the DIW vapor application. It was observed to be the same with the annealed-2 state dark conductivity values.

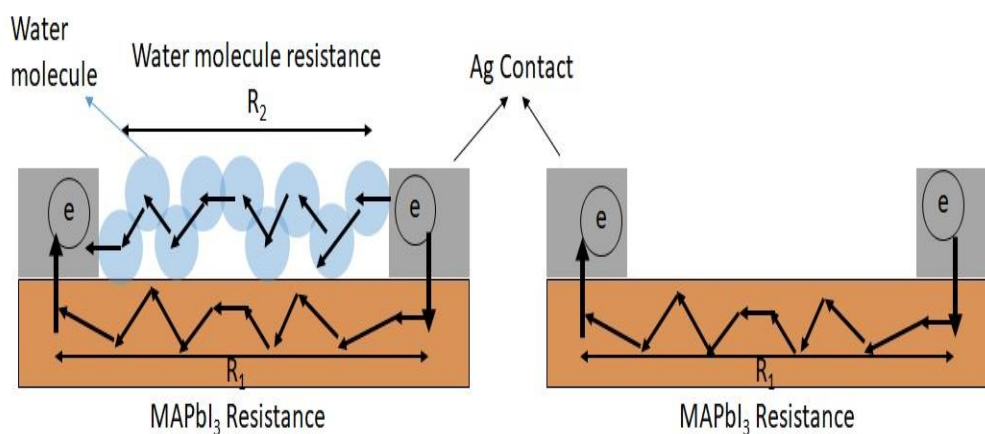
After each stress factor, the photoconductivity values of the samples were measured depending on the flux. In Figures 7 and 8, the flux-dependent photoconductivity values of samples 20T-SC-5 and 20T-SC-6 have been presented. In figure 7 (a) after UV aging, photoconductivity values almost decreased two times as compared to the annealed-1 state. This indicated that UV aging created an electronic defect in the band-gap region. After the second annealing, the photoconductivity values matched with UV-aged state values in the low flux ( $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) region. The photoconductivity value after heat treatment-2 coincides with the photoconductivity value after heat treatment-1 at the end of the middle luminous flux and high luminous flux regions (from  $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  to  $10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). This shows that the second annealing created a partial recovery of the electronic defects, which were caused by UV aging. When oxygen was applied to the system, the photoconductivity values were decreased by almost two times. Oxygen-aged state photoconductivity values also matched with the UV-aged state photoconductivity values, which have been shown in figure 7 (b). In order to understand whether the oxygen aging was reversible or not, third annealing was applied. After the third annealing, photoconductivity values were not changed according to their oxygen-aged or UV-aged state. In this case, it can be stated that the oxygen also creates an electronic defect, especially in the middle and high flux ( $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  to  $10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) region. DIW vapor-aged state photoconductivity values have been given in figure 7 (c) for sample 20T-SC-5. When DIW vapor aging was applied, the photoconductivity values decreased almost by one order of magnitude as compared to the annealed-1 state photoconductivity values. After the fourth annealing, this decrease in the photoconductivity was partially recovered, but still remained below the UV-aged state photoconductivity values.

In figure 8 (a) UV-light soaked state, annealed-1 state, and annealed-2 state photoconductivity values have been shown for the sample 20T-SC-6. In order to show it clearly, the UV aged state symbol was kept higher than the other state symbols. As can be seen in figure 8 (a), UV light-soaked state photoconductivity values decreased by almost a factor of 4 times as compared to the annealed-1 state values. After the second annealing, especially in the low flux ( $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) range, the photoconductivity values partially recovered. However, in the middle ( $10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) and high ( $10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) flux range region, the annealed-2 state photoconductivity values were matching with the UV-aged state values. This result depicts that the UV-aging created an electronic defect in the sample. After oxygen application, the photoconductivity values increased until the annealed-1 state values, which have been shown in figure 8 (b). However, this photoconductivity increase was completely gone after the third annealing application, which means that the oxygen created a completely reversible degradation on the sample 20T-SC-6. It was also observed that the annealed-3 state photoconductivity values matched with the UV-aged state. In this case, it can be said that the oxygen did not create any additional electronic defect state in the sub-bandgap region of the sample 20T-SC-6. The same behavior was also observed after the DIW application in figure 8 (c). After the DIW application, the photoconductivity values increased until the annealed-1 state values were reached. On the other hand, photoconductivity values after the fourth heat treatment (annealing) returned to the

photoconductivity values obtained after UV aging. This shows that UV aging was responsible for the electronic irreversible degradation in the sample 20T-SC-6.



**Figure 5.** a) Oxygen aging time-dependent dark conductivity b) DIW aging time-dependent dark conductivity



**Figure 6.** Schematic illustration of the parallel resistance effect



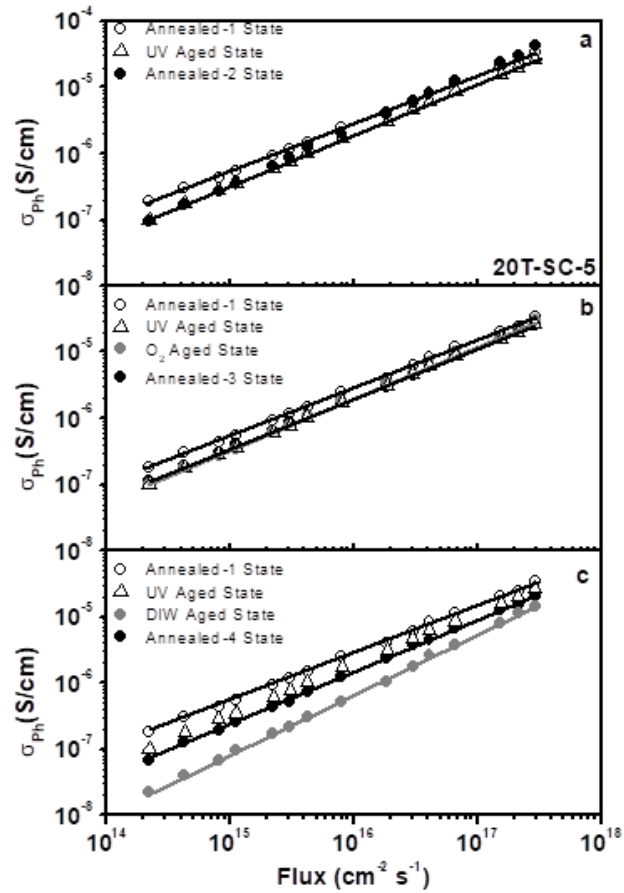


Figure 7. Sample 20T-SC-6 a) UV-light aged, b) Oxygen aged, c) DIW vapor aged temperature-dependent dark conductivity values

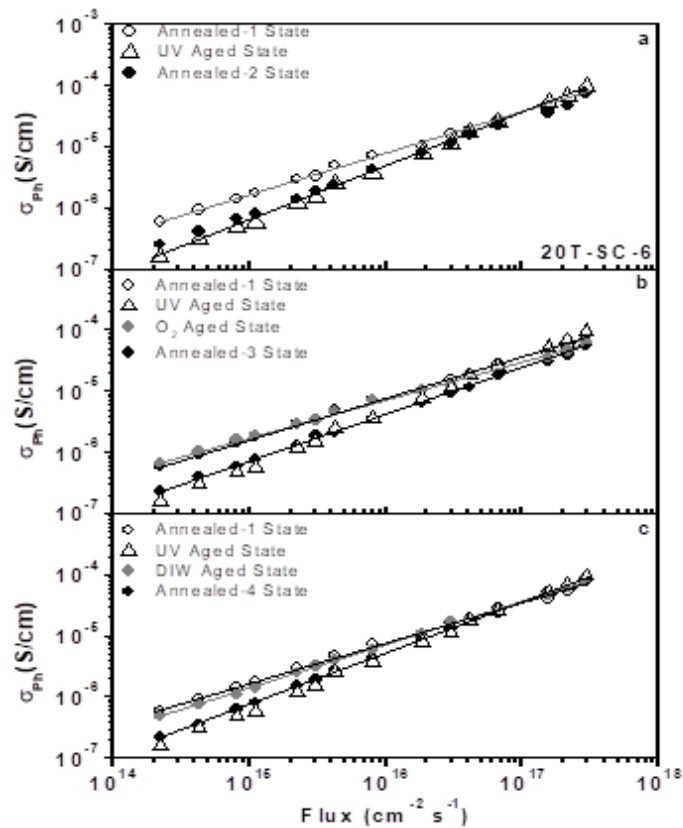
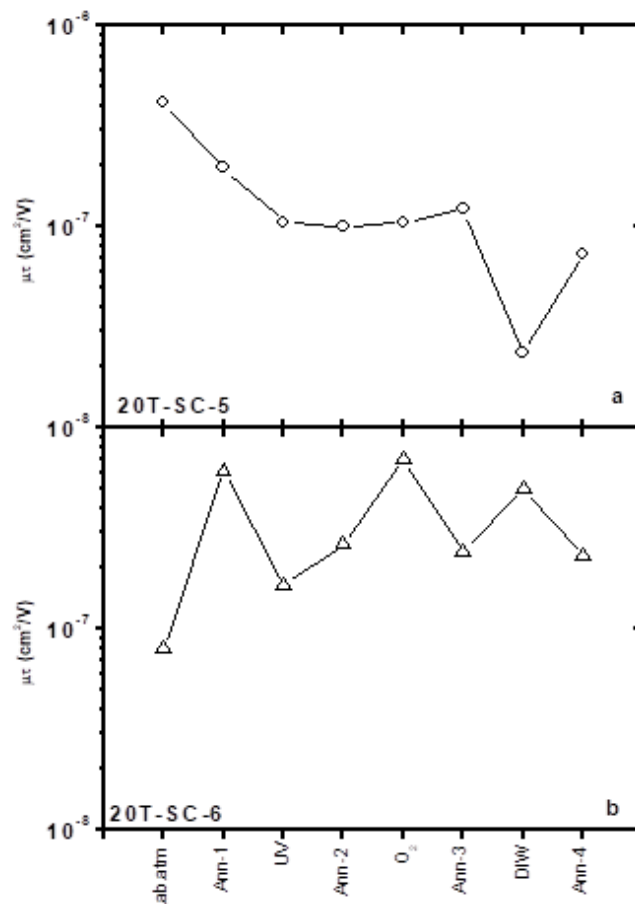


Figure 8. Sample 20T-SC-5 a) UV-light aged, b) Oxygen aged, c) DIW-vapor aged temperature-dependent dark conductivity values

Figure 9 shows the mobility-lifetime product ( $\mu\tau$ ) change depending on the stress factor application. Mobility-lifetime values were calculated depending on the photoconductivity and generation rate values (Yilmaz, 2021). As it can be seen in figure 9 (a), the  $\mu\tau$  product values of the sample 20T-SC-5 decreased with the laboratory atmosphere aged state, annealed-1 state, and UV-aged state. The reduction in  $\mu\tau$  product is evidence of an increase in the defect density because of atmospheric stress factors. After the UV-aged state, the  $\mu\tau$  product values almost stayed constant until the DIW application. A sharp decrease in  $\mu\tau$  product was observed with the DIW application, and this sharp decrease was partially recovered with the annealed-4 state. This situation shows that DIW aging can create a drastic increase in defects. However, this defect increase can be partially eliminated with an annealing application. In figure 9 (b), the  $\mu\tau$  product values of the 20T-SC-6 samples increased depending on the laboratory-aged state with annealing. UV application creates a drastic decrease in the  $\mu\tau$  product values. After the process of UV aging, there was an increase in the  $\mu\tau$  product values. However, this  $\mu\tau$  product values increase in an almost reversible manner with annealing procedures. The increase in the  $\mu\tau$  product values is evidence of a decrease in the defect density caused by stress factors. Generally, the increase in the  $\mu\tau$  product values could be the reason for the creation of defects, and the decrease in the  $\mu\tau$  product values could be the reason for the passivation of defects.



**Figure 9.** Mobility-lifetime product change depending on stress factors a) 20T-SC-5, b) 20T-SC-6 samples

## CONCLUSION

The  $\text{MAPbI}_3$  film layers were prepared by thermal CVD and spin coating techniques. The different deposition temperature of thermal CVD allows us to create a different morphology. We have determined the degradation process of  $\text{MAPbI}_3$  in a laboratory atmosphere, an oxygen atmosphere, a DIW vapor

atmosphere, and in a UV-light soaking environment by time-dependent dark conductivity and photoconductivity. The samples, even when grown with the same technique, showed different dark and photoconductivity changes in the environment transitions such as from laboratory to vacuum, vacuum to oxygen, and vacuum to DIW vapor. The reason for the change in the dark conductivity values during the ambient change is the additional resistance effect, which was created by the molecules attached to the surface. Gas molecules such as moisture and oxygen can be attached physically to the surfaces of the samples. Those physically attached to the material surface between molecules can stay in place through Coulombic interaction, and these molecules can be removed from the surface with a vacuum application (Smirnov et al., 2004). The atmospheric changes in the sample 20T-SC-6, which were created by surface interaction, were observed with the dark conductivity values. On the other hand, the dark conductivity values of the sample 20T-SC-5 did not change dramatically. So, the sample 20T-SC-5 looks to be quite insensitive to gas molecules and atmospheric changes. However, UV-light soaking has a completely different aging mechanism (Abdelmageed et al., 2016; Mei et al., 2020; Watts, 2022). High energy photons (in the UV range) can break chemical bonds in the samples. Therefore, broken bonds create electronic defects in the band-gap region. The increase in the defects caused by stress factors creates a decrease in the  $\mu\tau$  product values and a decrease in photoconductivity, as well as changes in the occupancy of localized states (Watts, 2022). On the other hand, the decrease in the defects caused by stress factors creates an increase in the  $\mu\tau$  product values and this increase is the source of the increase in photoconductivity. Therefore, we can say that UV light and DIW vapor can mainly create electronic defects and changes the  $\mu\tau$  product and photoconductivity values.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by TUBITAK with Project number 119F033. This work is also supported by the Scientific Research Project Fund of Burdur Mehmet Akif Ersoy University under project numbers 2017K12 - 41003-12 and 0695-YL-21. The authors would like to give special thanks to Dr. Friedhelm FINGER and Jülich Research Center Germany. In addition, the authors would like to thank Ayşegül COŞKUN for helping with the measurements, Prof.Dr. Fatih Mehmet EMEN, Assoc. Dr. Murat KALELİ, and Dr.Salih AKYÜREKLİ for academic encouragement and their support

## Conflict of Interest

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

## Author's Contributions

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

## REFERENCES

- Abdelmageed G, Jewell L, Hellier K, Seymour L, Luo , Bridges F, Zhang J, Carter S, 2016. Mechanisms for light induced degradation in MAPbI<sub>3</sub> perovskite thin films and solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 109, 233905.
- Aristidou, Nicholas, Irene Sanchez-Molina, Thana Chotchuangchutchaval, Michael Brown, Luis Martinez, Thomas Rath, and Saif A. Haque, 2015. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angewandte Chemie - International Edition* 54 (28): 8208–12.
- Bass, Kelsey K., R. Eric McAnally, Shiliang Zhou, Peter I. Djurovich, Mark E. Thompson, and Brent C. Melot, 2014. Influence of Moisture on the Preparation, Crystal Structure, and Photophysical Properties of Organohalide Perovskites. *Chem. Commun.* 50 (99): 15819–22.

- Bella, Federico, Gianmarco Griffini, Juan-Pablo Correa-Baena, Guido Saracco, Michael Grätzel, Anders Hagfeldt, Stefano Turri, and Claudio Gerbaldi, 2016. Improving Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells with Photocurable Fluoropolymers. *Science* 354 (6309): 203–6.
- Chen, Yong Siou, Joseph S. Manser, and Prashant V. Kamat, 2015. All Solution-Processed Lead Halide Perovskite-BiVO<sub>4</sub> Tandem Assembly for Photolytic Solar Fuels Production. *Journal of the American Chemical Society* 137 (2): 974–81.
- Cho, Himchan, Su Hun Jeong, Min Ho Park, Young Hoon Kim, Christoph Wolf, Chang Lyoul Lee, Jin Hyuck Heo, et al, 2015. Overcoming the Electroluminescence Efficiency Limitations of Perovskite Light-Emitting Diodes. *Science* 350 (6265): 1222–25.
- Christians, Jeffrey A., Pierre A. Miranda Herrera, and Prashant V. Kamat, 2015. Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air. *Journal of the American Chemical Society* 137 (4): 1530–38.
- Condeles, J. F., R. C.Z. Lofrano, J. M. Rosolen, and M. Mulato, 2006. Stoichiometry, Surface and Structural Characterization of Lead Iodide Thin Films. *Brazilian Journal of Physics* 36 (2 A): 320–23.
- Deschler, Felix, Michael Price, Sandeep Pathak, Lina E. Klintberg, David Dominik Jarausch, Ruben Higgler, Sven Hüttner, et al, 2014. High Photoluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors. *Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (8): 1421–26.
- Mihaela Girtan 2020. On the electrical and photoelectrical properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskites thin films *Solar Energy* 195 446–453
- Gokhan, Yilmaz, 2021. Creation and Investigation of Electronic Defects on Methylammonium Lead Iodide (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) Films Depending on Atmospheric Conditions. *The European Physical Journal D* 75 (6): 174.
- Gu, Chungwan, and Jang Sik Lee, 2016. Flexible Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Memory. *ACS Nano* 10 (5): 5413–18.
- Houben, L., M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, and H. Wagner. 1998. Structural Properties of Microcrystalline Silicon in the Transition from Highly Crystalline to Amorphous Growth. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties* 77 (6): 1447–60.
- Kojima, Akihiro, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka, 2009. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society* 131 (17): 6050–51.
- Lin, Qianqian, Ardan Armin, Paul L. Burn, and Paul Meredith, 2015. Filterless Narrowband Visible Photodetectors. *Nature Photonics* 9 (10): 687–94.
- Mei A., Sheng Y, Ming Y, Hu Y, Rong Y, Zhang W, Luo S, Na G, Tian C, Hou X, Xiong Y, Zhang Z, Liu S, Uchida S, Kim T, Yuan Y, Zhang L, Zhou, Y, Han H, 2020. Stabilizing Perovskite Solar Cells to IEC61215:2016 Standards with over 9,000-h Operational Tracking. *Joule* 4, 2646–2660
- Moehl, Thomas, Jeong Hyeok Im, Yong Hui Lee, Konrad Domanski, Fabrizio Giordano, Shaik M. Zakeeruddin, M. Ibrahim Dar, et al, 2014. Strong Photocurrent Amplification in Perovskite Solar Cells with a Porous TiO<sub>2</sub> Blocking Layer under Reverse Bias. *Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (21): 3931–36.
- Niu, Guangda, Xudong Guo, and Liduo Wang, 2015. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A* 3 (17): 8970–80.

- Noh, Jun Hong, Sang Hyuk Im, Jin Hyuck Heo, Tarak N. Mandal, and Sang Il Seok, 2013. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Letters* 13 (4): 1764–69.
- Oku, Takeo, 2015. Crystal Structures of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells. In *Solar Cells - New Approaches and Reviews*, i:13. InTech.
- Pistor, Paul, Alejandro Ruiz, Andreu Cabot, and Victor Izquierdo-Roca, 2016. Advanced Raman Spectroscopy of Methylammonium Lead Iodide: Development of a Non-Destructive Characterisation Methodology. *Scientific Reports* 6 (October): 1–8.
- Silva Filho, José Maria Clemente da, Richard Landers, and Francisco Chagas Marques, 2019. Lead Iodide and Perovskite Films Obtained by Iodination of PbS Thin Films. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 29 (6): 2161–67.
- Smirnov, V., S. Reynolds, C. Main, F. Finger, and R. Carius, 2004. Aging Effects in Microcrystalline Silicon Films Studied by Transient Photoconductivity. *Journal of Non-Crystalline Solids* 338–340 (June): 421–24.
- Tan, Zhi-Kuang, Reza Saberi Moghaddam, May Ling Lai, Pablo Docampo, Ruben Higler, Felix Deschler, Michael Price, et al, 2014. Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite. *Nature Nanotechnology* | 9.
- Wu, Yuxiang, Juan Li, Jian Xu, Yangyang Du, Like Huang, Jian Ni, Hongkun Cai, and Jianjun Zhang, 2016. Organic-Inorganic Hybrid CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Materials as Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors. *RSC Advances* 6 (20): 16243–49.
- Yilmaz, Gokhan, Aysegul Cosgun, and Aysegul Tascioglu, 2021. Lead Iodide Thin-Film Morphological-Dependent Metastability Investigation by Electrical Conductivity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32 (3): 3222–31.
- You, Jingbi, Ziruo Hong, Tze Bin Song, Lei Meng, Yongsheng Liu, Chengyang Jiang, Huanping Zhou, Wei Hsuan Chang, Gang Li, and Yang Yang, 2014. Moisture Assisted Perovskite Film Growth for High Performance Solar Cells. *Applied Physics Letters* 105 (18).
- Watts C Lowell, 2022. Light Soaking in Metal-halide Perovskites. Oregon State University. PhD Dissertation.
- Zhang, Wei, Michael Saliba, David T. Moore, Sandeep K. Pathak, Maximilian T. Hörantner, Thomas Stergiopoulos, Samuel D. Stranks, et al, 2015. Ultrasoother Organic-Inorganic Perovskite Thin-Film Formation and Crystallization for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. *Nature Communications* 6 (1): 6142.

**Atıf İçin:** Kocaman B, 2022. Tek-eksenli Manyetik Anizotropiye Sahip Permalloy ( $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$ ) İnce Filmlerin Manyetik ve Yapısal Karakterizasyonu. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2153 - 2165.

**To Cite:** Kocaman B, 2022. Magnetic and Structural Characterization of Permalloy ( $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$ ) Thin Films with Uniaxial Magnetic Anisotropy. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2153 - 2165.

## **Tek-eksenli Manyetik Anizotropiye Sahip Permalloy ( $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$ ) İnce Filmlerin Manyetik ve Yapısal Karakterizasyonu**

Bayram KOCAMAN

**ÖZET:** Bu çalışmada, Si(100)/SiO<sub>2</sub>(~200 nm) alttaş üzerine 4 - 20 nm arasında değişen kalınlıklarda büyütülen permalloy ince filmlerin yapısal ve manyetik özellikleri araştırılmıştır. Permalloy ince filmler eğik açılı magnetron saçırma tekniği kullanılarak yüksek vakumlu odada hazırlandı. X-ışını foto-elektron spektroskopisi ölçüm sonuçlarından, permalloyun alaşım kompozisyonu oranı %21 Fe ve %79 Ni olarak bulundu. X-ışını kırınım ve yansıma ölçümleri, permalloy filmlerinin (111) yönünde, düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip ve nominal kalınlıklarda büyüdüğünü gösterdi. Elde edilen ince filmlerin manyetik özellikleri ferromanyetik rezonans (FMR) ve titreşimli örnek manyetometresi (VSM) teknikleri kullanılarak araştırıldı. Film hazırlamada kullanılan eğik biriktirme nedeniyle, filmlerde düzlem içi tek-eksenli manyetik anizotropi gözlemlendi. Miknatıslanma yönüne göre serbest enerji minimizasyonu yöntemini kullanan bir bilgisayar kodu yazılarak deneysel FMR verileri simule edildi ve bu sayede filmlerin tek eksenli anizotropi sabitleri belirlendi. Ayrıca, zorlayıcı alan ve anizotropi alanı gibi manyetik özelliklerin kalınlığa bağlı olarak değişimleri tartışıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Permalloy ince film, manyetik oblige anizotropi, anizotropik manyeto direnç

### **Magnetic and Structural Characterization of Permalloy ( $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$ ) Thin Films with Uniaxial Magnetic Anisotropy**

**ABSTRACT:** In this study, the structural and magnetic properties of permalloy thin films with thicknesses varying from 4 to 20 nm on Si (100) / SiO<sub>2</sub> (~ 200 nm) substrate were investigated. Permalloy thin films were prepared in a high vacuum chamber using the oblique angle magnetron sputtering technique. From the in-situ X-ray photoelectron spectroscopy measurements, the alloy composition ratio of permalloy was found as 21% Fe and 79% Ni. X-ray diffraction and reflectivity measurements showed that permalloy films grew in (111) orientation with low surface roughness and at the nominal thicknesses. Magnetic properties were investigated using ferromagnetic resonance (FMR) and vibrating sample magnetometry (VSM) techniques. In-plane uniaxial magnetic anisotropy was observed in the films due to the oblique deposition used in film preparation. Experimental FMR data were simulated by writing a computer code using the free energy minimization method according to the magnetization direction, and thus these uniaxial anisotropy constants of the films were determined. In addition, variations of magnetic properties such as coercive field and anisotropy field depending on thickness are discussed.

**Keywords:** Permalloy thin film, magnetic oblique anisotropy, anisotropic magneto resistance

Bayram KOCAMAN ([Orcid ID: 0000-0002-9439-3604](https://orcid.org/0000-0002-9439-3604)), Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye

**Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Bayram KOCAMAN, e-mail: bayram.kocaman @siirt.edu.tr

Makale 03-05 Haziran 2016 tarihlerinde Kocaeli’de düzenlenen “12th International Nanoscience and Nanotechnology (NANOTR-12) Konferansı’nda” poster olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

Tipik olarak 3 boyutlu geçiş metali olan ferromanyetik elementlerden Fe, Co, Ni ve bunların alaşımlarından (NiFe ve CoFe) üretilen manyetik olarak yumuşak ince filmler, düşük manyeto kristal anizotropi ve zorlayıcı alan yanında, yüksek doyumluk manyetizasyonu ve manyetik geçirgenliği nedeniyle spintronik alanında büyük ilgi görmektedir (Jiao ve ark., 2017; Choi ve ark., 2010; Wang ve ark., 2012; Kateb ve ark., 2018; Aldimassive ark., 2020). Çünkü yumuşak manyetik ince filmlerin bu özellikleri bilgi okuma ve depolama teknolojisinde algılayıcı tabaka olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca indüktör, gürültü bastırıcı ve spin tork osilatörü içindeki alan oluşturma katmanı gibi yüksek frekanslı cihaz uygulamalarında kullanılmasından dolayı, bu ince filmlerin manyetik anizotropilerinin kontrol edilmesi büyük önem arz etmektedir (Jiao ve ark., 2017; Ariake ve ark., 2018). Neyse ki, bu filmler düşük anizotropi terimleri içerdiğinden, manyetik özelliklerinde şekil anizotropisi güçlü olarak hakimdir (Thomson, 2014). Bu durum sürekli olarak büyütüldüğünde film düzleminde bir manyetizasyon ile sonuçlanır. Hatta boyut olarak yeterince küçük bir sütun yapısı oluşturulursa, o zaman sütunların şekli anizotropiyi belirler ve düzleme dik bir manyetizasyon da elde edilebilir (Hawkeye ve Brett, 2007). Söz konusu anizotropilerin belirlediği moment dağılımları ve makroskopik özellikler, ince film formunda manyetik domain yapısını güçlü bir şekilde etkilemektedir. Domain yapısı ise bu malzemelerin teknolojideki pratik uygulamalarını belirlemede önemli bir kriterdir (Jiao ve ark., 2017).

Öte yandan Ni ve Fe alaşımlarından oluşan Permalloy (Py, NiFe) ince filmi kolay yönelim ve düşük zorlayıcı alan gibi özellikler sunduğundan dolayı yumuşak manyetik katman olarak en çok tercih edilen alaşımlardan biridir. Bu nedenle anizotropik manyeto direnç (AMR) (Demirci, 2020), devmanyeto direnç (GMR) (Kocaman ve Akdoğan 2018) ve tünelleme-manyeto direnç (TMR) (Mazumdar ve ark. 2008) etkilerine dayanan manyetik okuyucu kafalar ve düzlemsel Hall etkisi (PHE) (Jen ve ark. 2009) tabanlı manyetik sensörler gibi birçok uygulama alanında yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Permalloy ince filminin manyetik momentleri, belirli kalınlık seviyesinde nispeten güçlü demanyetizasyon enerjisi nedeniyle baskın olarak ince film düzleminde bulunur. Düzlem içindeki bu manyetik anizotropinin belirli bir yöne yönlendirilmesi (tek eksenli olması) ile o yönde manyetik alan duyarlılığının yüksek olması sağlanır. Dolayısıyla sensör cihazlarının algılama gücünün artmasında ve gürültü seviyesinin azalmasında önemli rol oynar. Bunların dışında Py düşük sönümlenme (low damping) özelliğinden dolayı spin pompalama sistemlerinde spin enjektör tabakası olarak da kullanılmaktadır (Suraj ve ark., 2020). Bu sebeplerden ötürü manyetik olarak yumuşak özellik gösteren permalloy filmlerinde anizotropi yönelimleri ve büyüklüklerinin ayarlanması teknolojik uygulamalar ve temel çalışmalar açısından önemlidir (Wang ve ark., 2012; Aldimassive ark., 2020; Telepinsky ve ark. 2016). Ancak bu özelliklerin kontrol edilmesi ve ayarlanması, büyüme sıcaklığı ve hızı, vakum koşulları, alan altında ve oblige (eğimli) olarak kaplama gibi büyütme şartlarının yanında film kalınlığı ve tampon ve kapak tabaka varlığı gibi birçok parametreye bağlıdır (Youssef ve ark., 2004; Kateb ve Ingvarsson, 2017; Kumar ve ark., 2009). Bu yöntemlerin her birinin manyetik anizotropiyi manipüle etmede kendine özgü özellikleri vardır. Mesela tampon ve kapak tabaka varlığı ve boşluklar, katkıları ve tane boyutu (grain size) gibi kusurlar, tek eksenli anizotropinin ortaya çıkmasına katkıda bulunabilir (Aldimassive ark., 2020; Kumar ve ark., 2009). Benzer olarak DC manyetik alan altında büyütme ile veya çeşitli litografi işlemleri ile oluşturulan şekiller ile de tek eksenli manyetik anizotropi indüklenebilir (Telepinsky ve ark. 2016). Ama bunlar içinde eğik açı ile biriktirme, normal ince filmlerde eğiklik açısını değiştirerek anizotropi alanının büyüklüğünü ayarlamaya olanak sağlayan en etkili ve basit yöntemlerden biridir (Krohling ve ark., 2020; Bertelli ve ark., 2017; Fukuma ve ark., 2009).

Eğik (oblique) açı ile diğer adıyla eksensel büyütme, ince filmlerde bireysel her tabakanın film düzlemindeki manyetik anizotropi doğrultusunu ayarlamada basit ve şaşırtıcı derecede etkili bir yöntemdir (Kocaman ve ark., 2021; Krohling ve ark., 2020; Bertelli ve ark., 2017; Barranco ve ark., 2016). Film düzlemindeki anizotropi yönünün yanında gölgeleme etkisiyle büyüklüğünün de kontrol edilmesini sağlar. Ayrıca eğik açılı birikim, spin-vana yapılarındaki ferromanyetik katmanlar arasındaki eş doğrusal olmayan veya eş doğrusal mıknatıslanmaları kontrol etmek için uygun bir prosedür olarak da kullanılabilir (Krohling ve ark., 2020; Bueno ve ark., 2014). Tipik bir eğik açı ile büyüme senaryosunda; argon iyonları ile hedeften koparılıp saçtırılan manyetik atomlar, eğer eğik açıda saçtırılır ise, alttaş üzerine, yüzeyinde belli bir yönelimde nano-sütunlar olacak şekilde birikir. Her bir nano-sütunun yüzeylerindeki manyetik momentler şekil anizotropisinden dolayı nano-sütunun kendi uzun eksenine doğrultusunda yönelmek isteyeceklerdir. O nedenle oluşan bu nano sütunların hepsinin ortalama olarak aynı yönde olması ile film tek eksenli (uniaxial) bir manyetik anizotropi etkisi sergileyecektir (Bertelli ve ark., 2017; Ali ve ark., 2019). Dolayısıyla eğik açı ile büyütmeden kaynaklanan tek eksenli anizotropi dolaylı olarak şekil anizotropisinden kaynaklanmaktadır. Ama bu anizotropik davranışın kaynağı büyütme esnasında hedeften kopan atomların, alttaş üzerine dik değil de eğik açı ile gelmesidir.

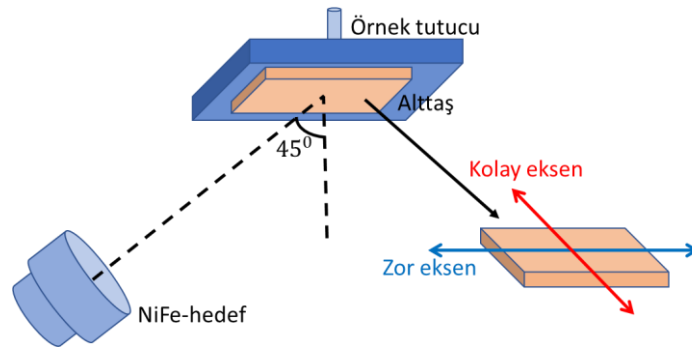
Bu çalışmada farklı kalınlıklarda permalloy filmi tek-katman olarak radyo frekans (rf) saçtırma tekniği kullanılarak yüksek vakum odasında eksensel (oblique) geometride büyütüldü. Böylece film düzleminde bulunan manyetik momentlerin belirli bir ekseninde (tek eksenli) olması sağlandı. X-ışınları yansımaları (XRR), X-ışınları kırınımı (XRD), ve X-ışınları foto-elektron spektroskopisi (XPS) teknikleri kullanılarak yapısal ve yüzeysel özellikler hassas bir şekilde araştırıldı. Filmlerin oda sıcaklığında ferromanyetik rezonans (FMR) ölçümleri yapıldı. Ölçüm sonuçları aşağıda detaylı olarak verilen bir modele fit edilerek kalınlığa bağlı düzlem içi tek eksenli anizotropi sabitleri belirlendi. Ayrıca film kalınlığına bağlı olarak örneklerin oda sıcaklığındaki hacim mıknatıslanması, zorlayıcı alanları FMR ölçümlerinden belirlenen hem kolay hem de zor eksen yönünde titreşimli örnek manyetometresi (VSM) tekniği ile belirlendi. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak tartışıldı.

## MATERYAL ve METOT

Örnek hazırlama işlemi iki aşamada gerçekleştirildi. İlk olarak üzerine film büyütülecek tek kristal  $Si(100)/SiO_2$  (~200 nm) alttaşlar sırasıyla aseton, isopropanol, ve saf su kullanılarak ultrasonik temizleyicide temizlendi. Daha sonra temizlenen alttaşların üzerine  $1 \times 10^{-9}$  mbar taban basınçlı ultra-yüksek vakum odacıklarında manyetik saçtırma tekniği ile farklı kalınlıklarda (4, 6, 10 ve 20 nm) permalloy filmleri hiçbir tampon ve kapak tabaka kullanılmadan oda sıcaklığında büyütüldü. Kullanılan permalloy ( $Ni_{80}Fe_{20}$ ) hedefi %99,5 saflık oranına sahiptir. Büyütme esnasında yüksek saflıktaki Argon gaz basıncı  $5 \times 10^{-3}$  mbar seviyesine ayarlandı. Permalloy katmanı için 40W rf güç değeri kullanıldı. Şekil 1'de şematik olarak gösterilen manyetik saçtırma sisteminin tasarımından dolayı NiFe hedefi, alttaş düzlemine  $45^\circ$ 'lik bir açıyla bakmaktadır. Bu eğik açı, alttaş üzerine büyütülen malzemelerde gölgeleme etkisi yaparak düzlem içinde tek eksenli anizotropi oluşmasına neden olur. Bu çalışmadaki tek eksenli anizotropi bu yöntemle elde edilmiştir.

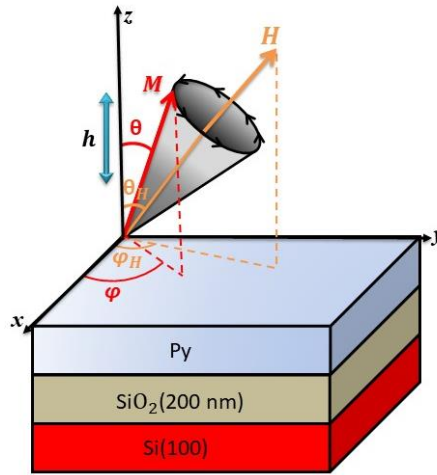
Kristal yapı analizi Rigaku Smartlab X-ışını Kırınım (XRD) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ölçüm cihazında X-ışını kaynağı olarak 0.154 nm dalga boyuna sahip Cu (bakır)  $K\alpha$  ışınması kullanıldı. Ayrıca aynı cihaz ile X-ışını yansımaları (XRR) ölçümleri yapıldı. XRR ölçümünden elde edilen deneysel sonuçlar Rigaku GlobalFit programı kullanılarak teorik modele fit edildi (Yasaka, 2010). Bu fit sonuçlarından filmlerin kalınlıkları, yoğunlukları, yüzey arayüzey pürüzlülükleri ve yüzdeki oksitlenme kalınlığı belirlendi.





Şekil 1. Bu çalışmada kullanılan manyetik saçtırma sisteminin ve eğik biriktirme düzeninin ve şematik çizimi

Permalloy alaşımının elektronik yapısı ve kimyasal kompozisyon oranı, örnek atmosfere açılmadan önce in-situ olarak X-ışını foto-elektron spektroskopisi (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) tekniği ile incelendi. Örneklerin manyetik özellikleri iki farklı teknik kullanılarak belirlenmiştir. İlk olarak filmlerin düzlem içi manyetik anizotropileri ferromanyetik rezonans (FMR) tekniği kullanılarak Bruker EMX model x-band ESR spektrometresi (9.5 GHz) yardımıyla incelendi. Bu sayede düzlem içindeki kolay ve zor eksen tayin edildi. Ayrıca FMR ölçüm sonuçları aşağıda daha ayrıntılı bir şekilde açıklanacak olan teorik bir modele fit edilerek film düzlemindeki tek eksenli (uniaxial) anizotropi sabitleri her film için belirlendi. İkinci olarak DC mıknatıslanma ölçümleri, Quantum Design PPMS 9T sisteminde titreşimli örnek manyetometresi (vibrating sample magnetometer, VSM) cihazı kullanılarak yapıldı. VSM ölçümleri oda sıcaklığında alınmış ve manyetik alan film düzlemine paralel uygulanmıştır.



Şekil 2. Si(100)/SiO<sub>2</sub>(200 nm) alttaş üzerine büyütülen permalloy filmler mıknatıslanma vektörü ( $M$ ) manyetik alan vektörü ( $H$ ), mikrodalganın manyetik alan bileşeni ( $h$ ) ve FMR ölçüm sonuçlarını teorik bir modele fit etmek için kullanılan koordinat sisteminin temsili gösterimi

Bu çalışmada film düzlemi geometrisinde yapılan FMR ölçüm sonuçları bir model ile analiz edilerek Si/SiO<sub>2</sub>/Py( $t_{Py}$ ) ( $t_{Py} = 4, 6, 10$  ve  $20$  nm) filmlerinin düzlem içi tek eksenli anizotropi alanları hesaplanmıştır. Bu model de ele alınan ince filmin mıknatıslanma ve ona uygulanan manyetik alan vektörlerinin kutupsal ( $\theta$ ) ve azimütal ( $\varphi$ ) açıları Şekil 2’de gösterilen bir küresel koordinat sistemi ile temsil edilmektedir. Böyle bir sistem için (Farle, 1998) referansından uyarlanan toplam serbest enerji ifadesi

$$E_T = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H} + (2\pi M_0^2 - K_p) \cos^2(\theta) + K_u \cos^2(\varphi) \quad (1)$$

şeklinde dir. Eşitlikteki ilk terim manyetik alan ile mıknatıslanmanın etkileşmesinden kaynaklanan Zeeman enerjisi, ikinci terim düzleme dik anizotropiyi de içeren demanyetisasyon enerjisi ve son terim ise sistemin film düzlemindeki tek eksenli anizotropi enerjisidir. Denklemdaki  $M$ ,  $H$  ve  $M_0$  sembolleri

sırasıyla mıknatıslanma vektörünü, harici DC manyetik alanı ve VSM ölçümlerinden elde edilen örneğin doyum mıknatıslanmasını ifade etmektedir. Ayrıca,  $K_p$  ve  $K_u$  sabitleri film düzlemine dik ve film düzlemindeki tek eksenli anizotropi sabitlerini temsil etmektedir. Referans eksenlerinin göreceli oryantasyonu, filmlerin temsili taslağı, harici DC manyetik alan  $\mathbf{H}$ , mıknatıslanma vektörü  $\mathbf{M}$  ve mikrodalga AC manyetik alan bileşeni  $\mathbf{h}$  şekil 2'de verilen temsili resimde detaylı olarak gösterilmektedir.

FMR ölçümünde, harici DC manyetik alana ( $\mathbf{H}$ ) dik olarak uygulanan zayıf AC manyetik alan ( $\mathbf{h}$ ) varlığında, ferromanyetik ince filmin mıknatıslanması etkin DC manyetik alan etrafında presesyon hareketi yapar. Mıknatıslanmanın presesyon frekansı mikrodalga frekansına eşit olduğu zaman rezonans olayı gerçekleşir ve bu durum mikrodalga güç kaybına neden olur. Mıknatıslanmanın presesyon frekansı, malzemenin yönüne, manyetik alanın büyüklüğüne ve ayrıca numunenin makroskobik manyetizasyonuna (kolay eksenine) bağlıdır. Bu nedenle manyetik alanın uygulandığı açıya göre farklı alan değerlerinde rezonans olayı gerçekleşir. Böylece 3 boyutlu olarak mıknatıslanmanın bulunmak istediği yön (kolay eksen) belirlenebilir. Rezonans frekansını veya ona eşdeğer rezonans olayının gerçekleştiği manyetik alan değerini hesaplamak için, Smit ve Suhl tarafından bağımsız olarak geliştirilen en iyi yöntem, mıknatıslanma yönüne göre toplam serbest enerji minimizasyonudur. Bu çalışmada rezonans koşulu, Smit-Suhl yöntemi ile aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilmiştir (Suhl, 1955; Smit ve Beljers, 1955).

$$\frac{\omega}{\gamma} = \frac{1}{M_0 \sin \theta} (E_{\theta\theta} E_{\varphi\varphi} - E_{\theta\varphi}^2)^{1/2} \quad (2)$$

Eşitlik 2.'deki  $\omega$ , rezonans durumundaki presesyon frekansını (x-band spektrometresinin (9.5 GHz) çalışma frekansı tarafından belirlenir),  $\gamma$  jiromanyetik oranı,  $E_{\theta\theta}$  ve  $E_{\varphi\varphi}$  mıknatıslanma vektörü  $\mathbf{M}$ 'nin polar  $\theta$  ve azimut  $\varphi$  açılara göre  $E$ 'nin ikinci türevlerini ifade etmektedir. Bu çalışmada FMR deneyleri düzlem içi geometride gerçekleştirildiği için (dc manyetik alanın film düzleminde olduğu durum için), Eşitlik 1. ve 2.'de dc manyetik alan ve mıknatıslanma vektörünün kutup açıları  $\theta$  ve  $\theta_H = \pi/2$  olarak sabitlenmiştir. Enerjinin polar  $\theta$  ve azimut  $\varphi$  açılara göre ikinci türevleri de ( $E_{\theta\theta}$  ve  $E_{\varphi\varphi}$ ) alınır ise Eşitlik 2. aşağıdaki gibi genişletilebilir.

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = [H_0 \cos(\varphi - \varphi_H) + 4\pi M_{eff}] \times [H_0 \cos(\varphi - \varphi_H) - H_u \cos 2\varphi]. \quad (3)$$

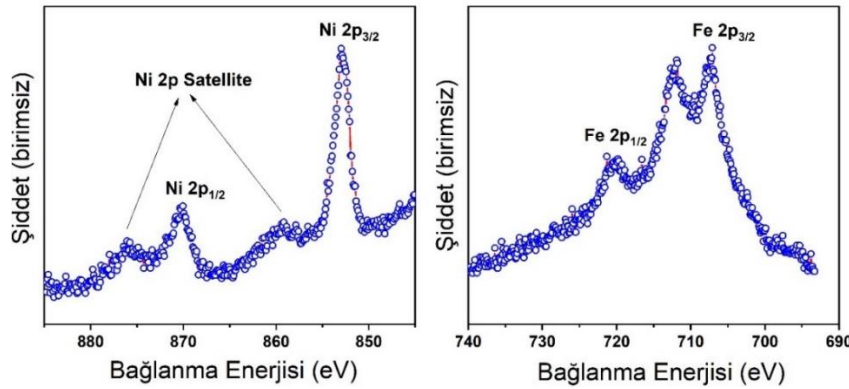
Burada etkin mıknatıslanma olarak bilinen  $M_{eff}$  terimi,  $4\pi M_{eff} = 4\pi M_0 - 2K_p/M_0$  film düzlemine dik manyetik anizotropi terimini ( $K_p$ ) ve doyum mıknatıslanmasını ( $M_0$ ) içerir. Düzlem içi manyetik anizotropi alanı ( $H_u$ ),  $H_u = 2K_u/M_0$  şeklinde tanımlanır. Harici manyetik alanın ( $\mathbf{H}$ ) film düzleminde uygulandığı herhangi bir  $\varphi_H$  açısı için mıknatıslanma vektörünün ( $\mathbf{M}$ ) azimütal açısı  $\varphi$ , statik denge koşulundan elde edilir. Film düzlemi geometrisinde FMR spektrası 0'dan  $2\pi$  ye değişen farklı değerlerde  $\varphi_H$  açısı için hesaplanabilir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Yapısal Özelliklerin Analizi

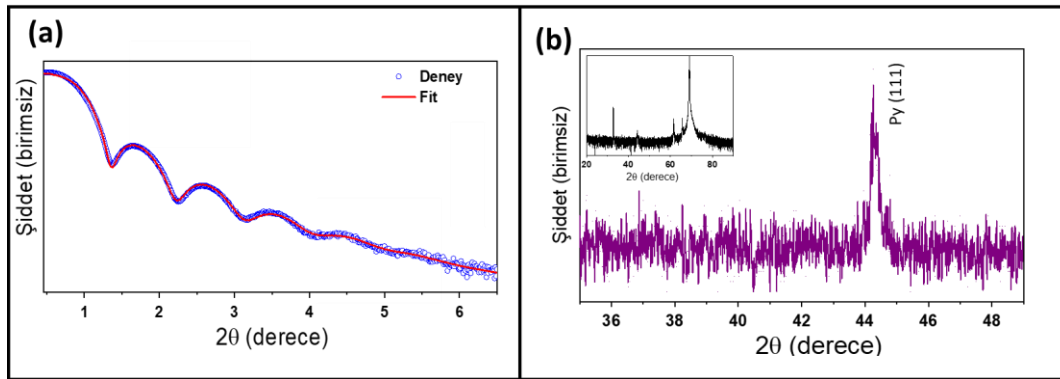
Ultra yüksek vakum ortamında büyütülen 10 nm kalınlığındaki Py alaşımının Ni ve Fe kimyasal kompozisyonları ve elektronik yapılarını belirlemek için X-ışını foto-elektron spektroskopisi (XPS) ölçümü yapılmıştır. Ölçüm büyütme işleminden hemen sonra, örnek vakum ortamından çıkartılmadan gerçekleştirildi. Bu sayede piklerin pozisyon ve şekillerinde oksitlenmeden kaynaklanan değişimler

engellendi. Bu ölçümde X-ışını kaynağı olarak Al katot kullanıldı ve Ni ve Fe pikleri 0,1 eV'lik adımlarla detaylı olarak tarandı. Şekil 3.'de Si(100)/SiO<sub>2</sub>/Py(10 nm) filmi için Ni 2P (soldaki grafik) ve Fe 2P (sağdaki grafik) bölgesi spektrumu verilmiştir. Soldaki grafikte Ni 2p<sub>1/2</sub> ve Ni 2p<sub>3/2</sub> ile ilgili sırasıyla 852.96 eV ve 870.06 eV enerjilerinde olan iki foto-elektron pikinin ve onların uydu piklerinin olduğu açıkça görülmektedir. Bu piklerin saf nikelden geldiği literatürle uyumludur (Salou ve ark. 2008). Bu durum nikel iyonlarının metalik Ni ve 2+ durum değerlerinde bir arada bulunduğunu gösterir. Öte yandan, sağdaki grafikte Fe 2p fotoelektron piklerinin, kimyasal durumların belirlenmesi için önemli olan Fe 2p<sub>1/2</sub> ve Fe 2p<sub>3/2</sub> ile ilgili sırasıyla 720.97 ve 707.09 eV'de olan iki fotoelektron piki gözlenmiştir. Bu pikler de 10 nm permalloy film için Fe'nin hem Fe 2+ hem de Fe<sup>3+</sup> durumlarında birlikte var olduğunu gösterir [32]. Yapılan XPS ölçümleri sonucunda, Fe ve Ni piklerinin altında kalan alanlar hesaplanıp, karşılaştırılarak, bu iki element arasındaki oran %21 Fe ve %79 Ni olarak bulundu (Mattera ve ark., 2015; Pollak ve Bajorek, 1975). Literatürde %20 Fe ve %80 Ni oranındaki permalloy alaşımı, yüksek geçirgenlik, düşük zorlayıcılık ve sıfıra yakın manyetostriksiyon gibi cihaz uygulamaları açısından istenen özelliklere sahip olan kalıcı alaşım olarak bilinmektedir (Thomson, 2014). XPS tekniğinin %1 oranında hata payı göz önüne alındığında Py film için Ni ve Fe oranı istenilen özellikler açısından yeterince uygundur.



Şekil 3. Si(100)/SiO<sub>2</sub>(200nm)/Py(10 nm) filminin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçüm verileri. Ni ve Fe için soğurma pikleri gösterilmiştir

Şekil 4. (a)'da Si(111)/SiO<sub>2</sub> (200nm) alttaş üzerine büyütülen 10 nm kalınlığındaki Py filmine ait X-ışını yansıması (XRR) ölçüm ve XRR analizi için Integrated Thin Film Analysis Software paketindeki GlobalFit programı kullanılarak yapılan simülasyon sonuçları verilmiştir (Yasaka, 2010). Görüldüğü üzere her iki eğri açılı ile genel olarak azalırken bu ortalama değişim eğrisinin etrafında küçük genlikli ve periyodik olarak değişen bileşen de vardır. Bu periyodik değişim filmin üst ve alt katmanlarından yansıyan X-ışını dalgalarının girişimlerinden kaynaklanmaktadır. GlobalFit programı ile yapılan simülasyonlardan elde edilen kalınlık, yoğunluk ve yüzey arayüzey pürüzlülük değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Tek katman permalloyun üstünde oksitten koruyucu kapak bir tabaka olmadığı için atmosfer ortamına çıkarılınca filmin yüzeyi birkaç nm oksitlenmesi muhtemeldir. Dolayısıyla XRR deneysel eğrisini fit ederken bu etki göz önüne alınmış ve üst tabakaya literatürden de yararlanarak Çizelge 1'de görüldüğü gibi 1.4 nm oksitlenmiş Py tabakası dahil edilmiştir (Salou ve ark.,2008; Fitzsimmons ve ark., 2006). Bu sayede deneysel sonuçlarla mükemmel derecede uyumlu fit grafiği elde edilmiştir. Öte yandan Çizelge 1'de verilen XRR fit sonuçlarından filmlerin yüzey ve arayüzey pürüzlülüğü 1 nm'nin altında elde edilmiştir. Bu değer filmlerin kalitesi açısından oldukça iyidir. Ayrıca fit ederken kullanılan yoğunluk değerleri bulk halindeki değerleri olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. Si(100)/SiO<sub>2</sub>(200nm)/Py(10 nm) filminin (a) X-ışınları yansımaları (XRR) ölçüm ve fit sonucu, (b) X-ışını kırınımı (XRD) ölçüm sonucu (iç grafikte açığa bağlı tüm ölçüm gösterilmektedir)

Kristal yapı analizi X-ışını kaynağı olarak 0.154 nm dalga boyuna sahip Cu (bakır)  $K\alpha$  ışınması kullanılan X-ışını kırınımı (XRD) cihazı ile yapıldı. Şekil 4. (b)'deki sağdaki grafikte Si(100)/SiO<sub>2</sub>(200nm) alttaş üzerine büyütülen 10 nm kalınlığındaki NiFe filmine ait XRD ölçüm sonucu verilmiştir. İç grafikte açığa bağlı tüm ölçüm gösterilmektedir. Alttaştan gelen kısımları ihmal ederek sadece permalloydan gelen pike odaklanmak için ana grafik 38° ile 52° açı değerleri arasında kırılmıştır. Grafikte görüldüğü üzere 44.2° açısında Py (111) yönelimine ait XRD piki gözlenmiştir (Kateb ve Ingvarsson, 2017; Svalov ve ark., 2010). Permalloy filmi Si(100)/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine (111) fcc kristal yapısında büyümüştür. Çünkü permalloy alaşımında Ni oranı %30 un üzerinde olduğunda fcc kristal yapısında bulunmaktadır. Ayrıca permalloy fcc (111) yapısı, film düzlemine dik eksenle anizotropi (perpendicular magnetic anisotropy, PMA) oluşumuna yardımcı olur çünkü bu alaşımların fcc kristalinde (111) yön, kolay mıknatıslanma yönüdür (Kateb ve ark., 2018; Bozorth ve Walker, 1953). Ama bu özellikler bu çalışmadaki filmlerden daha kalın filmlerde meydana gelmektedir (Svalov ve ark., 2010).

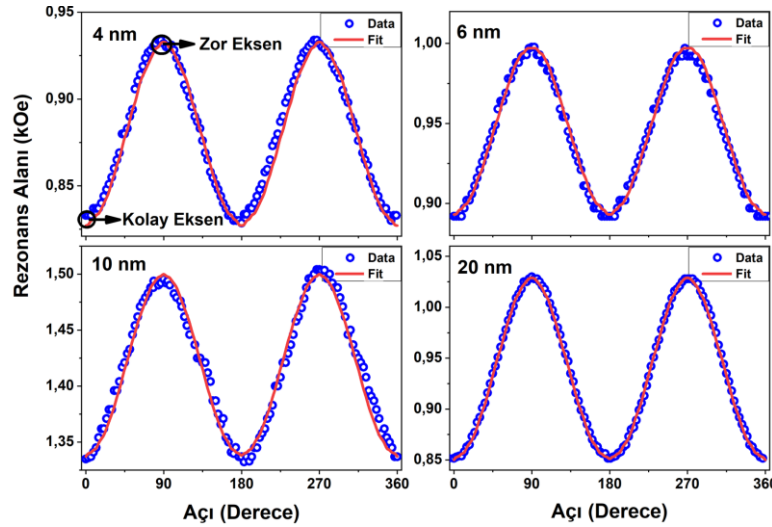
Çizelge 1. Si(100)/SiO<sub>2</sub>(200nm)/Py(10 nm) filminin X-ışını yansımaları (XRR) fit sonuçları

No	Tabaka adı	Kalınlık (nm)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Pürüzlülük (nm)
3	NiFeO	1.4	7	0.36
2	NiFe	7.6	8.34808	0.5
1	SiO <sub>2</sub>	200	2.2	0.79
Alttaş	Si	0	2.33	0.50

### Manyetik Özelliklerin Analizi

Ferromanyetik rezonans (FMR), ince filmlerde manyetik anizotropilerin ve özelliklerin belirlenmesinde, katman duyarlı, güçlü ve bilgilendirici bir tekniktir (Farle, 1998). Bu çalışmada FMR ölçümleri oda sıcaklığında x-band (9.5 GHz) Bruker model ESR spektrometresi ile yapılmıştır. Ölçüm sırasında örnekler bir gonyometre ile döndürülerek uygulanan manyetik alanın örneğe göre istenen herhangi bir doğrultuya yönelimi sağlanmıştır. Eğik açı ile büyütülerek oluşturulan tek eksenli anizotropiyi analiz etmek için Py filmlerin FMR ölçümleri düzlem içi geometride (manyetik alan düzleme paralel ve herhangi bir yönde) yapılmıştır.

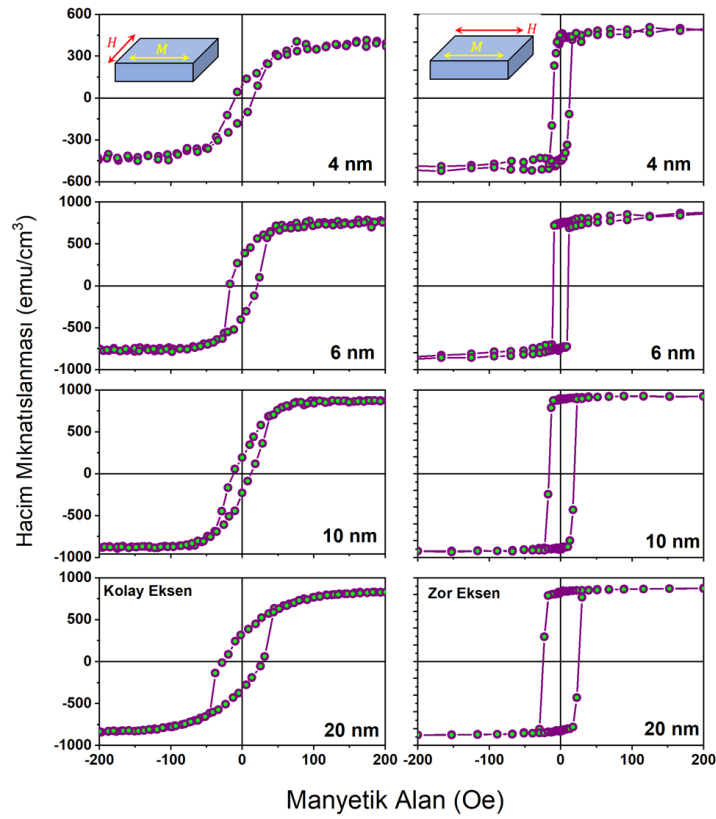
Şekil 5'te Si/SiO<sub>2</sub>/Py( $t_{Py}$ ) ( $t_{Py} = 4, 6, 10$  ve 20 nm) filmleri için manyetik alanın film düzleminde olduğu durumda rezonans alanının açığa bağlı değişimi, hem deneysel (mavi boş çember) hem de teorik olarak (kırmızı çizgi) verilmiştir. Bu ölçüm işleminde manyetik alan film düzleminde olmak şartıyla, 0'dan 360 dereceye kadar uygulanarak her açı için rezonans alan değerleri belirlendi. Şekilden de görüleceği gibi, rezonans alanı film düzleminde açığa sıkıca bağlıdır. Bu açığa bağımlılık tüm filmler için, tek-eksenli anizotropiye karşılık gelen film düzleminde 180 derecelik bir periyod göstermektedir.



**Şekil 5.** Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm) /Py(t<sub>py</sub>) (t<sub>py</sub>=4, 6, 10 ve 20 nm) filmleri için düzlem için geometride FMR rezonans alanının açısal bağımlılığı. Kırmızı düz çizgiler simülasyon sonucunu ve mavi boş çemberler deneysel rezonans alanı değerlerini temsil eder

Şekildeki çukurlar (en düşük rezonans alanları) film düzlemindeki kolay eksene karşılık gelirken, tepeler (en yüksek rezonans alanları) zor eksene karşılık gelmektedir. Bunun anlamı film düzleminde yatan manyetik momentler rasgele her yönelimde değil de belirli bir eksende (kolay eksen) durma eğilimindedir. Buradaki tek eksenli anizotropinin kaynağı, filmlerin tek kristal alttaş üzerine epitaksiyel olarak büyümesi ile ilgili olmadığı açıktır. Çünkü örnekler (100) doğrultusunda yönelmiş tek kristal Si alttaş üzerinde ısıl olarak oksitlenmiş ve yaklaşık 200 nm kalınlığındaki amorf SiO<sub>2</sub> üzerinde büyütülmüştür. Genellikle film düzlemindeki tek eksenli anizotropi, manyeto-kristal anizotropi, arayüz (interface) anizotropisi veya büyümeye bağlı (eğik) anizotropiye atfedilebilir (Bertelli ve ark., 2017; Zhan ve ark., 2007). Bu çalışmadaki tek eksenli anizotropinin kaynağı, oblige (oblique) diye bilinen hedef iyonlarının eğimli bir geliş açısı etkisine bağlı olarak büyütme tabanlı bir anizotropidir (Chi ve ark., 2012). Yani hedeften koparılıp alttaş üzerine saçtırılan plazma içindeki manyetik atomlar -yağmur damlacıklarının rüzgâr etkisinde yere düşey değil de eğik bir açı ile düşmesi gibi- yüzeye eğik gelerek filmlerin büyürken eğik nano-sütunlar gibi kümelenerek büyümesine neden olmaktadır. Dolayısıyla bu sütunların hepsinin de ortalama olarak film yüzeyine göre hep aynı yönde büyümesi ve manyetik açıdan yönelmesi bu anizotropinin kaynağını oluşturmaktadır. Çünkü şekil anizotropisi denen ve her bir manyetik sütunun yüzeylerinde oluşan yerel manyetik kutuplar mıknatıslanma vektörünün yönüne göre sütunun içinde farklı büyüklükte iç alan üretmekte ve bu alan nano sütunun kendi uzun eksenine doğrultusunda kolay mıknatıslanma etkisi oluşturmaktadır. O nedenle tüm film düzgün olmayan şekillere sahip bu sütunlara paralel yönde tek eksenli (uniaxial) ortalama bir manyetik anizotropi etkisi sergilemektedir. Bu anizotropi alanının film düzlemi içindeki izdüşümü de gene tek eksenli (doğrultulu) bir simetri etkisine neden olmaktadır. Gözlemlenen bu anizotropinin eğik açı ile büyütülmesinden kaynaklandığına emin olmak için, büyütme sırasında alttaş film normaline etrafında sürekli olarak döndürülerek 10 nm kalınlığında başka bir film büyütüldü (burada gösterilmemiştir) ve herhangi bir düzlem içi anizotropi gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla düzlem içindeki yüksek anizotropik davranışın asıl kaynağının oblige anizotropi olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır.

FMR rezonans alanının düzlem içi açısal bağımlılıklarının materyal ve yöntem başlığı altında verilen teorik model ile fit edilmesiyle numunelerin film düzlemindeki tek eksenli anizotropi sabitleri hesaplanmıştır.

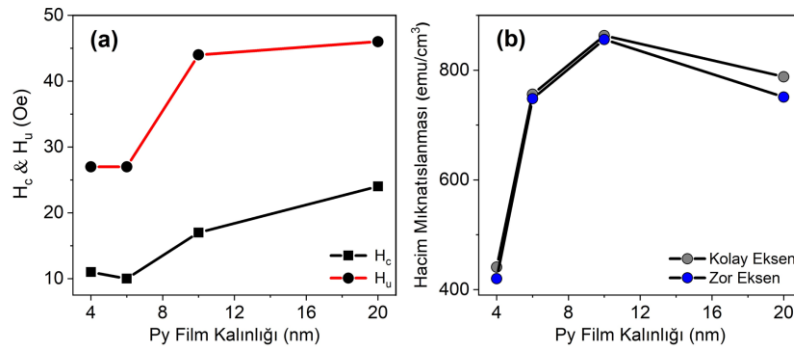


**Şekil 6.** Permalloy filmler için oda sıcaklığında VSM ölçüm sonuçları. Manyetik alan film düzleminde zor (soldaki grafikler) ve kolay (sağdaki grafikler) eksenlere paralel uygulanarak kaydedilen manyetik histeri eğrileri

Hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen açığa bağlı rezonans alanı değerleri arasında şekil 5'te görüldüğü gibi iyi bir uyum vardır. Hesaplamalardaki doyum miknatislanması ( $M_0$ ) değerleri için VSM ölçümlerinden elde edilen hacim miknatislanma değerleri kullanılmıştır. Ayrıca ( $\omega/\gamma$ ) değeri her film için 3200 Oe olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplanan değerden  $h\gamma = g\beta H$  bağlantısı kullanılarak  $g$ -faktörü değeri yaklaşık 2.2 olarak elde edilir (Topkaya, 2017). Literatürde de permalloy'un  $g$  değerinin, sıcaklık sıvı nitrojen sıcaklığından oda sıcaklığına yükseltildiğinde  $\sim 2.07$ 'den  $\sim 2.18$ 'e yükseldiği bulunmuştur (Kittel, 1949). Dolayısıyla bu çalışmada oda sıcaklığında yapılan ölçümler için elde edilen  $g$  değeri literatür ile uyumludur. Ayrıca filmlerin tek-eksenli anizotropi alanları ( $H_u$ ),  $t_{py} = 4, 6, 10$  ve  $20$  nm kalınlıktaki filmler için sırasıyla, şekil 7. (a)'daki grafikte de gösterildiği gibi 27, 27, 44 ve 46 Oe olarak hesaplanmıştır. Başka bir deyişle, tek eksenli anizotropi film kalınlığı ile artmaktadır. Bu davranış, ultra ince filmlerde manyetik anizotropilerin kalınlık ile çok hızlı değişmesinden kaynaklanır. Şöyle ki ultra ince kalınlıklarda toplam manyetik anizotropiye yüzey ve arayüzey anizotropilerinin katkısı çok yüksek iken, düzlem içi anizotropinin katkısı daha azdır (Wulffhekel ve ark., 1996). Film kalınlığının artmasıyla hacim özelliği artar ve düzlem içi manyetik anizotropi katkısı daha baskın olmaya başlar. Aynı zamanda düzlem içinde eğik açı ile büyütme kaynaklı oluşan nanosütunların da hacim kazanmasına ve tek eksenli anizotropi alanının artmasına neden olur (Wulffhekel ve ark., 1996). Ama film kalınlığı 100 nm üzerinde ise, tek eksenli anizotropi alanı kalınlık ile azalma eğilimine geçtiği literatürde gözlenmiştir (Gul ve ark., 2018). Bunun nedeni ise, anizotropinin kaynağı film yüzeyinde oluşan nanosütunlar olduğu için kalınlığın artmasıyla yüzey etkilerinin azalması olarak açıklanmıştır.

Büyütülen filmlerin DC miknatislanma ölçümleri titreşimli örnek manyetometresi (VSM) tekniği ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Şekil 6'da Si/SiO<sub>2</sub>/Py( $t_{py}$ ) ( $t_{py} = 4, 6, 10$  ve  $20$  nm) filmleri için oda sıcaklığında manyetik alana bağlı miknatislanma (manyetik histeri) eğrileri gösterilmektedir. VSM

ölçümlerinde manyetik alan, FMR ölçümlerinden belirlenen film düzlemindeki kolay (sağdaki grafik) ve zor (soldaki grafik) mıknatıslanma eksenlerine karşılık gelen ve aralarında 90 derece olan iki farklı yönde uygulanmıştır. Görüldüğü üzere manyetik histeresis döngülerinin şekli manyetik alanın uygulandığı yöne güçlü bir şekilde bağlıdır. Bunun sebebi filmlerin eğik açı ile büyütülerek düzlem içinde oluşturulan tek eksenli anizotropiden kaynaklanmaktadır. Ölçümlerde, manyetik alan kolay (easy) eksene paralel uygulandığında (sağdaki grafik), manyetik histeresis eğrileri çok keskin ve dikdörtgen benzeri bir histerik davranış sergilemektedir. Bu davranış, mıknatıslanma dinamiği manyetik domen duvar hareketi süreciyle gerçekleştiğinden dolayı sıfır alanda kolay doğrultuda yönelmiş manyetik domendeki mıknatıslanma vektörleri yönünde manyetik alan uygulanmasından kaynaklanır (Li ve ark., 2015). Öte yandan, zor (hard) doğrultuda alan uygulandığında (soldaki grafik), manyetik domendeki mıknatıslanma vektörleri bu kez, uygulanan alan sıfırdan başlayarak artarken Zeeman etkisiyle yavaş yavaş dönerek, uygulanan alan anizotropi alanını iyice yenene kadar dış alan yönüne dönmeye devam eder ve mıknatıslanmanın dış alan üzerindeki iz düşümleri ile orantılı bir sinyal verir. O nedenle histeri eğrisinin alanla değişimi çok keskin olmayıp eğik bir hal alır ve soldaki şekilde görüldüğü gibi s şeklinde olur (Li ve ark., 2015). Manyetik histeresis döngülerinin açığa bağlı bu şekilleri, permalloy filmlerin iyi tanımlanmış düzlem içi tek eksenli manyetik anizotropiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Aldimassi ve ark., 2020).



Şekil 7. (a) Zorlayıcı alan ( $H_c$ ) ve tek eksenli anizotropi alanının ( $H_u$ ) Py film kalınlığına bağlı değişimi. (b) kolay ve zor eksen doğrultusunda yapılan VMS ölçümlerinden hesaplanmış hacim mıknatıslanmasının Py film kalınlığına göre değişimi

Diğer taraftan permalloy gibi manyetik açıdan çok yumuşak olan manyetik malzemeler için kolay yöne ait histeri eğrisinde gözlenen zorlayıcı alan ( $H_c$ ) değeri mıknatıslanma vektörünün işaret değiştirdiği dış alan değerinden ölçülür ve ölçülen bu değer yaklaşık olarak tek eksenli manyetik anizotropi alanına karşı gelir (Li ve ark., 2015; Phuoc ve ark., 2009). Kolay eksen doğrultusunda ölçülen manyetik histeresis eğrilerinden elde edilen film kalınlığına bağlı zorlayıcı alan ( $H_c$ ) değeri Şekil 7. (a)'daki grafikte gösterilmektedir. Ayrıca kıyaslanması açısından FMR ölçüm sonuçlarının fit edilmesiyle elde edilen kalınlığa bağlı uniaxial anizotropi alanı ( $H_u$ ) değerleri de verilmiştir. İki farklı ölçüm tekniği ile elde edilen ve filmler için tek eksenli anizotropinin büyüklüğünün göstergesi olan  $H_c$  ve  $H_u$  değerleri tam olarak birbirinin aynısı olmasa da film kalınlığına bağlı davranışı birbirine çok benzerdir. Öte yandan VSM ölçümlerinden hem kolay hem de zor eksen için hesaplanan hacim mıknatıslanması permalloy film kalınlığının fonksiyonu olarak Şekil 7. (b)'de verilmiştir. Film kalınlığının artmasıyla hacim mıknatıslanmasının artarak doyuma gittiği görülmektedir. Bunun sebebi film kalınlığı ultra ince yapıda iken yüzey ve arayüzey etkilerinin mukayese edilebilir büyüklükte olmasından dolayı etkin manyetik kalınlığın mıknatıslanmasını azaltıcı yönde etkilemektedir. Kalınlık arttıkça yüzeylerden gelen bu katkıların etkisi daha önemsiz hale gelmektedir (Snigirev ve ark., 1997).

## SONUÇ

Manyetik ince filmlerde mıknatıslanmasının dış manyetik alana bağlı değişimi (diğer bir ifade ile manyetik anahtarlama davranışı) bu tür yapıların, manyetik sensör uygulamalarında algılayıcı katman olarak kullanılmasına imkân sunmaktadır. Özellikle manyetik anahtarlamanın çok dar bir alan aralığında aniden hızlı bir şekilde değişmesi, bu yapıların zayıf alanları ölçmesine imkân verebilir. Örneğin, üretilen her yapı için mıknatıslanmanın en keskin olarak değiştiği bölge bulunarak kalibrasyon yapılır ve bu alan değerinde bir bias (ön) alan uygulanarak dış alanlar ölçülmeye çalışılırsa, duyarlılığı çok yüksek sensörler yapılabilir. Çünkü manyeto-direnç eğrileri oldukça gürültüsüzdür ve bu olgu sinyal-gürültü oranı çok yüksek cihaz elde etmeye imkân sunar. Permalloy ince filmler bu manyetik özellikleri sunması açısından veri depolama cihazları için manyetik okuyucu kafalarda kullanılan ana malzemelerden birisidir. Ancak bu özelliklerin ince film formlarında kontrol edilmesi ve ayarlanması, yukarıda da bahsedildiği gibi birçok parametreye bağlıdır.

Sonuç olarak bu çalışmada manyetik saçırma tekniği ile ultra-yüksek vakum şartlarında farklı kalınlıklarda tek tabaka permalloy filmler üretilmiştir. Yapısal ve manyetik özellikleri oda sıcaklığında araştırılmıştır. Permalloy Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine (111) yöneliminde büyümüştür. Aynı zamanda alaşım kompozisyon oranı %21 Fe ve %79 Ni olarak ölçülmüştür. Manyetik ölçümler büyütme sırasında indüklenen oblique anizotropiden dolayı filmlerin düzlem içinde tek eksenli anizotropiye sahip olduğu ve film kalınlığı ile bu anizotropinin arttığı göstermiştir. Bu anizotropinin yönelimi çok katmanlı manyetik ince film yapılarında her katman için farklı yönde tayin edilebilmektedir. Bu nedenle, eğik açıda büyütülmüş manyetik katmanlar, gelecekteki yüksek yoğunluklu, yüksek frekanslı cihaz uygulamaları için kullanışlı NiFe filmleri elde etmek fırsat sunmaktadır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma kısmi olarak TÜBİTAK 114F359 nolu projeden desteklenmiştir. Çalışmada değerli katkılarından dolayı AC Başaran, B Aktaş ve KY Aktaş'a ve laboratuvar desteğinden dolayı Gebze Teknik Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

## KAYNAKLAR

- Aldimassi AM, Chevalier A, Youssef JB, Laur V, Rouvellou B, 2020. Magnetic anisotropies in oblique columnar growth of FeCoB films. *AIP Advances*, 10: 065218.
- Ali Z, Basaula D, Zhou W, Brock J, Khan M, Eid KF, 2019. Controlling the charge transport mode in permalloy films using oblique angle deposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 484: 430-436.
- Ariake Y, Wu S, Kanada I, Mewes T, Tanaka Y, Mankey G, Mewes C, Suzuki T, 2018. The growth temperature and measurement temperature dependences of soft magnetic properties and effective damping parameter of (FeCo)-Al alloy thin films. *AIP Advances*, 8: 056119.
- Barranco A, Borrás A, Gonzalez-Elipe AR, Palmero A, 2016. Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices. *Progress in Materials Science*, 76: 59-153.
- Bertelli TP, Bueno TEP, Krohling AC, Silva BC, Rodríguez-Suárez RL, Nascimento VP, Paniago R, Krambrock K, Larica C, Passamani EC, 2017. Magnetic anisotropy of Co thin films: Playing with the shadowing effect, magnetic field and substrate spinning. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426: 636-640.
- Bozorth RM, Walker JG, 1953. Magnetic Crystal Anisotropy and Magnetostriction of Iron-Nickel Alloys. *Physical Review*, 89: 624-628.



- Bueno TEP, Parreiras DE, Gomes GFM, Michea S, Rodríguez-Suárez RL, Filho MSA, Macedo WAA, Krambrock K, Paniago R, 2014. Noncollinear ferromagnetic easy axes in Py/Ru/FeCo/IrMn spin valves induced by oblique deposition. *Applied Physics Letters*, 104: 242404.
- Chi CS, Wang BY, Pong WF, Ho TY, Tsai CJ, Lo FY, Chern MY, Lin WC, 2012. Uniaxial magnetic anisotropy in Pd/Fe bilayers on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) induced by oblique deposition. *Journal of Applied Physics*, 111: 123918.
- Choi JG, Hwang DG, Rhee JR, Lee SS, 2010. Comparison of the soft magnetic properties of permalloy and conetic thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322: 2191-2194.
- Demirci E, 2020. Magnetic and Magnetotransport Properties of Memory Sensors Based on Anisotropic Magnetoresistance. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33: 3835-3840.
- Farle M, 1998. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers. *Reports on Progress in Physics*, 61:755-826.
- Fitzsimmons MR, Silva TJ, Crawford TM, 2006. Surface oxidation of Permalloy thin films. *Physical Review B*, 73: 014420.
- Fukuma Y, Lu Z, Fujiwara H, Mankey G.J, Butler WH, Matsunuma S, 2009. Strong uniaxial magnetic anisotropy in CoFe films on obliquely sputtered Ru underlayer. *Journal of Applied Physics*, 106: 076101.
- Gul Q, He W, Li Y, Sun R, Li N, Yang X, Li Y, Gong ZZ, Xie Z, Zhang XQ, 2018. Thickness dependent manipulation of uniaxial magnetic anisotropy in Fe-thin films by oblique deposition. *Chinese Physics B*, 27: 097504.
- Hawkeye MM, Brett MJ, 2007. Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 25: 1317-1335.
- Jen SU, Wang PJ, Tseng YC, Chiang HP, 2009. Planar Hall effect of Permalloy films on Si(111), Si(100), and glass substrates. *Journal of Applied Physics*, 105: 07E903.
- Jiao J, Wang T, Ma T, Wang Y, Li F, 2017. Achievement of Diverse Domain Structures in Soft Magnetic Thin Film through Adjusting Intrinsic Magnetocrystalline Anisotropy. *Nanoscale Research Letters*, 12: 21.
- Kateb M, Hajihoseini H, Gudmundsson JT, Ingvarsson S, 2018. Comparison of magnetic and structural properties of permalloy Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> grown by dc and high power impulse magnetron sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51: 285005.
- Kateb M, Ingvarsson S, 2017. Thickness-dependent magnetic and magnetoresistance properties of permalloy prepared by field assisted tilt sputtering. *IEEE Sensors Applications Symposium (SAS)*, 13-15 Mart 2017, Amerika.
- Kittel C, 1949. On the Gyromagnetic Ratio and Spectroscopic Splitting Factor of Ferromagnetic Substances. *Physical Review*, 76: 743-748.
- Kocaman B, Akdoğan N, 2018. Reduction of shunt current in buffer-free IrMn based spin-valve structures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456: 17-21.
- Kocaman B, Aktaş KY, Basaran AC, 2021. Dependence of exchange bias and coercive field on Cu spacer thickness in oblique deposited Co/Cu/CoO multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 530: 167926.
- Krohling AC, Verbeno CH, Bueno TEP, Nascimento VP, Krambrock K, Litterst FJ, Passamani EC, 2020. The influence of Cu spacer morphology in Cu/Py/Cu/Co/IrMn spin valves with induced non-collinear spin structures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 512: 166985.

- Kumar P, Krishna MG, Bhattacharya AK, 2009. Effect of microstructural evolution on magnetic properties of Ni thin films. *Bulletin of Materials Science*, 32: 263-270.
- Li C, Chai G, Yang C, Wang W, Xue D, 2015. Tunable zero-field ferromagnetic resonance frequency from S to X band in oblique deposited CoFeB thin films. *Scientific Reports*, 5: 17023.
- Mattera M, Torres-Cavanillas RN, Prieto-Ruiz JP, Prima-García H, Tatay S, Forment-Aliaga A, Coronado E, 2015. Self-Assembled monolayers on a ferromagnetic permalloy surface. *Langmuir*, 31: 5311-5318.
- Mazumdar D, Shen W, Liu X, Schrag BD, Carter M, Xiao G, 2008. Field sensing characteristics of magnetic tunnel junctions with (001) MgO tunnel barrier. *Journal of Applied Physics*, 103: 113911.
- Phuoc NN, Xu F, Ong CK, 2009. Tuning magnetization dynamic properties of Fe-SiO<sub>2</sub> multilayers by oblique deposition. *Journal of Applied Physics*, 105: 113926.
- Pollak RA, Bajorek CH, 1975. Surface composition and chemistry of evaporated Permalloy films observed by x-ray photoemission spectroscopy and by Auger electron spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 46: 1382-1388.
- Salou M, Lescop B, Rioual S, Lebon A, Youssef JB, Rouvellou B, 2008. Initial oxidation of polycrystalline Permalloy surface. *Surface Science*, 602: 2901-2906.
- Smit J, Beljers H, 1955. Ferromagnetic resonance absorption in BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> a highly anisotropic crystal. *Philips Res. Rep.* 10: 113.
- Snigirev OV, Andreev KE, Tishin AM, Gudoshnikov SA, Bohr J, 1997. Magnetic properties of thin Ni films measured by a dc SQUID-based magnetic microscope. *Physical Review B*, 55: 14429-14433.
- Suhl H, 1955. Ferromagnetic Resonance in Nickel Ferrite Between One and Two Kilomegacycles. *Physical Review*, 97: 555-557.
- Suraj TS, Müller M, Gelder S, Geprägs S, Opel M, Weiler M, Sethupathi K, Huebl H, Gross R, Ramachandra Rao MS, Althammer M, 2020. Effect of interfacial oxidation layer in spin pumping experiments on Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/SrIrO<sub>3</sub> heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 128: 083903.
- Svalov A, Aseguinolaza I, Garcia-Arribas A, Orue I, Barandiaran J, Alonso J, Fernández-Gubieda M, Kurlyandskaya G, 2010. Structure and magnetic properties of thin permalloy films near the “transcritical” state. *IEEE transactions on magnetics*, 46: 333-336.
- Telepinsky Y, Mor V, Schultz M, Hung YM, Kent AD, Klein L, 2016. Towards a six-state magnetic memory element. *Applied Physics Letters*, 108: 182401.
- Thomson T, 2014. Magnetic properties of metallic thin films. *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*. Woodhead Publishing, pp 454-546.
- Topkaya R, 2017. Ferromagnetic Resonance Study of Fe/Cu Multilayer Thin Film. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30: 1275-1280.
- Wang G, Dong C, Wang W, Wang Z, Chai G, Jiang C, Xue D, 2012. Observation of rotatable stripe domain in permalloy films with oblique sputtering. *Journal of Applied Physics*, 112: 093907.
- Wulfhekel W, Knappmann S, Oepen HP, 1996. Magnetic anisotropy of Co on Cu(1 1 1). *Journal of Applied Physics*, 79: 988-992.
- Yasaka M, 2010. X-ray thin-film measurement techniques, *The Rigaku Journal*, 26: 1-9.
- Youssef JB, Vukadinovic N, Billet D, Labrune M, 2004. Thickness-dependent magnetic excitations in Permalloy films with nonuniform magnetization. *Physical Review B*, 69: 174402.
- Zhan Q.F, Vandezande S, Haesendonck CV, Temst K, 2007. Manipulation of in-plane uniaxial anisotropy in FeMgO(001) films by ion sputtering. *Applied Physics Letters*, 91: 122510.

**To Cite:** Bulut P, 2022. Effects of Van der Waals Interaction and Hubbard Term Correction on First Principles Calculations of Structural and Lattice Dynamical Properties of AgCl. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2166 - 2174.

**Effects of Van der Waals Interaction and Hubbard Term Correction on First Principles Calculations of Structural and Lattice Dynamical Properties of AgCl**

Pınar BULUT

**ABSTRACT:** Structural, dielectric, and lattice dynamical properties of AgCl in the rock-salt structure are studied using density functional theory within generalized gradient approximation(GGA) in Perdew-Burke-Erzhenhof(PBE) parametrization and plane-wave pseudopotential method. The effect of van der Waals interaction (vdW) and Hubbard-U is investigated in detail for the lattice parameters, bulk modulus, dielectric, and phonon properties and compared to available experimental measurements. It is found that, inclusion of vdW interactions together with Hubbard U parameter to the standard GGA-PBE (PBE+vdW+U) improved the agreement with experimental lattice constant and bulk modulus of rock-salt AgCl. Moreover, PBE+vdW+U method is also correctly describes the acoustic and transverse optical (TO) phonon dispersion relation curves. The large underestimation (15%) of GGA-PBE in the longitudinal optical (LO) modes with respect to experiment is also decreased to 5% within the PBE+vdW+U method. This work demonstrates the applicability and accuracy of the van der Waals interaction and Hubbard-U term in predicting the structural, dielectric, and lattice dynamical properties of AgCl in the rock-salt structure.

**Keywords:** Halide semiconductors, density functional theory, phonon dispersion

## INTRODUCTION

Group I-VII halide semiconductors have received much attention for experimental and theoretical studies during the past decades for their interesting optical and electronic properties (Grundmann et al., 2013; Ahn and Park, 2016). Cuprous and silver halides are wide-gap and direct band gap semiconductors used in various applications in optoelectronic devices. They have a variety of polymorphs at varying temperature and pressure ranges (Faustino et al., 2018; Li et al., 2008; Mellander et al., 1981). Moreover, sphalerite phase of silver iodide is worth to consider, it crystallizes in both cubic zincblende and hexagonal wurtzite structure at the same time under normal conditions (Patnaik and Sunandana, 1998; Mellander, 1982). Cuprous and silver halides are also exhibit very low thermal conductivity which is important for many applications such as thermoelectricity (Faustino et al., 2018; Mukhopadhyay et al., 2017; Yang et al., 2017). In addition, cuprous halides are well known materials due to their transparent p-type behaviour and that is less common simultaneous conductivity and transparency in a p-type material.

In particular, CuCl has been actively studied for its unusual linear and nonlinear optical properties (Saito et al., 1995; Masumoto et al., 1989). Recently CuI has been identified as a native p-type transparent thermoelectric material and employed in solar cells (Grundmann et al., 2013; Faustino et al., 2018; Yang et al., 2017). CuBr has been proposed as an alternative inorganic p-type semiconductor. Due to its high transparency, CuBr thin films are promising hole-transport materials for applications in diverse optoelectronic devices such as thin film transistors and solar cells (Zhu et al., 2019).

Silver halides are valued for their high photosensitivity so they are used as the main components of photographic process (Cha and Jung, 2017). For instance AgI is the first photographic material designed by Becquerel (Grundmann et al., 2013; Becquerel, 1839; Zhang and Jiang, 2019). AgI is also used for weather modifications like rain seeding (Cha and Jung, 2017). Silver halides are very good electrolytes because of their high ionic conductivity (Li et al., 2008; Wang et al., 2003). Another special role is attributed to silver halides which is that they act as liquid semiconductors (Kirchhoff et al., 1994) and they are a promising candidate for photocatalysis (An et al., 2016). In Silver halides, Ag atom has completely filled  $4d$  shell and a single  $5s$  electron which can be transferred to the halide atom. This leads to strong hybridization of the silver  $d$  states and the halide  $p$  states which causes a considerable complexity in the electronic structure (Vogel et al., 1998; Tejada et al., 1975; Smith, 1976; Tejada et al., 1974) and separates silver halides from other compounds.

To date, for silver halides the theoretical and experimental studies are generally focused on the electronic structure properties, ionic transport properties, and optical absorption. (Okoye, 2004; Nunes et al., 1998; Zhang and Jiang, 2019; Benmessabih et al., 2007; Gao et al., 2018; Palomino-Rojas et al., 2008; Victora, 1997; Amrani et al., 2008). Recently, (Assis et al., 2020) report the synthesis of Ag nanoparticle/AgX (X=Cl, Br and I) composites by electron beam irradiation and presented the Raman spectra and they also calculated the some structural properties of silver halides. However, this experimentally and theoretically detailed study does not concentrate on examining phonon distributions. Some early works include the investigation of the phonon properties. Li *et. al.* (Li et al., 2008) calculated the phonon instabilities of AgI under pressure. Li *et. al.* (Li et al., 2006) calculated the phonon frequencies of AgCl and AgBr within GGA but they used the experimental lattice constants. (Yang et al., 2019) is used GGA-PBE functionals for the calculation of phonon dispersion of AgCl and AgBr but the softening of the calculated transverse acoustic  $\Gamma$ -L branch is not supported by the experimental measurement.

In the recent studies, the long range van der Waals interactions for the nonlocal electron correlation effects are found to be important not only for organic or layer compounds but also for metals, semiconductors, and ionic compounds (Klimes et al., 2010; Zhang et al., 2011). But, as far as we know, in previous studies there is no study in which both Hubbard U term and van der Waals interaction effects are taken into account to first principle phonon calculations for AgCl. In this study, we have studied structural, dielectric, and, vibrational properties of rock-salt AgCl from first principles. Inclusion of Hubbard U term and/or van der Waals interactions are also investigated and discussed. The organization of this paper is as follows: we present the computational details in Sec. 2. In Sec. 3, we discuss the structural, dielectric and phonon properties. And finally in Sec. 4 we give the conclusion.

## MATERIALS AND METHODS

First principle calculations on structural, dielectric and lattice dynamical properties of AgCl was performed using density functional theory (DFT) within the Quantum Espresso code (Giannozzi et al., 2009; Giannozzi et al., 2017). Quantum Espresso (QE) is a multipurpose software code for ab-initio calculations of condensed matter systems and are ideally suited for structural optimizations, ground state calculations, linear response calculations and ab initio molecular dynamics. Quantum Espresso code is based on density functional theory, plane wave basis sets, and pseudopotentials. The Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrization of generalized gradient approximation (GGA) was selected for the exchange correlation energy (Perdew et al., 1996). PBE is the most popular GGA functional and it is a non-empirical functional with better accuracy for wide range of systems.

During the calculations, the interaction between the valence electron and the ionic core was described by ultrasoft pseudopotentials (Vanderbilt, 1990) for a plane wave basis set of wavefunctions. The converged kinetic energy cut-off was obtained as 80 Ry and a  $8 \times 8 \times 8$   $\Gamma$  centered Monkhorst-Pack k-grid was used for geometric optimization. Smearing with degauss has been set at 0.25 and convergence threshold on forces for ionic minimization was at  $10^{-12}$ . Charge density cut-off 640 Ry was found to be converged for calculations. Born effective charges ( $Z^*$ ), dielectric constants and phonon properties were calculated within density functional perturbation theory (DFPT) (Baroni et al., 2001) as implemented in Quantum Espresso code. A  $4 \times 4 \times 4$  q-grid was found to be well converged for phonon calculations.

Hubbard U term (PBE+U) is only a correction to traditional density functional theory and account for the over-hybridization and localization of electron orbitals (Anisimov et al., 1991). Assuming that implementing a Hubbard U term to the PBE (PBE+U) (Anisimov et al., 1991) have a significant effect on strongly correlated *d* or *f* electron (Zhang and Jiang, 2019; Jiang, 2018; Jossou et al., 2017; Consiglio and Tian, 2016; Tolba et al., 2018), calculations were performed with and without U term. For PBE+U calculations, following (Gao et al., 2018),  $U_{eff} = U - J = 5$  eV value was applied to the d orbitals of Ag.

In addition, due to van der Waals interactions have considered to be important for structural and phonon properties, optB88- vdW functional of Klimes *et al.* (Klimes et al., 2010) was added to the PBE functional (PBE+vdW). OptB88vdw (PBE+vdw) is a non-local correlation functional that approximately accounts for long range interactions (Choudhary et al., 2018; Klimes et al., 2010).

Calculations were performed with and without or both U term and van der Waals interaction (PBE, PBE +U, PBE +vdW, PBE +U+vdW).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Structural and dielectric properties

**Table 1.** Lattice constant  $a_0$  ( in  $\text{\AA}$ ), bulk modulus  $B_0$  (in GPa), pressure derivative of bulk modulus  $B'$

Study	$a_0$ ( $\text{\AA}$ )	$B_0$ (GPa)	$B'$
This Work (PBE)	5.612(1.2%)	42.19(10%)	5.30
This Work (PBE + U)	5.650(1.9%)	40.41(14%)	5.27
This Work (PBE + vdW)	5.566(0.36%)	49.27(5%)	5.19
This Work (PBE + U+vdW)	5.559(0.23%)	47.46(1%)	5.17
Other Calc (GGA) (Okoye, 2004)	5.61(1.2%)	43.37(7.7%)	5.65
Other Calc (LDA) (Nunes et al., 1998)	5.41(2.5%)	66.8(20%)	5.20
Expt.(Hull and Keen, 1999)	5.546	47	4

AgCl crystallize under normal conditions in the rock-salt (NaCl) structure in space group  $Fm\bar{3}m$  (225) below its melting point (728 K) and has a face centered cubic structure. Rock-salt structure AgCl crystal contains two atoms per primitive cell. Ag atom is located at  $4a$  (0,0,0) and Cl atom is in  $4b$  (1/2,1/2,1/2) Wyckoff positions. Calculated structural properties are given in Table 1 along with available experimental results and other calculations. Bulk modulus and its pressure derivative are obtained by fitting the Birch-Murnaghan equation of state (EOS) (Hebbache and Zemzemi, 2004).

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (1)$$

where,  $B_0$  is the bulk modulus,  $B'_0$  is the pressure derivative of the bulk modulus,  $V_0$  is the equilibrium volume of the crystalline,  $E_0$  is the total energy of crystalline unit cell at this volume. Our calculated lattice parameters and bulk modulus are almost the same with other GGA calculations [13]. While applying Hubbard U term to Ag  $d$  states (PBE+U) doesn't improve the results, optimizations with van der Waals interaction (PBE+vdW) predict more accurate values compared to PBE. The best agreement to experimental values for lattice constant, bulk modulus and pressure derivative of bulk modulus is obtained by the calculations with both Hubbard U parameter and van der Waals functional (PBE+U+vdW). Local-density approximation (LDA) calculations give much larger values (Nunes et al., 1998). PBE overestimates the lattice constant from experiment about 1.2% and bulk modulus about 10%. This overestimation is typical from the implementation of PBE. As seen in Table 1, calculations with (PBE+U+vdW) difference to experiment is only 0.23% for lattice constant and 1.0% for bulk modulus. Pressure derivative of the bulk modulus is mostly 4 in solids but all calculations give this value around 5.2 or more. The obtained values with both Hubbard U parameter and van der Waals functional (PBE+U+vdW) ( $a_0=5.559 \text{\AA}$  for lattice constant and  $B_0=47.46$  GPa for Bulk modulus) are in excellent agreement with the experimental data.

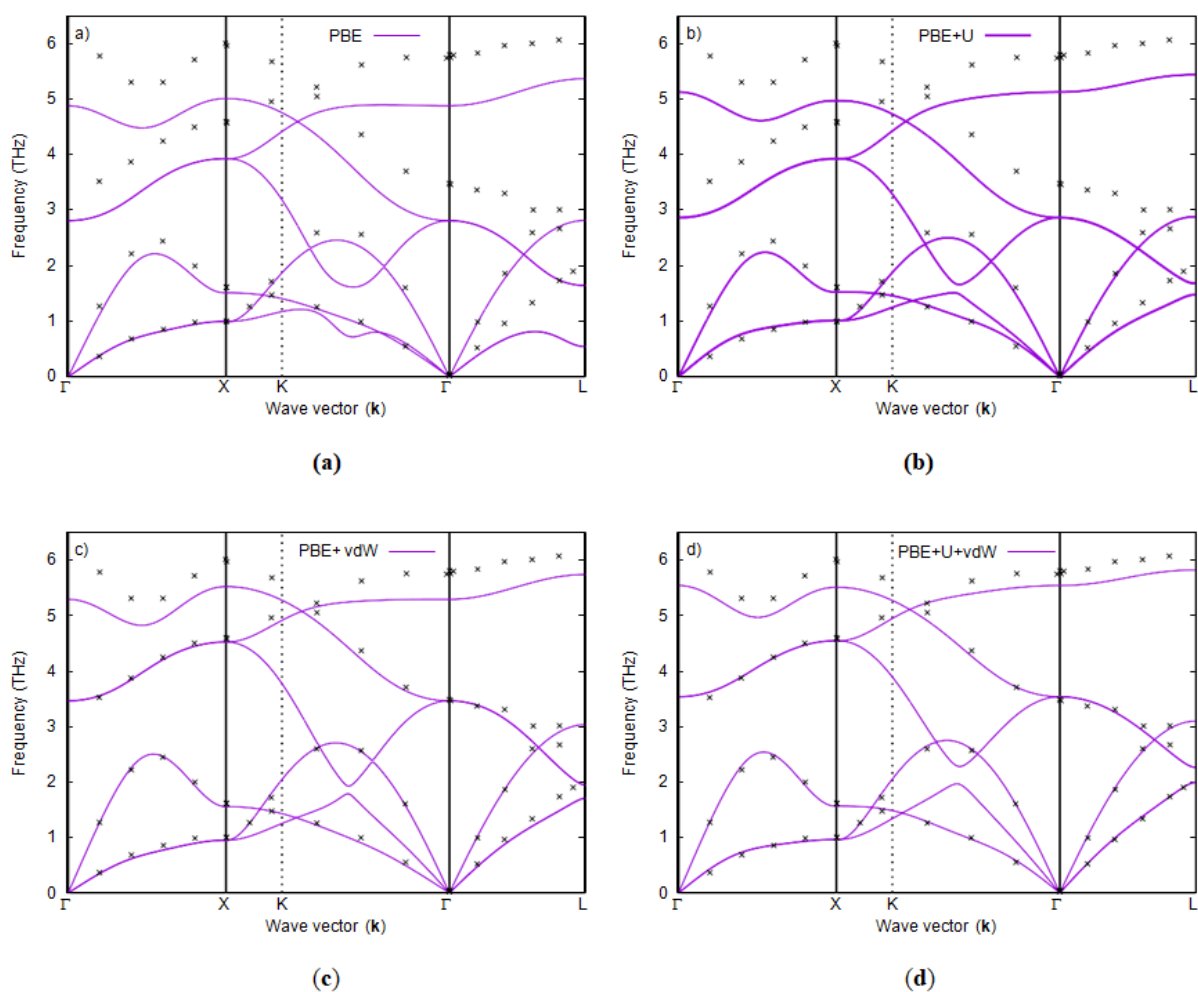
The calculated results for static dielectric constants and Born effective charges are summarized in Table 2 together with available experimental measurements and some previous calculations. Our calculations are performed from density functional perturbation theory (DFPT) to observe the longitudinal and transverse optical phonon splitting (LO-TO) at  $\Gamma$  point. Dielectric constant for all calculations underestimates the experimental value. Using only Hubbard U term (PBE+U) and using both Hubbard U and van der Waals functional (PBE+U+vdW) has a better agreement with the experiment. Implementing Hubbard U and van Der Waals functional to the PBE doesn't have an appreciable effect on Born effective charge calculations. Effective charges of all calculations are almost same, and slightly larger than experiment. As seen in Table 2, dielectric constants and Born

effective charges are in good agreement with other calculations. The tend of overestimation of dielectric constant and Born effective charge of AgCl can be attributed to PBE.

**Table 2.** Lattice Static dielectric constant  $\epsilon_{\infty}$  and Born effective charge  $Z^*$

Study	$\epsilon_{\infty}$	$Z_{Ag}$	$Z_{Cl}$
This Work (PBE)	4.98(25.4%)	1.45(7.4%)	-1.45(7.4%)
This Work (PBE + U)	4.44(11.8%)	1.48(9.6%)	-1.48(9.6%)
This Work (PBE + vdW)	5.09(28.2%)	1.45(7.4%)	-1.45(7.4%)
This Work (PBE + U+vdW)	4.55(14.6%)	1.48(9.6%)	-1.48(9.6%)
Other Calc (GGA-PBE) (Yang et al., 2019)	4.94(24.4%)	1.45(7.4%)	-1.45(7.4%)
Other Calc (GGA-PW91) (Benmessabih et al., 2007)	4.91(23.6%)		
Expt.( Falter et al., 1984)	3.97	1.35	-1.35

### Phonon properties



**Figure 1.** Phonon dispersion relations of AgCl along with high symmetry points of the Brillouin zone for a) PBE, b) PBE+U, c) PBE+vdW and d) PBE+U+vdW. Experimental results (cross dots) are taken from neutron neutron scattering measurements of (Vijayaraghavan et al., 1970)

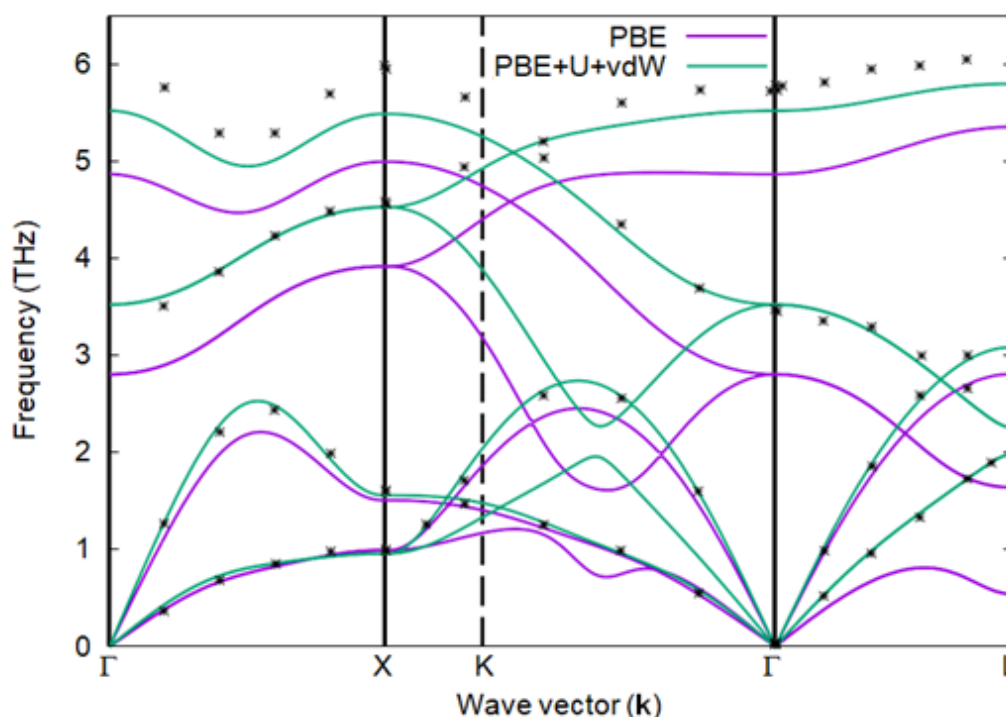
Phonon dispersion relations of AgCl crystal for PBE, PBE+U, PBE+vdW and PBE+U+vdW are presented in Fig. 1 along high symmetry directions  $\Gamma$ -X-K- $\Gamma$ -L of Brillouin zone. The absence of imaginary (negative frequencies in the figures) phonon frequencies in phonon dispersion curve, give an indication that the AgCl crystal in rock-salt structure is dynamically stable. There exists six phonon modes in the phonon spectrum; two of them transverse acoustic modes (TA), one of them longitudinal acoustic mode (LA), two of them transverse optic modes (TO), and one of them longitudinal optic

mode (LO). For all graphs, experimental dispersion relations are taken from the neutron scattering study of (Vijayaraghavan et al., 1970).

The phonon spectrum calculated with pure PBE is given in Figure 1 (a) together with the experimental data. Unlike experiment, PBE leads to softenings on phonon branches in  $\Gamma$ -L and X- $\Gamma$  directions. Addition, PBE largely underestimates the optical mode phonon frequencies for nearly every direction. The results are in agreement closely with the earlier calculations (Li et al., 2006; Yang et al., 2019; Gordienko et al., 2010). It is evident that pure PBE does not quite satisfactory present both optical and acoustic phonon modes at all directions for AgCl rock-salt structure.

The Hubbard U implemented PBE+U calculations are reported in Figure 1 (b) As can be seen in the figure, the softenings of PBE in the  $\Gamma$ -L and X- $\Gamma$  directions are partially disappeared in PBE+U. Although PBE+U acoustic modes show better agreement with experimental results, the underestimation of high optical modes still exists PBE+U.

As shown in PBE+vdW calculations (Figure 1 (c)), adding van der Waals functional to PBE clearly improved the agreement in both acoustic and optical modes phonon branches except lowest branch in  $\Gamma$ -L direction where the acoustic modes are still not consistent with experiment. Finally, as shown in Figure 1 (d), when Hubbard U and van der Waals functional together applied to PBE, the calculated  $\Gamma$ -L direction acoustic mode phonon frequencies perfectly describe the experiment.



**Figure 2.** Phonon dispersion relations of AgCl along with high symmetry points of the Brillouin zone

Figure 2 shows the difference between pure PBE and PBE+U+vdW. It is clear that PBE+U+vdW greatly improves the phonon dispersion relations. There is an excellent agreement on all acoustic modes and TO optic modes. For LO modes, the average underestimation of PBE calculations compared to experiment is about 15%. By applying vdW interactions and Hubbard U correction, the average underestimation is only 5%.

## CONCLUSION

To summarize, the study of the structural, dielectric, and lattice dynamical properties of AgCl rock-salt structure have performed using density functional theory and generalized gradient



approximation with PBE parametrization. The calculations have been carried out with and without or both Hubbard U term and van der Waals functional to consider the effect of correlation effects and long range van der Waals bonds, respectively.

PBE calculations for the equilibrium lattice constant, bulk modulus, and its pressure derivative agree nicely with earlier reported works in literature and as in general overestimate experiments and optical phonon modes underestimate experimental results. Taking into account Hubbard U term and van der Waals functional leads to a significant improvement in structural parameters and phonon frequencies, thus better agreement with experimental results.

The calculated equilibrium lattice constant and Bulk modulus with both Hubbard U term and van der Waals functional overestimate experiments only 0.23% and 1% respectively. For dielectric constant, calculations with Hubbard U (PBE+U) and both Hubbard U and van der Waals functional (PBE+U+vdW) improved the results and leads good agreement with experimental value. Including Hubbard U and/or van der Waals functional is found to be ineffective for Born effective charges.

It is clear that, the pure PBE is not sufficient to describe phonon dispersions. Applying Hubbard U term to PBE (PBE+U) does not make a contribution to improving the optical modes, however adding van der Waals functional (PBE+vdW) has an exact estimation of both acoustic modes and optical modes and greatly improved them. On the other hand, lowest  $\Gamma$ -L acoustic mode still perfectly does not describes experiment. And finally, the best agreement with experimental data was achieved by applying both Hubbard U and van der Waals functional together to PBE (PBE+U+vdW). There is an excellent agreement on all acoustic modes and TO optic modes. For LO modes, the average underestimation is only 5%.

This study ultimately illustrate the necessity of the Hubbard U and van der Waals functional correction on accurate prediction of physical properties of AgCl rock-salt structure.

## REFERENCES

- Ahn D, Park S, 2016. Cuprous halides semiconductors as a new means for highly efficient light-emitting diodes. *Scientific Reports* 6: 1-9.
- Amrani B, Ahmed R, El Haj Hassan F, Reshak A, 2008. Structural, electronic and optical properties of AgI under pressure. *Physics Letters A* 372(14): 2502-2508.
- An C, Wang S, Sun Y, Zhang Q, Zhang J, Wang C, Fang J, 2016. Plasmonic silver incorporated silver halides for efficient photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A* 4(12): 4336-4352.
- Anisimov V, Zaanen J, Andersen O, 1991. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B* 44(3): 943-954.
- Assis M, et al., 2020. Ag Nanoparticles/AgX (X=Cl, Br and I) Composites with Enhanced Photocatalytic Activity and Low Toxicological Effects. *ChemistrySelect*, 5: 4655-4673.
- Baroni S, Gironcoli S, Dal Corso A, 2001. Giannozzi P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics* 73(2): 515-562.
- Becquerel A, 1839. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques, *CR Acad. Sci* 9(145): 561.
- Benmessabih T, Amrani B, 2007. El Haj Hassan F, Hamdache F, Zoater M. Computational study of AgCl and AgBr semiconductors. *Physica B: Condensed Matter* 392(1-2): 309-317.
- Cha J, Jung D, 2017. Air-Stable Transparent Silver Iodide-Copper Iodide Heterojunction Diode. *ACS Applied Materials and Interfaces* 9(50): 43807-43813.
- Choudhary et al., 2018. Data Descriptor: Computational screening of high-performance optoelectronic materials using OptB88vdW and TB-mBJ formalisms. *Scientific Data* 5: 180082.

- Consiglio A, Tian Z, 2016. Importance of the Hubbard correction on the thermal conductivity calculation of strongly correlated materials: A case study of ZnO. *Scientific Reports* 6: 36875.
- Falter C, Ludwig W, Selmke M, Zierau W, 1984. An alternative definition of ionicity on a microscopic scale. *Physics Letters A* 105(3): 139-144.
- Faustino M, et al., 2018. CuI p-type thin films for highly transparent thermoelectric p-n modules. *Scientific Reports* 8(1): 6867-6877.
- Gao W, Xia W, Wu Y, Ren W, Gao X, Zhang P, 2018. Quasiparticle band structures of CuCl, CuBr, AgCl, and AgBr: The extreme case. *Physical Review B* 98(4): 1-10.
- Giannozzi P, et al., 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* 21(39): 395502.
- Giannozzi P, et al., 2017. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter* 29: 465901.
- Gordienko A, Kravchenko N, Sedelnikov A, 2010. Ab initio calculations of the lattice dynamics of silver halides. *Russian Physics Journal* 53(7): 692-697.
- Grundmann M, Schein F, Lorenz M, Bontgen T, Lenzner J, Wenckstern von H, 2013. Cuprous iodide: A p-type transparent semiconductor, history, and novel applications. *Physica status solidi A* 210(9): 1-33.
- Hebbache M, Zemzemi M, 2004. Ab initio study of high-pressure behavior of a low compressibility metal and a hard material: Osmium and diamond. *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics* 70(22): 5-10.
- Hull S, Keen D, 1999. Pressure-induced phase transitions in AgCl, AgBr, and AgI. *Physical Review B* 59(2): 750-761.
- Jiang H, 2018. Revisiting the GW approach to d - And f -electron oxides. *Physical Review B* 97(24): 1-9.
- Jossou E, Malakkal L, Szpunar B, Oladimeji D, Szpunar J, 2017. A first principles study of the electronic structure, elastic and thermal properties of UB<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials* 490: 41-48.
- Kirchhoff F, Holender J, Gillan M, 1994. Energetics and electronic structure of silver chloride. *Physical Review B* 49(24):17420-17423.
- Klimes J, Bowler D, Michaelides A, 2010. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter* 22(2): 022201.
- Li Y, Zhang L J, Cui T, Li Y W, Wang Y, Ma Y M, Zou G T, 2008. First-principles studies of phonon instabilities in AgI under high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20(19): 195218.
- Li Y, Zhang L, Cui T, Ma Y, Zou G, Klug D, 2006. Phonon instabilities in rocksalt AgCl and AgBr under pressure studied within density functional theory. *Physical Review B* 74(5): 054102.
- Masumoto Y, Wamura T, Iwaki A, 1989. Homogeneous width of exciton absorption spectra in CuCl microcrystals. *Applied Physics Letters* 55(24): 2535-2537.
- Mellander B E, 1982. Electrical conductivity and activation volume of the solid electrolyte phase AgI and the high-pressure phase fcc AgI. *Physical Review B* 26(10): 5886-5896.
- Mellander B E, Lunden A, Friesel M, 1981. High pressure studies of silver iodide and copper iodide. *Solid State Ionics* 5(C): 477-479.
- Mukhopadhyay S, Bansal D, Delaire O, Perrodin D, Bourret-Courchesne D, Singh D J, Lindsay L, 2017. The curious case of cuprous chloride: Giant thermal resistance and anharmonic quasiparticle spectra driven by dispersion nesting. *Physical Review B* 96(10): 100301.
- Nunes G S, Allen P B, Martins J L, 1998. Pressure-induced phase transitions in silver halides. *Physical Review B* 57(9): 5098-5105.
- Okoye C, 2004. Investigation of the pressure dependence of band gaps for silver halides within a first-principles method. *Solid State Communications* 129(1): 69-73.

- Palomino-Rojas L, L'opez-Fuentes M, Cocolletzi G, Murrieta G, Coss R, Takeuchi N, 2008. Density functional study of the structural properties of silver halides: LDA vs GGA calculations. *Solid State Sciences* 10(9): 1228-1235.
- Patnaik J, Sunandana C, 1998. Studies on gamma silver iodide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 3697(97): 1059-1069.
- Perdew J, Burke K, Ernzerhof M, 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* 77(18): 3865-3868.
- Saito K, Hasuo M, Hatano T, Nagasawa N, 1995. Band gap energy and binding energies of Z3-excitations in CuCl. *Solid State Communications* 94(1): 33-35.
- Smith P, 1976. A tight-binding approach to the electronic structure of the silver halides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 37(6): 581-587.
- Tejeda J, Braun W, Goldmann A, Cardona M, 1974. Valence bands of silver halides determined by X-ray and UV photoemission. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 5(1): 583-592.
- Tejeda J, Shevchik N, Braun W, Goldmann A, Cardona M, 1975. Valence bands of AgCl and AgBr: Uv photoemission and theory. *Physical Review B* 12(4): 1557-1566.
- Tolba S, Gameel K, Ali B, Almossalami H, Allam N, 2018. The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications. *Density Functional Calculations-Recent Progresses of Theory and Application (InTech)* pp.3-30. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.72020>
- Vanderbilt D, 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B* 41(11): 7892-7895.
- Vijayaraghavan P, Nicklow R, Smith H, Wilkinson M, 1970. Lattice Dynamics of Silver Chloride. *Physical Review B* 1(12): 4819-4826.
- Victoria R, 1997. Calculated electronic structure of silver halide crystals. *Physical Review B* 56(8): 4417-4421.
- Vogel D, Kruger P, Pollmann J, 1998. Ab initio electronic structure of silver halides calculated with self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 58(7): 3865-3869.
- Wang Y, Ye C, Wang G, Zhang L, Liu Y, Zhao Z, 2003. In situ x-ray diffraction study on AgI nanowire arrays. *Applied Physics Letters* 82(24): 4253-4255.
- Yang C, et al, 2017. Transparent flexible thermoelectric material based on non-toxic earth-abundant p-type copper iodide thin film. *Nature Communications* 8: 16076.
- Yang X, Dai Z, Zhao Y, Meng S, 2019. Superhigh thermoelectric figure of merit in silver halides AgCl and AgBr from first principles. arXiv:1904.06010.
- Zhang G, Tkatchenko A, Paier J, Appel H, Scheffler M, 2011. van der Waals Interactions in Ionic and Semiconductor Solids. *Physical Review Letters* 107(24): 245501.
- Zhang M, Jiang H, 2019. Electronic band structure of cuprous and silver halides: An all- electron GW study. *Physical Review B* 100(20): 205123.
- Zhu H, Liu A, Noh Y, 2019. Transparent Inorganic Copper Bromide (CuBr) p-Channel Transistors Synthesized From Solution at Room Temperature. *IEEE Electron Device Letters* 40(5): 769-772.

**Atf İçin:** Özdemir H G, Erkoyuncu İ, Yılmaz M, Kaçal M R, Demirkol İ, Akman F, 2022. Bazı Tungsten İçerikli Minerallerin Gama Zırlama Özelliklerinin Geniş Enerji Aralığında İncelenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2175 - 2187.

**To Cite:** Özdemir H G, Erkoyuncu İ, Yılmaz M, Kaçal M R, Demirkol İ, Akman F, 2022. Investigation of Gamma Shielding Properties of Some Tungsten-Containing Minerals in a Wide Energy Range. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2175 - 2187.

### Bazı Tungsten İçerikli Minerallerin Gama Zırlama Özelliklerinin Geniş Enerji Aralığında İncelenmesi

Hatice GÜREL ÖZDEMİR<sup>1,2\*</sup>, İlhami ERKOYUNCU<sup>3</sup>, Meryem YILMAZ<sup>3</sup>, Mustafa Recep KAÇAL<sup>2</sup>, İskender DEMİRKOL<sup>3</sup>, Ferdi AKMAN<sup>4,5</sup>

**ÖZET:** Tungsten, yoğunluğu kurşuna göre yüksek, dayanıklı, sertlik ve mukavemet bakımından iyi bir metaldir. Bu çalışmada 0.060 MeV ila 2.614 MeV enerji aralığında bazı tungsten içerikli minerallerin (tungstibit, tungstenit, hubrenit, russelit, antonit) kütle azaltma katsayısı, lineer azaltma katsayısı, yarı kalınlık değeri, onda bir kalınlık değeri, ortalama serbest yol, etkin atom numarası ve etkin elektron yoğunluğu gibi gama radyasyonu zırlama parametreleri WinXCOM programı, GEANT4 ve FLUKA simülasyon kodları yardımıyla incelenmiş ve elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Tungstenin K tabakası soğurma kıyısı enerjisi (0.0695 MeV) çevresinde tungstenit mineralinin daha iyi bir gama zırh malzemesi olabileceği gözlemlenirken, diğer enerji bölgelerinde russelit mineralinin daha iyi bir gama zırh malzemesi olabileceği gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Tungsten minerali, gama zırlama, WinXCOM, GEANT4, FLUKA

### Investigation of Gamma Shielding Properties of Some Tungsten-Containing Minerals in a Wide Energy Range

**ABSTRACT:** Tungsten is a metal with high density, durable, good in terms of hardness and strength compared to lead. In this study, gamma shielding parameters such as mass attenuation coefficient, linear attenuation coefficient, half value layer, tenth value layer, mean free path, effective atomic number and effective atomic density for some tungsten-containing minerals (tungstibite, tungstenite, hubrenite, russellite, anthoinite) in the energy range of 0.060 MeV to 2.614 MeV were investigated with the help of WinXCOM program, GEANT4 and FLUKA simulation codes and the obtained results were compared with each other. It has been observed that tungstenite may be a better gamma shielding material around the K shell absorption edge energy (0.0695 MeV) of tungsten, while russellite may be a better gamma shielding material in other energy regions.

**Keywords:** Tungsten mineral, gamma shielding, WinXCOM, GEANT4, FLUKA

<sup>1</sup> Hatice GÜREL ÖZDEMİR ([Orcid ID: 0000-002-6590-2334](https://orcid.org/0000-002-6590-2334)), İstinye Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup> Mustafa Recep KAÇAL ([Orcid ID:0000-0002-3183-5516](https://orcid.org/0000-0002-3183-5516)), Hatice GÜREL ÖZDEMİR ([Orcid ID: 0000-002-6590-2334](https://orcid.org/0000-002-6590-2334)), Giresun Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Giresun, Türkiye

<sup>3</sup> İlhami ERKOYUNCU ([Orcid ID:0000-0003-1639-5062](https://orcid.org/0000-0003-1639-5062)), Meryem YILMAZ ([Orcid ID: 0000-0001-7513-4001](https://orcid.org/0000-0001-7513-4001)), İskender DEMİRKOL ([Orcid ID:0000-0002-8065-6717](https://orcid.org/0000-0002-8065-6717)), Bingöl Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Bingöl, Türkiye

<sup>4</sup> Ferdi AKMAN ([Orcid ID: 0000-0002-8838-1762](https://orcid.org/0000-0002-8838-1762)), Bingöl Üniversitesi, Sosyal Bilimler Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Bingöl, Türkiye

<sup>5</sup> Ferdi AKMAN ([Orcid ID: 0000-0002-8838-1762](https://orcid.org/0000-0002-8838-1762)), Bingöl Üniversitesi, Merkezi Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezi, Bingöl, Türkiye

\***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Hatice GÜREL ÖZDEMİR, e-mail: hatice.ozdemir@istinye.edu.tr

## GİRİŞ

Günümüzde sanayileşme ve teknolojiadaki hızlı gelişmeler ile birlikte radyasyonun kullanımı da artmaktadır. İyonlaştırıcı radyasyon etkileştiği atom veya molekülden elektron koparabilecek kadar yüksek enerjiye sahip bir radyasyon çeşididir. İyonlaştırıcı radyasyonlar yaygın olarak nükleer araştırma kuruluşları, nükleer reaktörler, tanısal görüntüleme, radyasyon tedavisi ve yüksek enerji fiziği gibi alanlarda kullanılmaktadır. İyonlaştırıcı radyasyona uzun süre maruz kalmak canlılarda kanser, hücre mutasyonu, organ yetmezliği gibi olumsuz sonuçlara sebep olabilir. Bu sebeple iyonlaştırıcı radyasyonların zararlı etkilerinden korunmak büyük önem taşımaktadır. Zararlı etkilerden kaçınmak ve radyasyonu azaltmak için zırh malzemesi olarak genellikle kurşun gibi ağır metaller ve onların bileşikleri kullanılmaktadır. Kurşunun yüksek yoğunluğa, yüksek atom numarasına, yüksek lineer azaltma katsayısına ve kütle azaltma katsayısına sahip olması iyonlaştırıcı radyasyonları zırhlamada kullanılması açısından büyük avantaj sunmaktadır. Fakat ağır olması, zehirli kimyasal etkilere sahip olması gibi olumsuz özelliklerinden dolayı da zırhlamada kullanımını azaltmak gerekmektedir. Bu sebeple kurşun ve türevlerine alternatif olacak yeni zırh malzeme arayışına girilmiştir. Bu zırh malzemeleri arasında beton (Akkurt ve ark., 2010; Demir ve ark., 2011; Tansim ve ark., 2021; CheaBan ve ark., 2021) alaşım (Akman ve ark., 2019a; Akman ve ark., 2019b; Alshahrani ve ark., 2021; Mhareb ve ark., 2021; Wang ve ark., 2020) polimer kompozit malzemeler (Harish ve ark., 2009; More ve ark., 2021; Li ve ark., 2018; Kaçal ve ark., 2020; Kılıçoğlu ve ark., 2022) ve cam (Hanfi ve ark., 2021; Dong ve ark., 2019; Turhan ve ark., 2019) gibi birçok materyal türü tercih edilmektedir. En uygun zırh malzemesi seçimi yaparken malzemenin maliyetine, ağırlığına, kimyasal ve fiziksel dayanıklılığına bakmak gerekmektedir.

İyonlaştırıcı özelliğe sahip olan radyasyonun zararlı etkilerini en aza indirmek için yapılan zırhlama çalışmaları günümüzde hızla devam etmektedir. Kurşuna alternatif olacak malzeme çeşitleri arasında mineraller de bulunmaktadır. Turhan ve ark., (2019), yaptıkları çalışmada  $MnCO_3$ ,  $ZnCO_3$ ,  $SrCO_3$  ve  $CdCO_3$  minerallerinin 1 keV ile 100 GeV enerji aralığında kütle azaltma katsayısı, moleküler tesir kesiti, atomik tesir kesiti, elektronik tesir kesiti, etkin atom numarası ve etkin elektron yoğunluğu gibi zırhlama parametrelerini WinXCOM bilgisayar programını kullanarak teorik olarak hesaplamışlardır. Zırhlama parametrelerinin farklı enerji bölgelerinde farklı özellikler sergilediklerini gözlemlemişlerdir. İnceledikleri mineraller içerisinde  $CdCO_3$  mineralinin diğer minerallere kıyasla daha iyi zırhlama özelliğine sahip olduğunu bulmuşlardır. Sayyed ve ark., (2018), yaptıkları çalışmada kalsiyum tungstat, amonyum tungsten oksit, bizmut tungsten oksit, lityum tungstat, kadmiyum tungsten, stronsiyum tungsten oksit ve sodyum dodekatungstosfat hidratın zırhlama parametrelerini 81-1333 keV enerji aralığında  $^{22}Na$ ,  $^{54}Mn$ ,  $^{57}Co$ ,  $^{60}Co$ ,  $^{133}Ba$  ve  $^{137}Cs$  radyoaktif kaynaklarını kullanarak HPGe detektörü ile incelemişlerdir. Elde edilen deneysel değerleri WinXCOM bilgisayar programı kullanarak elde edilen teorik değerler ile karşılaştırmışlardır. Teorik ve deneysel değerler arasında çok küçük farklılıklar olduğunu bulmuşlardır. Kütle azaltma katsayısı, lineer azaltma katsayısı, yarı kalınlık değeri, onda bir kalınlık değeri, ortalama serbest yol, radyasyon geçirme oranı, etkin atom numarası gibi zırhlama parametrelerini incelemişlerdir. Bizmut tungsten oksitin incelenen tungstatlar içerisinde en iyi zırhlama özelliğine sahip olduğunu bulmuşlardır. Mahmoud ve ark., (2020), yaptıkları çalışmada kalkosit ve hematit tabanlı polivinil klorürün (PCV) zırhlama parametrelerini 0.015 MeV ile 15 MeV enerji aralığında WinXCOM programını kullanarak hesaplamışlar ve ayrıca MCPN-5 simülasyon kodu ile de hesaplayıp elde ettikleri sonuçları teorik sonuçlar ile karşılaştırmışlardır. Kütle azaltma katsayısı, yarı kalınlık değeri, onda bir kalınlık değeri, etkin atom numarası, etkin elektron yoğunluğu gibi zırhlama parametrelerini incelemişlerdir. Kalkosit/PCV'nin, hematit/PVC'ninkinden daha yüksek kütle azaltma katsayısı değerine sahip olduğunu bulmuşlardır. Mansour ve ark., (2020), kil mineral olan

halloysit nanotüp minerallerinin zırhlama parametrelerini 0.015 MeV ve 15 MeV arasında MCPN-5 simülasyon kodu ile hesaplamışlardır. Ayrıca lineer azaltma katsayılarını teorik olarak Phys-X/PDS ara yüzünü kullanarak hesaplamışlardır. Kütle azaltma katsayısı, lineer azaltma katsayısı, yarı kalınlık değeri, etkin atom numarası gibi zırhlama parametrelerini incelemiştirlerdir. HNT2 ile kodlanmış mineralin incelenen diğer minerallere göre daha iyi zırhlama özelliğine sahip olduğunu bulmuşlardır. Basyigit ve ark., (2011), yaptıkları çalışmada mineral kökenli ağır beton olan limonit ve sideritin radyasyon zırhlama özelliklerini incelemiştirlerdir. Ağır betonun lineer azaltma katsayısını  $^{137}\text{Cs}$  noktasal kaynağından elde edilen 662 keV'lik enerjide NaI (TI) detektörü ile incelemiştirlerdir. Limonitin daha iyi zırhlama özelliğine sahip olduğunu bulmuşlardır. Baltas ve ark., (2019), yaptıkları çalışmada aynı oranlarda farklı cevher içeren minerallerin gama ışını zırhlama parametrelerini  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  ve  $^{60}\text{Co}$  radyoaktif kaynaklarından elde edilen 59.54 keV, 661 keV ve 1332 keV enerjilerinde HPGe detektörü ile incelemiştirlerdir. Araştırılan katkı malzemeleri arasında manyetit ve krom içeren mineralin daha iyi zırhlama özelliğine sahip olduğunu bulmuşlardır. Körpınar ve ark., (2020), yaptıkları çalışmada belirli oranlarda tungsten (VI) oksit içeren polihidroksietil metakrilat tabanlı kompozitlerin (PHEMA- $\text{WO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) radyasyon zırhlama özelliklerini incelemiştirlerdir. Tüm kompozitlerin gama ışını radyasyon zırhlama özelliklerini NaI (TI) sintilasyon detektörünü kullanarak ölçmüşlerdir. Ölçüm için  $^{137}\text{Cs}$  (662 keV) ve  $^{60}\text{Co}$  (1172 keV ve 1332 keV) noktasal kaynaklarını kullanmışlardır. Zırhlama parametresi olarak lineer azaltma katsayısı, yarı kalınlık değeri, onda-bir kalınlık değeri ve ortalama serbest yolu belirlemiştirlerdir. XCOM programı ile elde edilen teorik zırhlama parametrelerini deneysel sonuçlarla karşılaştırmışlardır. İncelenen kompozitler arasında en iyi zırhlama materyalinin PHEMA+%50 $\text{WO}_3$  olduğunu bulmuşlardır. Ahmed ve ark., (2019), yaptıkları çalışmada farklı oranlarda silikon-tungsten içeren kompozit malzemeler hazırlamış ve bu kompozitlerin gama-ışını zırhlama özelliklerini incelemiştirlerdir. Hazırlanan kompozit malzemelerin radyasyon zırhlamada kullanmak için uygun olduğunu bulmuşlardır. Atia ve ark., (2022), yaptıkları çalışmada Siltaşı (S24-S18-S22), Doloston (S16) minerallerinin gama ışını zırhlama parametrelerini 0.015 ile 15 MeV arasında Monte Carlo simülasyon kodu ve Phys-X/PDS ara yüzünü kullanarak hesaplamışlardır. En iyi zırhlama özelliğinin Siltaşı (S22) kodlu numune olduğunu bulmuşlardır.

Mineraller, doğal olarak oluşan, belli bir kimyasal formülü olan kristal özelliğe sahip ve inorganik yapıdaki malzemelerdir. Tungsten, toksik olmayan yoğunluğu kurşuna göre yüksek bir malzemedir. Bu nedenle sunulan çalışmada tungsten içerikli hubnerit ( $\text{MnWO}_4$ ), russelit ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ), tungstibit ( $\text{Sb}_2\text{WO}_6$ ), tungstenit ( $\text{WS}_2$ ) ve antonit ( $\text{AlWO}_3(\text{OH})_3$ ) minerallerinin gama radyasyonu zırhlama özellikleri 0.060 MeV ile 2.614 MeV enerji aralığında on sekiz farklı enerjide WinXCOM (Gerward ve ark., 2004) programı, GEANT4 (Agostinelli ve ark., 2003) ve FLUKA (Böhlen ve ark., 2014) simülasyon kodları ile incelenmiştir.

## MATERYAL ve METOT

### Radyasyon Zırhlama Parametrelerinin Belirlenmesi

FLUKA kodu hadronların, ağır iyonların ve elektromanyetik parçacıkların etkileşimini ve taşınmasını simüle eden dozimetri, hızlandırıcı tasarımı, radyasyona karşı koruma, dedektör çalışmaları tıbbi fizik ve uzay çalışmaları gibi alanlarda kullanılan geniş spektruma sahip enerji aralığında çalışabilen genel amaçlı bir Monte Carlo kod sistemidir. GEANT4 simülasyon programı da madde-parçacık etkileşimini geniş bir enerji aralığında tanımlayabilen Monte Carlo tabanlı kod sistemidir. WinXCOM programı ise elementlerin fotoelektrik, Compton saçılma ve çift oluşum gibi tesir kesitlerinin ve kütle azaltma katsayısı gibi bazı radyasyon zırhlama parametrelerinin 1 keV ila 100 GeV enerji aralığında veya bu enerji aralığında istenilen enerjilerde hesaplanabildiği bir programdır. Sunulan

çalışmada, 0.060 MeV ila 2.614 MeV foton enerjisi aralığında 18 farklı enerjide WinXCOM programı, GEANT4 ve FLUKA simülasyon kodları yardımı ile bazı tungsten içerikli minerallerin kütle azaltma katsayıları hesaplanmıştır ve bu kütle azaltma katsayıları yardımıyla lineer azaltma katsayısı, yarı ve onda-bir kalınlık değerleri, ortalama serbest yol, etkin atom numarası ve elektron yoğunluğu gibi parametreler hesaplanmıştır. WinXCOM programı ve simülasyon kodları çalışmaları yapılırken Çizelge 1’de sunulan tungsten içerikli minerallerin yüzde ağırlık bileşimleri ve yoğunlukları kullanılmıştır.

**Çizelge1.** Tungsten içerikli minerallerin yüzde ağırlık bileşimleri ve yoğunlukları

Mineral adı	Kimyasal Bileşimi (%Ağırlık)									$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )
	Kimyasal Formül	Sb	W	O	S	Mn	Bi	Al	H	
<b>Tungstibit</b>	Sb <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	46.53	35.13	18.34	-	-	-	-	-	6.69
<b>Tungstenit</b>	WS <sub>2</sub>	-	74.14	-	25.86	-	-	-	-	7.4
<b>Hubnerit</b>	MnWO <sub>4</sub>	-	60.72	21.14	-	18.14	-	-	-	7.15
<b>Russelit</b>	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	-	26.35	13.76	-	-	59.9	-	-	7.35
<b>Antonit</b>	AlWO <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>	-	59.33	30.98	-	-	-	8.71	0.98	4.8

Gama radyasyonu zırlama parametrelerinden ilki olan kütle azaltma katsayısı ( $\mu/\rho$ , cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) karışım kuralı dikkate alınarak ve Eşitlik 1.’de sunulan denklem ile hesaplanmıştır (Sayyed ve ark., 2019). Karışım kuralı birden fazla element içeren malzemeler için kullanılır. Bu kurala göre her bir elementin ağırlıklı kesrine göre kütle azaltma katsayıları hesaplanır ve bunların toplamı malzemenin toplam kütle azaltma katsayısını oluşturur. Kütle azaltma katsayısı maddenin fiziksel halinden bağımsız bir parametredir.

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i W_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (1)$$

Eşitlik 1.’de ( $\mu/\rho$ )<sub>i</sub> i. elementin kütle azaltma sayısını belirtirken, W<sub>i</sub> bu elementin ağırlıklı kesrini belirtmektedir. Lineer azaltma katsayısı, malzemenin yoğunluğa bağlı olan bir parametresidir ve kütle azaltma katsayısı ile malzeme yoğunluğunun çarpımından elde edilebilir (Akman ve ark., 2019a). Yarı kalınlık değeri (YKD, cm), gelen fotonun soğurucu ortamdan geçtikten sonra radyasyon şiddetini yarıya indiren soğurucu kalınlığının belirlendiği parametredir ve Eşitlik 2.’de görüldüğü gibi lineer azaltma katsayısı yardımıyla hesaplanabilir.

$$YKD = \frac{\ln(2)}{\mu} \quad (2)$$

Onda bir kalınlık değeri (OKD, cm), radyasyon şiddetini ilk değerinin onda birine indiren bir soğurucunun kalınlığını belirleyen parametredir ve Eşitlik 3. yardımıyla belirlenebilir.

$$OKD = \frac{\ln(10)}{\mu} \quad (3)$$

Ortalama serbest yol değeri (OSY, cm), başlangıç radyasyon şiddetinin %36.8’inin geçirilebileceği numune kalınlığını belirleyen parametredir ve Eşitlik 4. ile bu parametre hesaplanabilir.

$$OSY = \frac{1}{\mu} \quad (4)$$

Etkin atom numarası (Z<sub>etk.</sub>), malzemeyi oluşturan atomlarının gelen  $\gamma$ -ışını fotonları ile etkileşme ihtimalinin, malzemeyi oluşturan elektronların gelen  $\gamma$ -ışını fotonları ile etkileşme ihtimaline oranı olarak ifade edilebilir. Bu parametre Eşitlik 5. yardımı ile hesaplanabilir.

$$Z_{etk.} = \frac{\sum_i f_i A_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i}{\sum_j f_j \frac{A_j}{Z_j} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j} \quad (5)$$

Burada  $f_i$ , i. elementin malzeme içindeki bolluğunu,  $A_i$ , malzeme içindeki i. elementin atom ağırlığını ve  $Z_j$  ise malzeme içindeki j. elementin atom numarasını ifade etmektedir (Akman ve ark., 2022; Sirin, 2020; Manohara ve ark., 2008). Etkin elektron yoğunluğu ( $N_{etk.}$ , elektron  $g^{-1}$ ), birim kütle başına düşen elektron sayısını belirleyen parametredir.

$$N_{etk.} = \frac{Z_{eff}}{A_{top}} (N_A \cdot n_{top}) \quad (6)$$

Burada  $A_{top}$ ,  $N_A$ ,  $n_{top}$  ifadeleri sırasıyla mineralin malzeme içindeki toplam atom ağırlığını, Avogadro sayısını ve toplam atom sayısını ifade etmektedir (Akman ve ark., 2015; Turhan ve ark., 2020).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada tungsten içerikli hubnerit ( $MnWO_4$ ), russelit ( $Bi_2WO_6$ ), tungstibit ( $Sb_2WO_6$ ), tungstenit ( $WS_2$ ), antonit ( $AlWO_3(OH)_3$ ) minerallerinin gama radyasyonu zırhlama özellikleri 0.060 MeV ile 2.614 MeV enerji aralığında on sekiz farklı enerjide WinXCOM programı, GEANT 4 ve FLUKA simülasyon kodları ile incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Gama radyasyonu zırhlama özelliklerini incelemek için kütle azaltma katsayısı, lineer azaltma katsayısı, yarı kalınlık değeri, onda bir kalınlık değeri, ortalama serbest yol, etkin atom numarası ve etkin elektron yoğunluğu parametreleri belirtilen program ve simülasyon kodları ile hesaplanmıştır.

Kütle azaltma katsayısı, maddenin fiziksel özelliklerinden bağımsız bir parametre olduğu için lineer azaltma katsayısına göre daha kullanışlı bir parametredir. Bu parametre belirlendikten sonra diğer azaltma parametreleri kolaylıkla hesaplanabilir. Tungsten içerikli minerallerin kütle azaltma katsayısı değerlerinin enerjiye göre değişimi Şekil 1’de verilmiştir. Ayrıca WinXCOM programı, GEANT 4 ve FLUKA simülasyon kodları ile elde edilen  $\mu/\rho$  değerleri Çizelge 2’de verilmiştir. Şekil 1 incelendiğinde artan enerji ile incelenen minerallerin  $\mu/\rho$  değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi farklı foton enerji bölgelerinde baskın olan foton etkileşim tesir kesitleri ile açıklanabilir. Düşük enerji bölgelerinde fotoelektrik tesir kesiti daha baskındır. Fotoelektrik tesir kesiti, yaklaşık olarak  $Z^{4-5}$  (Z, atom numarası ve düşük enerjilerde 4, yüksek enerjilerde 5 ile orantılı) ve  $E^{-3.5}$  (E, gama fotonu enerjisi) ile orantılıdır. Bu sebeple düşük enerji bölgelerinde  $\mu/\rho$  değerlerinde keskin bir düşüş görülmektedir. Orta enerji bölgelerinde Compton saçılma tesir kesiti daha baskındır. Compton saçılması tesir kesiti yaklaşık olarak Z ve  $E^{-1}$  ile orantılıdır. Bu sebeple bu enerji aralığında  $\mu/\rho$  değerleri küçük oranlarda değişmektedir. Yüksek enerji bölgesinde ise çift oluşum tesir kesiti daha baskındır. Çift oluşum tesir kesiti ise yaklaşık olarak  $Z^2$  ve E ile orantılıdır. Bu sebeple yüksek enerji bölgelerinde  $\mu/\rho$  değerlerindeki değişim orta enerji bölgesine göre daha fazladır. Şekil 1 ve Çizelge 2’den incelenen tungsten içerikli minerallerin düşük gama enerjilerinde daha iyi radyasyon zırhlama performansına sahip olduğu görülmektedir. 0.088 MeV’de tungstenit en büyük  $\mu/\rho$  değerine sahiptir. Bunu sırasıyla hubnerit, antonit, tungstibit ve russelit takip etmektedir. 0.088 MeV’de tungstenit’in  $\mu/\rho$  değeri russelit’ten %62 daha fazladır.

Şekil 1’de görüldüğü üzere kütle azaltma katsayısı değerleri her tungsten içerikli mineral için artan enerji ile azalmaktadır. Şekil 1’de düşük enerjilerde ani sıçramalar görülmektedir. Bu sıçramaların sebebi tungsten elementlerinin K tabakası soğurma enerjisinin bu enerji bölgesinde olmasıdır. Çizelge 2’den de görüldüğü üzere WinXCOM programı, GEANT 4 ve FLUKA simülasyon kodu ile elde edilen kütle azaltma katsayısının teorik değerleri arasındaki fark ihmal edilebilecek kadar küçüktür.



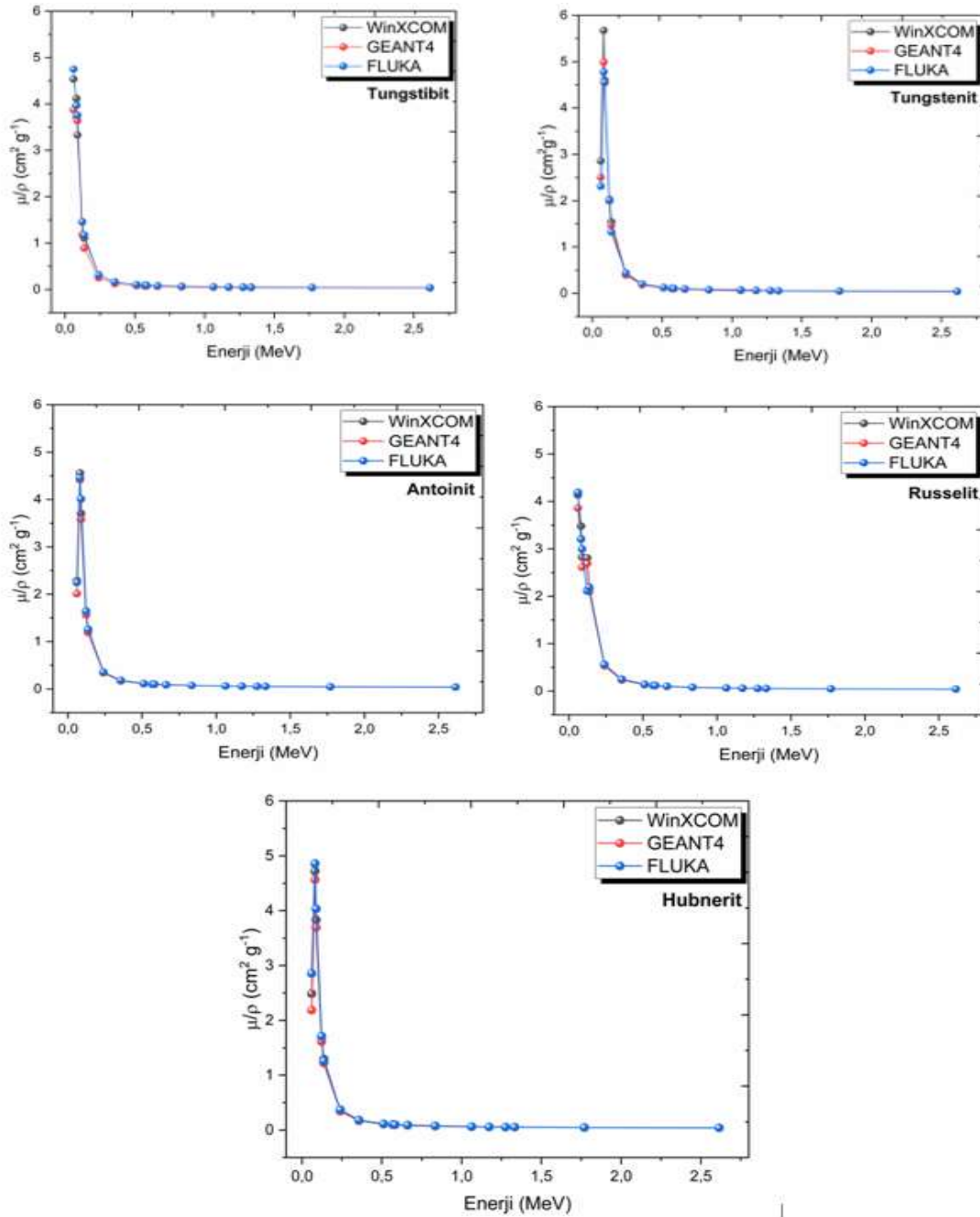
Çizelge 2. Tungsten içerikli minerallerin kütle azaltma katsayısı değerleri

Enerji (MeV)	Tungstibit			Tungstenit			Hubnerit		
	WinX.	GEANT4	FLUKA	WinX.	GEANT4	FLUKA	WinX.	GEANT4	FLUKA
0.060	4.5380	3.8765	4.7515	2.8573	2.5009	2.3121	2.4869	2.1866	2.8567
0.081	4.1173	3.7148	3.9699	5.6740	4.9899	4.7781	4.7221	4.5675	4.8602
0.088	3.3285	3.6376	3.7581	4.6030	4.5414	4.5602	3.8338	3.6935	4.0346
0.122	1.4555	1.1805	1.4589	2.0252	1.9928	2.0147	1.6968	1.6145	1.7123
0.136	1.1116	0.8942	1.1729	1.5427	1.4691	1.3248	1.2970	1.2235	1.2597
0.239	0.3169	0.2533	0.3158	0.4181	0.3956	0.4409	0.3637	0.3442	0.3709
0.356	0.1631	0.1276	0.1623	0.2003	0.1869	0.2035	0.1813	0.1699	0.1825
0.511	0.1060	0.0835	0.1055	0.1217	0.1156	0.1299	0.1142	0.1091	0.1136
0.569	0.0956	0.0755	0.0952	0.1078	0.1029	0.1117	0.1022	0.0980	0.1048
0.583	0.0935	0.0739	0.0924	0.1051	0.1004	0.1091	0.0998	0.0959	0.1002
0.662	0.0838	0.0665	0.0835	0.0925	0.0890	0.0977	0.0887	0.0858	0.0919
0.835	0.0702	0.0560	0.0700	0.0755	0.0734	0.0828	0.0734	0.0717	0.0765
1.063	0.0594	0.0475	0.0583	0.0626	0.0615	0.0784	0.0615	0.0606	0.0629
1.173	0.0558	0.0447	0.0557	0.0584	0.0575	0.0672	0.0576	0.0568	0.0574
1.275	0.0531	0.0426	0.0501	0.0554	0.0547	0.0609	0.0547	0.0541	0.0551
1.333	0.0518	0.0415	0.0472	0.0539	0.0532	0.0548	0.0533	0.0527	0.0534
1.770	0.0450	0.0362	0.0449	0.0467	0.0463	0.0511	0.0462	0.0459	0.0466
2.614	0.0393	0.0315	0.0387	0.0410	0.0407	0.0465	0.0401	0.0398	0.0405

Çizelge 2. Tungsten içerikli minerallerin kütle azaltma katsayısı değerleri (Devamı)

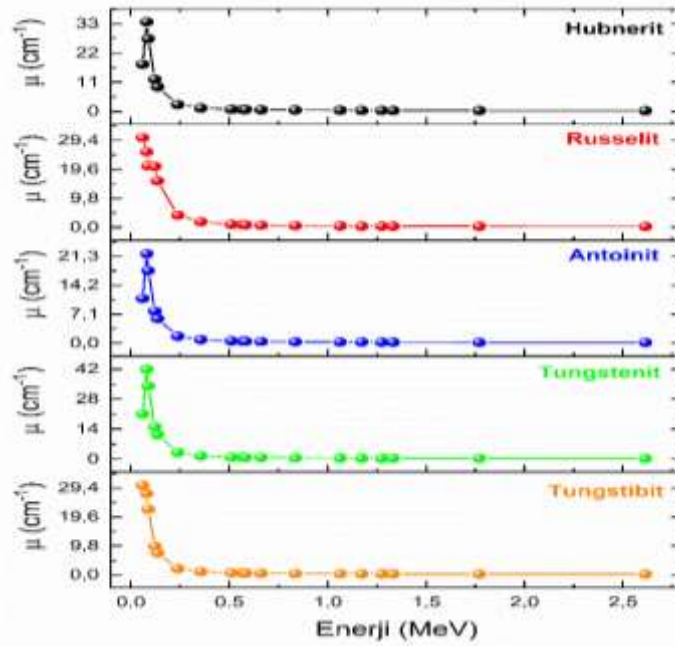
Enerji (MeV)	Russelit			Antonit		
	WinX.	GEANT4	FLUKA	WinX.	GEANT4	FLUKA
0.060	4.1387	3.8608	4.1929	2.2893	2.0131	2.2480
0.081	3.4802	3.2125	3.2042	4.5605	4.4153	4.4567
0.088	2.8290	2.6116	2.9961	3.7056	3.5795	4.0108
0.122	2.8095	2.6902	2.1144	1.6463	1.5649	1.6427
0.136	2.1435	2.0986	2.1929	1.2604	1.1916	1.2571
0.239	0.5625	0.5333	0.5593	0.3579	0.3397	0.3565
0.356	0.2531	0.2344	0.2513	0.1807	0.1702	0.1798
0.511	0.1431	0.1345	0.1421	0.1151	0.1103	0.1146
0.569	0.1242	0.1174	0.1233	0.1033	0.0995	0.1030
0.583	0.1205	0.114	0.1196	0.1009	0.0972	0.1009
0.662	0.1038	0.0989	0.1030	0.0899	0.0873	0.0896
0.835	0.0817	0.0788	0.0812	0.0747	0.0732	0.0744
1.063	0.0659	0.0642	0.0656	0.0629	0.0620	0.0632
1.173	0.0609	0.0596	0.0607	0.0589	0.0582	0.0588
1.275	0.0574	0.0563	0.0571	0.0560	0.0555	0.0561
1.333	0.0557	0.0547	0.0553	0.0545	0.0539	0.0544
1.770	0.0480	0.0473	0.0478	0.0471	0.0468	0.0473
2.614	0.0424	0.0418	0.0423	0.0406	0.0403	0.0406

İncelenen minerallerin kütle azaltma katsayıları dikkate alındığında düşük enerji bölgesinde tungstenit daha iyi bir gama radyasyonu zırh malzemesi iken yüksek enerjilerde russelit daha iyi bir gama zırh malzemesidir.



Şekil 1. Tungsten içerikli minerallerin kütle azaltma katsayısı değerlerinin enerjiye göre değişimi

Lineer azaltma katsayısı ( $\mu$ ), kütle azaltma katsayısından belirlenebilen bir parametredir. Tungsten içerikli minerallerin lineer azaltma katsayısı değerlerinin enerjiye göre değişimi Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 2’den de görüldüğü gibi tungsten içeren minerallerin lineer azaltma katsayısı değerleri enerji arttıkça azalmaktadır. 0.081 MeV’de tungstenit en yüksek lineer azaltma katsayısına sahipken antoinit ise en düşük lineer azaltma katsayısına sahiptir. 0.081 MeV’de tungstenit’in  $\mu$  değeri antoinit’ten %92 daha büyüktür. İncelenen minerallerin lineer azaltma katsayıları dikkate alındığında düşük enerji bölgesinde tungstenit daha iyi bir gama zırhlama malzemesi iken diğer enerji bölgelerinde russelit daha iyi bir gama zırhlama malzemesidir.

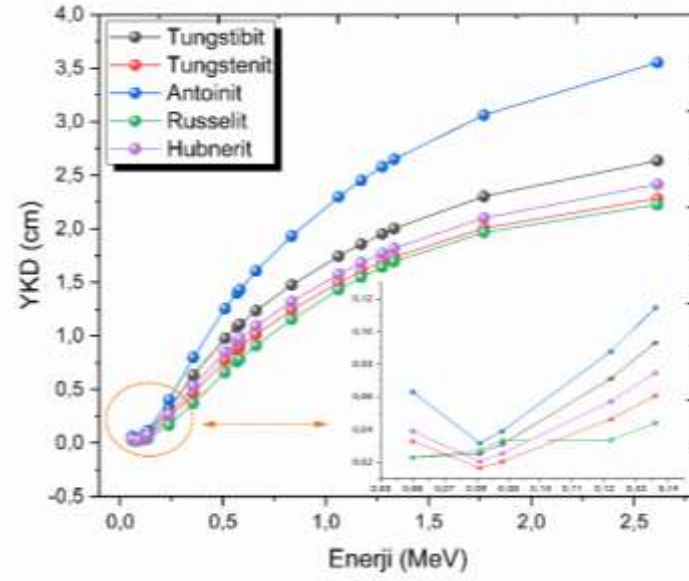


Şekil 2. Tungsten içerikli minerallerin lineer azaltma katsayısı değerlerinin enerjiye göre değişimi

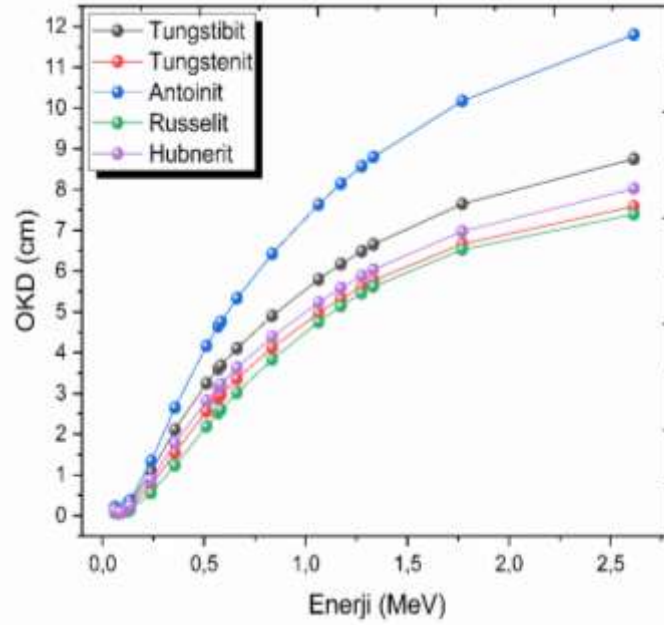
Lineer azaltma katsayısına bağlı olarak belirlenen sonraki parametreler, yarı kalınlık değeri (YKD), onda-bir kalınlık değeri (OKD) ve ortalama serbest yol (OSY) parametreleridir. Bu parametreler ile lineer azaltma katsayısı arasında ters bir orantı vardır. Bu sebeple bu parametreler ne kadar küçük olursa malzeme o kadar iyi gama zırhlama özelliğine sahip olacaktır. Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'te sırasıyla 0.060 MeV ile 2.614 MeV enerji aralığında incelenen tüm tungsten içerikli minerallerin yarı kalınlık değeri, onda-bir kalınlık değeri, ortalama serbest yol değerleri sunulmuştur. Foton enerjisi arttıkça YKD, OKD ve OSY değerlerinin de arttığı sırasıyla Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'de görülmektedir. Ayrıca, en yüksek YKD, OKD ve OSY değerlerinin en düşük yoğunluğa sahip olan antonit mineralinde olduğu en düşük YKD, OKD ve OSY değerlerinin yüksek yoğunluğa sahip olan russelit mineralinde olduğu görülmektedir. Yani, malzemenin yoğunluğu gama radyasyonu zırhlamada önemli bir değişkendir. Russelit minerali için YKD, OKD ve OSY değerlerinin azalmasının temel nedeni russelit mineralinde %59.9 oranında yoğunluğu yüksek olan bizmut elementinin bulunmasıdır. Yapılan diğer araştırmalardan da bilindiği üzere incelenen numune ne kadar düşük YKD, OKD ve OSY değerlerine sahip ise gamma radyasyonunu zırhlama özelliği de o kadar iyidir (Sayyed ve ark., 2018; Mahmoud ve ark., 2020; Mansour ve ark., 2020). Bu parametreler lineer azaltma katsayısı ile ters orantılı olduğu için lineer azaltma katsayısında olduğu gibi düşük enerji bölgesinde tungstenit daha iyi bir gama zırhlama malzemesi iken diğer enerji bölgelerinde russelit daha iyi bir gama zırhlama malzemesidir.

Gama radyasyonunun zırhlama özelliğini incelemek için kullanılan bir diğer önemli parametre etkin atom numarasıdır. İncelenen mineraller için WinXCOM programı, GEANT4 ve FLUKA simülasyon kodları yardımıyla belirlenen etkin atom numarası değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

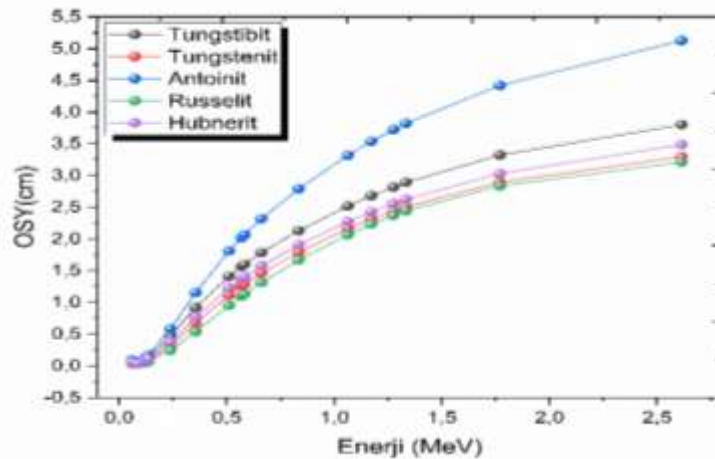
Tungsten içerikli minerallerin etkin atom numarası değerlerinin enerjiye göre değişimi ise Şekil 6'da verilmiştir. Seçilen tungsten içerikli minerallerin 0.511 MeV'a kadar  $Z_{\text{etk.}}$  değerlerinin üstel olarak azaldığı bundan sonraki enerji değerlerinde ise neredeyse sabit olma eğiliminde olduğu Şekil 6'da açıkça görülmektedir. Düşük enerji bölgelerinde fotoelektrik tesir kesiti daha baskın olduğu için incelenen her mineral için en yüksek  $Z_{\text{etk.}}$  değerleri bu bölgede gözlemlenmiştir. Ayrıca russelit'in en yüksek  $Z_{\text{etk.}}$  değeri, en düşük  $Z_{\text{etk.}}$  değerinden yaklaşık 2 kat daha büyüktür. Antonit'in en yüksek  $Z_{\text{etk.}}$  değeri ise en düşük  $Z_{\text{etk.}}$  değerinden yaklaşık 3.8 kat daha büyüktür.



Şekil 3. Tungsten içerikli minerallerin yarı kalınlık değerlerinin enerjiye göre değişimi



Şekil 4. Tungsten içerikli minerallerin onda-bir kalınlık değerlerinin enerjiye göre değişimi



Şekil 5. Tungsten içerikli minerallerin ortalama serbest yol değerlerinin enerjiye göre değişimi.

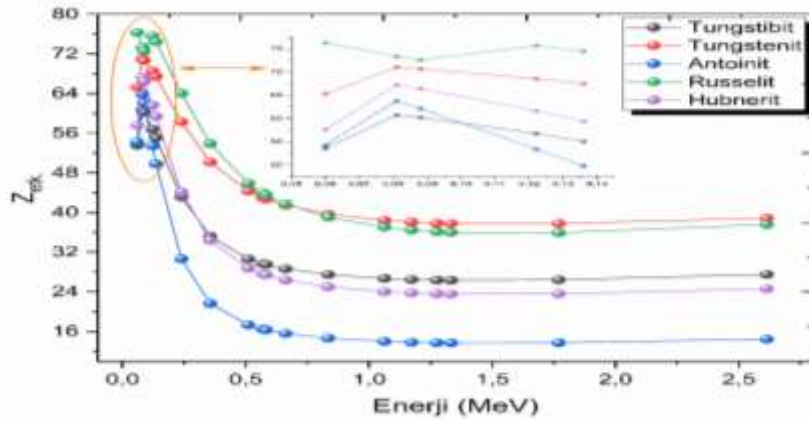
Çizelge 3. Tungsten içerikli minerallerin etkin atom numarası değerleri

Enerji (MeV)	Tungstibit			Tungsterit			Hubnerit		
	Teorik	GEANT4	FLUKA	Teorik	GEANT4	FLUKA	Teorik	GEANT4	FLUKA
0.060	53.5636	45.7554	56.0833	65.3161	57.1693	52.8534	57.5754	50.6234	66.1373
0.081	60.7582	54.8180	58.5824	71.0145	62.4525	59.8017	67.2389	65.0376	69.2054
0.088	60.2145	65.8062	67.9861	70.6831	69.7376	70.0262	66.4375	64.0067	69.9178
0.122	56.7883	46.0593	56.9231	68.5525	67.4573	68.1986	61.6642	58.6734	62.2276
0.136	55.0973	44.3210	58.1370	67.4561	64.2362	57.9267	59.4050	56.0381	57.6961
0.239	43.1565	34.4933	43.0084	58.2894	55.1509	61.4662	44.1352	41.7703	45.0105
0.356	35.2120	27.5476	35.0491	50.1620	46.8064	50.9636	34.3612	32.2021	34.5902
0.511	30.6036	24.0912	30.4583	44.3083	42.0899	47.2965	28.7628	27.4698	28.6029
0.569	29.6739	23.4282	29.5636	42.9919	41.0237	44.5320	27.6365	26.5092	28.3457
0.583	29.4866	23.2919	29.1416	42.7207	40.8163	44.3532	27.4097	26.3335	27.5286
0.662	28.6265	22.7142	28.5295	41.4505	39.8678	43.7699	26.3696	25.5075	27.3241
0.835	27.4860	21.9255	27.4098	39.6947	38.5968	43.5575	24.9874	24.4141	26.0558
1.063	26.6981	21.3578	26.1974	38.4298	37.7188	48.1230	24.0304	23.6532	24.5590
1.173	26.4828	21.1990	26.4442	38.0691	37.4412	43.7802	23.7659	23.4210	23.6726
1.275	26.3658	21.1449	24.8851	37.8588	37.3615	41.6267	23.6167	23.3488	23.7804
1.333	26.3272	21.1005	24.0102	37.7798	37.2616	38.3757	23.5632	23.2995	23.6045
1.770	26.4182	21.2364	26.3652	37.7633	37.4331	41.2913	23.5870	23.4286	23.8066
2.614	27.5173	22.0626	27.0796	38.8683	38.5324	44.0560	24.5986	24.4250	24.8296

Çizelge 3. Tungsten içerikli minerallerin etkin atom numarası değerleri (Devamı)

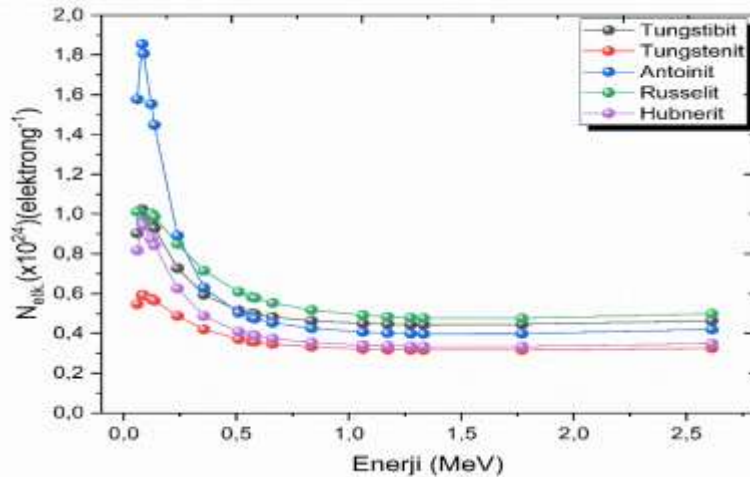
Enerji (MeV)	Russelit			Antonit		
	Teorik	GEANT4	FLUKA	Teorik	GEANT4	FLUKA
0.060	76.2740	71.1523	77.2727	54.2533	47.7068	53.2725
0.081	73.3513	67.7085	67.5336	63.8120	61.7801	62.3594
0.088	72.5974	67.0193	76.8864	62.1539	60.0389	67.2731
0.122	75.6450	72.4325	56.9293	53.4354	50.7939	53.3187
0.136	74.4538	72.8952	76.1716	49.8135	47.0954	49.6835
0.239	64.0311	60.7056	63.6627	30.6302	29.0711	30.5106
0.356	53.8870	49.9132	53.5016	21.6528	20.3912	21.5453
0.511	45.8703	43.1091	45.5391	17.3029	16.5748	17.2248
0.569	43.9757	41.5530	43.6386	16.4854	15.8815	16.4385
0.583	43.5804	41.2188	43.2603	16.3229	15.7317	16.3238
0.662	41.7033	39.7572	41.4023	15.5867	15.1260	15.5288
0.835	39.0183	37.6253	38.7717	14.6335	14.3424	14.5747
1.063	37.0475	36.1068	36.8647	13.9852	13.7906	14.0620
1.173	36.4691	35.6456	36.3181	13.8098	13.6382	13.7791
1.275	36.1186	35.4466	35.9495	13.7122	13.5980	13.7475
1.333	35.9864	35.3359	35.7104	13.6770	13.5253	13.6472
1.770	35.9171	35.4306	35.7900	13.7086	13.6116	13.7541
2.614	37.5992	37.0997	37.4977	14.4326	14.3234	14.4098

Antonitin en yüksek  $Z_{\text{etk.}}$  değeri ise en düşük  $Z_{\text{etk.}}$  değerinden yaklaşık 3.8 kat daha büyüktür. Şekil 6'dan da görüldüğü gibi en düşük  $Z_{\text{etk.}}$  değeri antonit mineralinde görülmektedir. Bunun sebebi ise antonit mineralinin yapısında hidrojen elementi gibi düşük atom numaralı elementler içermesidir. Russelit minerali ise en yüksek  $Z_{\text{etk.}}$  değerlerine sahiptir, yani, bu mineral diğer seçilen minerallerden daha iyi bir gama radyasyonu zırh malzemesidir.



Şekil 6. Tungsten içerikli minerallerin etkin atom numarası değerinin enerjiye göre değişimi

Gama radyasyonunun zırhlama özelliğini incelemek için kullanılan son önemli parametre ise etkin elektron yoğunluğudur ( $N_{\text{etek}}$ ).  $N_{\text{etek}}$ 'nin incelenen mineraller için 0.060 MeV- 2.614 MeV enerji aralığındaki değişimi Şekil 7'de verilmiştir. Etkin elektron yoğunluğu etkin atom numarası ile doğru orantılı olan bir parametre olduğu için Şekil 6 ve 7'de benzer eğilimler gözlemlenmiştir. Düşük enerji bölgesinde russelitin iyi bir gama radyasyonu zırhlama malzemesi olduğu bu parametreden de görülmektedir.



Şekil 7. Tungsten içerikli minerallerin etkin elektron yoğunluğu değerinin enerjiye göre değişimi

## SONUÇ

Sunulan çalışmada 0.060 MeV ile 2.614 MeV enerji aralığında bazı tungsten içerikli minerallerinin gama radyasyonu zırhlama özellikleri araştırılmıştır. Bu incelemeyi yapabilmek için kütle ve lineer azaltma katsayıları, yarı ve onda-bir kalınlık değerleri, ortalama serbest yol, etkin atom numarası ve elektron yoğunluğu gibi gama radyasyonu zırhlama parametreleri WinXCOM programı, GEANT4 ve FLUKA simülasyon kodları yardımı ile belirlenmiştir. Sunulan şekillerden de görüldüğü gibi üç farklı yol ile belirlenen parametreler arasında genellikle uyum olduğu gözlemlenmiştir. Düşük foton enerjisi bölgesinde tungstenit mineralinin daha iyi bir gama zırh malzemesi olduğu gözlemlenirken, diğer bütün enerji bölgelerinde russelit mineralinin diğerlerine göre daha iyi bir gama radyasyonu zırhlama malzemesi olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada sunulan bu bilgiler hastanelerin radyasyonla ilgili bölümlerinin, nükleer santrallerin ilgili bölümlerinin ve araştırma laboratuvarları gibi radyasyonun kullanıldığı alanların zırhlamasında kullanılabilir malzemelere yol gösterici niteliğindedir.

**Çıkar Çatışması**

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması bulunmadıklarını beyan ederler.

**Yazar Katkısı**

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağladıklarını beyan eder.

**KAYNAKLAR**

- Agostinelli S, Allison J, Araujo H, Arce P, Asai M, Axen D, Banerjee S, Barrand G, Behner F, Bellagamba L, Boudreau J, Broglia L, Brunengo A, Burkhardt H, Chauvie S, Chuma J, Zschesche D, ...& Geant4 Collaboration, 2003. GEANT4-a simulation toolkit. Nuclear instruments and methods in physics research section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 506 (3): 250-303.
- Ahmed B, Shah GB, Malik AH, Aurangzeb MR, 2019. Gamma-ray shielding characteristics of flexible silicone tungsten composites. Applied Radiation and Isotopes, 155: 108901.
- Aita RS, Abdel Ghany AA, Ibrahim EM, El- Feky MG, El Aassy IE, Mahmoud KA, 2022. Gamma-rays attenuation by mineralized silstone and dolostone rocks: Monte Carlo simulation, theoretical and experimental evaluations. Radiation Physics and Chemistry, 198: 110281.
- Akkurt I, Akyildirim H, Mavi B, Kilincarslan S, Basyigit C, 2010. Gamma-ray shielding concrete including barite at different energies. Progress in Nuclear Energy, 52 (7): 620-623.
- Akman F, Durak R, Turhan MF, Kaçal MR, 2015. Studies on effective atomic numbers, electron densities from mass attenuation coefficients near the K edge in some samarium compounds. Applied Radiation and Isotopes, 101: 10.
- Akman F, Sayyed MI, Kaçal MR, Tekin HO, 2019a. Investigation of photon shielding performances of some selected alloys by experimental data, theoretical and MCNPX code in the energy range of 81 keV-1333 keV. Journal of Alloys and Compounds, 772: 516-524.
- Akman F, Sayyed MI, Karataş HA, 2019b. Study of gamma radiation attenuation properties of some selected ternary alloys. Journal of Alloys and Compounds, 782: 315-322.
- Akman F, Ogul H, Ozkan I, Kaçal MR, Agar O, Polat H, Dilsiz K, 2022. Study on gamma radiation attenuation and non-ionizing shielding effectiveness of niobium-reinforced novel polymer composite. Nuclear Engineering and Technology, 54 (1): 283-292.
- Alshahrani B, Olarinoye IO, Mutuwong C, Sriwunkum C, Yakout HA, Tekin HO, Al-Buriahi MS, 2021. Amorphous alloys with high Fe content for radiation shielding applications. Radiation Physics and Chemistry, 183: 109386.
- Baltas H, Sirin M, Celik A, Ustabas I, El-Khayatt AM, 2019. Radiation shielding properties of mortars with minerals and ores additives. Cement and Concrete Composites, 97: 268-278.
- Basyigit C, Uysal V, Kilincarslan S, Mavi B, Günoğlu K, Akkurt I, Çağlar, SH, 2011. Investigating Radiation Shielding Properties of Different Mineral Origin Heavyweight Concretes. American Institute of Physics, 1400: 232-235.
- Böhlen TT, Cerutti F, Chin MPW, Fassò A, Ferrari, A, Ortega, PG, Mairani A, Sala PR, Smirnov G, Vlachoudis, V, 2014. The FLUKA code: developments and challenges for high energy and medical applications. Nuclear data sheets, 120: 211-214.
- CheeBan C, Khalaf MA, Ramli M, Ahmed NM, Ahmad MS, Ahmed Ali AM, Dawood ET, Ameri F, 2021. Modern heavyweight concrete shielding: Principles, industrial applications and future challenges; review. Journal of Building Engineering, 39: 102290.
- Demir F, Budak G, Sahin R, Karabulut A, Oltulu M, Un A, 2011. Determination of radiation attenuation coefficients of heavyweight and normal weight concretes containing colemanite and barite for 0.663 MeV  $\gamma$ -rays. Annals of Nuclear Energy, 38 (6): 1274-1278.
- Dong MG, Agar O, Tekin HO, Kilicoglu O, Kaky KM, Sayyed MI, 2019. A comparative study on gamma photon shielding features of various germanate glass systems. Composites Part B: Engineering, 165: 636-647.

- Gerward L, Guilbert N, Jensen KB, Levring H, 2004. WinXCom- a program for calculating X-ray attenuation coefficients. *Radiation Physics and Chemistry*, 71 (3): 653-654.
- Hanfi MY, Sayyed MI, Lacomme EL, Akkurt I, Mahmoud KA, 2021. The influence of MgO on the radiation protection and mechanical properties of tellurite glasses. *Nuclear Engineering and Technology*, 53 (6): 2000-2010.
- Harish V, Nagaiah N, Niranjana Prabhu T, Varughese KT, 2009. Preparation and characterization of lead monoxide filled unsaturated polyester based polymer composite for gamma radiation shielding applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 112 (3): 1503-1508.
- Kaçal MR, Polat H, Oltulu M, Akman F, Açar O, Tekin HO, 2020. Gamma shielding and compressive strength analyses of polyester composites reinforced with zinc: an experiment, theoretical and simulation based study. *Applied Physics A*, 126: 205.
- Kılıçoğlu O, More CV, Akman F, Dilsiz K, Oğul H, Kaçal MR, Polat H, Agar O, 2022. Micro Pb filled polymer composites: Theoretical, experimental and simulation results for  $\gamma$ -ray shielding performance. *Radiation Physics and Chemistry*, 194: 110039.
- Körpınar B, Canbaz Öztürk B, Çam NF, Akat H, 2020. Radiation shielding properties of Poly (hydroxyethyl methacrylate) / Tungsten (VI) oxide composite. *Materials Chemistry and Physics*, 239: 121986.
- Li Q, Wei Q, Zheng W, Zheng Y, Okosi N, Wang Z, Su M, 2018. Enhanced radiation Shielding with conformal light-weight nanoparticle-polymer composite. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10: 35510-35515.
- Mahmoud KA, Lacomme E, Sayyed MI, Özpolat ÖF, Tashlykov OL, 2020. Investigation of the gamma ray shielding properties for polyvinyl chloride reinforced with chalcocite and hematite minerals. *Heliyon*, 6 (3): e03560.
- Manohara SR, Hanagodimath SM, Thind KS, Gerward L, 2008. On the effective atomic number and electron density: A comprehensive set of formulas for all types of materials and energies above 1 keV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266 (18): 3906-3912.
- Mansour A, Sayyed MI, Mahmoud KA, Şakar E, Kovaleva EG, 2020. Modified halloysite minerals for radiation shielding purposes. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 13 (1): 94-101.
- Mhareb MHA, Zeama M, Elsafi M, Alajerami YS, Sayyed MI, Saleh G, Hamad RM, Hamad MKH, 2021. Radiation shielding features for various tellurium-based alloys: a comparative study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32: 26798-26811.
- More CV, Alsayed Z, Badawi MS, Thabet AA, Pawar PP, 2021. Polymeric composite materials for radiation shielding: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19 (3): 2057-2090.
- Sayyed MI, Lakshminarayana G, Kaçal MR, Akman F, 2018. Radiation protective characteristics of some selected tungstates. *Radichimica Acta*, 107 (4): 349-357.
- Sayyed MI, Akman F, Turcan V, Araz A, 2019. Evaluation of radiation absorption capacity of some soil samples. *Radiochimica Acta*, 107 (1): 83-93.
- Sirin M, 2020. The effect of titanium (Ti) additive on radiation shielding efficiency of A125Zn alloy. *Progress in nuclear energy*, 128: 103470.
- Tasnım A, Sahadath MH, İslam Khan MN, 2021. Development of high-density radiation shielding materials containing BaSO<sub>4</sub> and investigation of the gamma-ray attenuation properties. *Radiation Physics and Chemistry*, 189: 109772.
- Turhan MF, Akman F, Kaçal MR, Durak R, 2019. Calculation of Absorption Parameters for Some Selected Minerals in the Energy Range of 1 keV to 100 GeV. *International Journal of Scientific Engineering Research*, 10 (9): 56-61.
- Turhan MF, Akman F, Polat H, Kaçal MR, Demirkol İ, 2020. Gamma-ray attenuation behaviors of hematite doped polymer composites. *Progress in Nuclear Energy*, 129: 103504.
- Wang X, Dong S, Ashour A, Zhang W, Han B, 2020. Effect and mechanisms of nanomaterials on interface between aggregates and cement mortars. *Construction and Building Material*, 240: 117942.



**Atf İçin:** Şen Yüksel B, 2022. Meta-Siyanobenzil-Sübstitüentli NHC İçeren Yeni Pd(II)PPh<sub>3</sub> Kompleksi: Kristal Yapı ve Hesaplamalı Çalışmalar. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2188 - 2198.

**To Cite:** Şen Yüksel B, 2022. New Pd(II)PPh<sub>3</sub> Complex Bearing Meta-Cyanobenzyl-Substituted NHC: Crystal Structure and Computational Studies. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2188 - 2198.

## **Meta-Siyanobenzil-Sübstitüentli NHC İçeren Yeni Pd(II)PPh<sub>3</sub> Kompleksi: Kristal Yapı ve Hesaplamalı Çalışmalar**

Betül ŞEN YÜKSEL

**ÖZET:** Meta-siyanobenzil sübstitüentli NHC ve trifenilfosfin içeren paladyum(II) bileşiğinin kristal yapısı, tek kristal XRD yöntemi ile belirlendi. Moleküler geometrinin optimize hali, GEN baz seti kullanılarak DFT/B3LYP hibrit fonksiyonel yöntemi yardımıyla araştırılmıştır. Enerji aralığını hesaplamak ve yumuşaklık, sertlik, kimyasal potansiyel ve elektronegatiflik gibi bazı moleküler özellikleri belirlemek için HOMO ve LUMO analizleri kullanıldı. Ayrıca, hiperkonjugatif etkileşimlerden kaynaklanan molekül stabilitesi ve yük delokalizasyonu, doğal bağ orbital analizinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. DFT yöntemi ile atomik yük analizi de yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** N-heterosiklik karbenler, kristal yapı, DFT

### **New Pd(II)PPh<sub>3</sub> Complex Bearing Meta-Cyanobenzyl-Substituted NHC: Crystal Structure and Computational Studies**

**ABSTRACT:** Crystal structure of palladium(II) complex containing meta-cyanobenzyl substituted NHC and triphenylphosphine were established by single-crystal XRD method. The molecular geometry in optimized form has been studied based on DFT/B3LYP hybrid functional method using the GEN basis set. The HOMO and LUMO analyses are used to compute the energy gap and to determine a number of molecular properties including softness, hardness, chemical potential, and electronegativity. Besides, the molecular stability due to hyperconjugative interactions and charge delocalization have been executed benefiting from the natural bond orbital analysis. Also, atomic charge analysis was conducted by the DFT method.

**Keywords:** N-heterocyclic carbenes, crystal structure, DFT

Betül ŞEN YÜKSEL ([Orcid ID: 0000-0001-7846-8090](https://orcid.org/0000-0001-7846-8090)), Dokuz Eylül University, Faculty of Science, Physics Department, Tınaztepe Campus, Buca, İzmir, Türkiye

**Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Betül ŞEN YÜKSEL, e-mail: betul.sen@deu.edu.tr

## INTRODUCTION

N-heterocyclic carbenes (NHCs) were discovered almost five decades ago by the works of Wanzlick (Wanzlick and Schönherr, 1968) and Öfele (Öfele, 1968) independent from each other as an unstable and non-isolable form. After their seminal works, Arduengo et al. (Arduengo et al., 1991) reported the synthesis of stable NHC compounds which could also be stored and isolated. These stable NHCs have a strong coordinating ability with the majority of the transition metals due to their unique peculiarities such as strong  $\sigma$ -donor, poor  $\pi$ -acceptor, tunable steric, and electronic properties (Jafarpour and Nolan, 2000; Hu et al. 2004; Cavallo et al, 2005; Dragutan, 2007; Velazquez and Verpoort, 2012). These transition metal–NHC complexes have a prominent place in many fields of chemistry such as organometallics, organocatalysis, pharmacology, and biochemistry. For instance, Pd-based NHC complexes constitute an important class of metal-NHC complexes due to a number of peculiar properties including biological activities (Dahm et al, 2015; Akkoç et al., 2017) and catalytic properties (Gök et al., 2018; Erdoğan et al., 2018). Their catalytic activities were examined in a wide variety of organic transformations including C-C cross-coupling reactions of Suzuki-Miyaura (Benhamou et al., 2014), Sonogashira (Bhojane et al., 2017), Hiyama (Osińska et al., 2016), Mizoroki–Heck (Lin et al., 2013), and Negishi (Cinderella et al., 2017). Also, Pd-catalyzed cross-coupling reactions are one of the techniques with a wide area of use for the synthesis of sensitive chemicals. (Aravinda et al., 2013). Although electron-rich phosphine ligands are effectively used in these reactions, it is generally not possible to synthesize them in a clear-cut process due to the need for high-cost features and sensitivity to air and moisture. On the other hand, as a commonly used variety of phosphine ligands, triphenylphosphine is cheap but it offers low activity in catalytic reactions (Valentine and Hillhouse, 2003). However, PPh<sub>3</sub> is a good candidate since it exhibits resistance to air, low cost, and commercial accessibility (Guram and Buchwald, 1994). Due to their above-mentioned superior performance and beneficial properties, NHCs become promising alternative ligands against phosphines (Zhong et al., 2017; Erdemir et al., 2019). Furthermore, in recent years, the Pd-based mixed-ligand complexes from NHC and phosphine ligands were synthesized. Besides, their catalytic activities in the cross-coupling reactions were studied (Herrmann et al., 2003; Liao et al., 2009) and the catalytic activities in the Sonogashira reactions have also been published in the literature (Boubakri et al., 2017; Dehimat et al., 2018).

The palladium-based complexes with NHC ligands attract significant attention not only from an academic point of view but also for technological and medical purposes as candidate materials. Therefore, in the present article, we aim to describe the structural characterization of NHC and triphenylphosphine substituted mixed ligand palladium(II) complex. We used the single-crystal X-ray diffraction technique to analyze the molecular structure of the Pd-NHC complex. Another significant purpose of this paper is to present a detailed picture of the molecular geometry and HOMO–LUMO energies of the complex. Furthermore, the calculation results extracted by density functional theory (DFT) have been compared with the experimental findings regarding the molecular structure. We have also applied natural bond orbital (NBO) analysis to investigate the stability of the molecule emerging from charge delocalization and hyperconjugative interactions.

## MATERIALS AND METHODS

### X-ray Study

The X-ray diffraction study of the title complex was collected using Rigaku-Oxford Xcalibur diffractometer with an Eos CCD area detector. CrysAlis<sup>Pro</sup> program (CrysAlis<sup>Pro</sup>, 2015) has also been

used to collect and reduce the data, as well as to handle the cell refinement. The structure was solved by the SHELXT (Sheldrick, 2015) and refined with the help of the SHELXL (Sheldrick, 2015) program. These calculations are carried out under the OLEX2 system (Dolomanov et al., 2009). To handle the geometric calculations, we have utilized the PLATON package (Spek, 2003; Spek, 2009). Table 1 contains details of the crystallographic data and some parameters of refinement.

**Table 1.** Crystal data and experimental details for the title compound

Formula	C <sub>42</sub> H <sub>33</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> PPd
Formula weight	961.81
Temperature (K)	150.01(10)
Crystal system; space group	Triclinic; <i>P</i> -1
a; b; c (Å)	9.1220(3); 14.6290(6); 16.0967(8)
α; β; γ (°)	107.469(4); 102.564(3); 92.195(3)
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	1987.48(14)
Z	2
ρ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.607
F(000)	956.0
μ (mm <sup>-1</sup> )	2.688
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.286 × 0.203 × 0.073
Radiation/Wavelength (Å)	MoK <sub>α</sub> /0.71070
Reflections collected	11257
Data/restraints/parameters	6945/12/469
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0484, wR <sub>2</sub> = 0.1120
Final R indices [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0629, wR <sub>2</sub> = 0.1203
GOOF on F <sup>2</sup>	1.042
Largest diff. Peak/hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.21/-1.70

### Computational Procedure

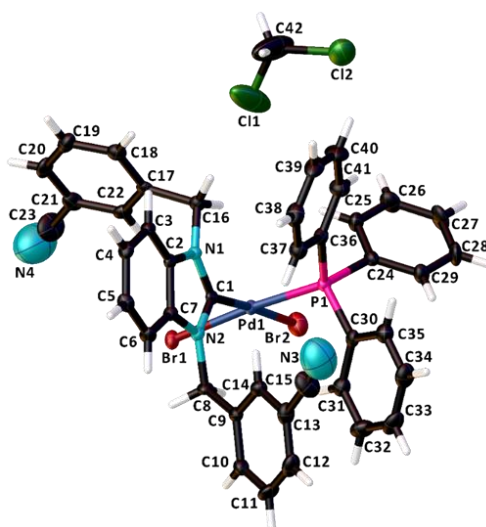
All calculations were done using Gaussian 09 program package (Frisch et al., 2010) and Gauss-View6 molecular visualization (Dennington et al., 2016) using Becke's three-parameter hybrid and Lee-Yang-Parr correlation functional (B3LYP) (Lee et al., 1988; Becke, 1993). The molecular geometry of the complex was optimized at the GEN basis set. The GEN keyword provides user-specified basis sets which are different basis sets for different atoms in the same molecule in a Gaussian calculation. Hence, we used LANL2DZ for the Pd atom whereas, for C, N, P, Br, and H atoms, optimization and single-point calculations were performed using 6-31G and 6-311G(d,p), respectively. NBO calculations were performed utilizing the NBO 6.0 program (Glendening et al., 2013) under the Gaussian 09W package. Using NBO analysis results, orbital decomposition analysis was also performed by means of the AOMix package program (Gorelsky et al., 2006).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Structural Definition of Complex

The molecular structure of the title complex is presented in Figure 1. The palladium atom is in an approximately square planar environment, coordinated by the carbon atom of NHC, the P atom of the triphenylphosphine group, and two bromine atoms in a *cis* configuration.

As seen in Table 2, the bond angles surrounding the Pd atom of the compound are closer to 180° which is an expected value for a perfect square-planar coordination arrangement. The Pd atom lies 0.038 (1) Å out of the coordination plane composed of atoms C1, P1, Br1, and Br2. The benzimidazole ring makes a dihedral angle of 76.45(10)° with the mean plane containing PdBr<sub>2</sub>CP.



**Figure 1.** The molecular structure with the scheme of the atom labeling of the title compound. Thermal ellipsoids enclose 40% of the electron density

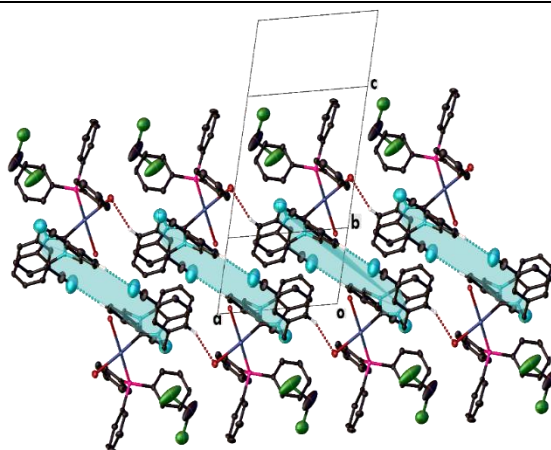
The bond angles and lengths in the benzimidazole ring are in usual values and they agree well with the reported Pd(II) complexes in the literature (Gökçe et al., 2006; Sarı et al., 2017; Aktaş et al., 2018; Bal et al., 2021). The two Pd–Br bond distances are almost the same as each other. These metal–ligand bond lengths are within the expected range compared to the values of known Pd(II) complexes (Özdemir et al., 2011). The Pd–C<sub>(carbene)</sub> bond length [1.995(5) Å] is slightly shorter than bond distances in the *trans* Pd(II) structures (Caló et al., 2000; Huynh et al., 2005; Özdemir et al., 2011; Sarı et al., 2017) indicating the presence of relatively strong bonded NHC ligands to the Pd atom in the *cis* form. As can be seen from the angles around the phosphorus atom (Table 2), the phosphorus atom presents distorted tetrahedral geometry. Likewise, the bond length of Pd–P falls in the range reported for related palladium(II) complexes (Asma et al., 2006; Aktaş et al., 2018; Aktaş et al., 2019). The two carbonitrile groups occupy meta positions on the benzene rings which have typical C≡N triple bonds with the C15≡N3 [C23≡N4] bond lengths of 1.091(12) Å [1.038(13) Å] and the C13–C15≡N3 [C21–C23≡N4] bond angles of 171.5(10)° [175.8(12)°].

Regarding the crystal structure, C11 atom acts as a hydrogen bond donor to the N4 atom of an inversion-related molecule, producing an  $R_2^2(28)$  hydrogen-bonded dimer through the C11–H11⋯N4 hydrogen bond. These dimer linkages are held together by intermolecular C18–H18⋯Br2 hydrogen bonds and create one-dimensional chains through the [100] direction. Since each ring in the molecule is considered as a separate  $\pi$  system in PLATON analysis,  $\pi$ ⋯ $\pi$  interaction analysis indicates that there are many  $\pi$ ⋯ $\pi$  interactions in the crystal structure. If the distance between the centroids of the overlapping rings is less than 3.8 Å which corresponds to the maximum separation value for  $\pi$ ⋯ $\pi$  interactions, a remarkable  $\pi$ ⋯ $\pi$  interaction within the crystal structure can be mentioned (Janiak, 2000). Therefore, there exists a sole ring⋯ring interaction [Cg2⋯Cg2<sup>iii</sup>=3.642(3) Å, inter-planar distance=3.381(2) Å, slippage=1.354 Å,  $\alpha$ =0.0(3)°, symmetry code: (v) 1-x,1-y,-z. Cg2 is the centroid of the aromatic ring (C2–C7)] contributing to the stacking of the molecule.

Furthermore, there are two intermolecular C–H⋯ring interactions participating in the crystal structure stability. The molecules are also involved in a cyclic intramolecular C14–H14⋯N2 hydrogen bond which generates S(5) ring motifs as a five-membered N2–C8–C9–C14–H14 (Bernstein et al., 1995). The stacking of the molecules by dint of these hydrogen bonds and the intermolecular interactions is illustrated in Figure 2, and details are given in Table 3.

**Table 2.** Chosen bond lengths and angles for the present compound

Geometric parameters	Experimental (X-ray)	Calculated B3LYP	Geometric parameters	Experimental (X-ray)	Calculated B3LYP
Bond lengths (Å)					
Pd1–Br1	2.4858(7)	2.5417	N1–C1	1.354(6)	1.3700
Pd1–Br2	2.4637(7)	2.5348	N1–C2	1.403(7)	1.4094
Pd1–P1	2.2815(14)	2.4302	N2–C1	1.348(7)	1.3743
Pd1–C1	1.995(5)	2.0263	N2–C7	1.401(6)	1.4093
P1–C24	1.818(6)	1.8868	N3–C15	1.091(12)	1.1748
P1–C30	1.821(5)	1.8888	N4–C23	1.038(13)	1.1739
P1–C36	1.830(5)	1.8929	C2–C3	1.386(7)	1.4071
Bond angles (°)					
Br1–Pd1–Br2	90.28(2)	91.70	C30–P1–Pd1	109.37(19)	115.69
Br1–Pd1–P1	175.52(4)	177.62	C30–P1–C36	104.0(3)	103.21
P1–Pd1–Br2	90.09(4)	87.93	C36–P1–Pd1	118.08(18)	114.82
Br1–Pd1–C1	87.89(14)	82.61	N2–C1–N1	107.1(4)	106.34
Br2–Pd1–C1	177.05(15)	174.16	N1–C1–Pd1	127.0(4)	127.53
C1–Pd1–P1	91.55(15)	97.80	N2–C1–Pd1	125.9(4)	125.67
C24–P1–Pd1	113.87(19)	113.12	C25–C24–P1	118.1(4)	119.32
C24–P1–C30	107.1(2)	106.42	C31–C30–P1	119.7(4)	119.21
C24–P1–C36	103.5(3)	102.19	C37–C36–P1	118.3(4)	119.96

**Figure 2.** A portion of the crystal structure of the title compound which shows the formation of cyclic R ring motifs (painted in turquoise) formed by intermolecular C–H···N hydrogen bonds, as well as the arrangement of these motifs connected via intermolecular C–H···Br hydrogen bonds (the dotted red lines) along the *a*-axis. H atoms those not contribute to interactions are not displayed**Table 3.** Hydrogen bonds and other weak interactions for the title complex (Å, °)

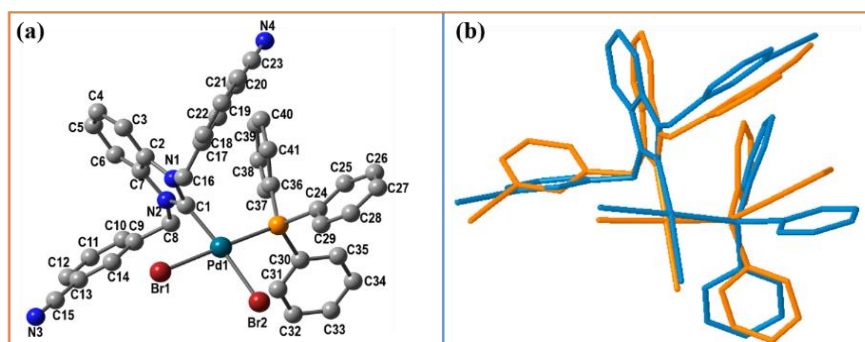
<i>D</i> –H··· <i>A</i>	<i>D</i> –H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> –H··· <i>A</i>
C14–H14···N2	0.93	2.53	2.885(8)	103
C11–H11···N4 <sup><i>i</i></sup>	0.93	2.52	3.349(15)	150
C18–H18···Br2 <sup><i>ii</i></sup>	0.93	2.83	3.726(6)	162
C6–H6···Cg1 <sup><i>iii</i></sup>	0.93	2.80	3.570(6)	141
C26–H26···Cg1 <sup><i>iv</i></sup>	0.93	2.72	3.580(7)	153

Symmetry codes: (*i*) -*x*, 1-*y*, -*z*; (*ii*) 1+*x*, *y*, *z*; (*iii*) 1-*x*, 1-*y*, -*z*; (*iv*) -1-*x*, 1-*y*, 1-*z*. Cg1 denotes the centroid of the (C17–C22) ring

## Molecular Geometry

The starting geometry gathered from the X-ray structure study was utilized for the theoretical investigation of the structure, then the optimization of molecular geometry was performed via DFT using the B3LYP hybrid functional in the ground state (Figure 3a). Some optimized parameters are given in Table 2 and compared with the corresponding experimental values using two different methods. First of them, accounted for the comparison of theoretical and experimental values for geometric parameters is the root mean square error (RMSE) which was put forth by Palafox (Palafox, 2018). The RMSE values are obtained as 0.038 Å for bond length whereas they are found as 1.69° for bond angle. Secondly, the

RMSE value resulting from the overlapping of molecular frameworks obtained by both X-ray determination and theoretical analysis is found to be 0.863 Å. Figure 3b shows that experimental and theoretical structures perfectly overlap with each other around the metal center. However, in the PPh<sub>3</sub> moiety, we can observe a remarkable discrepancy. Note that the reason for general deviation in results is that in the X-ray study we consider the inter- and intra-molecular forces in the solid state whereas those forces are neglected in the calculations. These results indicate that the geometry of the compound is neatly realized by the DFT/B3LYP calculation.

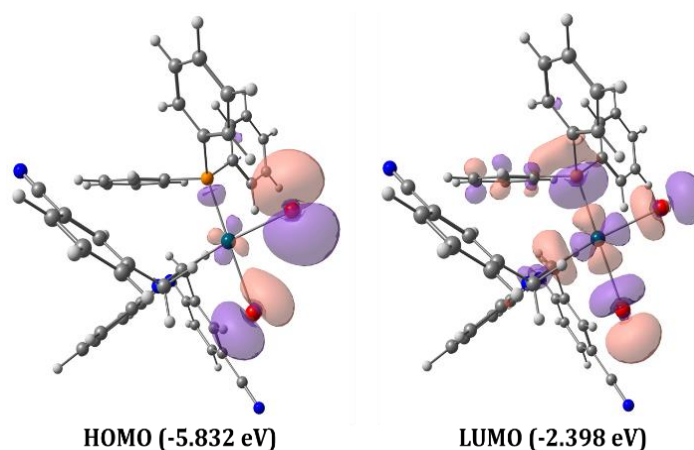


**Figure 3.** (a) The optimized structures of the complex. (b) Atom-by-atom superimposition of the theoretical structure (blue) on the experimental structure (orange) for the compound

### Frontier Molecular Orbital Analysis

HOMO and LUMO orbitals are major molecular orbitals of the molecule in which chemical reactions take place. The HOMO and LUMO energy characteristics are descriptive of the donor-acceptor characteristics of the molecule. According to the orbital energy calculations, we obtain  $E(\text{gap}) = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO}) = (-2.398) - (-5.832) = 3.434$  eV which corresponds to a moderately lower energy gap indicating a more polarizable molecule (Abbas et al, 2016) and represents large efficient electrical activity. In this regard, our results yield; electronegativity ( $\chi$ ) 4.115 eV, chemical hardness ( $\eta$ ) 1.717 eV, chemical potential ( $\mu$ ) -4.115 eV, electrophilicity index ( $\omega$ ) 4.931 eV.

Estimation of the most reactive position in the  $\pi$ -electron distribution in conjugated systems can be done with the help of Frontier electron density. Figure 4 demonstrates HOMO and LUMO orbitals. As expected, HOMO is localized around Br atoms, but LUMO is spread around the Pd atom and its neighbor atoms. The decomposition of HOMO and LUMO from atomic orbitals is calculated as follows [37,38]. HOMO: 16.9% p<sub>x</sub>(Br1) + 16.1% p<sub>z</sub>(Br1) + 10.0% p<sub>z</sub>(Br1) + 9.8% p<sub>x</sub>(Br1) + 7.5% p<sub>y</sub>(Br2); LUMO: 13.0% d<sub>-1</sub>(Pd1) + 11.8% d<sub>+1</sub>(Pd1) + 9.5% d<sub>+2</sub>(Pd1).



**Figure 4.** Molecular orbital surfaces and energy levels for the LUMO and HOMO of the title compound

To determine the contributions to the complex from the metal atom and neighbor groups, the complex is separated into four fragments, Pd (1), Br atoms (2), TPP group (3), and the remaining part (4). HOMO and LUMO decomposition of the frontier molecular orbitals of these fragments are: HOMO:56.4%(2<sub>L</sub>) + 14.8%(2<sub>H-1</sub>) + 9.4%(2<sub>H</sub>) and LUMO:14.5%(4<sub>H</sub>) + 12.4%(3<sub>H</sub>) + 12.1%(2<sub>L</sub>) + 11.5%(1<sub>H-4</sub>). In this presentation, (1), (2), (3), and (4) denote the fragments, and the subscripts H, H-1, H-4, and L show HOFO, HOFO-1, HOFO-4, and LUFO of the corresponding fragment. Since these fragments are not molecules, just fragments, these frontier orbitals are called HOFO and LUFO (highest occupied and lowest unoccupied fragment orbitals, respectively).

### Atomic Charge Analysis

Calculated atomic charges are of great importance for calculations in quantum mechanics. In this regard, the Mulliken Population Analysis (MPA) and Natural Population Analysis (NPA) with B3LYP based on 6-311G(d,p) give the following charge distributions of Pd and neighbor atoms to metal. Mulliken charges: Pd1 -0.34, Br1 -0.26, Br2 -0.28, C1 0.22, P1 0.89. Natural Population charges: Pd1 0.40, Br1 -0.50, Br2 -0.54, C1 0.30, P1 1.0. In particular, the difference in the metal atom charge can be noticed. The main reason for this difference is that while MPA is sensitive to the basis set, NPA is not. In this manner, we can conclude that NPA charges are more reasonable. Due to NPA charges, the partial charges of metal and carbene are close to each other.

### NBO Analysis

The NBO analysis is performed to study the charge transfer between the localized bonds and lone pairs. NBO analysis was performed to enlighten the charge transfer interaction in the bonds and lone pairs, for the complex at the B3LYP/6-311G(d,p) level. For the interaction energy, the off-diagonal NBO Fock matrix elements  $F(i,j)$  are given. We used the second-order perturbation method to perform this calculation (Foster and Weinhold, 1980; Glendening et al., 2013; Weinhold et al., 2016). The extra-valence-shell Rydberg (RY\*) orbitals, valence anti-bonds (BD\*), and unoccupied valence nonbonding (LP\*) are covered by the non-Lewis set. With the occupancy of these NBOs (Meenatchi and Meenakshisundaram, 2015), it is possible to quantify the deficiency of the Lewis-type NBOs for the representation of the density matrix. The delocalization energy  $\Delta E_{ij}$  can be computed using  $E(2)=\Delta E_{ij}=q_i F(i,j)^2/(\epsilon_j-\epsilon_i)$ ; where  $E(2)$  stands for the hyperconjugation interaction,  $q_i$  denotes the occupancy of the Lewis type orbital.  $\epsilon_j$  and  $\epsilon_i$  respectively correspond to the donating and accepting orbital energies (Foster and Weinhold, 1980; Weinhold et al., 2016). A remarkable contribution to stabilization energy of  $n \rightarrow \sigma^*$  (P1  $\rightarrow$  Pd1-Br2) 72.35 kcal/mol and  $n \rightarrow \pi^*$  (N1  $\rightarrow$  N2-C1) 70.80 kcal/mol are the largest values for lowering the perturbation energy. Besides,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (Pd1-C8  $\rightarrow$  Pd1-Br2) with 34.74 kcal/mol is observed. In addition, some interactions contribute  $\sim 20$  kcal/mol in phenyl groups containing conjugated electrons.

### CONCLUSION

The crystal structure of the Pd(II) complex has been obtained by X-ray crystallography revealing that the complex is four-coordinated in a more or less distorted square-planar environment. To reinforce the structure of the solid-state, the molecular structure is clarified by the DFT/B3LYP with GEN basis set (LanL2DZ for Pd atom and 6.31G for the other atoms), and obtained geometric parameters are compared with the experimental observation. Most of the theoretical outcomes are consonant with the available experimental values. The computed HOMO–LUMO band gap presents a moderately lower energy gap and shows the chemical reactivity of the molecule. The molecule stability due to hyperconjugative interactions and charge delocalization have been executed benefiting from NBO analysis

## ACKNOWLEDGEMENTS

Contributions of Prof. Yetkin GÖK from İnönü University and Assoc. Prof. Muhittin AYGÜN from Dokuz Eylül University are greatly acknowledged due to the synthesis and crystallization of molecule and for the use of the Gaussian 09W software. The CCDC code of the structure is 2154988.

## REFERENCES

- Abbas A, Gökce H, Bahceli S, Bolte M, Naseer MM, 2016. Solid state structural and theoretical investigations of a biologically active chalcone. *Journal of Molecular Structure*, 1112: 124–135.
- Akkoç S, Kayser V, Özer I, Hibbs DE, Gök Y, Williams PA, Hawkins B, Lai F, 2017. New Compounds Based on a Benzimidazole Nucleus: Synthesis, Characterization and Cytotoxic Activity Against Breast and Colon Cancer Cell Lines. *Journal of Organometallic Chemistry*, 839: 98-107.
- Aktaş A, Barut Celepci D, Gök Y, Aygün M, 2018. 2-Hydroxyethyl-Substituted Pd-PEPPSI Complexes: Synthesis, Characterization and the Catalytic Activity in the Suzuki-Miyaura Reaction for Aryl Chlorides in Aqueous Media. *ChemistrySelect*, 3: 9974–9980.
- Aktaş A, Celepci DB, Gök Y, Aygün M, 2018. 2-Hydroxyethyl-Substituted (NHC)Pd(II)PPh<sub>3</sub> Complexes: Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Its Application on Sonogashira Cross-Coupling Reactions in Aqueous Media. *ChemistrySelect*, 3(39): 10932–10937.
- Aktaş A, Erdemir F, Barut Celepci D, Gök Y, Aygün M, 2019. Mixed phosphine/N-heterocyclic carbene–palladium complexes: synthesis, characterization, crystal structure and application in the Sonogashira reaction in aqueous media. *Transition Metal Chemistry*, 44: 229-236.
- Aravinda RP, Babul RA, Ramachandra RG, Subbarami RN, 2013. Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction of Naphthyl Triflate with Indole Boronic Acids Catalyzed by a Recyclable Polymer-Supported N-Heterocyclic Carbene–Palladium Complex Catalyst: Synthesis of Naphthalene-Linked Bis- Heterocycles. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 50(6): 1451-1456.
- Arduengo AJ, Harlow RL, Kline M, 1991. A stable crystalline carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 113(1): 361–363.
- Asma M, Badshah A, Ali S, Sohail M, Fettouhi M, Ahmad S, Malik A, 2006. Synthesis, characterization of mixed ligand palladium (II) complexes of triphenylphosphine and anilines and their enzyme inhibition studies against  $\beta$ glucuronidase. The crystal structure of trans-dichloro-(mchloroaniline) (triphenylphosphine) palladium (II). *Transition Metal Chemistry*, 31: 556- 559.
- Bal S, Demirci Ö, Şen B, Taslimi P, Aktaş A, Gök Y, Aygün M, Gülçin İ, 2021. PEPPSI type Pd(II)NHC complexes bearing chloro-/fluorobenzyl group: Synthesis, characterization, crystal structures,  $\alpha$ -glycosidase and acetylcholinesterase inhibitory properties. *Polyhedron*, 198: 115060.
- Becke AD, 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98: 5648.
- Benhamou L, Besnard C, Kündig EP, 2014. Chiral PEPPSI Complexes: Synthesis, Characterization, and Application in Asymmetric Suzuki–Miyaura Coupling Reactions. *Organometallics*, 33: 260-266.
- Bernstein J, Davis RE, Shimoni L, Chang NL, 1995. Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(15): 1555-1573.
- Bhojane JM, Jadhav VG, Nagarkar JM, 2017. Pd(NHC)PEPPSI-diazonium salts: an efficient blend for the decarboxylative Sonogashira cross coupling reaction. *New Journal of Chemistry*, 41(14): 6775-6780.



- Bondi A, 1964. van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(3): 441-451.
- Boubakri L, Yasar S, Dorcet V, Roisnel T, Bruneau C, Hamdi N, Ozdemir I, 2017. Synthesis and catalytic applications of palladium N-heterocyclic carbene complexes as efficient pre-catalysts for Suzuki–Miyaura and Sonogashira coupling reactions. *New Journal of Chemistry*, 41(12): 5105-5113.
- Caló V, Sole RD, Nacci A, Schingaro E, Scordari F, 2000. Synthesis and Crystal Structure of Bis(2,3-dihydro-3-methylbenzothiazole-2-ylidene)palladium(II) Diiodide: The First Palladium Complex with Benzothiazole Carbene Ligands Suitable for Homogeneous Catalysis. *European Journal of Organic Chemistry*, 869–871.
- Cavallo L, Correa A, Costabile C, Jacobsen H, 2005. Steric and electronic effects in the bonding of N-heterocyclic ligands to transition metals. *Journal of the Organometallic Chemistry*, 690: 5407-5413.
- Cinderella AP, Vulovic B, Watson DA, 2017. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Silyl Electrophiles with Alkylzinc Halides: A Silyl-Negishi Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 139(23): 7741-7744.
- CrysAlis<sup>Pro</sup> Software System, Rigaku Corporation, Oxford, UK, 2015. Version 1.171.38.43.
- Dahm G, Bailly C, Karmazin L, Bellemin-Laponnaz S, 2015. Synthesis, structural characterization and in vitro anti-cancer activity of functionalized N-heterocyclic carbene platinum and palladium complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 794: 115–124.
- Dehimat ZI, Yaşar S, Tebbani D, Özdemir İ, 2018. Sonogashira cross-coupling reaction catalyzed by N-heterocyclic carbene-Pd(II)-PPh<sub>3</sub> complexes under copper free and aerobic conditions. *Inorganica Chimica Acta*, 469: 325-334.
- Dennington R, Keith TA, Millam JM, 2016. GaussView, Version 6, Semichem Inc. Shawnee Mission. KS.
- Dolomanov OV, Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard JAK, Puschmann H, 2009. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal. Applied Crystallography*, 42: 339-341.
- Dragutan V, Dragutan I, Delaude L, Demonceau A, 2007. NHC-Ru complexes-Friendly catalytic tools for manifold chemical transformations. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(5-6): 765-794.
- Erdemir F, Barut Celepci D, Aktaş A, Gök Y, 2019. 2-hydroxyethyl-substituted (NHC)Pd<sub>2</sub> (pyridine) (Pd-PEPSI) complexes: synthesis, characterization and the catalytic activity in the sonogashira cross-coupling reaction. *ChemistrySelect*, 4: 5585-5590.
- Erdoğan H, Aktaş A, Gök Y, Sarı Y 2018. N-Propylphthalimide-substituted bis-(NHC)PdX<sub>2</sub> complexes: synthesis, characterization and catalytic activity in direct arylation reactions. *Transition Metal Chemistry*, 43: 31-37.
- Foster JP, Weinhold F, 1980. Natural hybrid orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, 102(24): 7211-7218.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Petersson, GA, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich A, Bloino J, Janesko B G, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian HP, Ortiz JV, Izmaylov AF, Sonnenberg JL, Williams-Young D, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Peng B, Petrone A, Henderson T, et al., 2010. Gaussian 09 Revision B.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT.
- Glendening ED, Landis CR, Weinhold F, 2013. Nbo 6.0: Natural bond orbital analysis program. *Journal of Computational Chemistry*, 34: 1429-1437.

- Glendening E D, Badenhoop JK, Reed AE, Carpenter JE, Bohmann JA, Morales CM, Landis CR, Weinhold F, 2013. NBO 6.0. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, <http://nbo6.chem.wisc.edu/>
- Gorelsky SI, Ghosh S, Solomon EI, 2006. Mechanism of N<sub>2</sub>O Reduction by the  $\mu_4$ -S Tetranuclear Cu<sub>2</sub> Cluster of Nitrous Oxide Reductase. *Journal of the American Chemical Society*, 128(1): 278–290.
- Gök Y, Aktas A, Erdoğan H, Sarı Y, 2018. New 4-vinylbenzyl-substituted bis(NHC)-Pd(II) complexes: Synthesis, characterization and the catalytic activity in the direct arylation reaction. *Inorganica Chimica Acta*, 471: 735-740.
- Gökçe AG, Gülcemal S, Aygün M, Çetinkaya B, Büyükgüngör O, 2006. trans-Bis[1-benzyl-3-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)benzimidazol-2-ylidene]dibromopalladium(II). *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. 62(11): m535–m537.
- Guram AS, Buchwald SL, 1994. Palladium-Catalyzed Aromatic Aminations with in situ Generated Aminostannanes. *Journal of the American Chemical Society*, 116:7901-7902.
- Herrmann WA, Öfele K, Preysing D, Schneider SK, 2003. Phospha-palladacycles and N-heterocyclic carbene palladium complexes: efficient catalysts for CC-coupling reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 687(2): 229–248.
- Hu X, Castro-Rodriguez I, Olsen K, Meyer K, 2004. Group 11 Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbene Ligands: Nature of the Metal-Carbene Bond. *Organometallics*, 23: 755-764.
- Huynh HV, Ho JH, Neo TC, Koh LL, 2005. Solvent-controlled selective synthesis of a trans-configured benzimidazoline-2-ylidene palladium(II) complex and investigations of its Heck-type catalytic activity. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690: 3854–3860.
- Jafarpour L, Nolan SP, 2000. Transition-metal systems bearing a nucleophilic carbene ancillary ligand: from thermochemistry to catalysis. *Advances in Organometallic Chemistry*, 46: 181-222.
- Janiak C, 2000. A critical account on  $\pi$ - $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 21: 3885–3896.
- Lee C, Yang W, Parr RG, 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review*, 37: 785.
- Liao CY, Chan KT, Tu CY, Chang YW, Hu CH, Lee HM, 2009. Robust and electron-rich cis-palladium(II) complexes with phosphine and carbene ligands as catalytic precursors in Suzuki coupling reactions. *Chemistry-A European Journal*, 15: 405-417.
- Lin YC, Hsueh HH, Kanne S, Chang LK, Liu FC, Lin IJB, Lee GH, Peng SM, 2013. Efficient PEPPSI-Themed Palladium N-Heterocyclic Carbene Precatalysts for the Mizoroki–Heck Reaction. *Organometallics*, 32: 3859-3869.
- Palafox MA, 2018. DFT computations on vibrational spectra: Scaling procedures to improve the wavenumbers. *Physical Sciences Reviews*, 3: 1-30.
- Osińska M, Gniewek A, Trzeciak AM, 2016. Suzuki–Miyaura and Hiyama coupling catalyzed by PEPPSI-type complexes with non-bulky NHC ligand. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 418-419: 9-18.
- Öfele K, 1968. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 12(3): 42-43.
- Özdemir İ, Arslan H, Demir S, VanDerveer D, Çetinkaya B, 2011. Synthesis, characterization and catalytic properties of cis-dibromo{1,1'-di[3,4,5-trimethoxybenzyl]-3,3'-butylenedibenziimidazol-2,2'-diylidene}palladium (II). *Inorganic Chemistry Communications*, 14(5): 672–675.

- Sarı Y, Aktaş A, Barut Celepci D, Gök Y, Aygün M, 2017. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of New 2-Morpholinoethyl-Substituted Bis-(NHC)Pd(II) Complexes and the Catalytic Activity in the Direct Arylation Reaction. *Catalysis Letters*, 147: 2340-2351.
- Sheldrick GM, 2015. SHELXT-integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica A Foundations and Advances*, A71: 3-8.
- Sheldrick GM, 2015. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica C Structural Chemistry*, C71: 3-8.
- Spek AL, 2003. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Journal of Applied Crystallography*, 36: 7-13.
- Spek AL, 2009. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica D65*, 148-155.
- Valentine Jr DH, Hillhouse JH, 2003. Electron-Rich Phosphines in Organic Synthesis II. Catalytic Applications. *Synthesis*, 16: 2437-2460.
- Velazquez HD, Verpoort F, 2012. N-heterocyclic carbene transition metal complexes for catalysis in aqueous media. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7032-7060.
- Wanzlick HW, Schönherr HJ, 1968. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 7(2): 141-142.
- Weinhold F, Landis CR, Glendening ED, 2016. What is NBO analysis and how is it useful? *International Reviews in Physical Chemistry*, 35(3): 399-440.
- Zhong R, Lindhorst AC, Groche FJ, Kühn FE, 2017. Immobilization of N-Heterocyclic Carbene Compounds: A Synthetic Perspective. *Chemical Reviews*, 117(3): 1970-2058.

**To Cite:** Ghimire D, Erdoğan A, Baran A, Gürses M, Meral Aktaş H, 2022. Determination of Mold Diversity of Some Fruits Sold in Eastern Turkey. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2199 - 2208.

### Determination of Mold Diversity of Some Fruits Sold in Eastern Turkey

Dipak GHİMİRE<sup>1</sup>, Ahmet ERDOĞAN<sup>1</sup>, Alper BARAN<sup>2</sup>, Mustafa GÜRSES<sup>1</sup>, Hacer MERAL AKTAŞ<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** Fungi that contaminate the fruits at stages such as ripening, harvesting, storage, transportation may cause deterioration and economic losses, and even some strains can produce mycotoxins known to be harmful to health. In this respect, it was examined that the mold diversity of some fruits sold in eastern Turkey. A total of 113 different fruits, both non-moldy and moldy, were collected and 395 strains were isolated and identified using classical methods from different parts of the fruits (surfaces, core cavities and rotten parts). It was found the 11 different genera of fungi including *Penicillium* spp. (34.43%), *Cladosporium* spp. (22.53%), *Rhizopus* spp. (21.01%), *Alternaria* spp. (8.10%), *Botrytis* spp. (7.34%), *Aspergillus* spp. (2.27%), *Byssochlamys* spp. (1.52%), *Acremonium* spp. (0.76%), *Fusarium* spp. (0.76%), *Colletotrichum* spp. (0.76%), and *Geotrichum* spp. (0.51%) in the analysed strawberry, grape, apple, cherry, pear, plum, pomegranate, apricot, peach, orange, tangerine, and quince fruits. It is noteworthy that the fungi known to produce mycotoxins such as *Penicillium expansum* and *Penicillium italicum* are among the fungi isolated within the scope of the study.

**Keywords:** Fruit, fungi, contamination

<sup>1</sup>Dipak GHİMİRE ([Orcid ID: 0000-0003-2604-4063](#)), Ahmet ERDOĞAN ([Orcid ID: 0000-0001-8349-0006](#)), Mustafa GÜRSES ([Orcid ID: 0000-0001-6859-4085](#)), Hacer MERAL AKTAŞ ([Orcid ID: 0000-0001-5025-8702](#)), Atatürk University, Faculty of Agriculture, Department of Food Engineering, Erzurum, Turkey

<sup>2</sup>Alper BARAN ([Orcid ID: 0000-0002-3089-6624](#)), Ataturk University, Erzurum Vocational School, Erzurum, Turkey

\***Corresponding Author:** Hacer MERAL AKTAŞ, e-mail: [hacer.meral@atauni.edu.tr](mailto:hacer.meral@atauni.edu.tr)

This study was produced from Dipak GHİMİRE's Master's thesis.

## INTRODUCTION

Fruit has an important place in human nutrition with the sugar, vitamins, minerals and small amounts of protein and fat content. Inappropriate harvesting, transportation, packaging and storage can cause the development of microorganisms and decay by changing the physiological state of fruits. It is claimed that more than a third of fruit and vegetables are thrown away before reaching customers due to post-harvest deterioration. Due to low pH, high moisture content and nutrient composition, fruits can be easily spoiled by molds, and some molds can even produce mycotoxins. Molds, which are obligate aerobes, form the dominant microbiota on fruit surfaces with the effect of pH factor. *Penicillium*, *Fusarium*, *Aspergillus* and *Mucor* species are the most common molds on fruit surfaces (Oviasogie et al., 2015; Romanazzi et al., 2016; Turantaş and Sömek, 2018).

The most common mycotoxins found in food products are aflatoxins, ochratoxin A, patulin, fumonisins, zearalenone, and deoxynivalenol. These mycotoxins are produced by mold genera such as *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* and *Alternaria* (Coppa et al., 2019). Patulin is the most detected mycotoxin in fruit, vegetables and products and is produced by some *Penicillium*, *Aspergillus* and *Byssoschlamys* species. Patulin, which can occur in many vegetables, fruit and grains, has been detected most in apple and their products. The most important producer of patulin is *Penicillium expansum* (*P. expansum*), and this mycotoxin has been reported to have immunotoxic, neurotoxic, hepatotoxic, genotoxic, teratogenic and carcinogenic effects on the body (Anene et al., 2016; Erdoğan et al., 2018; Altunay et al., 2019). According to the Turkish Food Codex Communiqué on Maximum Limits of Contaminants in Foodstuffs (Anonymous, 2008) and European Commission Regulations (Anonymous, 2006), the maximum patulin limit for fruit juices and derivative products is 50 ppb, for solid apple products 25 ppb, for babies and young children it is determined as 10 ppb in produced foods. As well as the mycotoxins production, fungi also can cause allergic reactions and infection in humans and animals. In order to be protected from these harmful effects of molds, pre- and post-harvest precautions should be taken to control fungal contamination (Kłapeć et al. 2021, Sellitto et al. 2021).

It is known that there are many studies (Bokulich et al., 2014; Oviasogie et al., 2015; Turantaş and Sömek, 2018) on the determination of the diversity of mold that spoils the fruit, but there is no comprehensive study on the diversity of molds on the fruits offered for sale in Erzurum, Turkey. Therefore, in this study, a total of 113 samples were taken from 12 different fruits, including strawberry, grapes apple, cherry, pear, plum, pomegranate, apricot, peach, orange, tangerine and quince, and it was aimed to reveal the mold diversity of these fruits.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

In this study, 12 different fruits offered for sale in supermarkets and greengrocers in Erzurum were taken by random sampling. In this context, as seen in Table 1, a total of 113 samples were taken, both moldy and non-moldy. Three or five (Janisiewicz et al., 2013) and 250 g or at least 25 fruits (Zahavi et al., 2002) were sampled from large (apple, pomegranate, orange, tangerine, quince, apricot, plum, pear and peach) and smaller fruits (grape, cherry and strawberry), respectively. Each sample was taken into sterile stomacher bags and immediately brought to the laboratory for analysis. For moldy fruits, a single fruit was accepted as a sample.

**Table 1.** Information on fruit samples

Fruit Name	Number of Non-Molded Fruits	Number of Moldy Fruits	of Total
Strawberry ( <i>Fragaria × ananassa</i> )	6	8	14
Grape ( <i>Vitis vinifera</i> )	7	6	13
Apple ( <i>Malus domestica</i> )	9	3	12
Cherry ( <i>Prunus avium</i> )	5	5	10
Pear ( <i>Pyrus communis</i> L.)	4	5	9
Plum ( <i>Prunus domestica</i> L.)	7	2	9
Pomegranate ( <i>Punica granatum</i> L.)	4	4	8
Apricot ( <i>Prunus armeniaca</i> L.)	8	-	8
Peach ( <i>Prunus persica</i> L.)	5	3	8
Orange ( <i>Citrus bergamia</i> )	5	3	8
Tangerine ( <i>Citrus tangerine</i> )	4	3	7
Quince ( <i>Cydonia oblonga</i> )	2	5	7
<b>Total</b>			<b>113</b>

### Preparation of samples for analysis

Two large fruits (apple, pomegranate, orange, tangerine, quince, apricot, plum, pear and peach) were taken and placed in stomacher bags containing 250 mL sterile dilution solution (0.1% Tween 80 + 0.85% NaCl). 250 g of smaller sized strawberries and cherries were weighed and placed in stomacher bags containing 250 mL of sterile dilution solution (Narciso, 2005; Leff and Fierer, 2013). For grapes, 25 fruits were weighed and taken into stomacher bags containing dilution solution equal to the weight of the fruit (Zahavi et al., 2002). Then, each fruit sample was rinsed for 5 minutes and washed. Serial dilutions were prepared from the dilution liquid of each sample and cultivation was started. Experiments were performed in two replications for each sample.

### Microbiological cultivation and obtaining pure culture

0.1 mL of the prepared serial dilutions were taken and inoculated on DRBC (Dichloran Rose Bengal Chloramphenicol; Merck, Darmstadt, Germany) agar medium by the spread plate method. For moldy samples, in case of visible hyphae, hyphae were removed with a sterile needle and inoculated into PDA (Potato Dextrose Agar; Merck, Darmstadt, Germany) medium with pH 3.5. For the analysis of mold diversity in the core parts of quince and pear fruits, the fruits were cut with a sterile knife and the seeds were placed on PDA medium. In cases where there was visible mold growth in the seeds, the molds were inoculated into PDA medium with an inoculation needle. Following the cultivation and inoculation procedures, the media were incubated at 25 °C for 5-7 days (Pitt and Hocking, 2009).

Following the incubation process, mold colonies that developed separately and differed from each other on DRBC and PDA media were inoculated into PDA media. The media were again incubated at 25 °C for 5 days and these procedures were repeated until a pure culture was obtained.

### Identification of isolates

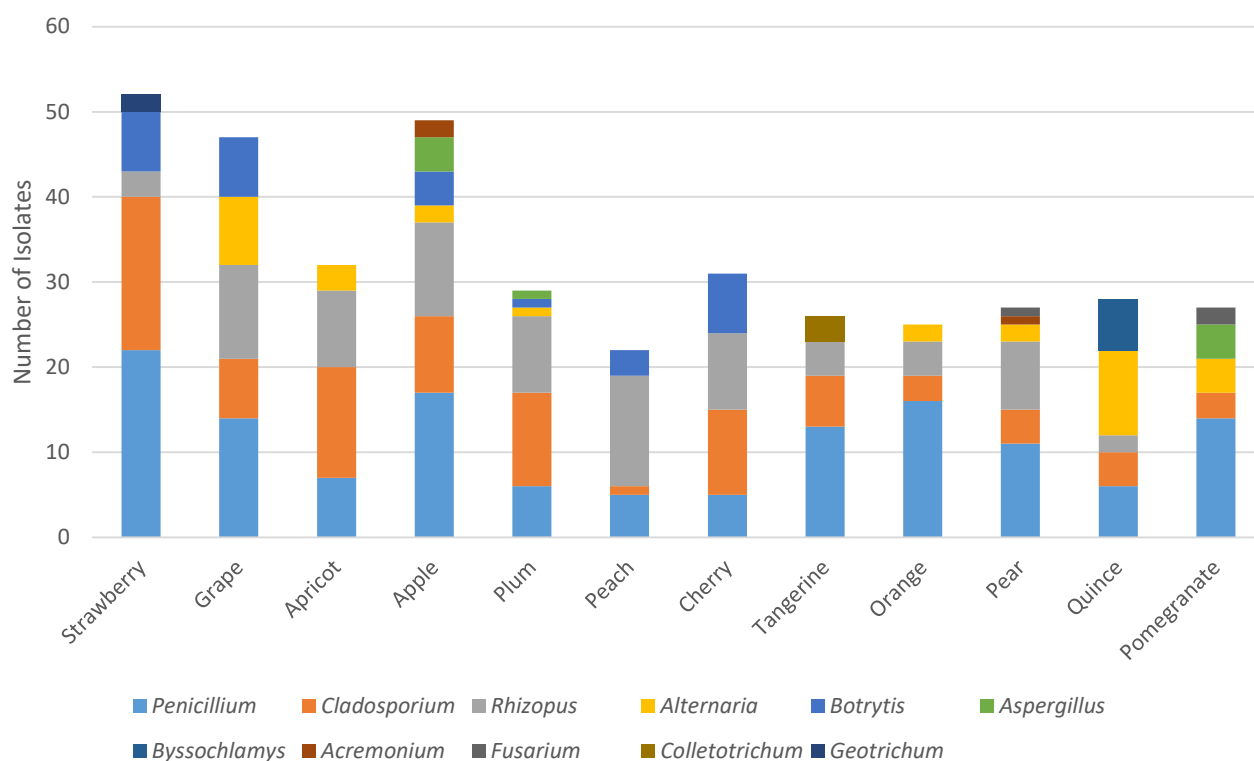
CYA (Czapek Yeast Extract Agar), MEA (Malt Extract Agar) and G-25N (25% Glycerol Nitrate) agar media were used for the identification process. For inoculation, it was taken from 7 days old pure culture by needle and inoculated into the specified media. CYA media at 5 °C, 25 °C and 37 °C; MEA and G-25N media were incubated at 25 °C for 7 days (Pitt and Hocking, 2009).

After incubation, macroscopic and microscopic examinations were made for morphological characterization and Pitt and Hocking (2009) primary reference for identification of all isolates;

Frisvad and Samson (2004) for *Alternaria*, *Penicillium* and *Cladosporium* species; Bensch et al. (2012); Woudenberg et al., (2013) was used as a secondary reference.

## RESULTS AND DISCUSSION

The distribution of mold genus obtained according to the analyzed fruit diversity is given in Figure 1. Accordingly, a total of 395 molds were isolated and identified from 113 fruit samples. The most isolated mold genus was *Penicillium* spp. (136, 34.43%) while *Cladosporium* spp. (89, 22.53%) and *Rhizopus* spp. (83, 21.01%) rank second and third, respectively. In addition, *Alternaria* spp. (32, 8.10%), *Botrytis* spp. (29, 7.34%), *Aspergillus* spp. (9, 2.27%), *Byssoschlamys* spp. (6, 1.52%), *Acremonium* spp. (3, 0.76%), *Fusarium* spp. (3, 0.76%), *Colletotrichum* spp. (3, 0.76%) and *Geotrichum* spp. (2, 0.51%) was also detected.



**Figure 1.** Distribution of mold diversity defined by fruit type

A total of 52 molds were isolated and identified from 14 strawberries analyzed. Of these isolates, 42.30%, 34.62%, 13.46%, 5.77% and 3.85% were identified as *Penicillium* spp., *Cladosporium cladosporioides* (*C. cladosporioides*), *Botrytis cinera* (*B. cinera*), *Rhizopus stolonifer* (*R. stolonifer*) and *Geotrichum candidum* (*G. candidum*), respectively. Six of the strawberry samples were not damaged (with no visible deterioration) and a total of 29 molds were isolated from them. A total of 12 *Penicillium* spp. strains were found, including 5 *Penicillium olsonii* (*P. olsonii*) in 4, 3 *Penicillium brevicompactum* (*P. brevicompactum*) in 2, 3 *P. expansum* in 3 and 1 *Penicillium solitum* (*P. solitum*) in 1 of these strawberry samples. However, a total of 11 *C. cladosporioides* were isolated in all six samples including 4 *B. cinerea* in four, and 1 *R. stolonifer* and 1 *G. candidum* in one. The 8 strawberry samples analyzed were named as moldy because they contained mold in a visible way, and a total of 23 mold were isolated and identified including 7 *C. cladosporioides* in 6, 5 *P. olsonii* in 5, 3 *P. expansum* in 2, 3 *B. cinerea* in 3, 2 *P. brevicompactum* in 1, 2 *R. stolonifer* in 2 and 1 *G. candidum* in 1 of these samples. When the strains isolated from moldy and non-moldy strawberry samples were examined, it was found that mold diversity was similar in both; *C. cladosporioides* and *Penicillium*

type molds were found to be dominant. However, *B. cinerea* was found to be one of the common species that caused deterioration by being present in 7 of 8 samples. Similar to our results, Jensen et al., (2013) also found that dominant mold flora in strawberries was formed by *Cladosporium* and *Penicillium* molds. Moreover, in another study in which the diversity of molds in strawberries was determined, the molds causing spoilage were *Cladosporium* and *Botrytis* genera (Abdelfattah et al., 2016a).

Within the scope of the study, a total of 13 fresh grape samples, 6 of which were moldy and 6 were not, were taken and 47 molds were isolated and identified. 29.78%, 23.40%, 17.02%, 14.89% and 14.89% of the isolates obtained were identified as *Penicillium* spp., *R. stolonifer*, *Alternaria alternata* (*A. alternata*), *C. cladosporioides* and *B. cinerea*, respectively. Of the 14 isolated *Penicillium* spp., 7 were identified as *P. solitum*, 4 as *P. expansum* and 3 as *P. olsonii*. In addition to these strains, it was determined that 9 of the samples had *R. stolonifer*, 4 of them had *C. cladosporioides*, 5 of them had *A. alternata* and 2 of them had *B. cinerea*. When the moldy samples were examined, it was determined that 3 *B. cinerea* in 3, 3 *A. alternata* in 2, 2 *R. stolonifer* in 2, 1 *C. cladosporioides* in 1 and 1 *Penicillium* spp. in 1 of these samples. Similarly, in a study in which molds that cause spoilage in fresh grapes were determined, *Alternaria*, *B. cinerea* and *Cladosporium* species were found to be dominant (Tournas and Katsoudas, 2005). In another study in which mold diversity was determined in fresh grape juices, it was stated that *Cladosporium* spp., *B. cinerea* and *Penicillium* spp. species were dominant (Bokulich et al., 2014).

In order to determine the mold types causing spoilage in apricot samples, 8 unmolded samples were taken and 32 isolates were obtained. The analyzed species were identified by isolating 28.12% *C. cladosporioides*, 28.12% *R. stolonifer*, 12.5% *Penicillium chrysogenum* (*P. chrysogenum*), 12.5% *Cladosporium herbarum* (*C. herbarum*), 9.37% *A. alternata*, 6.25% *P. solitum* and *P. brevicompactum*. Pérez-Pastor et al. (2007) reported that, *Rhizopus*, *Monilinia*, *Penicillium*, *Alternaria*, *Botrytis* and *Cladosporium* genera were found during the cold storage period of apricot. This result is partially in agreement with our study.

A total of 12 apple samples were analysed and 49 molds were isolated and identified from them. Of these isolates, 34.70% were identified as *Penicillium* spp., 22.45% *Rhizopus* spp., 18.37% *Cladosporium* spp., 8.16% *Botrytis cinerea*, 8.16% *Aspergillus niger* (*A. niger*), 4.08% *A. alternata* and 4.08% *Acremonium* spp. 4 *P. expansum* molds were obtained from 2 of 3 partially or completely molded apple samples and 2 *Rhizopus sexualis* (*R. sexualis*) molds were obtained from 1 of them. In 2 samples in which apple seeds were examined, 2 *R. stolonifer*, 2 *A. alternata* and 1 *Penicillium* spp. strain were determined. Of the remaining 8 unmolded specimens, 5 of them were containing 5 *C. cladosporioides*, 4 of them 7 *R. stolonifer*, 4 of them 4 *Cladosporium sphaerospermum* (*C. sphaerospermum*), 4 of them 4 *B. cinerea*, 4 of them 4 *A. niger*, 3 of them 4 *P. expansum*, 2 of them 3 *Penicillium* spp., 2 of them 3 *P. solitum*, 2 of them 2 *Penicillium griseofulvum* (*P. griseofulvum*) and 2 of them were containing 2 *Acremonium* spp. Similar to these results, it was stated that *Cladosporium* (Vepškaitė-Monstavičė et al., 2018) and *Penicillium* (Juhneviča et al., 2011; Abdelfattah et al., 2016b) were the dominant molds found in apples.

Within the scope of the study, a total of 9 plum samples, 7 of which were not moldy and 2 were moldy, were taken and 29 molds were isolated and identified. Of these isolates, 37.93% *Cladosporium* spp., 31.03% *R. stolonifer*, 20.69% *Penicillium* spp., 3.44% *Botrytis* spp., 3.44% *Alternaria tenuissima* (*A. tenuissima*) and 3.44% was identified as *Aspergillus niger*. *R. stolonifer* was isolated from both two moldy samples. 7 *C. cladosporioides* from 5 samples, 6 *R. stolonifer* from 4 samples, 5 *P. expansum* from 4 samples, 3 *C. herbarum* from 2 samples and one *Cladosporium macrocarpum* (*C.*



*macrocarpum*), one *P. brevicompactum*, one *B. cinerea*, one *A. niger* and one *A. tenuissima* from each sample have been isolated and identified. In a study conducted by Grantina-Ievina and Stanke (2015), it was determined that *Monilinia* spp., *B. cinerea*, *Diaporthe eres* and *Colletotrichum* spp. molds were found in plums and caused spoilage. In another study carried out by Okigbo (2001), the primary/dominant flora was *A. niger* and *Penicillium* spp. molds in plums; *Botryodiplodia theobromae* and *P. chrysogenum* were found to constitute the secondary flora. In a study where plum fruit, fruit peel, flower and leaf were analyzed, *Mucor*, *Rhizopus*, *Botrytis*, *Fusarium*, *Aspergillus* and *Penicillium* types of molds were isolated and it was stated that the mold types found were related to the microbiota of the garden and the soil (Tuszyński and Satora, 2003).

A total of 22 molds were isolated and identified from the 4 undamaged 4 moldy peach samples analysed. Of these isolates, 59.10% were found to be *R. stolonifer*, 22.73% *Penicillium* spp., 13.63% *B. cinerea* and 4.54% *C. cladosporioides*. A total of 7 isolates were obtained from moldy samples, and 6 of these isolates were determined as *R. stolonifer* and one of them was *P. expansum*. A total of 15 strains were isolated from non-mold samples. 7 *R. stolonifer* from all samples, 3 *B. cinerea* from 3 samples, 3 *P. expansum* from 3 samples and 1 *Penicillium viridicaum* and 1 *C. cladosporioides* from one sample were isolated. In a similar study carried out by Singh and Mandal (2007), it was stated that the main mold type that spoils peach is *R. stolonifer*, and also *A. alternata*, *A. niger*, *A. flavus*, *P. expansum* and *Rhizopus macrosporus* molds can be found. This study is partially in agreement with Liu et al. (2020) who expressed that *B. cinerea*, *Monilinia fructicola*, and *R. stolonifer* are the most common mold species responsible for post-harvest decay in peach.

At the end of the analysis of 10 cherry samples, 4 moldy and 6 unmolded, 31 mold isolates were obtained and identified. Of these isolates, 32.26% *C. cladosporioides*, 29.03% *R. stolonifer*, 22.58% *B. cinerea*, 16.13% *Penicillium* spp. type of mold was determined. A total of 11 isolates were obtained from moldy samples. Of this 5 *C. cladosporioides* from all, 3 *B. cinerea* from 2, 2 *R. stolonifer* from 2 and 1 *P. solitum* from 1 were isolated. 7 *R. stolonifer* from 5, 5 *C. cladosporioides* from 4, 4 *P. expansum* from 3 and 4 *B. cinerea* from 3 of the non-mold samples were identified. In studies examining the mold diversity in cherry fruit, it was stated that *Penicillium* and *Cladosporium* genera are dominant, as well as *Botrytis*, *Rhizopus*, *Mucor*, *Alternaria* and *Monilia* species can cause spoilage in cherries (Chand-Goyal and Spotts, 1996; Valero and Serrano, 2010; Serradilla et al., 2013).

A total of 26 molds were isolated from a total of 8 tangerine samples, of which 3 were moldy and 5 were not. Of these isolates, 50.00% were found to be *Penicillium* spp., 23.08% *C. cladosporioides*, 11.54% *Colletotrichum* spp. and 15.38% of them were *R. stolonifer*. A total of 5 strains, 4 *Penicillium italicum* (*P. italicum*) from 2 of the moldy samples and 1 *P. expansum* from one of them, were isolated. For unmolded samples, 6 *C. cladosporioides* from 4, 3 *P. italicum* from 3, 3 *P. expansum* from 2, 3 *Colletotrichum* spp. from 2, 2 *P. digitatum* from 2, 2 *R. stolonifer* from 2 and 1 *Penicillium* spp. from 1 of them were isolated. A total of 20 strains were isolated and identified. Saito and Xiao (2017) stated that *Penicillium digitatum* (*P. digitatum*) is the main mold that causes deterioration in tangerines stored in the cold, as well as *Mucor piriformis*, *P. italicum*, *B. cinerea*, *Geotrichum citriaurantii* molds. This finding is partially in agreement with our study.

25 mold isolates were obtained from a total of 8 orange samples, of which 3 were moldy and 5 were unharmed. It was determined that 64.00% of these isolates were *Penicillium* spp., 16.00% were *R. stolonifer*, 12.00% were *C. cladosporioides* and 8.00% were *A. alternata*. *P. digitatum* mold was isolated from all moldy samples. A total of 20 isolates were obtained including 5 *P. digitatum* from 3 of the unmolded samples, 4 *R. stolonifer* from 4 of them, 3 *P. solitum* from 3 of them, 3 *C. cladosporioides* from 3 of them, 2 *P. italicum* from 2 of them, 2 *A. alternata* from 2 of them and 1 *P.*

*olsonii* from 1 of them. In a study carried out by El-Gali and Hamed (2017), the dominant mold species of spoiled oranges were *P. digitatum*, *A. alternata* and *A. niger* respectively. In a similar study, it was determined that the molds cause spoilage on oranges belong to the genus *Aspergillus*, *Alternaria*, *Mucor*, *Penicillium* and *Rhizopus* (Oviasogie et al., 2015). The results were similar to these studies, but *Aspergillus* and *Mucor* were not found in this study.

27 molds were isolated and identified from a total of 9 pear samples, 4 unharmed and 5 moldy. 40.74% of these isolates were *Penicillium* spp., 29.63% *R. stolonifer*, 14.81% *Cladosporium* spp., 7.41% *A. alternata*, 3.70% *Acremonium* spp. and 3.70% *Fusarium solani* (*F. solani*). A total of 14 isolates were obtained, including 9 *P. expansum* from all moldy samples, 3 *R. stolonifer* from 3, 2 *C. cladosporioides* from 2 and 1 *C. herbarum* from one of them. For uninjured samples, 3 *P. expansum* from 3, 3 *R. stolonifera* from 2, 2 *A. alternate* from 2, 1 *Acremonium* spp. from 1 and 1 *F. solani* from 1 were isolated. When the relevant literature is examined, it has been found that *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Eurotium* and *Wallemia* genera form the mold microbiota on the pear surface (Volschenk et al., 2016). In a study conducted by Louw and Korsten (2014) in South Africa, it was determined that *P. expansum*, *P. crustosum* and *P. solitum* type molds are the most important pathogens that cause rot in pears.

A total of 28 mold isolates were obtained from the surface of 7 quince samples, 4 of them were unharmed and 3 of them were moldy, and from the core of 5 samples. Of these isolates, 35.71% *A. alternata*, 21.43% *Penicillium* spp., 21.43% *Byssochlamys nivea* (*B. nivea*), 14.29% *C. cladosporioides* and 7.14% *R. stolonifer* were found. 3 *P. expansum* from 2 of the moldy samples and 3 *A. alternata* from 2 of them were isolated and identified. 5 *A. alternata* species were isolated from 4 of the examined quince seeds, 2 *B. nivea* from 2, and 2 *C. cladosporioides* from 2 of them. It was identified by isolating 4 *B. nivea* molds from 3 of the non-mold samples, 2 *R. stolonifer* from 2 of them, 2 *C. cladosporioides* from 2 of them, 2 *A. alternata* from 2 of them, 2 *Penicillium glabrum* (*P. glabrum*) from 2 of them and 1 *P. expansum* from one. In a study conducted in India, it was found that the molds *Botryodiplodia theobromae*, *Corynascus sepedonium*, *Absidia corymbifera*, *Syncephalastrum racemosum*, *B. cinerea*, *Gliocladium roseum*, *F. solani*, *A. alternata*, *A. niger*, *A. flavus* and *P. expansum* were found on post-harvest quinces (Sharma and Sumbali, 1997). In a study conducted by Ürey (2012), it was determined that approximately 40% of different quince orchards in Edirne had *Monilia* disease. Similarly, in another study carried out in Spain, *Monilinia linhartiana* was stated to be the common mold type in quince orchards (Moral et al., 2011). The fact that *Monilinia* genus could not be isolated in this study shows that an effective protection method is applied against this species in quince orchards.

A total of 27 mold isolates were obtained from 8 pomegranate samples, 3 of which were unharmed, 2 of which had scars on the surface and 3 of which were partially moldy. Of these isolates, 51.85% *Penicillium* spp., 14.81% *A. niger*, 14.81% *A. alternata*, 11.12% *C. herbarum* and 7.41% *F. oxysporum* were found. A total of 11 strains were isolated, including 3 *Penicillium citrionigrum* (*P. citrionigrum*) from all unmolded samples, 2 *P. digitatum* from 2, 2 *A. niger* from 2, 2 *C. herbarum* from 2 and 1 *Fusarium oxysporum* (*F. oxysporum*) and 1 *A. alternata* from each sample. 2 *A. alternata* and 2 *Penicillium implicatum* (*P. implicatum*) molds were isolated from all of the samples with scars on the surface, and 1 *F. oxysporum* and 1 *C. cladosporioides* type mold from one each. A total of 9 strains were identified, 5 *P. citrionigrum* from all partially moldy samples, 2 *P. implicatum* from 2 of them, and 2 *A. niger* from 2 of them. In a study carried out in Antalya by Karaca and Ilgin (2016), The most common mold type in pomegranate samples taken from the gardens were *A. alternata* and *B. cinerea* on their sales points. Other common species in the samples taken from the gardens belonged to

the genus *Aspergillus* and *Penicillium*; other common molds in samples taken from sales points were *Penicillium* spp., *A. niger*, *A. alternata* and *Coniella granati*. Similar to our results, in other studies examining molds that spoil pomegranate, mold species such as *A. alternata*, *C. cladosporioides*, *F. oxysporum*, *Ceratocystis fimbriata*, *Coniella granati*, *P. glabrum*, *P. implicatum* can also be found (Huang et al., 2003; Labuda et al., 2004; Spadaro et al., 2010; Çeliker et al., 2012; Gat et al., 2012; Zhou et al., 2018).

## CONCLUSION

According to the research results; It has been determined that molds that can spoil and/or produce mycotoxins can be found in 12 different fruits offered for sale in the Erzurum market. Necessary measures should be taken to prevent mold contamination and development during the harvest, storage, transportation and sale of the fruit. In this context, necessary training should be given to farmers, wholesalers, transporters and sellers to prevent mold growth of fruits and vegetables. In addition, since molds are the primary infection points, bruising that may occur on fruits and vegetables should be minimized and moldy ones should be removed. The presence of molds capable of producing mycotoxins, such as *P. expansum* and *P. italicum*, on fruits is a concern. Since the mycotoxin formed can penetrate from moldy tissues to intact tissues, moldy fruit should not be eaten and should not be processed into any product.

## Conflict of Interest

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

## Author's Contributions

Dipak GHİMİRE contributed to methodology, validation, investigation. Ahmet ERDOĞAN contributed to conceptualization, supervision, and validation. Alper BARAN contributed to methodology, investigation, writing –original draft, writing –review & editing. Mustafa GÜRSES contributed to conceptualization and validation. Hacer MERAL AKTAŞ contributed to writing –original draft, writing –review & editing, and visualization.

## REFERENCES

- Abdelfattah A, Wisniewski M, Droby S, Schena L, 2016b. Spatial and Compositional Variation in The Fungal Communities of Organic and Conventionally Grown Apple Fruit at the Consumer Point-of-Purchase. *Horticulture Research*, 3: 16047-16047.
- Abdelfattah A, Wisniewski M, Li Destri Nicosia MG, Cacciola SO, Schena L, 2016a. Metagenomic Analysis of Fungal Diversity on Strawberry Plants and the Effect of Management Practices on the Fungal Community Structure of Aerial Organs. *PLoS ONE*, 11 (8): e0160470-e0160470.
- Altunay N, Elik A, Gürkan R, 2019, A Novel, Green and Safe Ultrasound-Assisted Emulsification Liquid Phase Microextraction Based on Alcohol-Based Deep Eutectic Solvent for Determination of Patulin in Fruit Juices by Spectrophotometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 82: 103256.
- Anene A, Hosni K, Chevalier Y, Kalfat R, Hbaieb S, 2016. Molecularly Imprinted Polymer for Extraction of Patulin in Apple Juice Samples. *Food Control*, 70: 90-95.
- Anonymous 2008, Turkish Food Codex Communiqué on Maximum Limits of Contaminants in Foodstuffs (Communiqué No: 2008 / 26). <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2008/05/20080517-7.htm> (Date of access: 24.06.2020).
- Anonymous, 2006, Commission regulation (EC) No 1881/2006 of 19, 2006 Commission regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32006R1881> (Date of access: 24 June 2020).

- Bensch K, Braun U, Groenewald JZ, Crous PW, 2012. The Genus *Cladosporium*. *Studies in Mycology*, 72: 1-401.
- Bokulich NA, Thorngate JH, Richardson PM, Mills DA, 2014. Microbial Biogeography of Wine Grapes is Conditioned by Cultivar, Vintage, and Climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111 (1): E139.
- Çeliker NM, Uysal A, Çetinel B, Poyraz D, 2012. Crown Rot on Pomegranate Caused by *Coniella granati* in Turkey. *Australasian Plant Disease Notes*, 7 (1): 161-162.
- Chand-Goyal T, Spotts RA, 1996. Postharvest Biological Control of Blue Mold of Apple and Brown Rot of Sweet Cherry by Natural Saprophytic Yeasts Alone or in Combination with Low Doses of Fungicides. *Biological Control*, 6 (2): 253-259.
- Coppa CFSC, Khaneghah AM, Alvito P, Assunção R, Martins C, Eş I, Gonçalves BL, Neeffa DV, Sant'Anab AS, Corassina CH, Oliveira CAF, 2019. The Occurrence of Mycotoxins in Breast Milk, Fruit Products and Cereal-Based Infant Formula: a Review. *Trends in Food Science & Technology*, 92: 81-93.
- El-Gali ZI, Hamed AM, 2017. Fungi Associated with Postharvest Fruit Rots of Orange in Local Market of El-Beida City, Libya. *Journal of Advanced Botany and Zoology*, 5 (4): 1-4.
- Erdoğan A, Ghimire D, Gürses M, Çetin B, Baran A, 2018. Patulin Contamination in Fruit Juices and its Control Measures. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (14): 39-48.
- Frisvad JC, Samson RA, 2004. Polyphasic Taxonomy of *Penicillium* Subgenus *Penicillium*. A Guide to Identification of Food and Air-Borne Terverticillate Penicillia and Their Mycotoxins. *Studies in Mycology*, 49 (1): 1-174.
- Gat T, Liarzi O, Skovorodnikova Y, Ezra D, 2012. Characterization of *Alternaria alternata* Causing Black Spot Disease of Pomegranate in Israel Using a Molecular Marker. *Plant Disease*, 96 (10): 1513-1518.
- Grantina-Ievina L, Stanke L, 2015. Incidence and Severity of Leaf and Fruit Diseases of Plums in Latvia. *Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences*, 80 (3): 421-433.
- Huang Q, Zhu YY, Chen HR, Wang YY, Liu YL, Lu WJ, Ruan XY, 2003. First Report of Pomegranate Wilt Caused by *Ceratocystis fimbriata* in Yunnan, China. *Plant Disease*, 87 (9): 1150.
- Janisiewicz WJ, Jurick WM, Vico I, Peter KA, Buyer JS, 2013. Culturable Bacteria from Plum Fruit Surfaces and Their Potential for Controlling Brown Rot After Harvest. *Postharvest Biology and Technology*, 76: 145-151.
- Jensen B, Knudsen IM, Andersen B, Nielsen KF, Thrane U, Jensen DF, Larsen J, 2013. Characterization of Microbial Communities and Fungal Metabolites on Field Grown Strawberries from Organic and Conventional Production. *International Journal of Food Microbiology*, 160 (3): 313-322.
- Juhneviča K, Skudra G, Skudra L, 2011. Evaluation of Microbiological Contamination of Apple Fruit Stored in a Modified Atmosphere. *Environmental and Experimental Biology*, 9: 53-59.
- Karaca T, Ilgin G, 2016. Fungal Agents Causing Diseases on Pomegranates Grown in Antalya, Turkey. *Asian Journal of Agriculture and Food Sciences*, 4 (06): 286-294.
- Kłapeć T, Wójcik-Fatla A, Farian E, Kowalczyk K, Cholewa G, Cholewa A, Dutkiewicz J, 2021. Levels of filamentous fungi and selected mycotoxins in leafy and fruit vegetables and analysis of their potential health risk for consumers. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 28(4): 585-594.
- Labuda R, Hudec K, Piecková E, Mezey J, Bohovič R, Mátéová S, Lukáč S, 2004. *Penicillium implicatum* Causes a Destructive Rot of Pomegranate Fruits. *Mycopathologia*, 157 (2): 217-223.
- Leff JW, Fierer N, 2013. Bacterial Communities Associated with the Surfaces of Fresh Fruits and Vegetables. *PLoS ONE*, 8 (3): e59310.
- Liu Q, Zhou D, Tu S, Xiao H, Zhang B, Sun Y, Pan L, Tu K, 2020. Quantitative visualization of fungal contamination in peach fruit using hyperspectral imaging. *Food Analytical Methods*, 13(6): 1262-1270.
- Louw JP, Korsten L, 2014. Pathogenic *Penicillium* spp. on Apple and Pear. *Plant Disease*, 98 (5): 590-598.
- Moral J, Díez C, Cabello D, Arquero O, Lovera M, Benítez M, Trapero-Casas A, 2011. Characterization of *Monilia* Disease Caused by *Monilinia linhartiana* on Quince in Southern Spain. *Plant Pathology*, 60: 1128-1139.

- Narciso JA, 2005. An Assessment of Methods to Clean Citrus Fruit Surfaces. Proceedings of the Florida State Horticultural Society, 118: 437-440.
- Okigbo RN, 2001. Mycoflora within Black Plum (*Vitex doniana* Sweet) Fruits. Fruits, 56 (2): 85-92.
- Oviasogie F, Ogofure A, Beshiru A, Ode JN, Omeje F, 2015. Assessment of Fungal Pathogens Associated with Orange Spoilage. African Journal of Microbiology Research, 9 (29): 1758-1763.
- Pérez-Pastor A, Ruiz-Sánchez MC, Martínez JA, Nortes PA, Artés F, Domingo R, 2007. Effect of deficit irrigation on apricot fruit quality at harvest and during storage. Journal of the Science of Food and Agriculture, 87(13): 2409-2415.
- Pitt JI, Hocking AD. 2009. Fungi and Food Spoilage. Springer. pp. 41-353, North Ryde-Australia.
- Romanazzi G, Sanzani SM, Bi Y, Tian S, Martínez PG, Alkan N, 2016. Induced Resistance to Control Postharvest Decay of Fruit and Vegetables. Postharvest Biology and Technology, 122: 82-94.
- Saito S, Xiao CL, 2017. Prevalence of Postharvest Diseases of Mandarin Fruit in California. Plant Health Progress, 18 (4): 204-210.
- Sellitto VM, Zara S, Fracchetti F, Capozzi V, Nardi T, 2021. Microbial Biocontrol as an Alternative to Synthetic Fungicides: Boundaries between Pre- and Postharvest Applications on Vegetables and Fruits. Fermentation, 7, 60.
- Serradilla MJ, Villalobos MdC, Hernández A, Martín A, Lozano M, Córdoba MdG, 2013. Study of Microbiological Quality of Controlled Atmosphere Packaged 'Ambrunés' Sweet Cherries and Subsequent Shelf-Life. International Journal of Food Microbiology, 166 (1): 85-92.
- Sharma YP, Sumbali G, 1997. Unrecorded Post-Harvest Fungal Rots of Quince Fruits from India. National Academy Science Letters, 20 (3/4): 35-37.
- Singh D, Mandal G, 2007. Incidence of Mycoflora and Fruit Rotting in Peach: Opening in Packaging Materials. Annals of Plant Protection Sciences, 15 (1): 161-164.
- Spadaro D, Amatulli MT, Garibaldi A, Gullino ML, 2010. First Report of *Penicillium glabrum* Causing a Postharvest Fruit Rot of Pomegranate (*Punica granatum*) in the Piedmont Region of Italy. Plant Disease, 94 (8): 1066.
- Tournas VH, Katsoudas E, 2005. Mould and Yeast Flora in Fresh Berries, Grapes and Citrus Fruits. International Journal of Food Microbiology, 105 (1): 11-17.
- Turantaş F, Sömek Ö, 2018. Determination of Mould Count, Diversity, The Effect of Storage and Dominant Mould Strains in Raisin Samples. Food and Health, 4 (2): 132-139.
- Tuszyński T, Satora P, 2003. Microbiological Characteristics of the Węgierka Zwykła Plum Orchard in Submontane Region. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 12 (53): 2.
- Ürey M, 2012. Distribution of Monilia Disease in Quince (*Cydonia Oblonga* Mill) Orchards in Edirne Province, Pathogenicity of Disease Factors in Quince and Determination of Stability of Quince Varieties, Namık Kemal University Institute of Science, Master's Thesis (Printed).
- Valero D, Serrano M, 2010. Postharvest Biology and Technology for Preserving Fruit Quality. CRC press. pp. 50-65, Boca Raton-USA.
- Vepškaitė-Monstavičė I, Lukša J, Stanevičienė R, Strazdaitė-Žieliene Ž, Yurchenko V, Serva S, Servienė E, 2018. Distribution of Apple and Blackcurrant Microbiota in Lithuania and the Czech Republic. Microbiological Research, 206: 1-8.
- Volschenk Q, du Plessis EM, Duvenage FJ, Korsten L, 2016. Effect of Postharvest Practices on the Culturable Filamentous Fungi and Yeast Microbiota Associated with the Pear Carpoplane. Postharvest Biology and Technology, 118: 87-95.
- Woudenberg J, Groenewald J, Binder M, Crous P, 2013. *Alternaria* Redefined. Studies in Mycology, 75: 171-212.
- Zahavi T, Droby S, Cohen L, Weiss B, Ben-Arie R, 2002. Characterization of the Yeast Flora on the Surface of Grape Berries in Israel. Vitis-Geilweilerhof, 41 (4): 203-208.
- Zhou Y, Yang Y, Guo J, Bai J, Hu X, 2018. Black Spot Disease of Pomegranate Caused by *Cladosporium cladosporioides* in China. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 170: 022131.

**Atf İçin:** Erden-Karaoğlan F, Karaoğlan M, 2022. Bakteriye Kaynaklı Lipaz Geninin *Pichia pastoris*'te Klonlanması, Ekspresyonu ve Rekombinant Enzimin Saflaştırılması. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2209 - 2222.

**To Cite:** Erden-Karaoğlan F, Karaoğlan M, 2022. Cloning and Expression of the Bacterial Lipase Gene in *Pichia pastoris* and Purification of the Recombinant Enzyme. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2209 - 2222.

### **Bakteriyel Kaynaklı Lipaz Geninin *Pichia pastoris*'te Klonlanması, Ekspresyonu ve Rekombinant Enzimin Saflaştırılması**

Fidan ERDEN-KARAOĞLAN<sup>1\*</sup>, Mert KARAOĞLAN<sup>1</sup>

**ÖZET:** Gıda endüstrisinde enzimler her türlü işleme ve üretim proseslerinde uygulama alanı bulan biyolojik katalizörlerdir. Süt işlemeden meyve suyu üretimine, et işlemeden ekmek üretimine kadar gıda sanayinin çeşitli alanlarında yaygın olarak ihtiyaç duyulan enzimlerden biri lipazlardır. Bu çalışmada, kodon optimize edilmiş *Geobacillus stearothermophilus* lipaz enzimini kodlayan genin, *Pichia pastoris* ekspresyon sisteminde güçlü ve indüklenebilir bir promotör olan *AOX1* promotörü içeren pPICZαA ekspresyon vektörü kullanılarak ekspresyonu yapılmış ve en yüksek lipaz enzimi üretimi gösteren klon belirlenmiştir. Belirlenen klon ile 400 mL indüksiyon besiyerinde 72 saat boyunca üretim gerçekleştirilmiş ve toplanan süpernatant örneğinde enzim aktivitesi, toplam protein ve SDS-PAGE analizi gerçekleştirilmiştir. Rekombinant lipaz enzimi Ni-NTA afinite kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Saflaştırma işleminin her aşamasından alınan örneklerde SDS-PAGE analizi yapılmış ve her aşamada elde edilen örneklerde saflaştırma verimi hesaplanmıştır. Saflaştırma işleminden sonra analiz edilen örnekte, en yüksek üretim gösteren klonun 25.02 mg L<sup>-1</sup> lipaz üretim seviyesine ulaştığı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Gıda işleme enzimi, lipaz, protein saflaştırma, *Pichia pastoris*

### **Cloning and Expression of the Bacterial Lipase Gene in *Pichia pastoris* and Purification of the Recombinant Enzyme**

**ABSTRACT:** In the food industry, enzymes are biological catalysts that find application area in all kinds of processing and production processes. Lipases are one of the enzymes that are widely needed in various fields of the food industry, from milk processing to fruit juice production, from meat processing to bread production. In this study, the gene encoding codon optimized *Geobacillus stearothermophilus* lipase was expressed using the pPICZαA expression vector containing the *AOX1* promoter, which is a strong and inducible promoter in the *Pichia pastoris* expression system, and the clone exhibiting the highest lipase enzyme production was determined. Production was carried out with the determined clone in 400 mL induction medium for 72 hours and the enzyme activity, total protein and SDS-PAGE analyzes were performed in the collected supernatant sample. The recombinant lipase enzyme was purified by Ni-NTA affinity chromatography. SDS-PAGE analysis was performed on the samples taken from each step of the purification process and the purification efficiency was calculated in the samples obtained at each step. In the sample analyzed after purification, it was determined that the clone with the highest production reached the lipase production level of 25.02 mg L<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Food processing enzyme, lipase, protein purification, *Pichia pastoris*

<sup>1</sup> Fidan ERDEN KARAOĞLAN (Orcid ID: 0000-0002-7062-1844), Mert KARAOĞLAN (Orcid ID: 0000-0002-8280-3282), Erzincan Binalı Yıldırım Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Erzincan, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fidan ERDEN-KARAOĞLAN, e-mail: fidan.karaoglan@erzincan.edu.tr

## GİRİŞ

Lipazlar (EC 3.1.1.3) trigliseridlerin gliserol ve serbest yağ asitlerine hidrolizini katalizleyen ve endüstriyel kullanımlarda oldukça önemli yere sahip bir hidrolaz enzimidir. Lipazlar, karboksilesterazlar ve gerçek lipazlar olmak üzere iki alt gruba ayrılmaktadır. Karboksilesterazlar, suda kısmen çözünebilir, kısa zincirli karboksilik asit esterlerinden oluşan yağları parçalarken, gerçek lipazlar suda çözünmeyen uzun zincirli açilgliserol yapısındaki yağları hidrolize etmektedir (Arpigny ve Jaeger, 1999; Eggert ve ark., 2002; Messaoudi ve ark., 2010). Lipazlar, su-yağ karışımından oluşan kısmen homojen çözeltilerde aktivite gösterebilme yeteneğine sahip enzimlerdir (Sharma ve ark., 2001).

Lipazlar, gıda sanayisinin başta süt işleme, ekmek üretimi, meyve suyu üretimi, hazır gıda işlemede ve içecek üretimi gibi alanlarının yanı sıra deterjan, ilaç, temizlik, kağıt kozmetik gibi diğer sanayi kollarında da yaygın olarak kullanılan ve kullanımı her geçen gün artmakta olan bir enzimdir. Süt endüstrisinde süt yağının hidrolizi, yağ asitlerinin zincir uzunluklarının modifikasyonu ve peynirlerde aroma geliştirici olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Balcao ve Macata, 1998). Ticari olarak kullanılacak lipazların yüksek sıcaklıklarda aktivite göstermesi ve geniş pH aralığında çalışabilen enzimler olması istenmektedir. Bu nedenle ticari olarak kullanılacak lipaz enzimleri daha çok termofilik mikroorganizmalardan doğal yolla ya da bu mikroorganizmaların gen kaynağı olarak kullanılması ile rekombinant olarak üretilmektedir (Kulkarni ve Gadre, 1999; Sharma ve ark., 2002).

Ticari olarak kullanılan lipazlar günümüzde mikrobiyal kaynaklardan fermentasyon yoluyla elde edilmektedir. Lipaz üreten mikroorganizmalar bakteriler, mayalar ve küflerdir. Bu organizmalar arasında *Penicillium* sp., *Candida* sp., *Fusarium* sp., *Rhizomucor* sp., *Rhizopus* sp. ve *Aspergillus* sp. gibi doğal üretim yapan suşlar olduğu gibi, rekombinant DNA teknoloji metotları kullanılarak elde edilmiş *Pichia* sp. ve *Aspergillus* sp. türleri de bulunmaktadır (Minning ve ark., 1998; Prathumpai ve ark., 2004; Bharathi ve Rajalakshmi, 2019).

Prokaryotik ekspresyon sistemleri; besin gereksiniminin kolaylığı ve ucuz olması, transformasyon proseslerinin kolaylığı ve hızlı olması ve yüksek seviyede ekspresyon gibi sağladığı avantajları sebebi ile rekombinant protein üretimi için genelde ilk tercih olarak öne çıkmaktadır. Ancak üretilen heterolog proteinin stabilitesini veya aktivitesini kaybetmesi gibi sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Ökaryotik proteinlerin doğru şekilde katlanması için, maya ekspresyon sistemlerinin hücre içi ortamı prokaryotik sistemlere göre daha uygundur (Cregg ve ark., 1987). Ayrıca ökaryotik proteinlerin biyolojik olarak aktif olabilmesi için elzem olan post-translasyonel modifikasyonları (disülfit bağı oluşumu ve glikozilasyon gibi) gerçekleştirebilmeleri ile de avantaj sağlamaktadır (Cregg, 2007). Bu çalışmada konukçu olarak ökaryotik bir ekspresyon sistemi olan *Pichia pastoris* (*Komagataella phaffii*) kullanılmıştır.

*P. pastoris* mayası farklı karbon kaynakları üzerinde gelişim gösterebilmektedir. Başta glukoz ve metanol olmak üzere gliserol, etanol, sorbitol, mannitol, trehaloz, alaninden de karbon kaynağı olarak yararlanabilmektedir. Ayrıca *AOX1* gibi indüklenebilir ve *GAP* gibi yapısal güçlü promotorlara sahiptir (Cregg ve ark., 1989; Karaoğlan ve ark., 2016).

Literatürde *P. pastoris*'te kodon optimizasyonu ile üretilen birçok proteinin birim başına daha yüksek üretim seviyelerine ulaşıldığı gösterilmiştir. Lipaz üretimi üzerine yapılan önceki çalışmalardan *Yarrowia lipolytica* kaynaklı lipaz geninin *P. pastoris* ekspresyon sisteminde kodon optimizasyonu yapılarak üretiminde yaklaşık 2.5 kat bir üretim artışı sağlandığı rapor edilmiştir (Zhou ve ark., 2015). Benzer şekilde *Candida rugosa* kaynaklı lipaz geni *P. pastoris* ekspresyon sisteminde kodon optimizasyonu yapılarak ekspresyonu gerçekleştirilmiş ve 52 kat üretim ve aktivite artışı sağlanmıştır (Chang ve ark., 2006). *P. pastoris* ile termofilik mikroorganizma kaynaklı lipaz enzim üretimleri ele alındığında *Bacillus thermocatenulatus* kaynaklı lipaz enzimini kodlayan genin *P. pastoris*'te fermentör

koşullarında ekspresyonu gerçekleştirilmiş ve enzimin spesifik aktivitesi 23 000 U mg<sup>-1</sup> olarak rapor edilmiştir (Quyen ve ark., 2003). Gıda endüstrisi başta olmak üzere birçok alanda kullanımı oldukça yaygın olan lipazlar teknolojik olarak termofilik organizmalardan elde edilmekte ve teknolojide de daha çok termofilik özellik gösteren enzimler tercih edilmektedir.

Bu çalışmanın konusu olan *Geobacillus stearothermophilus* kaynaklı lipaz geni, ilk olarak Sinchaikul ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada *G. stearothermophilus* genomik DNA'sından PZR ile elde edilmiş ve gen sekansı ortaya konulmuştur. PZR ile elde edilen lipaz geni prokaryotik bir ekspresyon sistemi olan *E. coli* ekspresyon sisteminde üretilmiş ve bazı biyokimyasal özellikleri ortaya konulmuştur. Ancak *G. stearothermophilus* lipaz geninin *P. pastoris* ekspresyon sisteminde ekspresyonu veya üretimi ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada ise, kodon optimizasyonu yapılmış *G. stearothermophilus* lipaz enzimini kodlayan genin *P. pastoris* ekspresyon sisteminde *AOX1* promotörü altında klonlanması, en yüksek üretim seviyesine sahip *P. pastoris* klonunun seçilmesi ve üretilen enzimin afinite kromatografisi ile saflaştırılarak üretim seviyesinin ortaya konulması amaçlanmıştır.

## MATERYAL ve METOT

### Materyal

#### Lipaz gen kaynağı

Bu çalışmada lipaz (EC 3.1.1.3) gen kaynağı olarak *G. stearothermophilus* lipaz (NCBI Erişim kodu: AAX11388) geni kullanılmıştır. Lipaz enzimini kodlayan gen (*GsLPZopt*) *P. pastoris* ekspresyon sistemine göre kodon optimizasyonu yapılarak C ucundan (C-terminus) polihistidin etiketli olarak sentezlenmiş ve yurtiçi firmalar (Alternatif Medikal, Tokat) aracılığı ile pUC57 klonlama vektöründe liyofilize olarak temin edilmiştir.

#### Kullanılan suş, besiyeri ve kimyasallar

Alt klonlama çalışmaları ve pPICZ $\alpha$ A-GsLPZopt ekspresyon vektörlerinin çoğaltılması için *E. coli* XL1-Blue, lipaz enziminin rekombinant üretimi için konukçu sistem olarak *P. pastoris* KM71H (*Δaox1::ARG4*) suşu kullanılmıştır. Protein üretimi için ticari pPICZ $\alpha$ A vektörü kullanılmış olup ilgili vektör Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında mevcuttur.

Transformasyona yetenekli (kompetent) hücrelerinin hazırlanmasında *E. coli* için standart CaCl<sub>2</sub> yöntemi, *P. pastoris* için lityum asetat yöntemi (Wu ve Letchworth, 2004) kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında kullanılan *E. coli* hücrelerinin geliştirilmesinde LB Miller Broth, LB Miller Agar, LB Lennox Broth ve LB Lennox Agar besiyerleri, *P. pastoris* hücrelerinin geliştirilmesinde YPD Broth, YPD Agar besiyerleri kullanılmıştır. Rekombinant protein üretimi çalışmalarında hücrelerin geliştirilmesi aşamasında BMGY (%1 gliserol, %2 pepton, %1 maya özütü, % 1.34 aminoasit içermeyen maya azot kaynağı, % 4×10<sup>-5</sup> biyotin ve pH 6 100 mM potasyum fosfat tamponu), protein üretimi aşamasında BMMY (%1 metanol, %2 pepton, %1 maya özütü, % 1.34 aminoasit içermeyen maya azot kaynağı, % 4×10<sup>-5</sup> biyotin ve pH 6 100 mM potasyum fosfat tamponu) besiyerleri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan tüm besiyeri bileşimleri Becton, Dickinson and Company (BD) (Franklin Lakes, NJ, USA) firmasından temin edilmiştir.

Moleküler klonlama işlemlerinde kullanılan restriksiyon endonükleaz enzimleri (*XhoI*, *XbaI*, *StuI* ve *MssI*), DNA ligasyon kiti (Rapid DNA Ligation Kit) ve nükleik asit izolasyon kitleri (GeneJET Plasmid miniprep Kit, GeneJet Gel Extraction Kit) Fermentas (Waltham, MA, ABD) firmasından temin

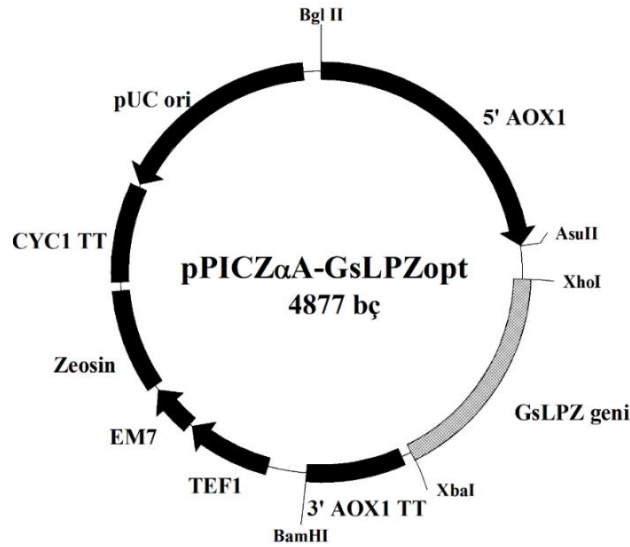


edilmiştir. Aksi belirtilmediği sürece bu çalışma kapsamında kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmasından temin edilmiştir.

## Metot

### *P. pastoris* ekspresyon vektörünün oluşturulması

*P. pastoris*'e göre kodon optimizasyonu yapılmış *GsLPZopt* genini içeren pUC57-*GsLPZopt* vektörü *XhoI* ve *XbaI* enzimleri ile kesilmiş ve 1251 bç uzunluğundaki *GsLPZopt* geni agaroz jelden Gel Extraction Kit (Fermentas, Thermo, ABD) kullanılarak izole edilmiştir. Elde edilen *GsLPZopt* geni aynı restriksiyon enzimleri ile çoklu klonlama bölgesinden lineer hale getirilmiş ve *AOX1* promotörü altında hücre dışı üretim sağlayan pPICZ $\alpha$ A vektörüne ligasyonu gerçekleştirilmiştir. *GsLPZopt* genini içeren, elde edilen ekspresyon vektörü pPICZ $\alpha$ A-*GsLPZopt* olarak isimlendirilmiştir. Çalışma kapsamında oluşturulan ekspresyon vektörünün şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Çalışma kapsamında oluşturulan *AOX1* promotörü altında *GsLPZopt* genini içeren pPICZ $\alpha$ A-*GsLPZopt* ekspresyon vektörü

Ekspresyon vektörü *StuI* restriksiyon enzimi ile kesilmiş ve DNAMAN 7.0 programına göre teorik olarak hesaplanan 1710 ve 3077 bç uzunluğundaki DNA parçalarının gözlenmesi ile doğrulanmıştır.

### Ekspresyon vektörünün *P. pastoris* KM71H hücrelerine aktarılması

Klonlama sonrası elde edilen pPICZ $\alpha$ A-*GsLPZopt* ekspresyon vektörü, *AOX1* promotöründen ve tek noktadan kesen *MssI* restriksiyon enzimi ile lineer hale getirilmiş ve yaklaşık 3 $\mu$ g DNA örneği elektro-kompetent *P. pastoris* KM71H hücrelerine aktarılmaya hazır hale getirilmiştir.

Transformasyon işlemi 1500V ve 5ms olacak şekilde elektroporasyon (Bio-rad, Gene Pulser Xcell) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektroporasyon sonrası transformant hücreler 100-500  $\mu$ g mL<sup>-1</sup> farklı konsantrasyonda zeosin içeren YPD Agar (%1 maya ekstratı, %2 pepton, %2 glukoz ve %1.5 Agar) plakalara ekilmiş ve ardından 30°C sabit sıcaklıkta 3 gün inkübasyona bırakılmıştır. Inkübasyon sonrasında zeosin içeren YPD Agar plakalarda gelişen farklı büyüklüğe sahip kolonilerden 10 tanesi seçilerek YPD sıvı besiyerine inoküle edilmiş ve çalkalamalı inkübatörde 28°C'de gece boyu geliştirilmiştir.

### Protein üretimi

Transformasyon plakasından farklı büyüklükte seçilen ve YPD sıvı besiyerinde geliştirilen 10 adet transformantın lipaz enzimi üretim yeteneğinin belirlenebilmesi için ön deneme amaçlı test tüplerinde üretim gerçekleştirilmiştir. İlk olarak BMGY besiyerinde yaklaşık 18 saat geliştirilen hücreler 1200×g'de santrifüj edilmiş ve protein üretim besiyeri olan BMMY besiyerine aktarılmıştır. Test tüpü koşullarında her 24 saatte bir son konsantrasyonu %1 olacak şekilde metanol eklenerek indüklenen lipaz üretimi 72 saat sürdürülmüştür.

Belirli aralıklarla alınan örneklerden kültürün OD<sub>600</sub> değeri ölçülerek hücre gelişimi takip edilmiştir. Fermentasyon boyunca protein üretiminin belirlenmesi için enzim aktivitesi ölçümünde kullanılmak üzere ve hücre dışı ortamda bulunan proteinlerin SDS-PAGE analizi için süpernatant örnekleri toplanmıştır.

### Lipaz enzim aktivitesi tayini

Lipaz enzim aktivitesinin kantitatif analizi için, yağ molekülünden serbest bırakılan serbest yağ asitinin ölçülmesi prensibine dayanan spektrofotometrik metot kullanılmıştır.

Lipaz enzim aktivitesi, Saisuburamaniyan ve ark. (2004) tarafından kullanılan metot modifiye edilerek analiz edilmiştir. Substrat çözeltisi, sırasıyla 4:3:1 oranlarında olacak şekilde 50 mM fosfat tamponu pH 6, %2 polivinil alkol (PVA) ve rafine zeytin yağının ultraturaks cihazında 5 dak. emülsifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. Reaksiyon karışımı 900 µL substrat çözeltisi ve uygun dilüsyona getirilen 100 µL süpernatantın karıştırılıp, güçlü şekilde vortekslenmesi ve 37°C'de 20 dak. 200 rpm çalkalamalı inkübatörde tutulması ile hazırlanmıştır. Sürenin sonunda karışıma 500 µL 6N HCl eklenerek reaksiyon durdurulmuştur. Üzerine 2 mL izooktan eklenmiş ve 1 dak. vortekslenerek serbest yağ asitlerinin izooktan fazına geçmesi sağlanmıştır. Faz ayrımının gerçekleşmesi için 2 dak. oda sıcaklığında inkübasyon sonrası üst faz olan izooktan fazından 1 mL alınarak temiz santrifüj tüplerine aktarılmıştır. Üzerine pridin ile pH değeri 6.1'e ayarlanan %5 bakır asetat çözeltisi eklenmiş ve vortekslenmiştir. Faz ayrımı oluşan örnekte üst faz olan izooktan fazından yaklaşık 1 mL alınarak spektrofotometrede 715 nm dalga boyunda absorbansları ölçülmüştür.

Standart aktivite kurvesi farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış (1-10 µmol) oleik asit çözeltileri ile elde edilmiştir. Bir ünite lipaz aktivitesi, 1 dakikada, deney koşullarında (40°C, 50 mM fosfat tamponu pH 6), 1µmol oleik asit üretmek için gereken enzim miktarı olarak tanımlanmıştır.

### SDS-PAGE ve western blot analizi

Süpernatant örnekleri ve saflaştırma aşamalarında alınan örneklerde proteinlerin SDS-PAGE ile analizi için; örnekler 20 µL 3:1 kısım olacak şekilde 4×SDS jel yükleme tamponu ile karıştırılmış ve 70°C'de 10 dak. denatüre edilmiştir. Ardından %5 poliakrilamid içeren yükleme jeli ve %10 poliakrilamid içeren ayırma jeli olmak üzere iki fazdan oluşan SDS-PAGE jelinde proteinlerin elektroforez ile ayrımı sağlanmıştır.

Elektroforez işlemi, 1xTGS (0.025 M Tris, 0.192 M Glisin, %0.1 SDS, pH 8.3) tamponunda 100 V değerinde 90 dak. yürütülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra jel, Coomassie Brilliant Blue boyası ile boyanmış ve ardından boya giderme çözeltisi (%10 asetik asit, %50 metanol ve %40 saf su) ile muamele edilerek boyanın uzaklaştırılması işleminin ardından elde edilen SDS-PAGE jeli görüntülenmiştir (Karaoğlan ve Erden-Karaoğlan, 2020).

Örneklerin western blot analizi için; jelde elektroforez ile ayrımı sağlanan proteinler Owl HEP-1 Semi-Dry Electrobloetter kullanılarak 60 dak. 20 V uygulama ile PVDF membrana (Millipore) aktarılmıştır. Histidin etiketli proteinlerin tespiti SuperSignal West HisProbe Kit ile kit talimatları

doğrultusunda yapılmıştır. Proteinlerin görüntüleme işlemi; karanlık odada membran ile X-ışını filminin 10 sn. inkübasyonunun ardından Kodak film geliştirme solüsyonları ile muamele edilerek gerçekleştirilmiştir.

### Çalkalamalı erlenmayerde lipaz üretimi

En yüksek lipaz enzim üretimi sağlayan klonun  $-80^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen stok kültüründen ilk olarak 5 mL YPD besiyeri içeren test tüplerine inoküle edilmiş ve  $28^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat 250 rpm'de inkübe edilmiştir. Bu kültür, başlangıç yoğunluğu  $\text{OD}_{600\text{nm}}=0.1$  olacak şekilde 400 mL BMGY besiyeri içeren 2 L'lik erlenmayer için inokulum olarak kullanılmıştır. Hücreler  $28^{\circ}\text{C}$ 'de yaklaşık 18 saat boyunca geliştirilmiş ve  $1200\times\text{g}$ 'de santrifüjlenerek toplanan hücreler enzim üretimi için 400 mL BMMY besiyerine aktararak, üretim  $28^{\circ}\text{C}$ 'de 250 rpm'de 72 saat sürdürülmüştür. Fermentasyon süresinin sonunda kültür  $+4^{\circ}\text{C}$ 'de  $10000\times\text{g}$ 'de 5 dak. santrifüjlenmiş ve yaklaşık 400 mL süpernatant örneği toplanmıştır. Toplanan süpernatant örneği aktivite analizleri ve afinite kromatografisi saflaştırmasında kullanılmak üzere  $+4^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilmiştir.

### Lipaz enziminin afinite kromatografisi (Ni-NTA) ile saflaştırılması

Elde edilen 400 mL süpernatant örneğinden histidin etiketli (6×His) olarak üretilmiş olan lipaz enzimi Ni-NTA resin kullanılarak saflaştırılmıştır. Bu amaçla, protein üretimi sonrası elde edilen 400 mL süpernatant örneğinde bulunan proteinler %80 doygunlukta amonyum sülfat ile çöktürülmüş ve 20 mL  $1\times\text{PBS}$  (20 mM potasyum fosfat pH 7.4, 300 mM NaCl, 10 mM imidazol) ile çözülmüştür. Karışım  $1\times\text{PBS}$  tamponuna karşı diyaliz edilerek amonyum tuzu uzaklaştırmıştır. Elde edilen örneğe  $1\times\text{PBS}$  tamponu ile standardize edilmiş olan 4 mL nikel resin eklenmiştir. Karışım 30 dak. boyunca oda sıcaklığında yavaşça çalkalanmış ve ardından proteinin tutunduğu resin toplamak için karışım resin tutma kolonundan geçirilmiştir. Elde edilen resin 25 mM imidazol içeren  $1\times\text{PBS}$  ile 3 defa yıkanmış ve ardından resine tutunmuş olan protein (lipaz) farklı konsantrasyonlarda imidazol içeren (100 ve 300 mM)  $1\times\text{PBS}$  elüsyon tamponu ile 3 defa muamele edilmiştir (Karaoğlan ve Erden-Karaoğlan, 2021). Saflaştırma prosedürünün her aşamasından alınan örneklerdeki proteinler ve saflaştırma kalitesi SDS-PAGE yöntemiyle tespit edilmiştir. Elüsyon örneklerinde toplam protein miktarı Coomassie Plus (Bradford) Protein Assay Kit kullanılarak kit talimatları doğrultusunda analiz edilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### *GsLPZ* Geninin Ekspresyon Vektörüne Klonlanması

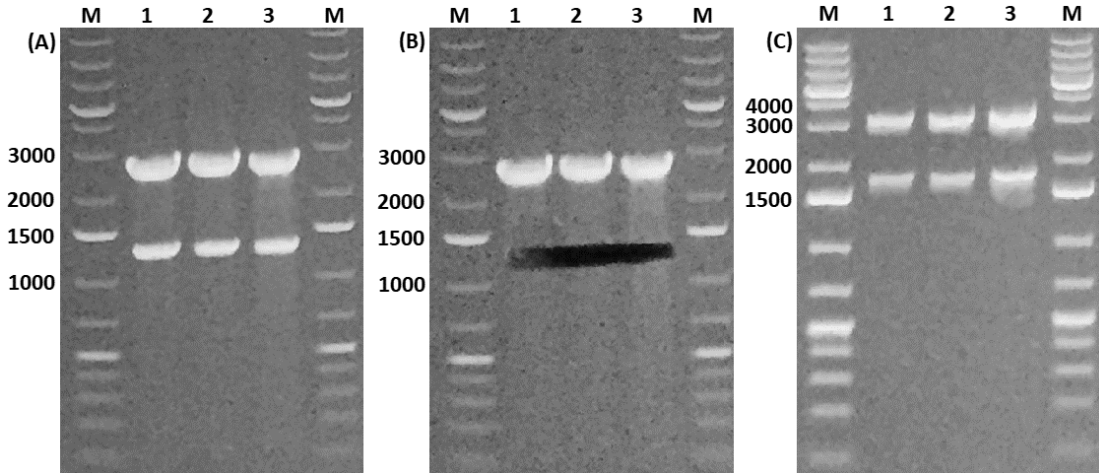
*G. stearothermophilus* lipaz geninin *P. pastoris* ekspresyon sistemine göre kodon optimizasyonu yapılmış ve bu sekansın doğal sekans ile karşılaştırılması Şekil 2'de verilmiştir. Optimize gen sekansı yurtiçi firmalar aracılığı ile pUC57 standart klonlama vektörü içinde temin edilmiştir.

Bakteriyel Kaynaklı Lipaz Geninin *Pichia pastoris*'te Klonlanması, Ekspresyonu ve Rekombinant Enzimin Saflaştırılması

GsLPZ	ATGAAAGGCTGTGGGTTATGTTGTCTTGCCTGGATTATGGCTTGTATTCCGGCTTCTCGGTCCTCCGGGAGGCGGGGCTGAAAGCGCAACTTCACGGCCCA	100
GsLPZopt	ATGAAAGGATGTAAGGTTATGTTGTCTTGCCTGGATTATGTTGTATTCCGGCTTCTCGGTCCTCCGGGAGGCGGGGCTGAAAGCGCAACTTCACGGGCTA	100
Consensus	atgaaagg tgt gggttatgtt gtcttgcctggattatggtgtgtattccggcttctcggctcctccgggaggcgggctgaaagcgcgaacttcacggccca	
GsLPZ	ACGATGCAACCACTGCTCTCTCATGGTTTACGGCTGGGGAAAGCAAGAAATGTTGGCTTCAAGTATGGGGGGGCTCGCCGGCAATTCGAACA	200
GsLPZopt	ACGATGCAACCACTGCTCTCTCATGGTTTACGGCTGGGGTCCGCAAGAAATGTTGGCTTCAAGTATGGGGTGGGCTCGCTGGCAATTCGAACA	200
Consensus	a gatgc cc at gt t ct catggttt ac gg tgggg g gaagaaatggt gg tcaagta tgggg gg gt cg gg ga at ga ca	
GsLPZ	ATGGCTTGAACGACAAACGGTATCGAACTTATACGCTGCGCTGGACCGCTCTCCAGAACTGGGACGGGCTGGAAGCGTATGCTCAGCTTGTGTCGGC	300
GsLPZopt	ATGGCTTGAACGACAAACGGTATCGAACTTATACGCTGCGCTGGACCGCTCTCCAGAACTGGGACGGGCTGGAAGCGTATGCTCAGCTTGTGTCGGC	300
Consensus	atgg t aa gacaagg ta gaactta ac ct gc gcaaa ca gg ca gc ggtttgg g actta cccggc t t cc ga tt aaaagggg gg	
GsLPZ	GGGACCGTCGATTA TGGGCGCGCCATGCGGCAAGCAACGGCCATGCGCGGTTTGGCCGACTTATCCCGGCTGTGCGCGAATGAAAAGGGGTGGCC	400
GsLPZopt	GGGACCGTCGATTA TGGGCGCGCCATGCGGCAAGCAACGGCCATGCGCGGTTTGGCCGACTTATCCCGGCTGTGCGCGAATGAAAAGGGGTGGCC	400
Consensus	gg ac gtcgatta gg gc gc ca gc gcaaa ca gg ca gc ggtttgg g actta cccggc t t cc ga tt aaaagggg gg	
GsLPZ	GCATCCATATCATGGCCACAGCCCAAGGSGGCAAGCGGCCCATGCTGTCTCGCTCCATAGAGAAAGGAAGCAAGAAGAGCGGAGTACCGCAAGGC	500
GsLPZopt	GCATCCATATCATGGCCACAGCCCAAGGSGGCAAGCGGCCCATGCTGTCTCGCTCCATAGAGAAAGGAAGCAAGAAGAGCGGAGTACCGCAAGGC	500
Consensus	g at ca at at gc cac ca gg gg ca acggc g atg t gctc ct t gagaa ggaag caagaagag g gagtacgc aa gc	
GsLPZ	GCAACACGTTCTGTTCTCAACCGTTGTTGAAAGGAGGACATCATTTGTGTTGAGTGTACGACCATCGCCACTCCCATGACGGGACGACGTTGTCAAC	600
GsLPZopt	GCAACACGTTCTGTTCTCAACCGTTGTTGAAAGGAGGACATCATTTGTGTTGAGTGTACGACCATCGCCACTCCCATGACGGGACGACGTTGTCAAC	600
Consensus	ca aa gt tc tg cc t ttga gg gg catcattt gt tt gt ac ac at gc ac cc ca gacgg acgac cttgtcaac	
GsLPZ	ATGGTTCGATTCACCGATCGCTTTTTGACTTGCAAAAAGCGGCTTGGAAAGCGCGCTGTCGCGCAGCAACGTCGCCATCACAGTCAAGTATACGATT	700
GsLPZopt	ATGGTTCGATTCACCGATCGCTTTTTGACTTGCAAAAAGCGGCTTGGAAAGCGCGCTGTCGCGCAGCAACGTCGCCATCACAGTCAAGTATACGATT	700
Consensus	atggt gattt ac gatcg ttttt gacttgcaaaa gc gt ttggaagc gc gctgtcgc ag aacgt cc ta ac ca gt tacgatt	
GsLPZ	TTAAGCTCAGCAATGGGGACTGCGCCGCAACCGGGTGAATCGTTGACCATATATTGAAACGGCTCAAGCGCTCCCTGTGTGGACCTCAGAGATAC	800
GsLPZopt	TTAAGCTCAGCAATGGGGACTGCGCCGCAACCGGGTGAATCGTTGACCATATATTGAAACGGCTCAAGCGCTCCCTGTGTGGACCTCAGAGATAC	800
Consensus	t aagct ga caatggg tg g g ca cc ggtga tc tt ga ca ta tt ga g ct aagct tc cctgt tggac tc ac gatac	
GsLPZ	CGCCCGCTACGATTTATCGGTTCCGGGCTGAGAAAGTGAATCAATGGGTGCAGGCGAGCCGAAATACGATATTTGAGCTTTGCCACAGAACGACG	900
GsLPZopt	CGCCCGCTACGATTTATCGGTTCCGGGCTGAGAAAGTGAATCAATGGGTGCAGGCGAGCCGAAATACGATATTTGAGCTTTGCCACAGAACGACG	900
Consensus	gc cg ta ga tt tc gt tc gg gctga aagtt aa caatgggt ca gc cc aa ac ta tat tg tt gc ac gaa g ac	
GsLPZ	TATCCGGGCGGCTCAGCGGCACTATTATCCGAAACTCGCAATGAATGATTCAGCGCTGCTGTGCGCTTGGGTCGCTACGCAATCCGAT	1000
GsLPZopt	TATCCGGGCGGCTCAGCGGCACTATTATCCGAAACTCGCAATGAATGATTCAGCGCTGCTGTGCGCTTGGGTCGCTACGCAATCCGAT	1000
Consensus	tat g gg gc t ac gg aactattatcc gaact gg atgaatg tt gc gt gt tg gc cc ttt t gggtc tac g aatcc a	
GsLPZ	CGCTCGCATTTGACAGCAGCTGGGCTTGAACAGATGGTATTTCAATACGGTTCATGAACGGTCCAAAGCGTGGATCAAGCGATCCGATTCGATCGTA	1100
GsLPZopt	CGCTCGCATTTGACAGCAGCTGGGCTTGAACAGATGGTATTTCAATACGGTTCATGAACGGTCCAAAGCGTGGATCAAGCGATCCGATTCGATCGTA	1100
Consensus	c t ggcattgacga cg tggct ga aacgatgg at gt aa acggt tc atgaacgg cc aagcgtggatca cgat g at gt cc ta	
GsLPZ	TGACCGGCGGCTTCAAAAAAGGCTTGGAAATGACATGGGACACTACAATSTCGACATTTGGAAATCATCGGCTTGGACCGCAATCCGATTCGATTA	1200
GsLPZopt	TGACCGGCGGCTTCAAAAAAGGCTTGGAAATGACATGGGACACTACAATSTCGACATTTGGAAATCATCGGCTTGGACCGCAATCCGATTCGATTA	1200
Consensus	tgacgg gc tt aaaaaagg gt tggaa gacatggg ac tacaat gt ga cat tggaa at at gg gttgacc aatcc tcatt gatat	
GsLPZ	CGGCGCTTTTATTGGGACTTGGCGAGCASTTGGCGAGCTTCCAGCCCTTAA	1251
GsLPZopt	CGGCGCTTTTATTGGGACTTGGCGAGCASTTGGCGAGCTTCCAGCCCTTAA	1251
Consensus	cg gc tt tatttggc cttgc gagca tggc tt ca cc taa	

Şekil 2. *G. stearothermophilus* lipaz geninin *P. pastoris* mayasına göre kodon optimize DNA sekansının doğal sekans ile karşılaştırması

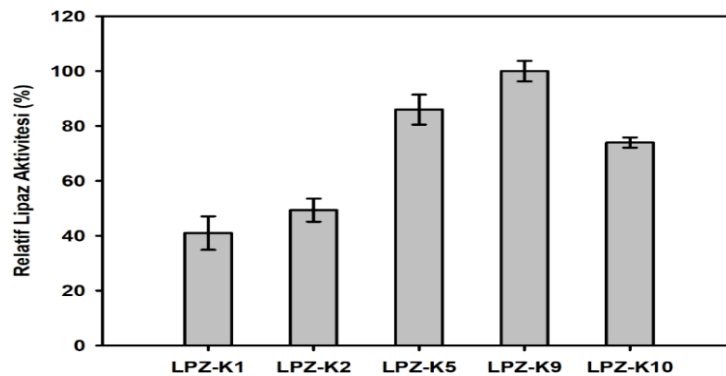
*P. pastoris*'e göre kodon optimize olarak temin edilen lipaz genini içeren pUC57-GsLPZopt vektörü *XhoI-XbaI* restriksiyon endonükleaz enzimleri ile kesilmiş ve *GsLPZ* geni klonlama vektöründen çıkarılmıştır. Yaklaşık 1251 bç uzunluğundaki *GsLPZ* geni agaroz jelden saflaştırılmıştır (Şekil 3A-B). pPICZαA ekspresyon vektörü aynı restriksiyon endonükleaz enzimleri kullanılarak kesilmiş ve elde edilen lineer ekspresyon vektörüne *GsLPZ* geninin ligasyonu yapılmıştır. Ligasyon karışımı CaCl<sub>2</sub> metodu ile kompetent hale getirilen *E. coli* XL1-Blue hücrelerine aktararak 25 µg mL<sup>-1</sup> zeosin antibiyotiği içeren LB Lennox agar besiyerinde seleksiyon yapılmıştır. Antibiyotik içeren besiyerinde gelişen kolonilerden 3 adet seçilmiş ve ekspresyon vektörünün doğruluğu vektörü ve klonlanan geni birer noktadan kesen *StuI* restriksiyon enzimi ile kontrol edilmiş ve DNAMAN 7.0 ile teorik olarak hesaplanan 1710 ve 3077 bç uzunluğunda DNA parçaları agaroz jelde görüntülenmiştir (Şekil 3C). Doğrulanan ekspresyon vektörü *MssI* restriksiyon endonükleaz ile lineer hale getirilerek kompetent *P. pastoris* KM71H hücrelerine elektroporasyon tekniği ile aktarılmıştır.



Şekil 3. (A) *GsLPZopt* geninin pUC57-*GsLPZopt* vektöründen çıkarılması, (B) jelden ekstraksiyonu, (C) elde edilen pPICZ $\alpha$ A-*GsLPZopt* vektörünün restriksiyon enzimi ile kontrolü

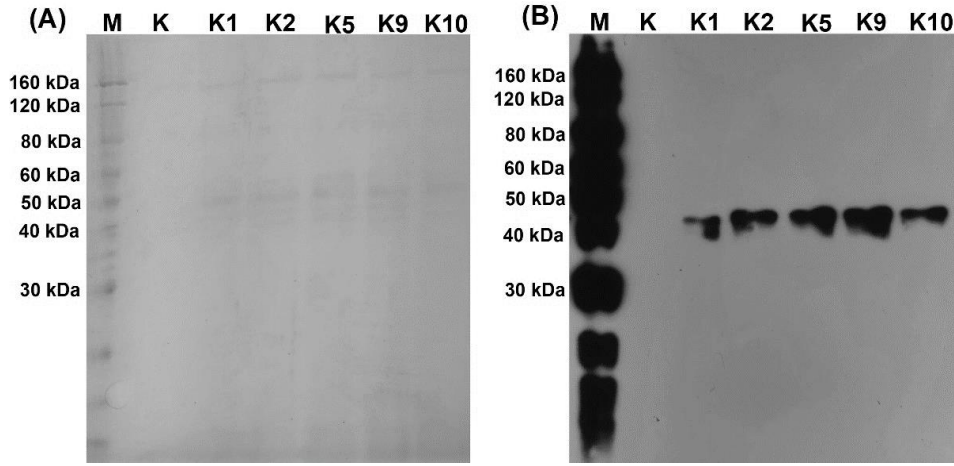
### *GsLPZopt* geninin *P. pastoris*'te Ekspresyon Çalışmaları

Ekspresyon vektörünün Lityum-asetat metodu ile kompetent hale getirilen *P. pastoris* KM71H suşuna transformasyonu sonrası zeosin içeren seleksiyon plakasında gelişim gösteren 10 koloni ilk olarak YPD besiyerinde 28°C'de bir gece boyunca geliştirilmiştir. YPD besiyeri ortamında gelişen hücrelerin 100  $\mu$ L'si 2 mL BMGY besiyeri içeren test tüplerine inoküle edilerek 18 saat 28°C 250 rpm'de gelişime bırakılmıştır. Sürenin sonunda hücreler 2 mL steril tüplerde santrifüjlenmiş ve elde edilen hücre peleti 2 mL BMMY besiyerinde çözülerek temiz test tüplerinde aynı hacim ve koşullarda 72 saat boyunca induksiyona bırakılmıştır. İndüksiyon süresi boyunca her 24 saatte bir besiyeri ortamında son konsantrasyonu %1 olacak şekilde hem karbon kaynağı hem de indükleyici olarak rol oynayan metanol eklenmiştir. İndüksiyon aşamasının sonunda kültürlerin hücre yoğunlukları (OD<sub>600nm</sub>) ölçülerek süpernatant örnekleri aktivite analizleri için toplanarak fermentasyon sonlandırılmıştır. Süpernatant örneklerinde lipaz aktivitesi ölçümleri yapılmıştır. Enzim aktivitesi ölçümü sonrası seçilen 10 klondan 5 klonda enzim aktivitesi tespit edilememiştir. Ayrıca kontrol olarak kullanılan ekspresyon kaseti transform edilmemiş KM71H hücresinden elde edilen süpernatant örneğinde de enzim aktivitesi tespit edilememiştir. Diğer 5 klonda ise farklı düzeylerde enzim aktivitesi tespit edilmiş olup, en yüksek enzim aktivitesi LPZ-K9 olarak isimlendirilen klonda elde edilmiştir. Sonuçlar en yüksek aktivite gösteren örneğe göre bağıl lipaz aktivitesi olarak verilmiş olup, her bir kültürün hücre yoğunluğunun farklı olması sebebiyle değerler hücre yoğunluğu ile normalize edilerek verilmiştir. Bu sayede hücre yoğunluğundan gelebilecek olan enzim aktivitesi farklarının önüne geçilmiştir. LPZ-K9 klonu ile test tüpü koşullarında 72 saatlik induksiyon sonucu aktivite değeri 13.28 U mL<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. Seçilen klonlardan lipaz aktivitesi gösteren klonların relatif lipaz enzim aktivitesi sonuçları

Enzim aktivitesi tespit edilen 5 klonla ait süpernatant örneklerindeki enzim varlığı SDS-PAGE ve western blot analizleri ile doğrulanmıştır. Hücre yoğunluğuna göre normalize edilen süpernatant örnekleri SDS-PAGE jeline yüklenmiş ve 100 V gerilimde 90 dak. yürütülmüştür. Ekspresyon vektörü transform edilmemiş ve aynı fermentasyon işlemleri uygulanan *P. pastoris* KM71H kontrol suşu olarak kullanılmıştır. Test tüpü koşullarında elde edilen süpernatant örneklerinde yapılan SDS-PAGE görüntüsü Şekil 5'te verilmiştir. SDS-PAGE analizi sonucu protein bantlarının zayıf olması nedeniyle ve lipaz olduğu düşünülen bantların doğrulanması için western blot analizi yapılmıştır. Yapılan western blot analizi sonucu seçilen klonlarda hücre dışı lipaz üretiminin varlığı ortaya konulmuştur (Şekil 5). Hücre yoğunluğu ile normalize edilerek jele yüklenen örneklerde yapılan western blot analizi sonucunda LPZ-K9 olarak numaralandırılan klonun daha yüksek yoğunlukta bant verdiği ve üretim seviyesinin lipaz üretimi gösteren diğer klonlara göre nispeten daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle, lipaz üretiminin erlenmayer koşullarında yüksek hacimle gerçekleştirilmesi ve saflaştırılması için üretim klonu olarak LPZ-K9 seçilmiştir.



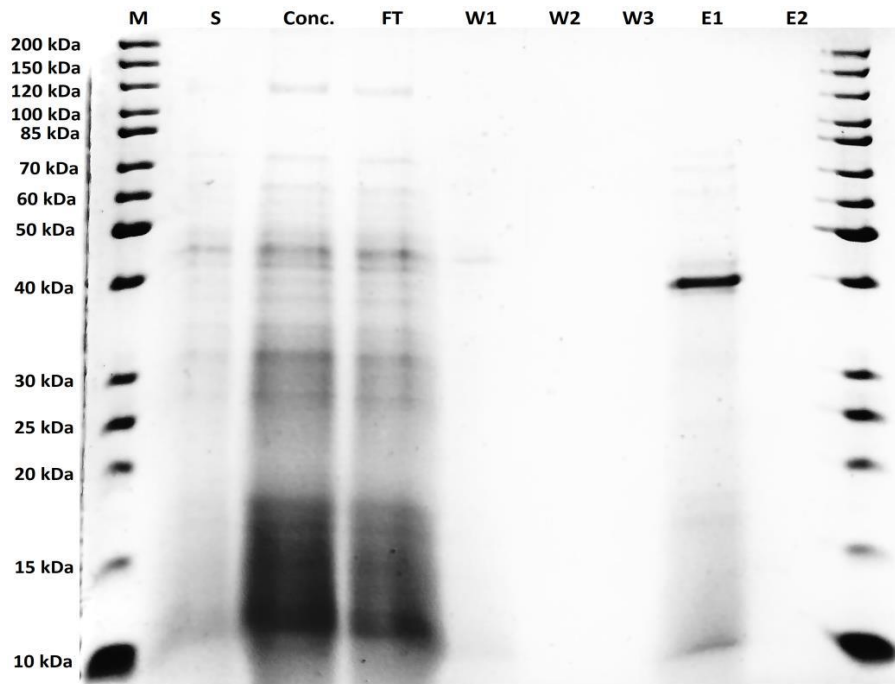
Şekil 5. En yüksek aktivite değeri gösteren 5 klon ile yapılan fermentasyon sonrası elde edilen süpernatant örneklerinin (A) SDS-PAGE ve (B) Western blot X-ray film görüntüsü. M: Benchmark His-Tagged protein Standard, K: Kontrol (transformasyon yapılmamış suş), K1-K10: Transformant klonlar

### Lipaz enziminin Ni-NTA afinite kromatografisi ile saflaştırılması

Bu çalışmadaki rekombinant protein C ucundan (C-terminus) polihistidin (6xHis) etiketli olarak üretilmiştir. Histidin etiketi boyutunun küçük olması (6xHis etiket, 0.84 kDa) ve fizyolojik pH'da yüksüz olması nedeniyle genellikle proteinin katlanmasını, yapısını ve fonksiyonunu etkilememektedir (Carson ve ark., 2007). Ayrıca histidin etiketli proteinlerin saflaştırılması tekniği, yüksek saflıkta etkin saflaştırma olanağı sağlayan immobilize metal afinite kromatografisi prensibine dayanmaktadır. Bu teknikte protein, histidin etiketi ile reçine matrisi üzerinde sabitlenmiş olan geçiş metal iyonlarına (bu çalışmada nikel) bağlanarak süpernatandaki etiketsiz diğer proteinlerden ayrılır. Ardından histidin etiketi ile yarışan imidazol ile muamele edilen reçineden rekombinant proteinin geri kazanımı sağlanır (Spriestersbach ve ark., 2015).

En yüksek lipaz enzim aktivitesi gösteren LPZ-K9 klonu ile erlenmayer koşullarında protein üretimi yapılmıştır. Bu amaçla, 2 L erlenmayerde 400 mL BMGY besiyerinde yaklaşık 8-10 OD değerine kadar geliştirilen hücreler 1200×g'de santrifüj edilerek 400 mL BMMY besiyerine aktarılmış ve 28°C 250 rpm'de 72 saat boyunca induksiyon yapılmıştır. İndüksiyon her 12 saatte bir son konsantrasyonu %1 olacak şekilde metanol eklenerek sağlanmıştır. İndüksiyonun sonunda süpernatant 10000×g'de santrifüjlenerek ayrılmış ve yaklaşık 400 mL süpernatant örneği elde edilmiştir. Elde edilen süpernatant örneğindeki proteinler %80 doygun amonyum sülfat ile çöktürülmüş ve çökelti örneği 20 mL 1×PBS tamponunda çözülmüştür. Elde edilen konsantrasyon 3 kDa cut-off değerine

sahip snake-skin diyaliz torbasında (Thermo Scientific, ABD) 1×PBS tamponuna karşı gece boyu diyaliz edilerek amonyum tuzları uzaklaştırılmıştır. Diyaliz edilen örnek son konsantrasyonu 5 mM imidazol içeren 1×PBS tamponu ile karıştırılarak Ni-NTA resin içeren kromatografi kolonuna yüklenmiş ve saflaştırma protokolü doğrultusunda 10 mM imidazol içeren yıkama çözeltisi ile muamele sonrasında farklı imidazol konsantrasyonları ile elüsyon yapılmıştır. Saflaştırma aşamalarının her birinden alınan örneklerin SDS-PAGE görüntüsü Şekil 6'da verilmiştir. Ayrıca, saflaştırma aşamasının süpernatant, çöktürme sonrası ve Ni-NTA saflaştırma sonrası diyaliz edilen örneklerde saflaştırma protokolünün verimi hesaplanmıştır (Çizelge 1). En yüksek üretim seviyesine sahip klon ile erlenmayer koşullarında yapılan fermentasyon sonrası elde edilen süpernatant örneğinde  $45.15 \text{ U mL}^{-1}$  lipaz aktivitesine ulaşılmıştır. Bu sonuç, test tüpü koşullarında yapılan denemeler ile karşılaştırıldığında erlenmayer koşullarında üretimin yaklaşık 3.4 kat arttığı görülmüştür.



Şekil 6. Lipaz enziminin saflaştırılma aşamalarına ait SDS-PAGE görüntüsü. M: Protein marker, S: Süpernatant, Conc.: Konsantre edilen süpernatant, FT: Kolondan tutulmadan geçen kısım, W1-W3: Yıkamalar, E1-E2: Elüsyonlar

Çizelge 1. Rekombinant lipaz enziminin saflaştırma aşamalarının verim hesaplamaları

	Toplam aktivite (U)	Toplam protein (mg)	Spesifik Aktivite ( $\text{U mg}^{-1}$ )	Saflaştırma faktörü	Verim (%)
Süpernatant	18 060	132.46	136.34	1	100
Amonyum sülfat çöktürmesi	14 470	52.32	276.57	2.03	80.12
Ni-NTA kolon	10 530	10.01	1052	7.72	58.30

Saflaştırma sonrası yapılan SDS-PAGE analizi sonucu, teorik olarak yaklaşık 42 kDa moleküler ağırlığa sahip lipaz enziminin E1 fraksiyonunda saf olarak elde edilmiştir. Literatürde farklı termofilik mikroorganizmalardan elde edilen lipazların moleküler ağırlığı genellikle ~30-60 kDa arasında değişmekte olup (Salihu ve Alam, 2014), bu çalışmada kullanılan gen kaynağı için tespit edilen protein teorik olarak beklenen büyüklüktedir. Elde edilen fraksiyon diyaliz edilerek enzim aktivitesi, protein konsantrasyonu ve spesifik enzim aktivitesi ölçümlerinde kullanılmıştır. Diyaliz sonrası elde edilen saf protein çözeltisinde aktivite ölçümü sonrası spesifik aktivitesi  $1052 \text{ U mg}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Uygulanan Ni-NTA saflaştırma yönteminde saflaştırma verimi %58.30, saflaştırma katsayısı 7.72 olarak hesaplanmıştır. Daha önce *P. pastoris*'te üretilen *Bacillus* sp. strain L2 kaynaklı lipaz enzimi Ni-NTA yöntemi ile tek aşamada saflaştırılmış ve %63 verimle 1.8 kat saflaştırma sağlanmıştır (Sabri ve ark., 2009).

Doğal mikrobiyal kaynaklardan lipaz üretimi ve saflaştırması yapılan önceki çalışmalarda; *B. methylotrophicus* PS3 suşu ile lipaz üretimi gerçekleştirilmiş ve ardışık uygulanan amonyum sülfat çöktürmesi ve Sephadex G-100 jel kolon kromatografisi yöntemleri ile %24.10 verimle 2.90 kat olarak saflaştırılan lipaz enziminde 693 U mg<sup>-1</sup> spesifik aktivite tespit edilmiştir (Sharma ve ark. (2017)). *G. thermodenitrificans* IBRL-nra suşundan termostabil lipazın saflaştırma işlemi ultrafiltrasyon, Heparin-afinite kromatografisi ve Sephadex G-100 jel kolon kromatografisi yöntemleri ile üç aşamada gerçekleştirilmiş ve son aşamada %9 verimle 34 kat saflaştırılan enzimde 36.7 U mg<sup>-1</sup> spesifik aktivite kaydedilmiştir (Balan et al. 2012). *G. stearothermophilus* Strain-5 suşundan lipaz saflaştırılması için ultrafiltrasyon, Q-Sepharose iyon değişim kromatografisi, Sephadex G-100 jel kolon kromatografisi ve Hidroksil Apatit kromatografisi ile dört aşamada gerçekleştirilen işlemde son aşama %9 verimle 22.6 kat saflaştırılan enzimde 579.22 U mg<sup>-1</sup> spesifik aktivite kaydedilmiştir. *E. coli* ekspresyon sisteminde rekombinant olarak üretilen *G. stearothermophilus* kaynaklı lipaz enzimi ile yapılan çalışmalarda; CM-Sepharose ve DEAE-Sepharose kolon ile yapılan saflaştırma işleminde son aşamada %62.2 verimle 11.6 kat saf enzim elde edilirken (Kim ve ark. 2000), ultrafiltrasyon ve Q HyperD kolon kullanılarak hızlı protein sıvı kromatografisi (FPLC) yöntemi ile son aşamada %71 verimle 18 kat saflaştırma sağlanmıştır (Sinhaikul ve ark., 2001). Elde edilen sonuçlar rekombinant yöntemle üretilen enzimlerin saflaştırılmasında daha yüksek verim elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca, lipaz üretiminde rekombinant teknolojilerin yer alması; elde edilen enzimin saflığını ve verimini artırırken, aynı zamanda genel prosedürün maliyetini de düşürerek daha ekonomik bir seçenek olarak öne çıkmaktadır (Yagmurov ve ark., 2017).

Literatür incelendiğinde bakteriyel kaynaklı lipaz enzimlerinin spesifik aktivite değerlerinin 1.11-2392 U mg<sup>-1</sup> gibi geniş bir aralıkta değiştiği rapor edilmiştir (Javed ve ark., 2018). Bu çalışmanın konusu olan *G. stearothermophilus* lipaz enzimi ile yapılan çalışmalar incelendiğinde Kim ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada *E. coli* ekspresyon sisteminde üretilen enzimin spesifik aktivite değerinin 1690 U mg<sup>-1</sup> olduğu belirtilmektedir. Diğer bir çalışmada ise, aynı gen kaynağı kullanılarak benzer şekilde *E. coli* ekspresyon sisteminde üretilen enzimin spesifik aktivitesinin 811 U mg<sup>-1</sup> olarak analiz edildiği rapor edilmiştir (Sinhaikul ve ark., 2001). Bu çalışmalardan farklı olarak tarafımızdan yapılan çalışmada ökaryotik ekspresyon sisteminde üretilen aynı enzimin spesifik aktivite değeri yaklaşık 1052 U mg<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile kısmen uygunluk göstermekle birlikte, literatürde bu kadar farklı sonuçların olması daha önceki çalışmalarda ve bu çalışmada kullanılan saflaştırma yöntemlerinin birbirinden farklı yöntemler olması ve elde edilen son ürünlerdeki safsızlıklar ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Lipaz enzimi doğada bitkisel, hayvansal ve mikrobiyal olmak üzere çeşitli kaynaklardan izole edilebilmektedir. Bitkisel kaynaklarda genellikle yağlı tohumlardan saflaştırılan lipaz enzimini Mercan Ülkü ve ark. (2019) yağlı bir bitki tohumu olan antep fıstığından elde etmiş ve kinetik özelliklerini belirlemiştir. Rueda-Lopez ve ark. (2016) pasifik mavi yüzgeçli orkinostan izole edilen pankreatik lipazların biyokimyasal karakterizasyonlarını yapmışlardır. Acu ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada süt ve süt ürünlerinden izole edilen 50 laktik asit bakterisinin lipaz üretim yetenekleri taranmış ve lipaz üretimi için optimum koşulları araştırılmıştır. Arık ve ark. (2021) topraktan elde edilen aktinomiset izolatlarının lipaz aktivitelerini analiz etmişler ve lipaz üretimlerini aktiviteye bağlı zon



oluşumlarının ölçümü ile belirlemişlerdir. Yapılan bu çalışmalarda farklı kaynaklardan izole edilen enzimlerin biyokimyasal özelliklerinin de farklılık gösterdiği görülmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda yürütülen proseslerde kullanımda avantaj sağlaması nedeniyle termofilik mikroorganizmalardan izole edilen enzimler endüstriyel alanda daha çok ilgi görmektedir (Zamost ve ark., 1991). Bu durum, çalışmaları endüstriyel öneme sahip enzimleri üreten termofilik mikroorganizmaların izolasyonuna yönlendirmektedir. Aytar ve ark. (2021) Aydın ve Denizli'deki termal alanlardan izole ettikleri termofilik suşların lipaz, amilaz ve proteaz aktivitelerini araştırmış ve izolatlardan %50'sinin lipaz ürettiğini rapor etmişlerdir. Rekombinant DNA teknolojisi ise enzimlerin farklı gen kaynaklarından izole edilebilmesine ve endüstriyel alanda daha kolay uyum sağlayan konukçu ekspresyon sistemlerinde hem daha yüksek üretim seviyelerinde hem de daha ekonomik üretimine imkan sağlamaktadır (Rigoldi ve ark., 2018). Literatürde farklı termofilik mikroorganizma kaynaklarından rekombinant lipaz üretimi üzerine çalışmalar bulunmaktadır (Cho ve ark., 2000; Sinchaikul ve ark., 2001, Zhang ve ark., 2020). Bu çalışmada termofilik *G. stearothermophilus* lipaz enziminin *P. pastoris*'te rekombinant olarak üretimi ve saflaştırılması gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen klon lipaz enzimi üretimi için ökaryotik ekspresyon sistemi olarak alternatif olma potansiyeline sahiptir.

## SONUÇ

Bu çalışmada, *G. stearothermophilus* lipaz enziminin ökaryotik bir ekspresyon sistemi olan *P. pastoris*'te ilk kez rekombinant üretiminin yapılması amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında, *P. pastoris* ekspresyon sistemine göre optimize edilmiş gen dizisi ile *P. pastoris*'te *AOX1* promotörü altında metanol indüksiyonlu hücre dışı lipaz üretimi gerçekleştirilmiştir. Transformasyon sonrası seçilen 10 klon üretim açısından test tüpü koşullarında taranmış ve 5 klonda üretimin başarılı olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen 5 klon ile yapılan üretimler sonucunda en yüksek üretim düzeyine sahip klon belirlenmiştir. Ardından, en yüksek üretim sağlanan klon ile 2 L erlenmayer koşullarında üretim yapılmış ve elde edilen süpernatant çözeltilisinden lipaz enzimi Ni-NTA afinite kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Çalışma sonunda lipaz enzimi için rekombinant üretim sağlayan bir klon başarı ile elde edilmiştir. Deterjan, deri ve kozmetik endüstrilerinde kullanım potansiyeline sahip olan bu enzim; ayrıca gıda alanında peynirlerin hızlı olgunlaştırılmasında, peynir ve benzeri gıda ürünlerinde aroma arttırıcı olarak, et ve balık işleme endüstrilerinde yağsız et üretiminde fazla yağın uzaklaştırılması amacıyla, ayrıca balık yağı hidrolizi ile omega-3 çoklu doymamış yağ asitleri üretiminde değerlendirilebilir. İleride yapılacak çok kopyalı klonlar, üretim koşullarının optimizasyonu ve biyoreaktör koşullarında üretim çalışmaları ile üretim seviyesi ve veriminin daha yüksek seviyelere çıkarılması mümkündür.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FBA-2019-598 no'lu 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

Acu E, Kılıç V, Kıvanç M, 2021. *Enterococcus durans* ile ekstraselüler lipaz üretimi ve karakterizasyonu. Gıda, 46 (2): 474-487.

- Arık G, Yılmaz Sariözlü N, 2021. Toprakta izole edilen aktinomisetlerin lipaz aktivitelerinin belirlenmesi. *Biyolojik Çeşitlilik ve Koruma*, 14(3): 487-492.
- Arpigny JL, Jaeger KE, 1999. Bacterial Lipolytic Enzymes: Classification and Properties. *Journal of Biochemistry*, 343: 177 – 183.
- Aytar M, Bozdoğan B, Başbülbul G, 2021. Aydın ve Denizli'deki sıcak su kaynaklarından izole edilen termofilik bakterilerin lipaz, amilaz ve proteaz aktivitelerinin araştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 27: 570-574.
- Balan A, Ibrahim D, Abdul Rahim R, Ahmad Rashid, FA, 2012. Purification and characterization of a thermostable lipase from *Geobacillus thermodenitrificans* IBRL-nra. *Enzyme Research*, 987523.
- Balcao VM, Malcata FX, 1998. Lipase catalyzed modification of milk fat. *Biotechnology Advances*, 16(2): 309-341.
- Bharathi D, Rajalakshmi G, 2019. Microbial Lipases: An Overview of Screening, Production and Purification. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 22, 101368.
- Carson M, Johnson DH, McDonald H, Brouillette C, Delucas LJ, 2007. His-tag impact on structure. *Acta Crystallographica Section D: Structural Biology*, 63(Pt 3): 295-301.
- Chang SW, Lee GC, Shaw JF, 2006. Efficient Production of Active Recombinant *Candida rugosa* LIP3 lipase in *Pichia pastoris* and Biochemical Characterization of the Purified Enzyme. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 5831-5838.
- Cho AR, Yoo SK, Kim EJ, 2000. Cloning, sequencing and expression in *Escherichia coli* of a thermophilic lipase from *Bacillus thermoleovorans* ID-1. *FEMS Microbiology Letters*, 186(2): 235-238.
- Cregg JM, Tschopp JF, Stillman C, Siegel R, Akong M, Craig WS, Buckholz RG, Madden KR, Kellaris A, Davis GR, Smiley BL, Cruze J, Torregrossa R, Velicelebi G, Thill GP, 1987. High-level expression and efficient assembly of hepatitis B surface antigen in the methylotrophic yeast, *Pichia pastoris*. *Biotechnology*, 5: 479-485.
- Cregg JM, Madden KR, Barringer KJ, Thill GP, Stillman CA, 1989. Functional characterization of the two alcohol oxidase genes from the yeast *Pichia pastoris*. *Molecular and Cellular Biology*, 9: 1316–1323.
- Cregg JM, 2007. *Pichia* Protocols, *Methods in Molecular Biology Series*, 389, 2nd edition, Humana Press Inc., Totowa, NJ. 1-10.
- Eggert T, Pouderoyen GV, Pencreac'h G, Douchet I, Verger R, Dijkstra BW, Jaeger KE, 2002. Biochemical Properties and Three-Dimensional Structures of Two Extracellular Lipolytic Enzymes from *Bacillus subtilis*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 26: 37–46.
- Javed S, Azeem F, Hussain S, Rasul I, Siddique MH, Riaz M, Afzal M, Kouser A, Nadeem H, 2018. Bacterial lipases: A review on purification and characterization. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 132: 23-34.
- Karaoğlan M, Erden-Karaoğlan FE, Inan M, 2016. Comparison of ADH3 promoter with commonly used promoters for recombinant protein production in *Pichia pastoris*. *Protein Expression and Purification*, 121: 112-117.
- Karaoğlan M, Erden-Karaoğlan F, 2020. Effect of codon optimization and promoter choice on recombinant endopolygalacturonase production in *Pichia pastoris*. *Enzyme and Microbial Technology*, 139, 109589.
- Karaoğlan M, Erden-Karaoğlan F, 2021. Extracellular Production and Purification of the  $\beta$ -glucanase in *Pichia pastoris* Expression System. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 14 (2): 620-630.
- Kim MH, Kim HK, Lee JK, Park SY, Oh TK, 2000. Thermostable Lipase of *Bacillus stearothermophilus*: High-level production, purification, and calcium-dependent Thermostability. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 64(2): 280-286.
- Kulkarni N, Gadre RV, 1999. A Novel Alkaline, Thermostable, Protease-free Lipase from *Pseudomonas sp.* *Biotechnology Letters*, 21: 897-899.
- Mercan Ülkü D, Gidiş M, Bülbül M, 2019. Antep fıstığı (*Pistacia vera*) tohumundan lipaz enziminin saflaştırılması ve kinetik özelliklerinin belirlenmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 6(3): 588-595.

- Messaoudi A, Belguith H, Gram I, Hamid JB, 2010. Classification of EC3.2.2.3 Bacterial true lipase using phylogenetic analysis. *African Journal of Biotechnology*, 9(48): 8243-8247.
- Minning S, Schmidt-Dannert C, Schmid RD, 1998. Functional expression of *Rhizopus oryzae* lipase in *Pichia pastoris*: high-level production and some properties. *Journal of Biotechnology*, 66(2-3): 147-56.
- Prathumpai W, Flitter SJ, McIntyre M, Nielsen, J, 2004. Lipase production by recombinant strains of *Aspergillus niger* expressing a lipase-encoding gene from *Thermomyces lanuginosus*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 65: 714-719.
- Quyen DT, Schmidt-Dannert C, Schmid RD, 2003. High-Level expression of lipase from *Bacillus thermocatenuatus* BTL2 in *Pichia pastoris* and some properties of the recombinant lipase. *Protein Expression and Purification* 28: 102-110.
- Rigoldi F, Donini S, Redaelli A, Parisini E, Gautieri A, 2018. Review: Engineering of thermostable enzymes for industrial applications. *APL Bioengineering*, 2(1), 011501.
- Rueda-Lopez S, Martinez-Montano E, Viana MT, 2016. Biochemical characterization and comparison of pancreatic lipases from the Pasific Bluefin Tuna, *Thunnus orientalis*; Totoaba, *Totoaba macdonaldi*; and Striped Bass, *Morone saxatilis*. *Journal of the World Aquaculture Society* 48(1): 156-165.
- Sabri S, Rahman RN, Leow TC, Basri M, Salleh AB, 2009. Secretory expression and characterization of a highly Ca<sup>2+</sup>-activated thermostable L2 lipase. *Protein Expression and Purification*, 68(2): 161-166.
- Salihu A, Alam Z. 2014. Thermostable lipases: an overview of production, purification and characterization. *Biosciences Biotechnology Research Asia* 11(3): 1095-1107.
- Saisubramanian N, Krithika L, Dileena KP, Sivasubramanian S, Puvanakrishnan R, 2004. Lipase assay in soils by copper soap colorimetry. *Analytical Biochemistry*, 330: 70-73.
- Sharma R, Chisti Y, Banerjee UC, 2001. Production, Purification Characterization and Applications of Lipases. *Biotechnology Advances*, 19: 627-662.
- Sharma R, Soni S, Vohra R, Gupta L, Gupta J, 2002. Purification and Characterization of a Thermostable Alkaline Lipase from a New Thermophilic *Bacillus sp.* RSJ-1. *Process Biochemistry*, 37: 1075-1084.
- Sharma P, Sharma N, Pathania S, Handa, S, 2017. Purification and characterization of lipase by *Bacillus methylotrophicus* PS3 under submerged fermentation and its application in detergent industry, *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 15(2): 369-377.
- Sifour M, Saeed HM, Zaghoul TI, Berekaa MM, Abdel-Fattah YR, 2010. Purification and properties of a lipase from thermophilic *Geobacillus stearothermophilus* strain-5. *International Journal of Biological Chemistry*, 4(4):203–212.
- Sinchaikul S, Sookkheo B, Phutrakul S, Pan FM, 2001. Optimization of a thermostable lipase *Bacillus stearothermophilus* P1: Overexpression, Purification and Characterization. *Protein Expression and Purification*, 22: 388-398.
- Spiestersbach A, Kubicek J, Schäfer F, Block H, Maertens B, 2015. Purification of His-Tagged Proteins. *Methods in Enzymology*, 559: 1-15.
- Wu S, Letchworth GJ, 2004. High efficiency transformation by electroporation of *Pichia pastoris* pretreated with lithium acetate and dithiothreitol. *Biotechniques*, 36: 152-154.
- Zamost BL, Nielsen HK, Starnes RL, 1991. Thermostable enzymes for industrial applications. *Journal of Industrial Microbiology*, 8: 71-81.
- Zhang J, Tian M, Lv P, Luo W, Wang Z, Xu J, Wang Z, 2020. High-efficiency expression of the thermophilic lipase from *Geobacillus thermocatenuatus* in *Escherichia coli* and its application in the enzymatic hydrolysis of rapeseed oil. *3 Biotech*, 10(12): 523.
- Zhou WJ, Yang JK, Mao L, Miao LH, 2015. Codon optimization, promoter and expression system selection that achieved high-level production of *Yarrowia lipolytica* lipase in *Pichia pastoris*. *Enzyme and Microbial Technology*, 71: 66-72.

**Atıf İçin:** Uysal M B, Özkal S G, 2022. Limon Kabuklarının Sıcak Hava, Mikrodalga ve Sıcak Hava-Mikrodalga Kombinasyonu ile Kurutulması. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2223 - 2236.

**To Cite:** Uysal M B, Özkal S G, 2022. Drying of Lemon Peels with Hot Air, Microwave and Hot Air-Microwave Combination. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2223 - 2236.

### **Limon Kabuklarının Sıcak Hava, Mikrodalga ve Sıcak Hava-Mikrodalga Kombinasyonu ile Kurutulması**

Mahmut Burak UYSAL<sup>1</sup>, Sami Gökhan ÖZKAL<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, limon kabuğu örneklerinin mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga ile sıcak havanın kombinasyonlarıyla gerçekleştirilen kurutma işlemlerinin kuruma performansları araştırılmıştır. Çalışmada üç farklı sıcaklık değeri (40, 50 ve 60°C) ve üç farklı mikrodalga gücü (90, 180 ve 360 W) kullanılmıştır. Kurutma koşullarının kuruma hızı ile kuruma süresine etkileri tespit edilmiştir. Limon kabuklarının kuruma kinetiğini en iyi ifade eden modellerin Page ve Modifiye Page modelleri olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık ve mikrodalga gücünün artışıyla birlikte örneklerin kuruma hızı artarken, kuruma süreleri azalmıştır. 60°C sıcak hava ile 360 W mikrodalga kombinasyonu ile yapılan kurutma işleminin en yüksek kuruma hızına sahip olduğu görülmüştür. Bu koşul 24 dakika ile en kısa kuruma süresine sahip kurutma işlemi olmuştur. Kurutma işlemlerinin limon kabuklarının rengine olan etkisi L\*, a\*, b\*, Hue açısı, Kroma ve ΔE\* değerleri belirlenerek taze ve kuru örnekler arasındaki renk farklılıkları incelenmiştir. Yüksek mikrodalga gücünün örneklerin rengine kararmalara neden olmasından dolayı limon kabuklarının kurutulmasında 90 ve 180 W kullanılması daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan tüm kurutma işlemlerinin sonucunda taze örnekler göre kuru örneklerde toplam fenolik madde miktarının arttığı, antioksidan aktivitenin ise azaldığı saptanmıştır. Kuruma süresi en uzun olan 40°C sıcak havada yapılan kurutmada antioksidan aktivitedeki azalma %85.54 ile en fazladır. 60°C sıcak hava ile 360 W mikrodalga kombinasyonu ile yapılan kurutma işlemi, toplam fenolik maddenin %186.11 ile en fazla artış olduğu kurutma koşul olarak saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Limon kabuğu, kurutma, mikrodalga, sıcak hava, kinetik modelleme

### **Drying of Lemon Peels with Hot Air, Microwave and Hot Air-Microwave Combination**

**ABSTRACT:** In this study, the drying performance of lemon peel samples was investigated by drying processes with microwave, hot air and their combinations. Three different temperatures (40, 50 and 60°C) and three different microwave powers (90, 180 and 360 W) were used. Effects of drying conditions on drying rate and drying time were determined. Page and Modified Page models were found to be the best expressing models of the drying kinetics of lemon peels. With the increase in temperature and microwave power, the drying rate increased, while the drying time decreased. It was observed that the drying process performed with the combination of 60°C hot air and 360 W microwave had the highest drying rate with the shortest drying time of 24 minutes. The effect of drying processes on the color of lemon peels was determined by determining the L\*, a\*, b\*, Hue angle, Chroma and ΔE\* values and the color differences between fresh and dry samples. Due to the darkening of the samples under high microwave power, it was concluded that the use of 90 and 180 W is more suitable than 360 W. Total amount of phenolic substances increased in the dried samples compared to the fresh samples, while the antioxidant activity decreased. At 40°C, which has the longest drying time, the decrease in antioxidant activity was the highest with 85.54%. The drying process performed with the combination of 60°C and 360 W was the drying condition in which the total phenolic content increased the most with 186.11%.

**Keywords:** Lemon peel, drying, microwave, hot air, kinetic modeling

<sup>1</sup> Mahmut Burak UYSAL (Orcid ID: 0000-0001-9078-9540), Sami Gökhan ÖZKAL (Orcid ID: 0000-0001-5040-9814), Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Denizli, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Sami Gökhan ÖZKAL, e-mail: sgozkal@pau.edu.tr

Bu çalışma Mahmut Burak UYSAL'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Limon, portakal ve mandalina başta olmak üzere turunçgiller Türkiye’de yaygın olarak yetiştirilmektedir (Cesur, 2014). Türkiye’de yetiştirilen turunçgillerin % 48’i portakal, % 24’ü mandalina, % 21’i limon, % 5’i greyfurt ve kalan kısım ise diğer turunçgillerin çeşitleridir (Saraçoğlu, 2017).

Turunçgiller C vitamini, pektin, kalsiyum, diyet lifi, fenolik bileşikler gibi bileşikler içerirler. Bu bileşikler sağlık açısından olumlu etkilere sahiptir (Cesur, 2014). Turunçgillerin yenilen kısmının dışında, atık kısım olarak düşünülen meyvenin çekirdeği ve kabuğu halk arasında çeşitli hastalıkların tedavisinde (diyabet, yüksek tansiyon gibi) kullanılmaktadır. Ayrıca turunçgillerin kabuklarının toplam fenolik madde, mineral madde ve vitamin içeriği bakımından meyvenin kendisinden ve suyundan daha zengin olduğu belirlenmiştir (Güzel ve ark., 2017). Limon kabuklarının da toplam fenolik madde miktarının meyvenin kendisinde bulunandan oldukça fazla olduğu saptanmıştır (Gorinstein ve ark., 2001)

Gıdaların muhafazası için kurutmanın kullanımı çok yaygındır. Geleneksel kurutma yöntemlerinin yanı sıra teknolojinin de gelişmesiyle birlikte birçok yeni kurutma yöntemi bulunmuş olup, bunlardan önemli bir yere sahip olan mikrodalga kurutmadır. Maskan (2000) tarafından yapılmış bir çalışmada muz dilimlerinin 60°C sıcaklığa ve 1.45 m/s hava hızına sahip tepsili kurutucu ile mikrodalga fırının (350, 490 ve 700 W) ayrı ayrı ve kombinasyonları kullanılarak kurutulduğu görülmüştür. En uzun süren kurutma yönteminin tepsili kurutucu olduğu belirlenmiş ve kombinasyon kullanımı kuruma süresini azalttığı görülmüştür. Horuz ve ark., (2017a) yaptıkları çalışmada 3 farklı sıcaklık (50, 60 ve 70°C) ve birlikte hibrit olarak adlandırılan hava sıcaklığına ilave olarak 3 farklı mikrodalga gücü (120, 150 ve 180 W) kullanılarak vişne örnekleri kurutulmuştur. Alibaş (2007)’nin yapmış olduğu çalışmada kabak dilimlerini 1 m/s hava hızına sahip fırında 50, 75°C’de ve 160, 350 W mikrodalga gücünde ve son olarak da bu 2 sistemin kombinasyonu şeklinde 3 farklı yöntemle kurutmuştur. İzli (2016) yaptığı çalışmada kayısının konvektif, mikrodalga ve bunların kombinasyonu ile kurutulmasını incelemiştir. Konvektif olarak 50 ve 75°C, mikrodalga gücü olarak da 90 ve 160 W kullanmıştır. Horuz (2018) elma, kayısı, vişne, domates, kırmızıbiber ve nane üzerine yaptığı çalışmada 3 farklı sıcaklığı (50, 60 ve 70°C) tek başına ve 120, 150 ve 180 W mikrodalga güçleriyle kombinleyerek bu yöntemlerin karşılaştırmasını yapmıştır. Örneklerin tamamında kuruma süreleri kombinasyonların kullanımında konvektif sisteme göre azalmıştır. Alibaş (2006) tarafından yapılan çalışmada 50, 75 ve 100°C sıcaklıklarda konvektif ve 350, 500 ve 650 W güçlerde mikrodalga ve konvektif-mikrodalga olmak üzere 3 farklı yöntemle pazı yaprağı kurutması gerçekleştirilmiştir.

Literatürde mikrodalğanın sıcak hava ile kurutma ve diğer kurutma yöntemlerinde ön işlem olarak ya da kombinasyon şeklinde kullanılmasına yönelik çalışmaların olduğu görülmekte olup bu durum mikrodalğanın kurutma teknolojisindeki öneminin gitgide artmakta olduğunu göstermektedir. Fakat limon kabukları için bu alanda yeterli çalışmanın yapılmadığı görülmüştür. Kurutulmuş limon kabukları bazı bitkisel çay ve fabrikasyon gıda ürünlerinin üretiminde girdi olarak kullanılmaktadırlar. Kurutulan gıda ürünlerinin tümünde olduğu gibi limon kabukları için de en hızlı ve kalite kaybının en az düzeyde olduğu kurutma yönteminin belirlenmesi önem arz etmektedir. Mikrodalga ve sıcak hava kombinasyonu ile kurutmanın bu bakımdan faydaları olabildiğinden dolayı, bu çalışmada mikrodalğanın sıcak hava ile kombinasyonu ile farklı koşullarda limon kabukları kurutulurken, limon kabuklarının kuruma kinetiği ve bazı kalite özelliklerine mikrodalga ve sıcak hava kombinasyonu ile kurutmanın etkileri araştırılmıştır.

## MATERYAL ve METOT

### Materyal

Bu çalışmada materyal olarak kullanılan Enterdonat cinsi limon (Citrus limon) örnekleri Denizli ilinden temin edilmiştir. Örnekler kurutma analizlerinde kullanılabilecek kadar parafilm ile sarılı halde  $4\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  sıcaklığındaki buzdolabında muhafaza edilmiştir. Öncelikle örneklerin kabuklarının başlangıç nem içeriği değerlerinin bulunması için  $6\pm 0.3$  g kabuk  $105^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta etüv kullanılarak ağırlıkları sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

### Örnekleme Yöntemi ve Analizler

Kurutma öncesinde temin edilen limonların kabuklarından 1 cm x 1 cm boyutlarında kare şeklinde kesilerek 4 mm kalınlığında örnekler hazırlanmıştır. Kurutma işlemlerinde her bir paralel için bu örneklerden 16 tanesi tepsilere dizilerek kullanılmış olup, kurutma öncesinde her bir tepsideki toplam ürün miktarı  $3.8 \pm 0.5$  g olarak ölçülmüştür. Kurutma deneyleri mikrodalga özellikli ve  $1.0 \text{ m s}^{-1}$  hava hızına sahip fırın (Siemens HN678G4S1 Ankastre Fırın, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemleri  $40, 50, 60^{\circ}\text{C}$  sıcak hava ve  $90, 180, 360 \text{ W}$  mikrodalga güçlerinin ayrı ayrı ve kombinasyonlar şeklinde kullanılmasıyla yapılmıştır. Kurutma işlemleri sırasında örnekler fırından çıkartılarak çok kısa bir sürede tartılıp tekrar fırına yerleştirilmiştir. Tartımlar ilk 30 dakika içerisinde 5 dakikada bir, ilk 30 dakikadan sonra ise her 15 dakikada bir olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Renk, antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde analizleri taze ve kuru örneklerde gerçekleştirilmiştir. Kuru örnek olarak kurutma işlemleri sonrası nem içeriği %15'e düşürülen limon kabukları kullanılmıştır. %15 nem içeriğine sahip kuru örnekler analizler yapılabilecek kadar  $-18^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilmiştir.

Taze ve kurutulmuş örneklerinin  $L^*, a^*, b^*$  değerleri renk ölçüm cihazı (PCE-CSM 2, Almanya) kullanılarak tespit edilmiştir. Örneklerin Hue açısı, Kroma ve toplam renk sapması ( $\Delta E^*$ ) değerleri taze limon kabuğuna ait renk değerleri ( $L_0^*, a_0^*, b_0^*$ ) referans kabul edilerek Eşitlik 1, 2 ve 3 kullanılarak hesaplanmıştır (Seerangurayar ve ark., 2019).

$$\text{Hue açısı} = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (1)$$

$$\text{Kroma} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (2)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{[(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2]} \quad (3)$$

Toplam fenolik madde tayini Folin-Ciocalteu (FC) metoduna göre gerçekleştirilmiştir (Singleton ve ark., 1999). Antioksidan aktivite tayini 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) metodu uygulanarak gerçekleştirilmiştir (Thaipong ve ark., 2006).

### Hesaplamalar

Kurutma işlemi sırasında limon kabuklarının nem içeriği değerleri Eşitlik 4. kullanılarak belirlenmiştir;

$$M_t = (m - KM)/KM \quad (4)$$

Burada,  $M_t$  herhangi bir  $t$  anındaki nem içeriğini ( $\text{g su g kuru madde}^{-1}$ ) belirtirken,  $m$  örnek miktarını ( $\text{g}$ ),  $KM$  ise örneğin içerdiği kuru madde miktarını ( $\text{g}$ ) belirtmektedir (Demiray 2015).

Kuruma hızı, kuruma zamanına bağlı olarak nem içeriğinin değişimini gösteren eğrilerinin türevleri alınarak belirlenmiştir, birimi  $\text{g su g kuru madde}^{-1} \text{ dakika}^{-1}$  olarak ifade edilmektedir.

$$\text{Kuruma Hızı} = (M_t + dt - M_t)/dt \quad (5)$$

Burada,  $M_t+dt$  herhangi bir  $t+dt$  anındaki nem içeriği değerini ( $\text{g su.g kuru madde}^{-1}$ ),  $M_t$  herhangi bir  $t$  anındaki nem içeriğini ( $\text{g su g kuru madde}^{-1}$ ) ve son olarak  $dt$  kuruma zamanını ifade etmektedir (Demiray, 2009).

Nem oranı Eşitlik 6'dan hesaplanmıştır.

$$MR = (M_t - M_e)/(M_0 - M_e) \quad (6)$$

Eşitlikte MR nem oranını (birimsiz),  $M_t$  herhangi bir t anındaki nem içeriğini (g su/g kuru madde<sup>-1</sup>),  $M_e$  denge anındaki nem içeriğini (g su/g kuru madde<sup>-1</sup>),  $M_0$  ise başlangıç nem içeriğini (g su/g kuru madde<sup>-1</sup>) ifade etmektedir (Zambak, 2015).

Gıdaların kurutulması sırasında kütle transferi meydana gelmektedir. Etkin difüzyon katsayısı bu kütle transferinin önemli ölçütlerinden biridir. Etkin difüzyon katsayısı limon kabuğu örnekleri için, Fick'in ikinci yasasından dilim kabulü yapılarak (Eşitlik 7) hesaplanmıştır (Tüfekçi, 2014).

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{4L^2}\right) \quad (7)$$

$D_{eff}$  etkin difüzyon katsayısını (m<sup>2</sup> saat<sup>-1</sup>), L dilim kalınlığını (m) ve t kuruma zamanını (saat) ifade etmektedir (Tüfekçi, 2014).

Uzun kurutma süreleri için Eşitlik 7'nin ilk terimleri kullanılarak basitleştirilip çözüm için logaritmik formda yazıldığında Eşitlik 8 elde edilmektedir (Kocayığıt, 2010).

$$\ln MR = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_{eff}}{4L^2} t \quad (8)$$

Bu ifadeye göre deneylerden elde edilen MR değerlerinin doğal logaritmasının kuruma süresine karşılık grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden (Eşitlik 9) etkin difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

$$\text{Eğim} = \frac{\pi^2 D_{eff}}{4L^2} \quad (9)$$

$L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , Hue açısı, Kroma, toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivite değerlerinin yüzde değişimleri Eşitlik 10 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Yüzde Değişim} = [(Son Değer/İlk Değer) - 1] \times 100 \quad (10)$$

### Kuruma Kinetiğinin Modellenmesi

Limon kabuklarının kurutulmasıyla elde edilen kuruma süresi ile nem oranı arasındaki ilişkinin ifade edilmesi için 5 farklı kurutma modeli denenmiştir. Bu modeller Çizelge 1'de verilmiştir

**Çizelge 1.** Limon kabuğu örnekleri için kullanılan matematiksel modeller

No	Model Adı	Model	Kaynak
1	Page	$MR = \exp(-kt^n)$	Arslan ve Özcan (2010)
2	Modifiye Page	$MR = \exp(-(kt)^n)$	Wang ve ark. (2007)
3	Lewis	$MR = \exp(-kt)$	Özel (2010)
4	Logaritmik	$MR = a \cdot \exp(-kt) + c$	Mcminn (2006)
5	Henderson ve Pabis	$MR = a \cdot \exp(-kt)$	Zambak (2015)

Deneysel verilerin model Eşitliklerine uyumun tespit edilmesi için tahmini standart hata (RMSE) ve  $\chi^2$  değerleri (Eşitlik 11 ve 12) hesaplanmıştır.

$$RMSE = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{tahmini,i} - MR_{deneysel,i})^2 \right]^{1/2} \quad (11)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{deneysel,i} - MR_{tahmini,i})^2}{N - n} \quad (12)$$

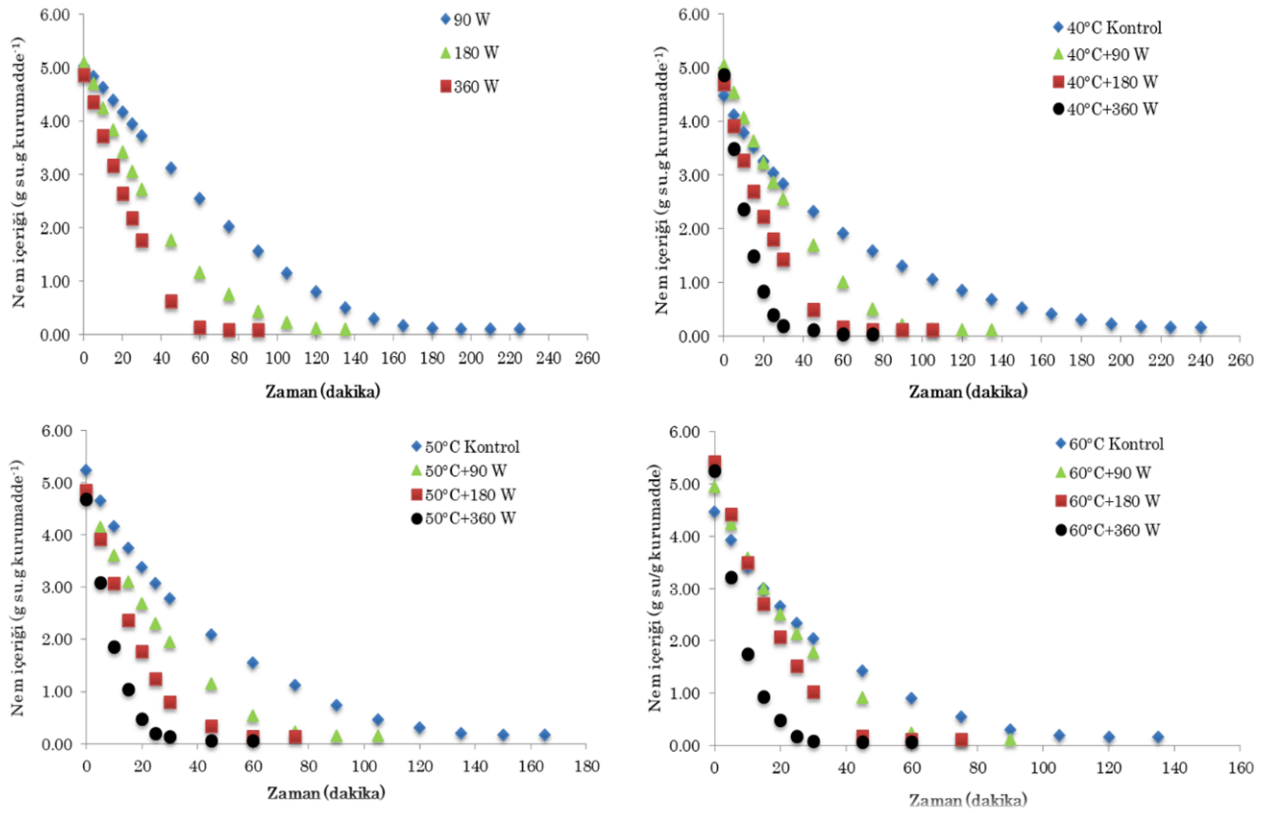
## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Nem İçeriği

Bu çalışmada kullanılan limon kabuğu örneklerinin başlangıç nem içeriği ortalama  $M_0 = 4.91$  g su g kuru madde<sup>-1</sup> olarak saptanmıştır. Örneklerin kurutma sırasında zamana bağlı olarak nem içeriğindeki değişimler Şekil 1’de gösterilmiştir.

Genel olarak sıcak hava-mikrodalga kombinasyonlarıyla yapılan kurutma işlemlerinde mikrodalga gücünün artırılmasıyla kuruma sürelerinde kısaltmalar meydana gelmiştir. Örneklerin 0.2 g su.g kuru madde<sup>-1</sup> nem içeriğine gelme süreleri Şekil 1’den görülebilir. En kısa kurutma süresi 60°C ile 360 W’ın kombine edildiği kurutma işleminde gözlenmiş olup, örneklerin 5.26 g su g kuru madde<sup>-1</sup> nem içeriğinden 0.2 g su g kuru madde<sup>-1</sup>’e gelme süresi 24 dakika olarak hesaplanmıştır. 60°C+360 W kombinasyonu kurutma koşulları içerisinde en yüksek sıcaklık ve mikrodalga gücü değerine sahip olan kombinasyon olup bu kombinasyonda en yüksek kuruma hızının görülmesi bu koşullarda suyun buharlaşma hızının en yüksek değerinde olmasından dolayı olabilir.

Benzer sonuçlar başka çalışmalarda da tespit edilmiştir. Horuz (2018) yaptığı çalışmada elma örneklerini 50, 60, 70°C sıcaklıklar ve 120, 150, 180 W mikrodalga güçleri ile ayrı ayrı ve kombinasyonlar şeklinde kurutmuş ve çalışmanın sonucunda en yüksek kuruma hızı ve en kısa kuruma süresinin 70°C+180 W kombinasyonuna ait olduğunu belirlemiştir. Alibaş (2006) pazı yaprağı üzerine yaptığı çalışmada 50, 75 ve 100°C sıcaklıklar ile 350, 500 ve 650 W mikrodalga güçlerini ayrı ayrı ve kombinasyon şeklinde kullanarak kurutma işlemlerini gerçekleştirmiş ve en yüksek kuruma hızı ve en kısa kuruma süresinin olduğu kurutmanın 100°C+650 W kombinasyonu olduğunu belirtmiştir.



Şekil 1. Kurutulan limon kabuğu örneklerinin nem içeriğinin kuruma zamanı ile değişimi

### Kurutma Hızı

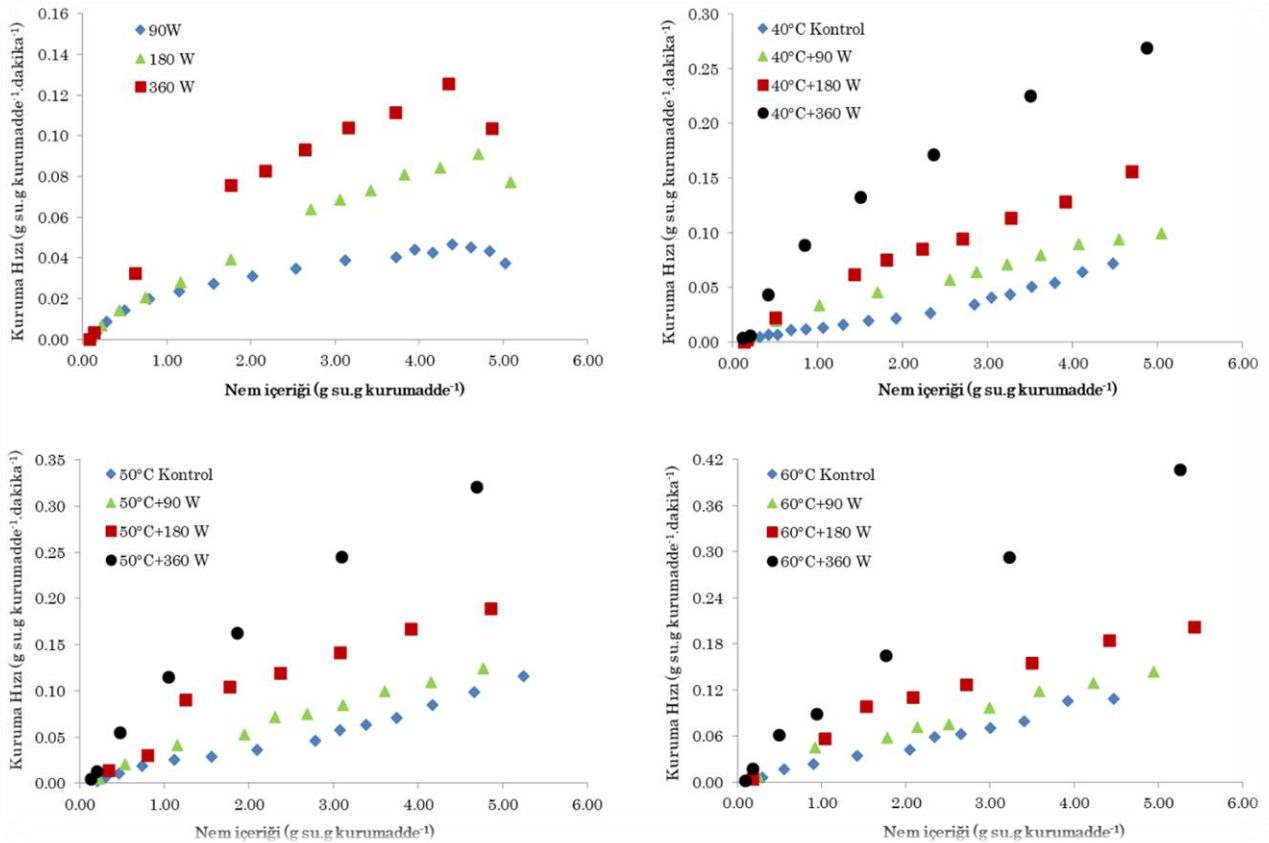
Mikrodalğanın sıcak havayla birlikte kullanılmasının nem içeriğine etkisini incelemek için farklı sıcaklıklarda sıcak hava ve mikrodalga kombinasyonlarıyla kurutulan limon kabuğu örneklerinin



kuruma hızlarının nem içeriğine bağlı olarak değişimi Şekil 2’de verilmiştir.

Limon kabuğunun 90, 180, 360 W mikrodalga güçleriyle kurutulmasında ilk önce artan hız kuruma periyodu ve ardından azalan hızda kuruma periyodunun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bunun nedeni örneklerin mikrodalga ile kurutulması sırasında ısınmanın içten olması nedeniyle kurumanın da örneklerin iç kısmından başlayarak dış yüzeye doğru gerçekleşmesi olabilir. 40, 50 ve 60°C’de gerçekleştirilen kurutmaların ve sıcak hava-mikrodalga kombinasyonları ile yapılan kurutmaların azalan kurutma hızı periyodunda gerçekleştiği belirlenmiştir. Mikrodalğanın sıcak havaya ilave olarak kullanılmasıyla birlikte mikrodalga gücünün ve sıcaklığın yükseltilmesi sonucu kuruma hızında artış meydana gelmiştir. Kuruma hızları arasındaki bu farklılıklar örneğin nem içeriği düştükçe azalmıştır. Örneklerin kurutulmasında en yüksek kuruma hızına sahip kurutma koşulunun 60°C+360 W kombinasyonu olduğu saptanmıştır.

Horuz ve ark. (2017b) domates dilimlerini 60°C sabit sıcaklıkta 120, 150 ve 180 W mikrodalga gücüne ilave 0 (ultrases uygulaması yapılmamış), 20 ve 40 dakikalık ultrases uygulaması ile kurutmuşlardır. Ultrases uygulaması yapılmayan örneklerde 60°C+180 W kombinasyonunun en yüksek kuruma hızına sahip olduğu belirlenmiştir. Soysal (2004) yaptığı çalışmada 360-900 W arasındaki 7 mikrodalga gücünde gerçekleştirdiği kurutmalarda maydanozun kurutma karakteristiklerini incelemiştir. Çalışmada öncelikle kuruma hızının yükseldiği ardından ise mikrodalga değerlerine bağlı olarak sabit hızda ya da azalan hızda kuruma periyotları şeklinde devam ettiği saptanmıştır.



Şekil 2. Kurutulan limon kabuğu örneklerinin kuruma hızlarının nem içeriği ile değişimi

### Renk Değişimi

Farklı kurutma şartlarının limon kabuklarının L\*, a\*, b\* değerlerine etkilerinin belirlenmesi için bu özelliklerde meydana gelen değişimler % olarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2’te verilmiştir.

**Çizelge 2.** Limon kabuğu örnekleri için taze ve kurutulmuş örneklere ait L\*, a\*, b\*, Hue açısı ve Kroma değerleri arasındaki yüzde değişimler ile  $\Delta E^*$  değerleri

Kurutma Şartları	% Değişim					$\Delta E^*$
	L*	a*	b*	Hue Açısı	Kroma	
90 W	-4.60±1.06 <sup>a</sup>	31.99±8.21 <sup>e<sup>f</sup></sup>	-7.27±1.07 <sup>c</sup>	-6.96±1.16 <sup>g</sup>	-4.73±1.17 <sup>d</sup>	7.79±1.10 <sup>i</sup>
180 W	-3.65±1.83 <sup>a</sup>	57.11±8.44 <sup>d</sup>	-10.27±1.29 <sup>d</sup>	-12.47±1.32 <sup>h</sup>	-5.09±1.25 <sup>d</sup>	12.13±1.32 <sup>ef</sup>
360 W	-14.49±0.57 <sup>d</sup>	289.44±16.39 <sup>c</sup>	-17.57±1.01 <sup>e</sup>	-41.46±1.48 <sup>i</sup>	12.52±2.96 <sup>c</sup>	42.65±2.09 <sup>c</sup>
40°C	-6.63±1.69 <sup>b</sup>	1.67±7.46 <sup>h</sup>	-4.85±4.39 <sup>ab</sup>	-1.05±1.76 <sup>a</sup>	-4.55±4.05 <sup>d</sup>	6.04±2.09 <sup>j</sup>
50°C	-11.23±1.52 <sup>c</sup>	7.37±4.07 <sup>gh</sup>	-4.03±1.29 <sup>a</sup>	-1.91±0.68 <sup>ab</sup>	-3.43±1.27 <sup>d</sup>	7.75±1.10 <sup>i</sup>
60°C	-11.86±4.33 <sup>c</sup>	9.08±6.83 <sup>gh</sup>	-5.04±3.46 <sup>ab</sup>	-2.54±1.09 <sup>bc</sup>	-4.17±3.69 <sup>d</sup>	8.97±2.01 <sup>hi</sup>
40°C+90 W	-11.62±3.91 <sup>c</sup>	15.04±7.61 <sup>efgh</sup>	-5.49±0.92 <sup>abc</sup>	-3.61±1.29 <sup>cd</sup>	-4.27±0.95 <sup>d</sup>	8.74±1.89 <sup>hi</sup>
40°C+180 W	-14.78±0.36 <sup>d</sup>	26.45±7.36 <sup>efg</sup>	-4.35±0.75 <sup>a</sup>	-5.31±1.13 <sup>ef</sup>	-2.45±0.98 <sup>d</sup>	10.68±0.44 <sup>fg</sup>
40°C+360 W	-21.79±2.45 <sup>f</sup>	370.16±32.76 <sup>b</sup>	-25.67±1.76 <sup>g</sup>	-55.21±1.12 <sup>j</sup>	27.96±4.01 <sup>b</sup>	62.89±2.09 <sup>b</sup>
50°C+90 W	-14.18±1.09 <sup>d</sup>	18.93±4.81 <sup>efgh</sup>	-5.41±2.02 <sup>abc</sup>	-4.25±0.84 <sup>de</sup>	-3.96±2.01 <sup>d</sup>	10.19±0.51 <sup>gh</sup>
50°C+180 W	-15.98±1.25 <sup>d</sup>	27.22±4.30 <sup>efg</sup>	-5.29±1.56 <sup>abc</sup>	-5.39±0.75 <sup>ef</sup>	-3.44±1.43 <sup>d</sup>	11.34±1.00 <sup>fg</sup>
50°C+360 W	-24.96±1.23 <sup>g</sup>	447.81±64.28 <sup>a</sup>	-22.98±0.88 <sup>f</sup>	-56.35±1.07 <sup>j</sup>	34.46±2.65 <sup>a</sup>	65.32±2.40 <sup>a</sup>
60°C+90 W	-18.78±1.40 <sup>e</sup>	28.74±6.17 <sup>efg</sup>	-6.47±2.26 <sup>bc</sup>	-5.61±0.82 <sup>f</sup>	-4.62±2.27 <sup>d</sup>	13.52±1.37 <sup>de</sup>
60°C+180 W	-20.76±1.48 <sup>f</sup>	35.15±19.22 <sup>e</sup>	-6.53±1.28 <sup>bc</sup>	-5.78±1.86 <sup>f</sup>	-4.73±1.72 <sup>d</sup>	14.75±1.30 <sup>d</sup>
60°C+360 W	-24.59±0.78 <sup>g</sup>	384.56±28.17 <sup>b</sup>	-22.49±0.95 <sup>f</sup>	-55.49±1.23 <sup>j</sup>	34.46±2.67 <sup>a</sup>	64.36±2.15 <sup>ab</sup>

Her bir sütun için farklı harfler değerlerin  $p < 0.05$  seviyesinde farklı olduğunu ifade etmektedir.

Limon kabuklarının kurutulmasıyla birlikte L\* değerinde azalma meydana gelmiştir (“% Değişim” değerinin “-” olarak bulunması azalmayı göstermektedir). Sıcaklığın ve mikrodalga gücünün artmasıyla L\* değerindeki bu azalmanın arttığı saptanmıştır.

Limon kabuğu örneklerinin a\* değeri kurutmaya birlikte artmıştır. Sıcaklık ve mikrodalga gücü değerlerinin yükseltilmesiyle a\* değerindeki artışın yükseldiği tespit edilmiştir. Örneklerin 180 W, 360 W ve bu mikrodalga gücünün sıcak hava ile kombinasyonlarında kurutulmasının a\* değerleri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptanmıştır ( $p < 0.05$ ). Bu kurutmalarda 180 W mikrodalga gücünde örneklerin bazı bölgelerinde kararmalar meydana gelirken, 360 W ve 360 W mikrodalga gücünün sıcak hava ile kombinasyonlarının kullanıldığı kurutmalarda örneklerin renginin tamamen karardığı görülmüştür. Bu renk değişikliklerin kabukta bulunan flavonoidlerin kurutma esnasında zarara uğramasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer koşullarda kurutulan ürünlerin a\* değerleri için de benzer değerler elde edilmiştir.

Kabukların b\* değerlerinde kurutma işlemi sonrası azalma belirlenmiştir. En çok azalma 360 W ve 360 W ile sıcak hava kombinasyonlarında (% 17.57 – 25.67 aralığında) saptanmıştır. Limon kabuğu için sarılık (b\*) değeri renk kriterleri açısından önemlidir. Sarılık değerinin 360 W ve bu mikrodalga gücünün sıcak hava ile kombinasyonlarındaki kurutmalarda önemli derecede düştüğü görülmüştür. Bunun sebebi olarak örneklerde meydana gelen kararmalar olduğu düşünülmektedir. Diğer kurutma koşullarında ise sarılık değeri taze örneklere göre çok az bir düşüş göstermiştir.

Kabukların kurutulması sonucu Kroma ve Hue açısındaki değişimler ile Toplam Renk Değişimi ( $\Delta E^*$ ) değerleri de Çizelge 2’te verilmiştir. Örneklerin  $\Delta E^*$  değerinde sıcaklık ve mikrodalga gücünün artmasıyla birlikte bir artış meydana gelmiştir. Bu da sıcaklık ve mikrodalga gücünün yükseltilmesinin örneğin orijinal rengindeki değişimin artmasına neden olduğunu göstermektedir. Yüksek kuruma şartlarına maruz kalan örneklerde meydana gelen enzimatik olmayan reaksiyonlar renk kaybına neden olabilmektedir.

Taze örneklerde Hue açısının değeri 75.90-78.76 aralığında bulunmuştur. Kurutma işlemiyle birlikte bu değerlerin azaldığı görülmüştür. Kurutma sonrası Hue açısının değeri 34.10-75.55 aralığında belirlenmiştir. Hue açısı değeri 360 W ile yapılan kurutmada ve bu mikrodalga gücünün kombinasyonlarıyla yapılan kurutmalarda 34.10-46.20 değerlerine kadar düşmüştür. Bu düşüş örneğin renginde meydana gelen kararmalar sonucu Hue açısını ifade eden renk dairesinde rengin sarıdan turuncuya doğru yönelmesiyle açıklanmaktadır. Toplam renk değişimini ifade eden  $\Delta E^*$  değeri sıcaklık

ve mikrodalga gücünün yükselmesiyle artmıştır. Bu artış 90, 180 W ve 40, 50, 60°C'de ve bunların kombinasyonlarında yapılan kurutmalarda 6.04-14.75 arasında kalırken, 360 W ve bu mikrodalga gücünün sıcak hava ile kombinasyonlarındaki kurutmalarda 42.65-64.36 aralığına kadar artmıştır.

Donukluk-canlılık olarak ifade edilen Kroma değerleri genel olarak kurutmayla birlikte azalmıştır. Kroma değerlerinin azalması donukluğun arttığını göstermektedir. Ancak sıcak hava ile 360 W kombinasyonunda yapılan kurutmalarda kroma değeri yükselmiştir. Bu da bu koşullardaki kurutmalarda örneğin canlılığının arttığını göstermektedir.

Maskan (2000) gerçekleştirdiği çalışmada sıcak hava, mikrodalga ve sıcak hava-mikrodalga kombinasyonlarıyla muz dilimlerini kurutarak örneklerdeki renk değişimlerini  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  ve  $\Delta E^*$  değerlerine göre incelemiştir. Taze örneğin  $L^*$  değeri 71.01 iken, kurutmalar sonucu bu değer 40.815-62.08 arasında bulmuştur. Taze örnekte 3.96 olan  $a^*$  değerinde kurutmanın etkisiyle birlikte artış tespit edilmiştir. Bu değişimlerin enzimatik olmayan esmerleşmeyle ilişkili olabileceği belirtilmiştir. Örneklere ait  $b^*$  değerleri kurutma işlemleri sonucu artmıştır. Böylelikle örneğin sahip olduğu sarılık değeri yükselmiştir. Toplam renk değişimi ( $\Delta E^*$ ) sıcak hava-mikrodalga kombinasyonu ile yapılan kurutmada diğer yöntemlere göre daha az düşüş göstermiştir.

Alibaş (2007)'ın yapmış olduğu çalışmada kabak dilimlerini 1 m/s hava hızına sahip fırında sıcak hava (50 ve 75°C), mikrodalga (160 ve 350 W) ve sıcak hava-mikrodalga kombinasyonları ile kurutmuştur. Bu kurutmaların sonucunda en iyi renk değerlerine sahip örneklerin kombinasyon kurutma sırasında elde edildiği belirlemiştir. Sıcak hava ile kurutmanın, diğer kurutma yöntemlerine göre daha uzun kuruma sürdüğü için, örneklerde kararmalara neden olduğu belirtilmiştir. Taze kabak dilimlerine en yakın olan renk değerlerine ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) sıcak hava-mikrodalga yönteminde kurutulan örneklerin sahip olduğu ve en iyi sonucun 75°C+350 W kombinasyonu için elde edildiği ifade edilmiştir. Örneklerin kurumayla birlikte Kroma değerinde düşüş meydana gelirken, Hue açısı değerleri taze örneklerin değerine yakın olarak tespit etmiştir.

### **Toplam Fenolik Madde ve Antioksidan Aktivite Değeri**

Örneklerin toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan aktivite değerleri Çizelge 3'te verilmiştir.

Taze limon kabuğundaki antioksidan aktiviteleri 15.965-16.901 mmol TE g kuru madde<sup>-1</sup> arasında değiştiği saptanmıştır. Kurutulan limon kabuğu örneklerine ait antioksidan aktiviteleri ise 2.309-6.140 mmol TE g kuru madde<sup>-1</sup> arasında bulunmuştur. Bu sonuçlar kurutma işlemi antioksidan aktivite değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Bu durumun üründe doğal olarak bulunan antioksidanların uygulanan ısı işlem sırasında bozunmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca sıcaklığın ve mikrodalga gücünün artması ile birlikte kuruma süresinin azalmasına bağlı olarak örneklerin antioksidan aktivitesindeki düşüş azalmıştır.

Kuruma süresi en uzun olan 40°C sıcak hava ile kurutmada, antioksidan aktivitedeki azalma % 85.54 ile en fazla olarak tespit edilmiştir. 40°C ile birlikte kullanılan mikrodalga uygulamalarında ise antioksidan aktivitedeki azalma, mikrodalga gücünün (90, 180 ve 360 W) arttırılmasıyla birlikte sırasıyla % 79.18, % 74.11 ve % 68.57'e kadar düşmüştür. Kurutma sıcaklığı ve mikrodalga gücü en yüksek olan 60°C+360 W kombinasyonunda ise antioksidan aktivitedeki azalmanın % 61.98 ile en düşük olduğu belirlenmiştir. Genel olarak kurutma yönteminin antioksidan aktivite üzerine etkisi istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ).

Elde edilen sonuçlar literatürle paralellik arz etmektedir. Tekgül (2019) yaptığı çalışmada limon kabuklarını 5 farklı yöntemle kurutmuş ve bu kurutmalar sonucu limon kabuğu örneğine ait toplam antioksidan aktivite değerlerinin kurutma sonrası azaldığını belirlemiştir. Horuz ve ark. (2017a)

yaptıkları çalışmada vişnenin konvansiyonel ve hibrit sistem (konvansiyonel-mikrodalga) ile kurutulması sonucu taze örneklerdeki antioksidan aktivitenin kurutma sonrası düştüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca kurutulan örnekler baz alındığında hibrit sistemle yapılan kurutmalarda antioksidan aktivitenin konvansiyonel kurutmalarla göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. İzli ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada konvektif, mikrodalga ve mikrodalga-konvektif kurutma yöntemleri ile altın çilek meyvesinin toplam fenolik madde ve antioksidan kapasitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kurutulmuş örnekler, taze örnek ile karşılaştırıldığında antioksidan kapasitede % 65-75 aralıklarında düşüş gösterdiği belirtilmiştir. Sıcaklık ve mikrodalga gücünün artırılması sonucu antioksidan kapasitedeki düşüşün arttığı görülmüştür.

**Çizelge 3.** Taze örneklerin ve farklı kurutma koşullarında kurutulan örneklerin antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde miktarları.

Kurutma Şartları	Antioksidan Aktivite (mmol TE g kuru madde <sup>-1</sup> )			Toplam Fenolik Madde (mg GAE g kuru madde <sup>-1</sup> )		
	Taze	Kuru	% Değişim <sup>1</sup>	Taze	Kuru	% Değişim <sup>1</sup>
90 W	16.901	2.959	-82.43±1.58 <sup>b</sup>	12.443	16.356	31.49±2.31 <sup>j</sup>
180 W	16.575	3.588	-78.33±1.29 <sup>de</sup>	11.992	21.329	78.03±6.65 <sup>gh</sup>
360 W	16.514	4.494	-72.73±1.97 <sup>hi</sup>	12.04	25.05	108.11±3.37 <sup>e</sup>
40°C	15.965	2.309	-85.54±0.42 <sup>a</sup>	12.466	15.13	21.34±2.19 <sup>k</sup>
50°C	16.266	3.061	-81.16±1.12 <sup>bc</sup>	12.561	19.062	51.80±2.85 <sup>i</sup>
60°C	16.249	4.041	-75.10±1.00 <sup>fg</sup>	12.741	22.493	76.56±1.48 <sup>gh</sup>
40°C+90 W	16.26	3.375	-79.18±1.50 <sup>cd</sup>	12.033	20.587	71.21±5.34 <sup>h</sup>
40°C+180 W	16.433	4.254	-74.11±0.42 <sup>gh</sup>	12.428	23.676	90.56±3.83 <sup>f</sup>
40°C+360 W	16.494	5.183	-68.57±0.47 <sup>j</sup>	11.995	30.083	151.01±8.22 <sup>c</sup>
50°C+90 W	16.804	3.919	-76.67±0.80 <sup>ef</sup>	13.005	21.963	82.90±3.91 <sup>fg</sup>
50°C+180 W	16.71	4.653	-72.13±1.18 <sup>hi</sup>	12.285	26.509	115.85±4.39 <sup>de</sup>
50°C+360 W	16.532	5.843	-64.64±1.24 <sup>k</sup>	12.788	33.476	161.89±5.95 <sup>b</sup>
60°C+90 W	16.896	4.863	-71.20±0.91 <sup>i</sup>	12.417	27.328	120.17±6.27 <sup>d</sup>
60°C+180 W	16.323	5.313	-67.41±1.61 <sup>j</sup>	12.637	32.282	155.55±6.37 <sup>bc</sup>
60°C+360 W	16.156	6.14	-61.98±1.26 <sup>l</sup>	12.272	35.112	186.11±1.29 <sup>a</sup>

<sup>1</sup>Farklı harfler değerlerin p<0.05 seviyesinde farklı olduğunu ifade etmektedir.

Toplam fenolik madde miktarı değerlerine baktığımız zaman kurutma işlemleri sonucu limon kabuklarındaki toplam fenolik madde miktarında artış meydana gelmiştir. Taze limon kabuklarındaki toplam fenolik madde miktarı 11.992-13.005 mg GAE g kuru madde<sup>-1</sup> arasında iken, kuru örneklerde 15.130-35.112 mg GAE g kuru madde<sup>-1</sup> aralığında tespit edilmiştir. Kurutma sonrasındaki toplam fenolik madde miktarındaki bu artışın hücrelerde bağlı bulunan fenolik maddelerin ısıyla birlikte ayrılma reaksiyonlarının hızlanmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen veriler sonucu sıcak hava ve mikrodalga kombinasyonlarındaki artışın diğer yöntemlere göre daha fazla olduğu bulunmuştur.

40°C sıcak hava ile yapılan kurutmada toplam fenolik madde miktarındaki artış %21.34 bulunurken, 40°C+90 W, 40°C+180 W ve 40°C+360 W ile yapılan kurutmalarındaki toplam fenolik madde miktarındaki artış sırasıyla %71.21, %90.56 ve %151.01 olarak tespit edilmiştir. Sıcak hava ve mikrodalga kurutma şartları kendi içerisinde değerlendirildiğinde de kurutma sıcaklık ve mikrodalga gücünün artmasıyla toplam fenolik madde miktarında artış meydana gelmiştir. Kurutma süresinin en kısa olduğu 60°C+360 W kombinasyonunda toplam fenolik madde miktarı taze örnekteki değeri olan 15.130 mg GAE g kuru madde<sup>-1</sup>'den kuru örnekteki değeri olan 35.112 mg GAE g kuru madde<sup>-1</sup> seviyesine ulaşmış ve en fazla artışın %186.11 ile bu kurutma koşulunda meydana geldiği saptanmıştır. İstatistiksel açıdan, taze örneklerdeki toplam fenolik madde miktarı ile kurutmalar sonrası elde edilen toplam fenolik madde miktarları arasındaki farklar önemli bulunmuştur (p<0.05).

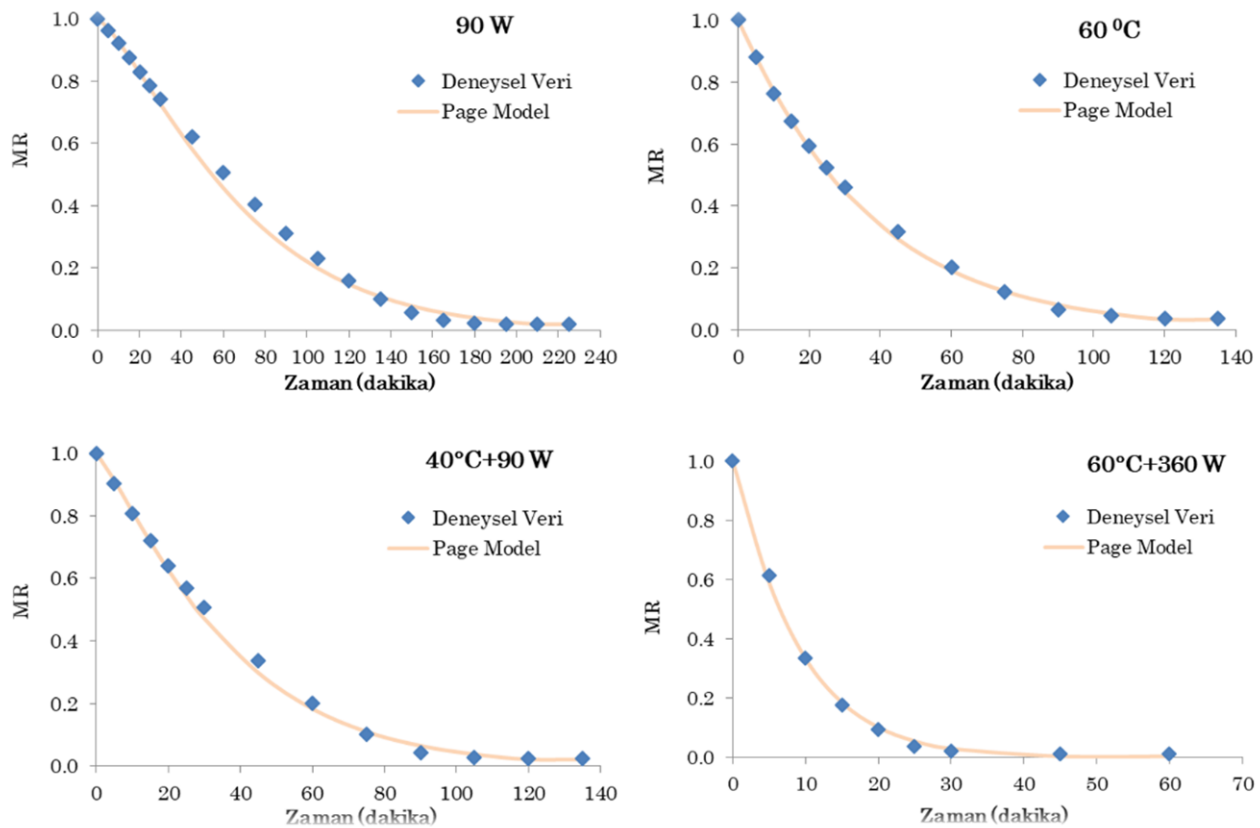
Horuz ve ark. (2017b) yaptıkları çalışmada domates dilimlerini 60°C sabit sıcaklıkta 120, 150 ve 180 W mikrodalga gücüne ilave ultrases uygulamasının etkisini araştırmak için ultrases uygulaması

yapılmamış örnek ile 20 ve 40 dakikalık ultrases uygulaması yapılmış örnekleri incelemiştir. Ultrases uygulaması yapılmayan örnekler baz alındığı zaman toplam fenolik madde miktarı taze üründe 8.27 mg GAE g kuru madde<sup>-1</sup> tespit edilirken, kuru örneklerde 60°C+120 W, 60°C+150 W ve 60°C+180 W için sırasıyla 9.59 mg GA.g kuru madde<sup>-1</sup>, 10.88 mg GAE g kuru madde<sup>-1</sup> ve 6.81 mg GAE g kuru madde<sup>-1</sup> olarak bulmuştur. Kurutma işlemi sonrası 120 W ve 150 W ile yapılan kombinasyon kurutmalarda taze örneğe göre artış meydana gelirken, 180 W ile yapılan kombinasyon kurutmada azalma olduğunu saptanmıştır.

Tekgül (2019) yaptığı çalışmada toplam fenolik madde miktarının taze limon kabuğunda 35.5 mg GAE 100 g kuru madde<sup>-1</sup> iken 6 farklı kurutma (açık hava, tepsili, mikrodalga, vakumlu mikrodalga, vakumlu infrared, liyofilizatör) işleminin sonucunda 59.52-227.2 mg GAE 100g kuru madde<sup>-1</sup> aralığındaki değerlere yükseldiğini tespit etmiştir. Bu kurutmalar arasında en fazla artışın 227.2 mg GAE 100 g kuru madde<sup>-1</sup> liyofilizatör ile kurutma olduğu tespit edilirken bu kurutmayı daha sonra sırasıyla mikrodalga (162.99 mg GAE 100g kuru madde<sup>-1</sup>) ve tepsili kurutma (157.74 mg GAE 100 g kuru madde<sup>-1</sup>) takip etmiştir.

### Kurutma Kinetiği

Limon kabuklarının kurutma işlemleri sırasında elde edilen deneysel MR değerlerinin beş ayrı matematiksel modele uygunluğu incelenmiştir. Modellere ait model sabitleri ve istatistiksel değerler Çizelge 4’te verilmiştir. Hesaplanan R<sup>2</sup>, RMSE ve  $\chi^2$  değerlerine göre limon kabuğunun kurutulmasını en iyi açıklayan modelin Page ve Modifiye Page modeller olduğu belirlenmiştir. Şekil 3’te bazı koşullar için deneysel ve Page modelden elde edilen MR değerlerinin karşılaştırması grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 3. Page Model’den elde edilen MR değerlerinin deneysel veriler ile karşılaştırması

Page modele ait kinetik sabitin (k) mikrodalga, sıcak hava, sıcak hava-mikrodalga kombinasyonları için sırasıyla 0.0040-0.0114 dakika<sup>-1</sup>, 0.0175-0.0239 dakika<sup>-1</sup> ve 0.0140-0.0942 dakika<sup>-1</sup> aralıklarında değiştiği tespit edilmiştir. Genel olarak sıcaklık ve mikrodalga gücündeki artış kinetik

sabitin yükselmesine neden olmuştur. Ayrıca Page modelin diğer bir sabiti olan n değeri 0.9587-1.3574 aralığında bulunmuştur (Çizelge 4).

Horuz ve ark. (2017b) domates dilimlerini 60°C sabit sıcaklıkta 120, 150 ve 180 W mikrodalga gücüne ilave 0 (ultrases uygulaması yapılmamış), 20 ve 40 dakikalık ultrases uygulaması yaptıkları çalışmada Page modelin tüm kurutma şartları için en uygun model olduğunu tespit etmişlerdir. Soysal (2004) yaptığı çalışmada 360, 450, 540, 630, 720, 810, 900 W mikrodalga güçlerinde gerçekleştirdiği kurutmalarda maydonozun kurutma kinetiğini en iyi temsil eden modelin Page model olduğunu tespit etmiştir.

Çizelge 4. Kurutulan limon kabuğu örnekleri için model sabitleri ve istatistiksel parametreler

MODEL	Sabit	Sabitin Değeri	R <sup>2</sup>	RMSE	χ <sup>2</sup>	Sabitin Değeri	R <sup>2</sup>	RMSE	χ <sup>2</sup>	Sabitin Değeri	R <sup>2</sup>	RMSE	χ <sup>2</sup>
			90 W			180 W			360 W				
Lewis	k	0.0183	0.9542	0.024	0.0112	0.0283	0.9826	0.018	0.0047	0.0503	0.9370	0.039	0.0167
Henderson ve Pabis	k	0.0204	0.9716	0.028	0.0169	0.0305	0.9909	0.019	0.0057	0.0580	0.9652	0.051	0.0331
	a	1.3496				1.2099				1.4405			
Page	k	0.0040	0.9946	0.006	0.0007	0.0110	0.9992	0.002	0.0001	0.0114	0.9924	0.007	0.0007
	n	1.2865				1.2016				1.3574			
Modifiye Page	k	0.0138	0.9946	0.006	0.0007	0.0235	0.9992	0.002	0.0001	0.0370	0.9924	0.007	0.0007
	n	1.2865				1.2016				1.3574			
Logaritmik	k	0.0281				0.0390				0.0700			
	a	1.7716	0.8970	0.062	0.0893	1.4313	0.8915	0.041	0.0297	1.6484	0.8915	0.077	0.0844
	c	0.0192				0.0197				0.0178			
			40°C			50°C			60°C				
Lewis	k	0.0145	0.9974	0.003	0.0002	0.0228	0.9941	0.005	0.0004	0.0284	0.9948	0.006	0.0005
Henderson ve Pabis	k	0.0146	0.9975	0.004	0.0003	0.0234	0.9951	0.008	0.0010	0.0291	0.9537	0.006	0.0006
	a	1.0156				1.0587				1.0545			
Page	k	0.0175	0.9985	0.002	0.0001	0.0220	0.9970	0.004	0.0003	0.0239	0.9983	0.003	0.0001
	n	0.9587				1.0009				1.0345			
Modifiye Page	k	0.0147	0.9985	0.002	0.0001	0.0221	0.9970	0.004	0.0003	0.0271	0.9983	0.003	0.0001
	n	0.9587				1.0009				1.0345			
Logaritmik	k	0.0200				0.0315				0.0403			
	a	1.1799	0.9487	0.020	0.0090	1.2316	0.9478	0.026	0.0127	1.2462	0.9586	0.029	0.0137
	c	0.0368				0.0318				0.0352			
			40°C+90 W			40°C+180 W			40°C+360 W				
Lewis	k	0.0315	0.9745	0.020	0.0056	0.0457	0.9648	0.014	0.0024	0.0833	0.9576	0.011	0.0013
Henderson ve Pabis	k	0.0340	0.9836	0.022	0.0074	0.0469	0.9659	0.012	0.0019	0.0803	0.9597	0.018	0.0038
	a	1.2174				1.0727				1.1190			
Page	k	0.0140	0.9947	0.005	0.0004	0.0279	0.9898	0.006	0.0004	0.0606	0.9773	0.007	0.0006
	n	1.1725				1.1190				1.1021			
Modifiye Page	k	0.0262	0.9947	0.005	0.0004	0.0409	0.9898	0.006	0.0004	0.0409	0.9773	0.007	0.0006
	n	1.1725				1.1190				1.1190			
Logaritmik	k	0.0490				0.0805				0.1042			
	a	1.6114	0.9085	0.061	0.0644	1.7412	0.9516	0.080	0.0962	1.1489	0.9746	0.021	0.0059
	c	0.0237				0.0252				0.0107			
			50°C+90 W			50°C+180 W			50°C+360 W				
Lewis	k	0.0369	0.9798	0.017	0.0035	0.0577	0.9925	0.014	0.0020	0.1067	0.9583	0.012	0.0014
Henderson ve Pabis	k	0.0397	0.9881	0.020	0.0054	0.0606	0.9962	0.015	0.0025	0.1049	0.9588	0.011	0.0012
	a	1.1747				1.1152				1.0549			
Page	k	0.0204	0.9956	0.005	0.0003	0.0334	0.9979	0.004	0.0002	0.0713	0.9805	0.005	0.0003
	n	1.1320				1.1470				1.1299			
Modifiye Page	k	0.0322	0.9956	0.005	0.0003	0.0516	0.9979	0.004	0.0002	0.0966	0.9805	0.005	0.0003
	n	1.1320				1.1470				1.1299			
Logaritmik	k	0.0509				0.0707				0.1455			
	a	1.3270	0.9369	0.040	0.0243	1.1753	0.9833	0.025	0.0085	1.3450	0.9773	0.046	0.0274
	c	0.0323				0.0293				0.0137			
			60°C+90 W			60°C+180 W			60°C+360 W				
Lewis	k	0.0456	0.9537	0.025	0.0067	0.0636	0.9534	0.026	0.0066	0.1114	0.9353	0.007	0.0004
Henderson ve Pabis	k	0.0509	0.9711	0.035	0.0150	0.0701	0.9669	0.035	0.0139	0.1091	0.9383	0.023	0.0059
	a	1.2852				1.2777				1.1535			
Page	k	0.0211	0.9900	0.007	0.0007	0.0263	0.9908	0.006	0.0004	0.0942	0.9759	0.004	0.0002
	n	1.1764				1.2268				1.0686			
Modifiye Page	k	0.0376	0.9900	0.007	0.0007	0.0516	0.9908	0.006	0.0004	0.1096	0.9759	0.004	0.0002
	n	1.1764				1.2268				1.0686			
Logaritmik	k	0.0558				0.0923				0.1699			
	a	1.3075	0.9185	0.040	0.0227	1.5963	0.8852	0.075	0.0768	1.4882	0.9572	0.063	0.0515
	c	0.0230				0.0212				0.0123			

### Etkin Difüzyon Katsayısı

Limon kabuğu örneklerinin hesaplanan etkin difüzyon katsayısı değerleri Çizelge 5’de verilmiştir. Sıcak hava ile kurutma işlemlerinde sıcaklık artışıyla birlikte etkin difüzyon katsayısı da artmıştır. 40°C’de kurutulan örnekler için etkin difüzyon katsayısı  $1.58 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bulunurken, kurutmaya mikrodalga gücünün ilave edilmesiyle 40°C+90 W, 40°C+180 W ve 40°C+360 W için etkin difüzyon katsayı değerleri sırasıyla  $3.67 \times 10^{-9}$ ,  $5.07 \times 10^{-9}$ ,  $8.68 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Böylelikle kombinasyonlarda mikrodalga gücünün yükseltilmesinin etkin difüzyon katsayısını arttırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca mikrodalga ve sıcak hava değerlerinin en yüksek olduğu 60°C+360 W kombinasyonu ile yapılan kurutmada etkin difüzyon katsayısı  $11.79 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bulunmuştur.

**Çizelge 5.** Farklı kurutma koşulları için limon kabuğu örneklerine ait etkin difüzyon katsayısı değerleri

Kurutma Koşulları		D <sub>eff</sub> x 10 <sup>9</sup> (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Sıcaklık (°C)	Mikrodalga gücü (W)	
40°C	-	1.58
	90 W	3.67
	180 W	5.07
	360 W	8.68
50°C	-	2.53
	90 W	4.29
	180 W	6.55
	360 W	11.33
60°C	-	3.14
	90 W	5.50
	180 W	7.57
	360 W	11.79
-	90 W	2.21
	180 W	3.29
	360 W	6.27

Belirtilen değerlerin literatür ile uyumlu olduğu saptanmıştır. Tekgül, 2019, limon kabuğunun etkin difüzyon katsayısı değerlerinin  $10^{-12}$  -  $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  arasında değiştiğini belirtmiştir. Horuz (2018) biber dilimlerini 3 farklı sıcaklık (50, 60 ve 70°C) ve bu sıcaklıkların 3 farklı mikrodalga gücü (120, 150 ve 180 W) ile kombinasyon halinde kullanarak kurutmuş ve bu kurutmalar sonucu elde edilen etkin difüzyon katsayısını kombinasyonlar baz alındığında  $8.92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ile  $4.54 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  arasında bulmuştur. Ayrıca çalışmada kombinasyon kurutmalarında sıcaklık ve mikrodalga değerlerinin yükseltilmesiyle birlikte etkin difüzyon katsayılarının da arttığı saptanmıştır.

### SONUÇ

Mikrodalga sıcak havayla birlikte kullanılması örneklerin kurutma hızını arttırmış, kuruma süresini kısaltmış ve ürün kalitesini etkilemiştir. Limon kabuğu örnekleri için kuruma süreleri karşılaştırıldığında 0.2 g su g kuru madde<sup>-1</sup> nem içeriğine düşürülen kuru örneklerde en uzun kuruma süresi 208 dakika ile 40°C’de gerçekleşirken, en kısa kuruma ise 60°C+360 W kombinasyon kurutmada 24 dakikada gerçekleşmiştir.

Page ve Modifiye Page modellerin limon kabuğunun kurutma kinetiğini en iyi şekilde temsil eden modeller olduğu saptanmıştır.

360 W ve bu mikrodalga gücünün sıcak hava ile kombinasyonlarında örneklerde yanma ve örnek renklerinde kararmalar oluşması nedeniyle mikrodalga gücünün 90 ve 180 W olarak kullanılmasının daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Kurutma işlemleri sonucu taze örnekler göre kuru örneklerde toplam fenolik madde miktarı artmıştır. Sıcaklık ve mikrodalga gücü değerlerinin yükseltilmesi sonucu toplam fenolik madde miktarındaki artışı yükselmiştir.

Antioksidan aktivitede kurutma işlemleri sonucunda azalmalar meydana gelmiştir. Kuruma süresi

arttıkça antioksidan miktarındaki düşüş yükselmiştir.

Sonuç olarak mikrodalga'nın sıcak havayla birlikte kullanılmasının limon kabuğunun kurutulması üzerine önemli bir etkisinin olduğu saptanmış olup, farklı ürünler için de değişik mikrodalga ve sıcak hava kombinasyonlarının denenerek ürüne yönelik en uygun kurutma koşullarının tespit edilmesi ürün kalitesi ve kurutma süresinin optimize edilmesinin gerekli olduğu düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2018FEBE063 numaralı proje olarak desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Alibaş İ, 2006. Characteristics of chard leaves during microwave, convective and combined microwave-convective drying. *Drying Technology*, 24(11): 1425-1435.
- Alibaş İ, 2007. Microwave, air and combined microwave-air-drying parameters of pumpkin slices. *LWT-Food Science and Technology*, 40(8): 1445-1451.
- Arslan D, Özcan MM, 2010. Study the effect of sun, oven and microwave drying on quality of onion slices. *LWT-Food Science and Technology*, 43(7): 1121-1127.
- Cesur H, 2014. Kurutulmuş turunçgil kabuklarının kefirin bazı mikrobiyal, kimyasal ve fiziksel özelliklerine etkisi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Demiray E, 2009. Kurutma işleminde domatesin likopen,  $\beta$ -karoten, askorbik asit ve renk değişim kinetiğinin belirlenmesi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Demiray E, 2015. Havuç ve Kırmızı Biberin Farklı Kurutma Yöntemleri ile Kurutulması, Kuruma Karakteristiklerinin ve Bazı Kalite Özelliklerindeki Değişimin Modellenmesi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Gorinstein S, Martín-Belloso O, Park YS, Haruenkit R, Lojek A, Cız M, Caspi A, Libman I, Trakhtenberg S, 2001. Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits. *Food Chemistry*, 74 (3): 309-315.
- Güzel M, Akpınar Ö, 2017. Turunçgil kabuklarının biyoaktif bileşenleri ve antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(2): 153-167.
- Horuz E, Bozkurt H, Karataş H, Maskan M, 2017a. Effects of hybrid (microwave-convective) and convective drying on drying kinetics, total phenolics, antioxidant capacity, vitamin C, color and rehydration capacity of sour cherries. *Food Chemistry*, 230: 295-305.
- Horuz E, Jaafar HJ, Maskan M, 2017b. Ultrasonication as pretreatment for drying of tomato slices in a hot air-microwave hybrid oven. *Drying Technology*, 35(7): 849-859.
- Horuz E, 2018. Investigation of drying and quality parameters of some fruits and vegetables in home type hybrid (convective-microwave) oven. Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).



- İzli N, Yıldız G, Ünal H, Işık E, Uylaşer V, 2014. Effect of different drying methods on drying characteristics, colour, total phenolic content and antioxidant capacity of Goldenberry (*Physalis peruviana* L.). International Journal of Food Science and Technology, 49(1): 9-17.
- İzli N, 2016. Kayısının (*Prunus armeniaca* L.) konvektif, mikrodalga ve mikrodalga-konvektif yöntemleriyle kurutulması ve matematiksel modellenmesi. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 31(3): 375.
- Kocayığit F, 2010. Bazı sebzelerin kurutma karakteristiklerinin incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Maskan M, 2000. Microwave/air and microwave finish drying of banana. Journal of Food Engineering, 44(2): 71-78.
- McMinn WAM, 2006. Thin-layer modelling of the convective, microwave, microwave-convective and microwave-vacuum drying of lactose powder. Journal of Food Engineering, 72(2): 113-123.
- Özel ÖF, 2010. Balkabağının farklı kurutma şartlarındaki kurutma karakteristiklerinin belirlenmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Saraçoğlu T, 2017. Bazı Narenciye Çeşitlerinin Seçilmiş Fiziksel ve Hidrodinamik Özellikleri. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 32(2): 206-215.
- Seerangurayar T, Al-Ismaili AM, Jeewantha LJ, Al-Habsi NA, 2019. Effect of solar drying methods on color kinetics and texture of dates. Food and Bioproducts Processing, 116: 227-239.
- Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventós RM, 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In Methods in enzymology (Vol. 299, pp. 152-178). Academic press.
- Soysal Y, 2004. Microwave drying characteristics of parsley. Biosystems Engineering, 89(2): 167-173.
- Tekgül Y, 2019. limon kabuğunun farklı kurutma yöntemleriyle optimum kurutma koşullarının belirlenmesi ve kurutma yöntemlerinin bazı kalite özellikleri ile uçucu bileşenler üzerine etkileri. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Thaipong K, Boonprakob U, Crosby K, Cisneros-Zevallos L, Byrne DH, 2006. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts, Journal of Food Composition and Analysis, 19(6-7): 669-675.
- Tüfekçi S, 2014. Ultrases ön işleminin bamya ve elma örneklerinin kurutma performansları üzerine etkisi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Zambak Ö, 2015. Ultrases ön işleminin sığır bonfile ve tavuk göğüs etlerinin kurutma davranışları üzerine etkisi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Wang Z, Sun J, Chen F, Liao X, Hu X, 2007. Mathematical modelling on thin layer microwave drying of apple pomace with and without hot air pre-drying. Journal of Food Engineering, 80: 536-544.

**Atf İçin:** Yaşar D, Köse Ş, 2022. Geleneksel Yöntemle Üretilen Malatya Peynirinin Bazı Kimyasal ve Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Ambalaj Çeşidi ve Farklı Depolama Koşullarının Etkisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2237 - 2248.

**To Cite:** Yaşar D, Köse Ş, 2022. The Effect of Packaging Type and Different Storage Conditions on Some Chemical and Biochemical Properties of Malatya Cheese Produced by Traditional Method. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2237 - 2248.

### **Geleneksel Yöntemle Üretilen Malatya Peynirinin Bazı Kimyasal ve Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Ambalaj Çeşidi ve Farklı Depolama Koşullarının Etkisi**

Doğan YAŞAR<sup>1</sup>, Şenol KÖSE<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, inek sütünden geleneksel yöntemle üretilen Malatya peynirlerinde olgunlaşma süresince meydana gelen kimyasal ve biyokimyasal değişimler araştırılmıştır. Olgunlaşma süresince Malatya peyniri örneklerinin bir kısmı salamura içerisinde plastik bidon, bir kısmı ise kuru tuzlanmış olarak polietilen poşet kullanılarak 7 ve 20°C'de depolanmıştır. Peynirlerden depolamanın 2., 30., 60., 90., ve 120. günlerinde örnek alınarak % kurumadde, % toplam azot, % yağ, % asitlik, pH, % kül, % tuz, % suda çözünen azot (WSN), % 12 Trikloroasetik asitte çözünen azot (TCA-SN), % Fosfotungustik asitte çözünen azot (PTA-SN) ve lipoliz analizleri yapılmıştır. Sonuçlar, polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin % kurumadde, % yağ, % protein, % WSN, % TCA-SN, % PTA-SN oranının plastik ambalajda depolanan peynirlerden ve plastik ambalajda muhafaza edilen peynirlerin tuz ve lipoliz oranlarının da polietilen ambalajda muhafaza edilen peynirlerden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca, depolama süresi boyunca peynirlerin ortalama % kül, % tuz, % WSN, % TCA-SN, % PTA-SN değerlerinin zamana bağlı olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir. Geleneksel yöntemle üretilen Malatya peyniri örneklerinde ambalaj çeşidi, depolama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak kimyasal ve biyokimyasal özelliklerin değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ambalaj çeşidi, depolama koşulları, Malatya peyniri, lipoliz, proteoliz

### **The Effect of Packaging Type and Different Storage Conditions on Some Chemical and Biochemical Properties of Malatya Cheese Produced by Traditional Method**

**ABSTRACT:** In this study, the chemical and biochemical changes that occur during ripening in Malatya cheeses produced from cow's milk by the traditional method were investigated. During the ripening period, some of the Malatya cheese samples were stored in brine in plastic drums, and some of them were stored in dry salted polyethylene bags at 7 and 20°C. Cheeses samples were taken on the 2nd, 30th, 60th, 90th, and 120th days of storage and % dry matter, % total nitrogen, % fat, % acidity, pH, % ash, % salt, % water soluble nitrogen (WSN), % 12 trichloroacetic acid soluble nitrogen (TCA-SN), % phosphotungustic acid soluble nitrogen (PTA-SN) and lipolysis analyzes were performed. The results show that % dry matter, % fat, % protein, % WSN, % TCA-SN, % PTA-SN ratio of cheese samples stored in polyethylene package is higher than cheese stored in plastic package, and salt and lipolysis rates of cheeses stored in plastic package are higher than cheeses stored in polyethylene package. In addition, it was determined that the average % ash, % salt, % WSN, % TCA-SN, % PTA-SN values of cheeses increased over time during the storage period. It has been determined that the chemical and biochemical properties of Malatya cheese samples produced by the traditional method vary depending on the packaging type, storage time and temperature.

**Keywords:** Packaging type, storage conditions, Malatya cheese, lipolysis, proteolysis

<sup>1</sup> Doğan YAŞAR ([Orcid ID: 0000-0001-9527-1011](https://orcid.org/0000-0001-9527-1011)), Şenol KÖSE ([Orcid ID: 0000-0003-0599-6030](https://orcid.org/0000-0003-0599-6030)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Şenol KÖSE, e-mail: senolkose28@gmail.com

Bu çalışma Doğan Yaşar'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Malatya peyniri, Malatya ili ve çevresinde uzun yıllardır geleneksel olarak üretilmeye devam ederken, yaklaşık 20 yıldan beri Malatya'daki işletmeler tarafından da endüstriyel olarak üretilmektedir. Geleneksel olarak üretilen Malatya peyniri inek, koyun veya keçi çiğ sütünden ya da bunların karışımından yapılmakta ve starter kültür kullanılmamaktadır. Endüstriyel olarak üretilen Malatya peyniri ise pastörize inek sütünden yapılmakta ve starter kültür kullanılmaktadır. Malatya peyniri şekil aldıktan sonra kaynama derecesindeki peynir altı suyunda haşlama işlemine (75-85 °C) tabi tutulmaktadır (Hayaloğlu ve Karabulut, 2008).

Malatya peyniri, peynir pıhtısının haşlanarak şekil alması (dairesel yassı şekil) ve peynirin salamurada olgunlaştırılması nedeniyle hem salamuralı peynirler hem de pasta-filata tipi peynirlerle ilişkilendirilmektedir. Malatya peynirinde peynir kitesine uygulanan ısı işlem, Kaşar veya Mozzarella peynirlerinde olduğu gibi değirmenlenen peynir parçalarının haşlanması şeklinde olmayıp, peynir süzeği (tülbent bez) içerisindeki pıhtının baskıyla küresel şekil almış halinin haşlanması söz konusudur. Dolayısıyla, peynir 3-5 dakikalık haşlama sırasında yoğrulmaya (plasticization) tabi tutulmamakta, küresel şekilli yapı sıcak peynir altı suyuna daldırılıp çıkarılmakta ve ardından yeniden baskıya alınmaktadır. Yaklaşık 10 dakikalık baskılama işleminden sonra peynirler önceden hazırlanmış salamura suyuna konularak taze veya olgunlaştırılarak yerel satıcılar tarafından satışı yapılmaktadır. Bu nedenle, Malatya peyniri, yarı-sert ve salamurada olgunlaşan peynirler sınıfında değerlendirilmektedir (Hayaloğlu ve Karabulut, 2008; Yaşar, 2021).

Haşlama sırasında, peynirin mikrobiyolojik, biyokimyasal ve fiziksel (tekstür ve mikro yapı) özelliklerinde birtakım değişiklikler meydana gelmektedir. Haşlama sıcaklığının peynir mikroflorasını etkilediği ve toplam mikroorganizma sayısında azalmalar meydana geldiği belirtilmektedir (Özer ve ark., 2004).

Haşlama işlemi bu tip peynirlerin karakteristik yapısını ve özelliğini kazanabilmesi için zorunlu bir işlemdir. Ancak, peynir bu derecede bir sıcaklığa maruz kaldığı için, kalıntı rennet enzimi, çiğ süte sonradan ilave edilen veya bünyesinde bulunan starter olmayan laktik asit bakterileri ve bunların enzimleri zarar görmektedir. Bu nedenle, Malatya peyniri tıpkı bu sınıfta değerlendirilen diğer peynirler gibi (ör. Hellim, Urfa, Gaziantep) yavaş olgunlaşmaktadır. Bu durumun neticesinde, peynirlerin üretiminden itibaren 2-3 ay sonra bile taze peynir tat ve aroması algılanabilmekte ve çözünür azotlu madde fraksiyonlarındaki artış, diğer salamura tipi peynirlere oranla (ör. Beyaz peynir) daha düşük olmaktadır. Peynirler olgunlaştıkça tat ve aroma kazanabilmektedir (Hayaloğlu ve ark., 2010).

Bugüne kadar konuya dair çok az çalışma olup bu çalışmalarda Malatya peynirinin mikrobiyolojik kalitesi, kimyasal özellikleri, mineral madde içeriği, antioksidan aktivitesi, uçucu bileşikler, olgunlaşma özellikleri ve gıda güvenliği açısından değerlendirilmesi ele alınmıştır (Hayaloğlu ve Brenchany, 2007, Hayaloğlu ve ark., 2008; Hayaloğlu ve ark., 2010; Karatekin, 2014; Yasar ve ark., 2021; Yaşar, 2021; Kose ve ark., 2022).

Standart bir üretime sahip olmayan geleneksel Malatya peynirinin üretim materyali, üretim aşamaları ve ambalaj materyali üreticiden üreticiye değişiklik göstermektedir. Bu değişiklikler çoğu zaman olumsuz etkiler bırakmakta ve tüketiciyi memnun etmemektedir. Bu bağlamda üretimde standardizasyonu sağlamak kültürümüzü yansıtan geleneksel ürünlerimizin sürdürülebilirliği açısından büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, geleneksel yöntemle üretilen Malatya peynirinin farklı sıcaklıklarda, farklı ambalajlarda ve farklı depolama sürelerinde meydana gelen bazı kimyasal ve biyokimyasal özelliklerindeki değişimlerin izlenmesi hedeflenmiştir. Böylece geleneksel yöntemle

üretilen Malatya peyniri ile ilgili literatürdeki eksikliklerin giderilmesi ve süt endüstrisine katkı sağlanması hedeflenmektedir.

## **MATERYAL ve METOT**

### **Materyal**

Malatya peyniri üretiminde günlük sağılmış, taze ve asitliği yüksek olmayan çiğ inek sütü kullanılmıştır. Geleneksel yöntemle Malatya peyniri üretimi Malatya ili Doğanşehir ilçesinde yaşayan bir çiftçi ile birlikte gerçekleştirilmiştir. Malatya peyniri üretiminde peynirin pıhtılaşması amacıyla ticari maya (Mayasan A.Ş., İstanbul) ve ambalaj materyali olarak da steril plastik bidon (Günpak Gıda, Erzincan) ve polietilen poşet (Koroplast, İstanbul) kullanılmıştır.

### **Deneme Peynirlerin Üretimi**

Peynir üretiminde kullanılacak süt, süzme bezi yardımıyla kaba kirlerinden arındırılmış ve süzülen süt 32°C'ye kadar ısıtılmıştır. Isıtılan süt ticari mikrobiyal peynir mayası ile mayalanmıştır. Yaklaşık 90 dk sonra oluşan pıhtı, özel olarak üretilmiş üçgen şeklindeki tülbent bezlerin içine alınarak (200g kadar) 3 saat boyunca baskılama yapılmıştır. Daha sonra, yaklaşık 85°C'ye ısıtılan peynir altı suyunda haşlama (3-5 dk) yapılmış ve haşlama işlemini takiben yaklaşık 2 saat tekrar baskılanmıştır. Baskıdan alınan peynirlerin bir kısmı kuru tuzlama yapılarak steril polietilen poşet içerisinde, bir kısmı %14'lük(w/v) salamura içerisinde plastik bidon kullanılarak 120 gün boyunca (+7 ve +20°C)'de muhafaza edilmiştir. Polietilen poşet ve plastik bidon içerisinde depolanan Malatya peyniri örneklerinde 2. günden itibaren her dönem için birer örnek alınarak belirtilen analizler yapılmıştır (Yaşar, 2021).

### **Yöntem**

#### **Kimyasal Analizler**

Kurumadde gravimetrik metotla, yağ içeriği Gerber metoduyla, titrasyon asitliği (% laktik asit cinsinden), tuz değerleri titrasyon yöntemiyle ve toplam protein içeriği Kjeldahl metoduyla Kurt ve ark. (1996)'na, pH değeri ise pH-metre ile Kosikowski (1982)'ye göre analiz edilmiştir.

#### **Biyokimyasal Analizler**

##### **Azot (N) Fraksiyonları**

Suda çözünen azot (WSN), protein olmayan azot (trikloasetik asitte çözünen azot) (TCA-SN) ve amino azot (aminonitrojen) (fosfotungustik asitte çözünen azot) (PTA-SN) değerleri Bütikofer ve ark. (1993)'na göre saptanmıştır.

##### **Lipoliz**

Lipoliz oranı, ADV (Acid Degree Value) cinsinden Case ve ark. (1985)'nin bildirdiği yöntemle göre tespit edilmiştir.

##### **İstatistiksel Analizler**

Çalışmadan elde edilen verilerin analizinde SAS version 9.4 istatistik programı kullanılmıştır (SAS, 2020). Gruplara ait ortalamalar arasındaki farklılıkların belirlenmesinde genel doğrusal model (GLM) analizi yapılarak, iki grup arasındaki farklılıkların belirlenmesinde Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır. Ayrıca iki bağımsız grubun karşılaştırılmasında ise t testi kullanılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

## Malatya Peynir Örneklerinin Depolama Süresince Kimyasal Bileşimi

Kuru tuzlama yapılarak polietilen ambalajda depolanan Malatya peynirinin kuru madde değerlerinin, salamura içerisinde plastik ambalajda depolanan örnekler göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Olgunlaşma süresince en az değişim 20°C’de plastik ambalajda depolanan örneklerde tespit edilmiştir.

**Çizelge 1.** Farklı sıcaklık ve ambalaj kullanılarak depolanan Malatya peyniri örneklerinin depolama süresince kuru madde değerlerindeki değişimler (%)

Ambalaj Çeşidi	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Gün)				
		2	30	60	90	120
Plastik	7	55.52±0.43 <sup>B</sup>	56.86±0.07 <sup>Aaa</sup>	56.40±0.11 <sup>Aa</sup>	54.21±0.18 <sup>Caα</sup>	52.63±0.05 <sup>Daα</sup>
	20	55.52±0.43 <sup>C</sup>	57.27±0.08 <sup>AB</sup>	56.47±0.23 <sup>Ba</sup>	54.91±0.04 <sup>Caβ</sup>	54.04±0.28 <sup>Daβ</sup>
Polietilen	7	55.33±0.12 <sup>E</sup>	57.17±0.03 <sup>Dbα</sup>	58.60±0.35 <sup>Cb</sup>	60.29±0.05 <sup>Bbα</sup>	61.09±0.01 <sup>Abα</sup>
	20	55.33±0.12 <sup>E</sup>	57.41±0.04 <sup>DB</sup>	59.32±0.13 <sup>Cb</sup>	60.69±0.04 <sup>Bbβ</sup>	61.57±0.13 <sup>Abβ</sup>

<sup>a, β</sup> Aynı ambalajın aynı dönemdeki örneklerinin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>a,b</sup> Aynı dönem aynı sıcaklıktaki örneklerin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>A,B,C,D,E</sup> Harfleri dönemler arasındaki farkı ( $P<0.05$ ) gösterir.

Plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C’deki kuru madde içeriği %52.63 ile %55.52 arasında değişirken, 20°C’de depolanan örneklerin kuru madde değerlerinin ise %54.04 ile %55.52 arasında değiştiği saptanmıştır. Polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C’deki kuru madde oranı %55.33 ile %61.09 arasında değişirken, 20°C’de depolanan örneklerin kuru madde değerlerinin ise %55.33 ile %61.57 arasında değiştiği belirlenmiştir. Polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin olgunlaşma süresince kuru madde oranlarında istatistiksel olarak önemli düzeyde bir artış meydana geldiği ve bu ambalajda depolanan peynir örneklerinin plastik ambalajda depolanan peynirlerden daha yüksek kuru madde içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, peynirlerinin polietilen ambalajlanmasıyla üründe protein ve yağ kaybının en aza inmesinden, plastik ambalajlanması ile de salamuradan zamanla bünyesine daha fazla nem absorbe etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Köse (2015) tarafından Otlu peynirlerde yapılan çalışmada da aynı durum söz konusudur.

Elde edilen veriler literatür ile karşılaştırıldığında; Malatya peyniri örneklerinin kuru madde oranının Hayaloğlu ve Karabulut (2008)’un Malatya peynirinde bulmuş olduğu %37.80 ile %53 ve Demirel (2009)’in Urfa peynirinde bulmuş olduğu %39.52 ile %47.12 değerlerinden yüksek, Altun ve Köse (2016)’nin Kelle peynirinde bulmuş olduğu %63.70 ile %72.75 değerlerinden düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu duruma, kullanılan süt çeşidinin, süt hayvanının beslenme şeklinin, üretim koşulları ve yönteminin neden olduğu düşünülmektedir.

**Çizelge 2.** Farklı sıcaklık ve ambalaj kullanılarak depolanan Malatya peyniri örneklerinin depolama süresince yağ değerlerindeki değişimler (%)

Ambalaj Çeşidi	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (Gün)				
		2	30	60	90	120
Plastik	7	21.25±0.25 <sup>BC</sup>	21.75±0.25 <sup>AB</sup>	22.25±0.25 <sup>A</sup>	20.75±0.25 <sup>Ca</sup>	19.25±0.25 <sup>Daα</sup>
	20	21.25±0.35 <sup>C</sup>	22.75±0.35 <sup>A</sup>	22.25±0.35 <sup>AB</sup>	21.75±0.35 <sup>BCa</sup>	21.01±0.00 <sup>Caβ</sup>
Polietilen	7	21.75±0.35 <sup>B</sup>	22.5±0.71 <sup>AB</sup>	23.00±0.71 <sup>AB</sup>	23.5±0.71 <sup>Ab</sup>	23.00±0.00 <sup>ABb</sup>
	20	21.75±0.35 <sup>D</sup>	22.25±0.35 <sup>CD</sup>	23.25±0.35 <sup>AB</sup>	23.75±0.35 <sup>Ab</sup>	22.75±0.35 <sup>BCb</sup>

<sup>a, β</sup> Aynı ambalajın aynı dönemdeki örneklerinin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>a,b</sup> Aynı dönem aynı sıcaklıktaki örneklerin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>A,B,C,D,E</sup> Harfleri dönemler arasındaki farkı ( $P<0.05$ ) gösterir.

## Geleneksel Yöntemle Üretilen Malatya Peynirinin Bazı Kimyasal ve Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Ambalaj Çeşidi ve Farklı Depolama Koşullarının Etkisi

Peynir örneklerinde olgunlaşma süresince yağ oranları düzensiz bir değişim göstermiştir. Plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki yağ oranı %21.25 ile %22.25 arasında değişirken, 20°C'de depolanan örneklerin yağ değerlerinin ise %21.25 ile %22.75 arasında değiştiği saptanmıştır. Polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki yağ oranı %21.75 ile %23.50, 20°C'de depolanan örneklerin yağ değerlerinin ise %21.75 ile %23.75 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Elde edilen veriler literatür ile karşılaştırıldığında Malatya peyniri örneklerinin yağ oranının, Yalçın ve ark. (2007)'nin Urfa peynirinde bulmuş olduğu %16 ile %30 ve Hayaloğlu ve Karabulut (2008)'un Malatya peynirinde bulmuş olduğu %18.20 ile %25 değerleriyle benzer olduğu tespit edilmiştir. Olgunlaşma periyodu boyunca kuru madde miktarındaki artış yağ miktarını da etkilemektedir.

**Çizelge 3.** Farklı sıcaklık ve ambalaj kullanılarak depolanan Malatya peyniri örneklerinin depolama süresince protein değerlerindeki değişimler (%)

Ambalaj Çeşidi	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Gün)				
		2	30	60	90	120
Plastik	7	21.12±0.09 <sup>CDa</sup>	22.47±0.34 <sup>A</sup>	22.11±0.04 <sup>ABa</sup>	21.49±0.23 <sup>BCa</sup>	20.54±0.36 <sup>Da</sup>
	20	21.12±0.09 <sup>Ca</sup>	21.92±0.03 <sup>Ba</sup>	22.65±0.22 <sup>Aa</sup>	21.39±0.04 <sup>Ca</sup>	20.75±0.12 <sup>Da</sup>
Polietilen	7	21.50±0.01 <sup>Db</sup>	22.67±0.30 <sup>C</sup>	23.20±0.21 <sup>BCb</sup>	23.77±0.30 <sup>ABb</sup>	24.33±0.25 <sup>Abα</sup>
	20	21.50±0.01 <sup>Eb</sup>	22.48±0.15 <sup>Db</sup>	23.48±0.08 <sup>Cb</sup>	24.68±0.26 <sup>Bb</sup>	25.24±0.08 <sup>Abβ</sup>

<sup>a, β</sup> Aynı ambalajın aynı dönemdeki örneklerinin kendi aralarındaki farkı ( $P < 0.05$ ),

<sup>a, b</sup> Aynı dönem aynı sıcaklıktaki örneklerin kendi aralarındaki farkı ( $P < 0.05$ ),

<sup>A, B, C, D, E</sup> Harfleri dönemler arasındaki farkı ( $P < 0.05$ ) gösterir.

Plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki protein içeriği %20.54 ile %22.47 arasında değişirken, 20°C'de depolanan örneklerin protein değerlerinin %20.75 ile %22.65 arasında değiştiği saptanmıştır. Polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki protein içeriği %21.50 ile %24.33 ve 20°C'de depolanan örneklerin protein değerlerinin ise %21.50 ile %25.24 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Hayaloğlu ve Karabulut (2008) Malatya peynir örneklerinin protein oranının %13.67 ile %19.65, Çiçek (2014) Urfa peynir örneklerinin protein oranının %15.75 ile %24.29 ve Altun ve Köse (2016) Kelle peynir örneklerinin protein oranının %20.49 ile %31.60 değerleri arasında değiştiğini saptamışlardır. Elde edilen veriler literatür ile karşılaştırıldığında Hayaloğlu ve Karabulut (2008)'un bulmuş olduğu değerlerin çalışmada elde edilen değerlerden düşük, Çiçek (2014) ve Altun ve Köse (2016)'nin bulmuş olduğu değerlerle ise benzer olduğu tespit edilmiştir. Köse (2015), depolama periyodu boyunca salamurada depolanan peynir örneklerinin protein içeriğinin azaldığını, vakum ambalajda depolanan peynir örneklerinin protein içeriğinin ise arttığını bildirmiştir. Benzer olarak Kaya (2002), Gaziantep peynir örneklerinin farklı konsantrasyonlarda salamurada muhafazası sırasında peynir kitlesine tuz geçişinin arttığını ve peynirde nem oranının da düştüğünü bildirmiştir. Peynirde nem oranının düşmesinin oransal olarak yağ ve proteinde bir miktar artışa neden olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Malatya peynir örneklerinin 120 günlük depolama süresince asitlik değerlerinin sıcaklık ve ambalaj çeşidine bağlı olarak düzensiz bir değişim gösterdiği belirlenmiştir. Plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki asitlik değerleri %0.14 ile %0.41 arasında değişirken, 20°C'de depolanan örneklerin asitlik değerlerinin ise %0.16 ile %0.48 arasında değiştiği saptanmıştır. Polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki asitlik değerleri %0.18 ile %0.39 ve 20°C'de depolanan örneklerin asitlik değerlerinin ise %0.11 ile %0.43 arasında değiştiği belirlenmiştir.

## Geleneksel Yöntemle Üretilen Malatya Peynirinin Bazı Kimyasal ve Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Ambalaj Çeşidi ve Farklı Depolama Koşullarının Etkisi

**Çizelge 4.** Farklı sıcaklık ve ambalaj kullanılarak depolanan Malatya peyniri örneklerinin depolama süresince asitlik değerlerindeki değişim (%)

Ambalaj Çeşidi	Depolama Sıcaklığı(°C)	Depolama Süresi (Gün)				
		2	30	60	90	120
Plastik	7	0.38±0.03 <sup>A</sup>	0.23±0.03 <sup>Ca</sup>	0.14±0.01 <sup>D</sup>	0.41±0.01 <sup>A</sup>	0.31±0.01 <sup>A</sup>
	20	0.38±0.03 <sup>B</sup>	0.18±0.01 <sup>Ca</sup>	0.16±0.01 <sup>C</sup>	0.38±0.01 <sup>B</sup>	0.48±0.03 <sup>A</sup>
Polietilen	7	0.38±0.02 <sup>A</sup>	0.35±0.01 <sup>Abα</sup>	0.18±0.01 <sup>Ca</sup>	0.23±0.01 <sup>Bα</sup>	0.39±0.03 <sup>A</sup>
	20	0.38±0.02 <sup>A</sup>	0.16±0.01 <sup>Cbβ</sup>	0.11±0.01 <sup>CP</sup>	0.43±0.03 <sup>AP</sup>	0.26±0.02 <sup>B</sup>

<sup>a, β</sup> Aynı ambalajın aynı dönemdeki örneklerinin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>a, b</sup> Aynı dönem aynı sıcaklıktaki örneklerin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>A, B, C, D, E</sup> Harfleri dönemler arasındaki farkı ( $P<0.05$ ) gösterir.

Altun ve Köse (2016) Kelle peynir örneklerinin asitlik oranının %0.13 ile %0.49, Keleş ve ark. (2001) Hellim peynir örneklerinin asitlik oranının %0.26 ile %0.44, Yalçın ve ark. (2007) Urfa peynir örneklerinin asitlik oranının %0.16 ile %0.45, Gün ve Şimşek (2011) Türkiye’de üretilen Hellim peynir örneklerinin asitlik oranının %1.07 ile %2.09, Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti’nde (KKTC) üretilen Hellim peynir örneklerinin asitlik oranının ise %1.62 ile %2.20 değerleri arasında değiştiğini tespit etmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile kıyaslandığında bazı değerlerin elde edilen sonuçlardan daha yüksek, bazılarının daha düşük ve bazı değerlerin ise benzer olduğu tespit edilmiştir. Bu duruma süt çeşidinin, çiğ sütün mikrobiyal yükünün, olgunlaşma süresinin ve kullanılan tuz oranının neden olduğu düşünülmektedir. Nitekim, Sancak ve Sancak (1995) yüksek tuz konsantrasyonunun, laktik asit üreten mikroorganizmaların üremesini engellediğini bildirmektedir. Köse (2015) peynirlerde artan tuz konsantrasyonunun asitliği azalttığı ve pH değerini yükselttiğini bildirmiştir.

**Çizelge 5.** Farklı sıcaklık ve ambalaj kullanılarak depolanan Malatya peyniri örneklerinin depolama süresince pH değerlerindeki değişim (%)

Ambalaj Çeşidi	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Gün)				
		2	30	60	90	120
Plastik	7	6.20±0.01 <sup>C</sup>	6.27±0.02 <sup>Ba</sup>	6.48±0.00 <sup>A</sup>	5.97±0.02 <sup>Ea</sup>	6.05±0.01 <sup>D</sup>
	20	6.20±0.01 <sup>B</sup>	6.37±0.01 <sup>Aa</sup>	6.37±0.00 <sup>A</sup>	5.91±0.01 <sup>Ca</sup>	5.75±0.07 <sup>D</sup>
Polietilen	7	6.13±0.01 <sup>C</sup>	6.18±0.01 <sup>Bba</sup>	6.39±0.01 <sup>Aa</sup>	6.04±0.02 <sup>Db</sup>	5.92±0.02 <sup>Ea</sup>
	20	6.23±0.01 <sup>C</sup>	6.35±0.02 <sup>Bbβ</sup>	6.50±0.01 <sup>AP</sup>	5.96±0.01 <sup>Eb</sup>	6.03±0.01 <sup>DP</sup>

<sup>a, β</sup> Aynı ambalajın aynı dönemdeki örneklerinin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>a, b</sup> Aynı dönem aynı sıcaklıktaki örneklerin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>A, B, C, D, E</sup> Harfleri dönemler arasındaki farkı ( $P<0.05$ ) gösterir.

Plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C’deki pH değerleri 5.97 ile 6.48 arasında değişirken, 20°C’de depolanan örneklerin pH değerlerinin ise 5.75 ile 6.37 arasında değiştiği saptanmıştır. Polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C’deki pH değerleri 5.92 ile 6.39 ve 20°C’de depolanan örneklerin pH değerlerinin ise 5.96 ile 6.50 arasında değiştiği belirlenmiştir. Yalın ve ark. (2007)’nin Urfa peyniri örneklerinin pH değerinin 5.01 ile 6.76, Atasever ve ark. (1999)’nin vakum ambalajda olgunlaştırılan hellim peyniri örneklerinin pH değerinin 4.73 ile 5.64, salamura olgunlaştırılan Hellim peyniri örneklerinin pH değerinin 4.86 ile 5.60, Altun ve Köse (2016)’nin Kelle peyniri örneklerinin pH değerlerinin 5.40 ile 6.24 arasında değiştiği saptanmıştır. Çalışmada elde edilen bulguların Yalçın ve ark. (2007) ve Altun ve Köse (2016)’nin literatür bilgileriyle genel olarak örtüştüğü, ancak Atasever ve ark. (1999)’nin bulmuş olduğu değerlerden düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu duruma depolama süresi, ambalaj materyali ve peynir yapımında kullanılan süt çeşidinin neden olduğu tahmin edilmektedir.

Plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C’deki kül içeriği %8.73 ile %12.68 arasında değişirken, 20°C’de depolanan örneklerin kül oranının ise %8.73 ile %12.15 arasında değiştiği saptanmıştır. Polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C’deki kül içeriği %8.29 ile

## Geleneksel Yöntemle Üretilen Malatya Peynirinin Bazı Kimyasal ve Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Ambalaj Çeşidi ve Farklı Depolama Koşullarının Etkisi

%11.94 ve 20°C’de depolanan örneklerin kül değerlerinin ise %8.29 ile %12.33 arasında değiştiği belirlenmiştir. Altun ve Köse (2016) Kelle peyniri örneklerinin kül oranının %9.15 ile %14.28, Yalçın ve ark. (2007) Urfa peyniri örneklerinin kül oranının %6.70 ile %11.30, Keleş ve ark. (2001) Hellim peyniri örneklerinin kül oranının %4.64 ile %6.36 ve Atasever ve ark. (1999) Hellim peyniri örneklerinin kül oranının %3.84 ile %4.36 arasında değiştiğini saptamıştır. Çalışmada elde edilen bulguların Altun ve Köse (2016) ve Yalçın ve ark. (2007)’nin bulmuş olduğu değerlerle benzer olduğu, Keleş ve ark. (2001) ve Atasever ve ark. (1999)’nin bulmuş olduğu değerlerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu duruma peynir örneklerinin tuzlanmasında kullanılan tuz oranının ve depolama süresinin neden olduğu düşünülmektedir.

**Çizelge 6.** Farklı sıcaklık ve ambalaj kullanılarak depolanan Malatya peyniri örneklerinin depolama süresince kül değerlerindeki değişim (%)

Ambalaj Çeşidi	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Gün)				
		2	30	60	90	120
Plastik	7	8.73±0.07 <sup>Da</sup>	9.16±0.01 <sup>Daα</sup>	10.28±0.06 <sup>Ca</sup>	11.79±0.35 <sup>B</sup>	12.68±0.66 <sup>Aa</sup>
	20	8.73±0.07 <sup>Ea</sup>	9.09±0.01 <sup>Daβ</sup>	10.22±0.05 <sup>Ca</sup>	11.55±0.05 <sup>Ba</sup>	12.15±0.01 <sup>Aa</sup>
Polietilen	7	8.29±0.02 <sup>Db</sup>	10.44±0.09 <sup>Cb</sup>	11.94±0.09 <sup>Ab</sup>	11.27±0.04 <sup>Ba</sup>	10.29±0.13 <sup>Cba</sup>
	20	8.29±0.02 <sup>Eb</sup>	10.65±0.05 <sup>Db</sup>	12.33±0.09 <sup>Ab</sup>	12.11±0.01 <sup>Bbβ</sup>	11.55±0.02 <sup>Cbβ</sup>

<sup>a,β</sup> Aynı ambalajın aynı dönemdeki örneklerinin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>a,b</sup> Aynı dönem aynı sıcaklıktaki örneklerin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>A,B,C,D,E</sup> Harfleri dönemler arasındaki farkı ( $P<0.05$ ) gösterir.

Plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C’deki tuz içeriği %5.47 ile %7.37 arasında değişirken, 20°C’de depolanan örneklerin tuz oranının ise %5.47 ile %6.94 arasında değiştiği saptanmıştır. Polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C’deki tuz içeriği %4.31 ile %6 ve 20°C’de depolanan örneklerin tuz değerlerinin ise %4.31 ile %6.60 arasında değiştiği belirlenmiştir. Malatya peynirleri plastik bidon içerisinde salamuraya konulduğunda, peynirin su fazı ile salamuranın ozmotik basınçları arasındaki farklılığın bir sonucu olarak, NaCl molekülleri salamuradan peynire taşınmaya başlamaktadır. Bu şekilde tuz peynire geçerken, peynirin içindeki su da, ozmotik denge kurulana kadar, peynir matriksinden dışarı çıkmaktadır (Hardy, 1986). Yani, peynirin aldığı tuz miktarı ve difüzyon hızı su içeriği arttıkça artmaktadır. Bu etki peynirin salamurada kalış süresi uzadıkça daha da belirginleşmektedir (Geurts ve ark., 1980). Nitekim Çizelge 7 incelendiğinde, plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinin polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerine göre daha yüksek tuz içeriğine sahip olduğu ve olgunlaşma süresi arttıkça tuz içeriğinin de arttığı tespit edilmiştir.

**Çizelge 7.** Farklı sıcaklık ve ambalaj kullanılarak depolanan Malatya peyniri örneklerinin depolama süresince tuz değerlerindeki değişim (%)

Ambalaj Çeşidi	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Gün)				
		2	30	60	90	120
Plastik	7	5.47±0.03 <sup>C</sup>	5.60±0.09 <sup>C</sup>	6.58±0.09 <sup>B</sup>	6.88±0.15 <sup>B</sup>	7.37±0.12 <sup>Aα</sup>
	20	5.47±0.03 <sup>C</sup>	5.68±0.06 <sup>C</sup>	6.94±0.15 <sup>A</sup>	6.29±0.09 <sup>B</sup>	6.41±0.15 <sup>Bβ</sup>
Polietilen	7	4.31±0.15 <sup>B</sup>	4.53±0.03 <sup>B</sup>	5.88±0.15 <sup>A</sup>	5.50±0.06 <sup>Aα</sup>	6.00±0.21 <sup>A</sup>
	20	4.31±0.15 <sup>B</sup>	4.59±0.03 <sup>B</sup>	6.60±0.11 <sup>A</sup>	6.47±0.03 <sup>Aβ</sup>	6.47±0.09 <sup>A</sup>

<sup>a,β</sup> Aynı ambalajın aynı dönemdeki örneklerinin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>A,B,C,D,E</sup> Harfleri dönemler arasındaki farkı ( $P<0.05$ ) gösterir.

Altun ve Köse (2016) Kelle peyniri örneklerinin tuz oranının %5.29 ile %8.92, Hayaloğlu ve Karabulut (2008) Malatya peyniri örneklerinin tuz oranının %2.66 ile %5.76, Yalçın ve ark. (2007) Urfa peyniri örneklerinin tuz oranının %6.55 ile %11.23, Çiçek (2014) Urfa peyniri örneklerinin tuz oranının %8.59 ile %12.42, Keleş ve ark. (2001) Hellim peyniri örneklerinin tuz oranının %3.34 ve %4.99 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Çalışmada elde edilen veriler literatür ile kıyaslandığında



sonuçların bazı değerlerle uyumluluk gösterdiği, bazılarında düşük ve bazılarında ise yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, peynir yapımında kullanılan tuz oranından ve depolama süresinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

### Malatya Peynir Örneklerinin Depolama Süresince Biyokimyasal Bileşimi

Peynirlerin kendine özgü nitelikleri kazandıkları olgunlaşma aşamasında gözlemlenen en önemli olaylardan birisi de proteolizdir. Peynirde proteoliz düzeyini ölçmede kullanılan değişkenlerden biri de suda çözünen azot oranıdır. Suda çözünen azot oranı, kazeinin hidrolizi ile oluşan azot fraksiyonlarının düzeyini gösteren bir değerdir (Koçak ve ark., 1997).

**Çizelge 8.** Farklı ambalaj materyali ve farklı depolama sıcaklığı kullanılarak muhafaza edilen Malatya peynir örneklerinin olgunlaşma süresince WSN değerlerindeki değişim

Ambalaj Çeşidi	Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (Gün)				
		2	30	60	90	120
Plastik	7	3.24±0.00 <sup>Ea</sup>	5.61±0.07 <sup>D</sup>	7.07±0.04 <sup>Ca</sup>	9.14±0.07 <sup>B</sup>	12.26±0.01 <sup>A</sup>
	20	3.42±0.01 <sup>Eβ</sup>	5.83±0.09 <sup>D</sup>	7.90±0.01 <sup>Cβ</sup>	9.15±0.01 <sup>B</sup>	12.86±0.45 <sup>A</sup>
Polietilen	7	3.65±0.00 <sup>E</sup>	6.04±0.02 <sup>D</sup>	8.66±0.03 <sup>Ca</sup>	10.29±0.48 <sup>B</sup>	13.46±0.59 <sup>A</sup>
	20	3.73±0.00 <sup>E</sup>	6.12±0.01 <sup>D</sup>	9.23±0.04 <sup>Cβ</sup>	10.99±0.40 <sup>B</sup>	13.87±0.98 <sup>A</sup>

<sup>a,β</sup> Aynı ambalajın aynı dönemdeki örneklerinin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>A,B,C,D,E</sup> Harfleri dönemler arasındaki farkı ( $P<0.05$ ) gösterir.

Çizelge 8 incelendiğinde, aynı sıcaklıkta olgunlaştırılan Malatya peynir örneklerinin depolama günleri arasında istatistiki olarak  $P<0.05$  düzeyinde farklılığın olduğu saptanmıştır. Aynı ambalajın 60. gününde ve plastik ambalajın 2. gününde 7 ve 20 °C de olgunlaştırılan örneklerin kendi aralarındaki farklılığının aynı şekilde ( $P<0.05$ ) önemli olduğu belirlenmiştir. Aynı dönem aynı sıcaklıkta olgunlaştırılan örneklerin ise kendi aralarında istatistiki olarak herhangi bir farklılığın oluşmadığı saptanmıştır. Plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki %WSN değerleri %3.24 ile %12.26 arasında değişirken, 20°C'de depolanan örneklerin %WSN değerlerinin ise %3.42 ile %12.86 arasında değiştiği saptanmıştır. Polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki %WSN içeriği %3.65 ile %13.46, 20°C'de depolanan örneklerin %WSN değerlerinin ise %3.73 ile %13.87 arasında değiştiği belirlenmiştir. Genel olarak polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin suda çözünen azot oranının plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tuncel ve ark. (2010) Ezine peyniri örneklerinin suda çözünen azot oranının %3.29 ile %22.66, Altun ve Köse (2016) Kelle peyniri örneklerinin suda çözünen azot oranının %1.70 ile %11.71 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Çalışmada elde edilen %WSN değerlerinin genel olarak literatür ile uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir.

%12 Trikloroasetik asitte çözünen azot (TCA-SN) oranı, %12 Trikloroasetik asitte çözünen orta ve kısa zincirli peptitler (2-20 arasında aminoasitler) ve amino asitlerden oluşmaktadır (Fox, 1989; Mcsweeney ve Fox, 1997). Bundan dolayı bu fraksiyona protein olmayan azot (NPN) fraksiyonu denilmektedir ve peynirde proteinaz aktivitesinin bir göstergesi olarak bilinmektedir (Tunçtürk, 1996). Proteoliz ürünleri, peynire özgü tat-aroma ve yapısal özelliklerin oluşumunda etkilidirler (Yılmaztekin, 2001).

Plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki %12 TCA'da çözünen azot oranı %1.86 ile %6.24 arasında değişirken, 20°C'de depolanan örneklerin %TCA'da çözünen azot değerlerinin ise %1.88 ile %6.32 arasında değiştiği saptanmıştır. Polietilen ambalajda 7°C'de depolanan peynir örneklerinin %12 TCA'da çözünen azot içeriği %1.90 ile %6.69 arasında değişirken, 20°C'de depolanan örneklerin %TCA'da çözünen azot değerlerinin ise %1.97 ile %7.35 arasında

## Geleneksel Yöntemle Üretilen Malatya Peynirinin Bazı Kimyasal ve Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Ambalaj Çeşidi ve Farklı Depolama Koşullarının Etkisi

değiştirdiği belirlenmiştir. Genel olarak polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin %12 TCA'da çözünen azot oranının plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 9.** Farklı ambalaj materyali ve farklı depolama sıcaklığı kullanılarak muhafaza edilen Malatya peynir örneklerinin olgunlaşma süresince %12 TCA'da çözünen azot değerlerindeki değişimler (%)

Ambalaj Çeşidi	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Gün)				
		2	30	60	90	120
Plastik	7	1.86±0.00 <sup>E</sup>	2.96±0.00 <sup>D</sup>	4.06±0.00 <sup>C</sup>	5.17±0.05 <sup>B</sup>	6.24±0.00 <sup>A</sup>
	20	1.88±0.02 <sup>E</sup>	3.04±0.00 <sup>D</sup>	4.22±0.00 <sup>C</sup>	5.68±0.33 <sup>B</sup>	6.32±0.10 <sup>A</sup>
Polietilen	7	1.90±0.00 <sup>Eα</sup>	3.06±0.03 <sup>D</sup>	4.49±0.30 <sup>C</sup>	5.85±0.05 <sup>B</sup>	6.69±0.30 <sup>B</sup>
	20	1.97±0.02 <sup>Eβ</sup>	3.14±0.05 <sup>D</sup>	4.31±0.05 <sup>C</sup>	6.26±0.15 <sup>B</sup>	7.35±0.14 <sup>A</sup>

<sup>α, β</sup> Aynı ambalajın aynı dönemdeki örneklerinin kendi aralarındaki farkı ( $P<0.05$ ),

<sup>A,B,C,D,E</sup> Harfleri dönemler arasındaki farkı ( $P<0.05$ ) gösterir.

Aynı sıcaklıkta olgunlaştırılan Malatya peynirlerinin depolama günleri arasında istatistiki olarak  $P<0.05$  düzeyinde farklılığın olduğu ve aynı dönem aynı sıcaklıkta olgunlaştırılan örneklerin ise kendi aralarında istatistiki olarak herhangi bir farklılığın oluşmadığı saptanmıştır. Hayaloğlu ve Karabulut (2008) Malatya peyniri örneklerinin %12 TCA'da çözünen azot oranının %1.58 ile %11.88, Altun ve Köse (2016) Kelle peyniri örneklerinin %12 TCA'da çözünen azot oranının %0.85 ile %3.36, Tunçtürk ve ark. (2010) Kaşar peyniri örneklerinin %12 TCA'da çözünen azot oranının %3.38 ile %14.46 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Elde edilen veriler literatür ile karşılaştırıldığında sonuçların Hayaloğlu ve Karabulut (2008) ve Tunçtürk ve ark. (2010)'nın literatür bilgileriyle genel olarak örtüştüğü, Altun ve Köse (2016)'nin bulmuş olduğu değerlerden düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun kullanılan peynir mayası, tuz konsantrasyonu ve depolama süresinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

%5'lik PTA'da (fosfotungustik asit) çözünen azot kullanılarak elde edilen azot fraksiyonunda çok küçük peptitler (600-700 dalton'dan) ve aminoasitler bulunmaktadır. %5 PTA'da çözünen azot oranı peynirdeki peptidaz aktivitesinin ve olgunlaşma düzeyinin belirlenmesi açısından önemlidir (Tunçtürk, 1996).

**Çizelge 10.** Farklı ambalaj materyali ve farklı depolama sıcaklığı kullanılarak muhafaza edilen Malatya peynir örneklerinin olgunlaşma süresince %5 PTA'da çözünen azot değerlerindeki değişimler (%)

Ambalaj Çeşidi	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Gün)				
		2	30	60	90	120
Plastik	7	1.46±0.00 <sup>E</sup>	1.89±0.05 <sup>D</sup>	2.46±0.15 <sup>C</sup>	2.74±0.04 <sup>B</sup>	3.75±0.04 <sup>A</sup>
	20	1.48±0.02 <sup>C</sup>	1.96±0.01 <sup>C</sup>	2.97±0.10 <sup>B</sup>	2.94±0.02 <sup>B</sup>	4.27±0.45 <sup>A</sup>
Polietilen	7	1.67±0.00 <sup>C</sup>	2.01±0.01 <sup>C</sup>	2.89±0.10 <sup>B</sup>	3.34±0.30 <sup>B</sup>	4.50±0.20 <sup>A</sup>
	20	1.82±0.05 <sup>D</sup>	2.06±0.10 <sup>D</sup>	2.96±0.10 <sup>C</sup>	3.67±0.30 <sup>B</sup>	4.66±0.16 <sup>A</sup>

<sup>A,B,C,D,E</sup> Harfleri dönemler arasındaki farkı ( $P<0.05$ ) gösterir.

Plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki %5 PTA'da çözünen azot oranı %1.46 ile %3.75 arasında değişirken, 20°C'de depolanan örneklerin %PTA'da çözünen azot değerlerinin ise %1.48 ile %4.27 arasında değiştiği saptanmıştır. Polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki %5 PTA'da çözünen azot içeriği %1.67 ile %4.50 ve 20°C'de depolanan örneklerin %PTA'da çözünen azot değerlerinin ise %1.82 ile %4.66 arasında değiştiği belirlenmiştir. Polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin %5 PTA'da çözünen azot oranının plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, olgunlaşma süresince %5 PTA'da çözünen azot değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu durum, olgunlaşma süresince ortaya

çıkan düşük molekülü peptidlerin ve aminoasitlerin %5 PTA'da çözünür özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır (Hayaloğlu, 2003).

Hayaloğlu ve Karabulut (2008) Malatya peyniri örneklerinin %5 PTA'da çözünen azot oranının %0.31 ile %2.55, Altun ve Köse (2016) Kelle peyniri örneklerinin %5 PTA'da çözünen azot oranının %0.47 ile %1.19, Koçak ve ark. (1998) Ankara piyasasından topladıkları Kaşar peyniri örneklerinin %5 PTA'da çözünen azot oranının %0.059 ile %0.323 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Çalışmada elde edilen verilerin literatür değerlerinden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu duruma, peynirlerin tuz oranının ve olgunlaşma seviyelerinin neden olduğu düşünülmektedir. Lipoliz ve proteoliz, peynirin tat ve aromasının oluşmasında rol alan en önemli biyokimyasal olaylardır. Lipoliz derecesinin yükselmesi, peynir aromasını arttırmasına rağmen, yüksek seviyelerinin istenmeyen tat ve kokuya sebep olduğu bilinmektedir (Ürkek, 2008). Lipoliz sonucu serbest yağ asitleri, mono, di-gliseritler ve gliserol oluşur. Özellikle oluşan kısa ve orta zincirli serbest yağ asitleri peynirde lezzet oluşumuna doğrudan katkıda bulunur (Erdoğan ve ark., 2012).

Plastik ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki lipoliz değeri 0.23 ile 0.38 ADV arasında değişirken, 20°C'de depolanan örneklerin lipoliz değerlerinin ise 0.24 ile 0.36 ADV arasında değiştiği saptanmıştır. Polietilen ambalajda depolanan peynir örneklerinin 7°C'deki lipoliz içeriğinin 0.21 ile 0.37 ADV ve 20°C'de depolanan örneklerin lipoliz değerlerinin ise 0.21 ile 0.28 ADV arasında değiştiği belirlenmiştir.

**Çizelge 11.** Farklı ambalaj materyali ve farklı depolama sıcaklığı kullanılarak muhafaza edilen Malatya peynir örneklerinin olgunlaşma süresince toplam yağ asitliği (ADV) değerlerindeki değişimler (ADV)

Ambalaj Çeşidi	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Gün)				
		2	30	60	90	120
Plastik	7	0.24±0.02 <sup>C</sup>	0.23±0.00 <sup>Cα</sup>	0.29±0.02 <sup>B</sup>	0.38±0.01 <sup>A</sup>	0.30±0.01 <sup>B</sup>
	20	0.24±0.02 <sup>B</sup>	0.36±0.01 <sup>Aβ</sup>	0.30±0.03 <sup>AB</sup>	0.31±0.04 <sup>AB</sup>	0.31±0.04 <sup>AB</sup>
Polietilen	7	0.21±0.00 <sup>C</sup>	0.30±0.01 <sup>Bα</sup>	0.26±0.01 <sup>B</sup>	0.29±0.03 <sup>B</sup>	0.37±0.01 <sup>Aα</sup>
	20	0.21±0.00 <sup>C</sup>	0.26±0.01 <sup>Bβ</sup>	0.26±0.01 <sup>B</sup>	0.28±0.01 <sup>A</sup>	0.28±0.01 <sup>Aβ</sup>

<sup>α, β</sup> Aynı ambalajın aynı dönemdeki örneklerinin kendi aralarındaki farkı ( $P < 0.05$ ),

<sup>A, B, C, D, E</sup> Harfleri dönemler arasındaki farkı ( $P < 0.05$ ) gösterir.

Altun ve Köse (2016) Kelle peyniri örneklerinin lipoliz değerlerinin 0.86 ile 8.66 ADV, Andıç ve ark. (2010) Otlu peynir örneklerinin ortalama lipoliz oranının 1.62 ile 13.32 ADV, Karagöl (2017) Karın kaymağı peyniri örneklerinin lipoliz değerlerinin 0.46 ile 0.60 ADV arasında değiştiğini saptamıştır. Elde edilen veriler literatür ile kıyaslandığında çalışmada elde edilen bulguların daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu duruma, peynirlerin farklı olgunlaşma seviyelerinin, peynirlerin üretim şartlarının ve farklı tuz konsantrasyonunun neden olduğu düşünülmektedir. Collins ve ark. (2003) laktik asit bakterileri kökenli lipazların tuzdan olumsuz yönde etkilendiğini bildirmiştir.

## SONUÇ

Araştırma sonuçlarına göre, ambalaj çeşidinin, depolama süresinin ve sıcaklığının geleneksel yöntemle çiğ inek sütünden üretilen Malatya peynirinin bazı kimyasal ve biyokimyasal özellikleri üzerinde önemli derecede farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. Bu bakımdan, Malatya peynirinin standart bir üretim şeklinin ve pazarlamada uygun ambalaj materyalinin belirlenmesi için daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle farklı starter kültürler kullanılarak, farklı pastörizasyon ve haşlama sıcaklıklarında deneysel olarak üretilen Malatya peynirlerinin mikrobiyel, kimyasal ve fiziksel karakterizasyonunun gerçekleştirilmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Doğan YAŞAR'ın Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi FYL-2020-8851 nolu proje kapsamında desteklenen “ Ambalaj çeşidi, depolama süresi ve sıcaklığının geleneksel yöntemle üretilen Malatya peynirinin bazı karakteristik özellikleri üzerine etkisi” başlıklı yüksek lisans tezinden (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yök Tez No:688437) üretilmiştir.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Altun İ, Köse Ş, 2016. Geleneksel Kelle Peynirinin Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 26 (4): 642-647.
- Andiç S, Gençcelep H, Köse Ş, 2010. Determination of Biogenic Amines in Herby Cheese. International Journal of Food Properties, 13 (6): 1300-1314.
- Atasever M, Keleş A, Güner A, Uçar G, 1999. Farklı Ambalajlarda Muhafaza Edilen Hellim Peynirinin Olgunlaşma Süresince Bazı Kalite Niteliklerindeki Değişimler. Veteriner Bilimleri Dergisi, 15(1):55-64.
- Bütikofer U, Ruegg M, Ardö Y. 1993. Determination of Nitrogen Fractions in Cheese: Evaluation of a Collaborative Study. Lebensmittel wissenschaft und Technologie, 26 (3):271-275.
- Case, R. A., R. L. Bradley, Jr., and R. R. Williams. 1985. Chemical and Physical Methods. Page 327-404 in Standard Methods for the Examination of Dairy Products. G. H. Richardson. 15th ed. Am. Publ. Health Assoc., Inc., Washington, DC.
- Collins YF, McSweeney PLH, Wilkinson MG, 2003. Lipolysis and Free Fatty Acid Catabolism in Cheese: a Review of Current Knowledge. International Dairy Journal, 13 (11): 841-866.
- Çiçek M, 2014. Urfa Peynirinin Tekstürel ve Mikroyapısal Özellikleri Üzerine Haşlama Sıcaklığı ve Süresinin Etkilerinin Araştırılması (Yüksek lisans tezi). Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yüksek Lisans Tezi, Basılmış).
- Demirel M, 2009. Farklı Sıcaklıklarda Depolanan Urfa Peynirinin Raf Ömrünün Tehlike Analizi Yöntemi ile Saptanması. Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Erdoğan A, Baran A, Atasever M, 2012. Peynirde Mikrobiyal Lipolizin Oluşumu ve Lezzet Gelişimine Katkısı. Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi, 7(3):211-219.
- Geurts TJ, Walstra P, Mulder H, 1980. Transport of Salt and Water During Salting of Cheese. 2. Quantities of Salt Taken up and of Moisture Lost. Netherland Milk and Dairy Journal, 34:229-254.
- Gün İ, Şimşek B, 2011. Türkiye’de ve Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti’nde üretilen Hellim peynirlerinin bazı özelliklerinin karşılaştırılması. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 15(1): 43-53.
- Fox PF, 1989. Proteolysis During Cheese Manufacture and Ripening. Journal of Dairy Science, 72(6):1379-1400.
- Hardy J, 1986. Water Activity and the Salting of Cheese (pp: 37-61). Cheese Making Science and Technology (Ed.; A. Eck). 2nd ed., Lovoisier Publishing, Inc., New York.
- Hayaloğlu AA, 2003. Starter Olarak Kullanılan Bazı Lactococcus Suşlarının Beyaz Peynirlerin Özellikleri Üzerine Etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Hayaloğlu AA, Brechany EY, 2007. Influence of Milk Pasteurization and Scalding Temperature on the Volatile Compounds of Malatya, a Farmhouse Halloumi-Type Cheese. Lait, 87 (1): 39-57.
- Hayaloğlu AA, Karabulut İ, 2008. Haşlama Sıcaklığı, pH, Kalsiyum ve Tuz Konsantrasyonunun Malatya Peynirinin Yapısal, Fonksiyonel ve Olgunlaşma Özellikleri Üzerine Etkisi. Proje No: 107 O 318, TÜBİTAK, Ankara.
- Hayaloğlu AA, Özer BH, Fox PF, 2008. Cheeses of Turkey: 2. Varieties Ripened Under Brine. Dairy Science & Technology, 88: 225-244.
- Hayaloğlu AA, Deegan KC, McSweeney PLH, 2010. Effect of Milk Pasteurization and Curd Scalding Temperature on Proteolysis in Malatya, a Halloumi-Type Cheese. Dairy Science & Technology, 90 (1): 99-109.
- Karatekin B, 2014. Bazı Üretim Parametrelerinin Malatya Peynirinin Fonksiyonel ve Olgunlaşma Özellikleri Üzerine Etkisi. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Karagöl, M.A., 2017. Koyun ve İnek Sütlerinden Üretilen Karın Kaymağı Peynirinin Olgunlaştırılmasıyla Meydana Gelen Değişikliklerin Araştırılması. Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

- Keleş A, Atasever M, Güner A, Uçar G, 2001. İnek ve Koyun Sütünden Üretilen ve Farklı Ambalajlarda Olgunlaştırılan Hellim Peynirinin Bazı Kalite Nitelikleri. *Gıda*, 26 (1):61-70.
- Koçak C, Aydınoglu G, Uslu K, 1997. Ankara Piyasasında Satılan Dil Peynirlerinin Proteoliz Düzeyi Üzerinde Bir Araştırma. *Gıda Dergisi*, 22 (4): 251-255.
- Koçak C, Erşen N, Aydınoglu G, Uslu K, 1998. Ankara Piyasasında Satılan Peynirlerinin Proteoliz Düzeyi Üzerinde Bir Araştırma. *Gıda Dergisi*, 23 (4):247-251.
- Kose S, Ceylan MM, Altun I, Erim Kose Y, 2022. Determination of Some Basic Properties of Traditional Malatya Cheese. *Food Science and Technology, Campinas*, v42, e03921.
- Kosikowski FV, 1982. *Cheese and Fermented Milk Foods*, Published by F.V.Kosikowski and Associates, New York, p.1-711.
- Köse Ş, 2015. Otlu Peynire Katılan Bazı Otların Peynirin Antimikrobiyal Özellikleri, Antioksidan Kapasitesi ve Fenolik Bileşikleri Üzerine Etkisi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış)*.
- Kurt A, Çakmakçı S, Çağlar A. 1996. Süt ve Mamulleri Muayene ve Analiz Metotları Rehberi, Atatürk Üniv. Yay. 252/d, Ziraat Fak. Yay. 18, Erzurum, s.1-238.
- Mcsweeney PLH, Fox PF, 1997. Chemical Methods for the Characterization of Proteolysis in Cheese During Ripening. *Lait*, 77(1):41-76.
- Özer HB, Uraz G, Beyzi-Yılmaz E, Atasoy AF, 2004. Effect of Brine Concentration and Scalding on Survival of Some Pathogens in Urfa Cheese: A Traditional White-Brined Turkish Cheese, *International Journal of Food Science & Technology*, 39 (7): 727-735.
- Sancak H, Sancak YC, 1995. Van Piyasasında Tüketime Sunulan Salamura Beyaz Peynirlerin Mikrobiyolojik, Kimyasal, Fiziksel ve Duyusal Niteliklerinin İncelenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 2: 106-113.
- Yılmaztekin M, 2001. Beyaz Peynir Üretiminde *Lactobacillus acidophilus* ve *Bifidobacterium bifidum*'dan Yararlanma Olanakları Üzerine Bir Araştırma . *Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış)*.
- Tuncel NB, Güneşer O, Engin B, Yaşar K, Zorba NN, Karagül-Yüceer Y, (2010). Ezine Peyniri II. Olgunlaşma Süresince Proteoliz Düzeyi. *Gıda*, 35(1): 21-26.
- Tunçtürk Y, 1996. Kaşar Peynirinin Starter Kültür, Proteinaz ve Lipaz Enzimleri İlavesiyle Hızlı Olgunlaştırılması Üzerinde Bir Araştırma . *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış)*.
- Tunçtürk Y, Ocak E, Zorba Ö, 2010. Farklı Homojenizasyon Basıncı Derecelerinin Kaşar Peynirin Kimyasal, Biyokimyasal, Mikrobiyolojik ve Duyusal Özelliklerine Etkisi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 20 (2): 88-99.
- Ürkek B, 2008. Homojenizasyon ve Ambalajlama İşleminin Kaşar Peynirinin Bazı Kimyasal, Biyokimyasal, Elektroforetik, Duyusal ve Mikrobiyolojik Özelliklerine Etkisi, *YYÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi (Basılmış)*.
- Yalçın S, Ardıç M, Nizamlıoğlu M, 2007. Urfa Peynirinin Bazı Kalite Nitelikleri. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, 2(3):90-95.
- Yasar D, Erim Kose Y, Kose S. 2021. Kinetic Modeling of Macroelement Concentration of Malatya Cheese Produced by Traditional Method. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(12): e16021.
- Yaşar D, 2021. Ambalaj Çeşidi, Depolama Süresi ve Sıcaklığının Geleneksel Yöntemle Üretilen Malatya Peynirinin Bazı Karakteristik Özellikleri Üzerine Etkisi, *Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış)*.

**Atf İçin:** Satouf M, 2022. Bazı Katkı Maddeleri Kullanımının Arap Ekmeğinin Kalitesine Etkisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2249 - 2261.

**To Cite:** Satouf M, 2022. The Effect of Using Some Additives on The Quality of Arabic Bread. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2249 - 2261.

### **Bazı Katkı Maddeleri Kullanımının Arap Ekmeğinin Kalitesine Etkisi**

Mustafa SATOUF

**ÖZET:** Bu çalışmada 3 adet makarnalık buğday (*Triticum durum*) ve 3 adet ekmeklik buğday (*Triticum aestivum*) kullanılmıştır. Bu çeşitlerden elde edilen unlara sodyum steroil-2-laktilat (SSL), diasetil tartarik asidin monogliserid esteri (DATEM), C vitamini ve  $\alpha$ -amilaz ilavesinin Arap ekmeğinin kalitesine etkisi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında öncelikle buğday unlarının fiziksel, kimyasal ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Değişik oran ve kombinasyonlarda (%0.25 SSL+ $\alpha$ -amilaz, %0.25 DATEM+ $\alpha$ -amilaz, %0.25 SSL+30 ppm C vitamini+ $\alpha$ -amilaz ve %0.25 DATEM+30 ppm C vitamini+ $\alpha$ -amilaz) katkı ilave edilen unlardan üretilen ekmek örneklerinde ise duyuşal değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir. Un örneklerinde kül, protein, gluten ve düşme sayısı değerleri sırasıyla %0.45-0.77, % 10.40-12.10, %26.0-31.0, 398-491 saniye aralıklarında tespit edilmiştir. Farinograf analiz sonuçlarına göre su kaldırma oranı ortalama %68.40, gelişme süresi ortalama 3.50 dakika ve stabilite süresi ortalama 6.60 dakika olarak bulunmuştur. Ekstensograf analizinde ise 135. dakikadaki ortalama enerji değerleri makarnalık buğdaylarda ve ekmeklik buğdaylarda sırasıyla ortalama 51.00 cm<sup>2</sup> ve 77.00 cm<sup>2</sup> olarak saptanmıştır. Çalışma sonucunda %0.25 SSL+30ppm C vitamini+ $\alpha$ -amilaz (D) ilaveli ekmeklerin duyuşal test sonuçlarının diğer katkı ekmeklerden daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Bu kombinasyonu içeren makarnalık buğday unundan yapılan ekmek genel kabul edilebilirlik açısından 100 üzerinden 80.50 puan alırken, ekmeklik buğday unundan yapılan ekmek 93.30 puan almıştır.

**Anahtar Kelimeler:** *Tr. aestivum*, *Tr. durum*, arap ekmeği, ekmek katkı maddeleri

### **The Effect of Using Some Additives on The Quality of Arabic Bread**

**ABSTRACT:** In this study, 3 durum wheat (*Triticum durum*) and 3 bread wheat (*Triticum aestivum*) were used. The effect of adding sodium stearol-2-lactylate (SSL), monoglyceride ester of diacetyl tartaric acid (DATEM), vitamin C and  $\alpha$ -amylase to the flours obtained from these varieties on the quality of Arabic bread was investigated. The physical, chemical and rheological properties of wheat flour samples were examined. Different combinations of improving additives have been used in making Arabic bread samples as follows: (0.25% SSL+ $\alpha$ -amylase, 0.25% DATEM+ $\alpha$ -amylase, 0.25% SSL+30 ppm vitamin C+ $\alpha$ -amylase, and 0.25% DATEM+30 ppm vitamin C+ $\alpha$ -amylase) and sensory analysis was performed for producing bread samples. The values of ash, protein, gluten and falling number of flour samples were 0.45-0.77%, 10.40-12.10%, 26.0-31.0%, and 398-491 sec, respectively. The farinograph analysis showed the water absorption was 68.4%, development time 3.5 min, and stability time 6.6 min as mean values. The energy value in the extensograph evaluated at 135 min was 51.00 cm<sup>2</sup> for durum wheat and 77.00 cm<sup>2</sup> for bread wheat. As a result of the study, it was determined that the sensory test results of the breads with 0.25% SSL + 30ppm vitamin C +  $\alpha$ -amylase (D) were higher than the breads with other additives. Bread made from durum wheat flour containing this combination received 80.50 points out of 100 in terms of general acceptability, while bread made from bread wheat flour received 93.30 points.

**Keywords:** *Tr. aestivum*, *Tr. durum*, arabic bread, bread additives

<sup>1</sup> Mustafa SATOUF (Orcid ID: 0000-0002-8349-4899), Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Yusuf Şerefoğlu Sağlık Bilimleri Fakültesi, Hemşirelik Bölümü, Kilis, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa SATOUF, e-mail: mustafasatouf@kilis.edu.tr

Bu çalışma Mustafa SATOUF'un Doktora tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Ekmek, karbonhidrat içeriğinin yüksek olması, beslenme açısından önemli olan protein, yağ, vitamin ve mineraller içermesi, doyurucu ve ucuz olması, nötr karakterde tat ve aromaya sahip olması ve diğer besinlerin vücuda alınmasında taşıyıcı rol oynaması nedeniyle en temel gıda olarak karşımıza çıkmaktadır (Köten ve Ünsal, 2006). Ekmek tüketimi, pirinç tüketiminin çok olduğu Doğu Asya ülkeleri dışında, Avrupa, Orta Doğu ülkeleri, Kuzey Afrika ve Amerika başta olmak üzere dünya genelinde oldukça yaygındır (Cingöz, 2018).

Dünyanın birçok ülkesinde kültürel ve teknolojik farklılıklardan dolayı çok değişik şekillerde ekmek üretilmektedir. Bu ekmeklerin çoğu francala tip (somon) ekmekler olsa da yöresel ekmekler de oldukça yüksek miktarda tüketilmektedir. Yöresel ekmeklerden olan düz (yassı) ekmekler Türkiye'nin yanı sıra Ortadoğu ve Kuzey Afrika gibi ülkelerde oldukça yaygın üretilen ekmek tipilerindedir. Düz ekmekler yüksek hacimli ekmeklerden farklı olarak daha düşük özgül hacim ve daha az ekmek içi oranına sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı daha kısa süreli fermantasyona tabi tutulup daha yüksek sıcaklıklarda kısa sürede pişirilmektedirler (Köten ve Ünsal, 2020).

Tek katlı ve çift katlı yassı ekmekler olmak üzere iki gruba ayrılan düz ekmeklerin (Köten ve Ünsal, 2007) dünyada 60'tan fazla çeşidi bulunmaktadır. Suriye ekmeği diğer adıyla Arap ekmeği düz ekmek çeşitlerinden bir tanesidir. Şekli yuvarlak, çapı 20-25 cm, kalınlığı 2-3 mm olan iki katlı bir ekmektir. Genellikle arasına konulan çeşitli gıdalarla dürüm şeklinde tüketilmektedir (Williams ve ark., 1988; Satouf, 2012). Pişerken cep oluşturan, altın-kahverengi kabuk rengine sahip olan Suriye ekmeği esas olarak sert kırmızı kışlık buğdaydan yapılı ve nispeten az ufalanan ve yoğun bir dokuya sahiptir. Suriye ekmeği üretiminde farklı katkı maddeleri, farklı ekstraksiyon oranları ve farklı protein içerikleri kullanılmaktadır (Aleid ve ark., 2015). Arap ekmeğinin kalınlığı ve rengi tüketici isteklerine göre değişebilmektedir. Bazı tüketiciler daha ince ekmek tercih ederken, bazı tüketiciler daha kalın ekmek talep etmektedir. Talebe bağlı olarak beyaz ve esmer renkte ekmekler de üretilebilmektedir. Beyaz ekmek üretiminde %70±2 randımanlı unlar kullanılırken, esmer ekmek üretiminde %90±5 randımanlı unlar kullanılmaktadır. (Qarooni ve ark., 1992; Coşkuner ve ark., 1999; Köten ve Ünsal, 2007; Göçmen ve ark., 2009; Al-Dmoor, 2012).

Buğday ununun yapısında birçok enzim yer almaktadır. Bu enzimlerin bulunma oranları koşullara bağlı olarak değişmekte ve belirli bir sınırdan kalmaktadır. Gerekli durumlarda enzim içeriğini artırmak ve böylece un kalitesi ile son ürün kalitesini artırmak için çeşitli bazı ticari enzimler kullanılabilir (Hamer, 1995; Wikstrom ve Eliasson, 1998; Dizlek ve Gül, 2007).

Fungal alfa amilaz enzimi fırıncılık sanayinde, hamur işleme özelliklerini geliştirici ve ekmek kalitesini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Alfa amilaz enziminin bayatlamayı geciktirici etkisinin yanında, ekmek içi elastikiyetini geliştirici özelliğinin olması, ekmek yapımında oldukça popüler olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Yaver, 2017)

Oksidasyon sağlayan L- askorbik asit, hamur ve ekmek özelliklerini geliştirici bir madde olup genellikle mekanik hamur olgunlaştırma yöntemiyle üretilen ekmek hamurlarında kullanılmaktadır (Kuninori ve Matsumatu, 1964). L- askorbik asitin diğer oksidasyon sağlayan maddelerden en önemli farkı aerob hamur yoğurma sistemlerinde aşırı oksidasyona neden olarak işlem süresini kısaltmasıdır. Oksidan maddelerin kullanım miktarları ekmek üretim metoduna ve ülke yasalarına göre değişmekte olup genellikle 10-100 ppm aralığındadır. Sıcaklıkla vitamin özelliğini kaybeden L- askorbik asit unlara 10-120 ppm düzeyinde eklenmektedir (Dizlek ve Gül, 2007)

Sülfaktan (yüzey aktif) maddeler un proteinleri ile etkileşime girerek gluten oluşumunu kolaylaştırıcı, protein-nişasta, protein-yağ komplekslerinin oluşumunu teşvik edici, hamur özelliklerini

iyileştirici, ekmeğin içi özelliklerini geliştirici etkilere sahip maddelerdir (Krog, 1981; Junge ve ark., 1981; Roach ve Hosney, 1995; Dizlek, 2010). Bu maddelerden DATEM (mono ve diglisitlerin diasetil tartarik asit esterleri), SSL (sodyum steoril laktilat), CSL (kalsiyum steoril laktilat) hamur kuvvetlendirici olarak kullanılırken, mono ve diglisitler, gliserol monostearat ve monopropilen gliserol hamur yumuşatıcı olarak kullanılmaktadır (Pyler, 1988).

Bu çalışmada Suriye’de yetiştirilen bazı makarnalık buğday (*Triticum durum*) ve ekmeğlik buğday (*Triticum aestivum*) çeşitlerinin Suriye (Arap) ekmeği yapımına uygunluğunun saptanması amaçlanmıştır. Aynı zamanda sodyum steoril-2- laktilat (SSL), diasetil tartarik asidin monogliserid esteri (DATEM), C vitamini (L-askorbik asit) ve alfa-amilaz (Fungalamyl) gibi katkı maddeleri kullanılarak ekmeğin kalitesinin iyileştirilmesine çalışılmıştır.

## MATERYAL ve METOT

### Materyal

Bu çalışmada ekmeğin yapımında Çizelge 1’de gösterildiği gibi kodlanan altı çeşit buğday kullanılmıştır. 1997 yılında hasat edilen bu buğdayların üç tanesi *Tr. durum* (S1, S2, S3), üç tanesi ise *Tr. aestivum* (S4, S5, S6) türüne ait olup Suriye’nin Halep şehri sınırları içerisinde faaliyet gösteren ICARDA (Uluslararası Kurak Alanlar Tarımsal Araştırma Merkezi)’dan temin edilmiştir. Katkı maddesi olarak kullanılan SSL, DATEM ve fungal  $\alpha$ -amilaz (Orba Biyokimya, Türkiye), L-askorbik asit (C vitamini) (Roche, İsviçre) İstanbul’da faaliyet gösteren bir medikal firmasından sağlanmıştır. Hamur formülasyonunda kullanılan yaş maya (Pakmaya, Türkiye) ve tuz (Billur, Türkiye) İzmir’de yerel bir marketten satın alınmıştır.

### Çizelge 1. Kullanılan buğday örnekleri

Buğday Kodu	Buğday Çeşidi	Buğday Türü	Temin Edildiği Yer
S1	Cham-1	<i>Tr. durum</i>	ICARDA
S2	Cham-3	<i>Tr. durum</i>	ICARDA
S3	Acsad-65	<i>Tr. durum</i>	ICARDA
S4	Cham-4	<i>Tr. aestivum</i>	ICARDA
S5	Cham-6	<i>Tr. aestivum</i>	ICARDA
S6	Bohouth-6	<i>Tr. aestivum</i>	ICARDA

## Yöntem

### Buğdayların öğütülmesi

Buğdaylar temizlendikten sonra tavlanylup öğütmeye hazır hale getirilmiştir. Bu amaçla makarnalık buğdaylar %16.50, ekmeğlik buğdaylar ise %15.50 nem içerecek şekilde hesaplanan su miktarı verilerek tavlanylup 24 saat belirli aralıklarla karıştırılmak suretiyle dinlendirilmiştir. Tavlanylup buğdaylar daha sonra MLU 202 model Bühler marka laboratuvar değirmeninde % 65±1 randımanla öğütülerek beyaz un elde edilmiştir.

### Arap ekmeği üretimi

Ekmeğin yapımında Abdel-Rahman ve ark. (1978) ve Qarooni ve ark. (1987)’nin bildirdikleri yöntem kullanılmıştır. Ekmeğin hamurunun hazırlanmasında 100 g un için 1.5 g yaş maya, 1.2 g tuz, su (farinograf cihazında belirlenen miktar) ve dört farklı kombinasyonda [%0 (A), % 0.25 SSL +  $\alpha$ -amilaz (B), % 0.25 DATEM +  $\alpha$ -amilaz (C), % 0.25 SSL+ 30 ppm C vitamini+  $\alpha$ -amilaz (D), % 0.25 DATEM + 30 ppm C vitamini +  $\alpha$ -amilaz (E)] hazırlanan katkı maddeleri kullanılmıştır. Katkı maddelerinin kullanımında daha önce literatürde bildirilen optimum miktarlar baz alınmıştır.  $\alpha$ -amilaz her un için düşme sayısı 250±25 saniyeye denk gelecek şekilde 0.3-0.5 g/kg düzeyinde kullanılmıştır (Qarooni ve ark., 1992; Toufeili ve ark., 1995; Farvili ve ark., 1995). Katkısız (%0 katkılı, A kodlu) kontrol ekmeği



her çeşit buğday unundan ayrı ayrı üretilmiştir. Çalışmada kullanılan deneme Çizelge 2’te gösterilmiştir. Buna göre hamur formülü birbirinden farklı olan 30 ayrı ekmek üretilmiştir.

Tüm bileşenler hamur yoğurucusunda 2 dakika boyunca 50 rpm’lik düşük bir hızda daha sonra yapışkan bir hamur kütlesi elde edilene kadar 10 dakika boyunca 150 rpm yüksek hızda karıştırılmıştır. Elde edilen hamurlar özel mayalama kaplarına aktarılıp  $30\pm 5^{\circ}\text{C}$ ’de, %85 bağıl nemde 45 dakika dinlenmeye (birinci fermantasyon) bırakılmıştır. Daha sonra hamurlar  $200\pm 2$  gr’lık top şeklinde yuvarlak hale getirilerek  $30\pm 5^{\circ}\text{C}$ ’de, %85 bağıl nemde 10 dakika daha dinlendirilmiştir (ikinci fermantasyon). Dinlendirilen hamurlar oklava yardımı ile 20 cm çap ve 2 mm kalınlıkta olacak şekilde açılmıştır. Açılan hamurlar bu şekilde  $30\pm 5^{\circ}\text{C}$ ’de, %85 bağıl nemde 15 dakika daha dinlendirmeye (son fermantasyon) bırakılmıştır. Fermantasyonu tamamlanmış hamurlar  $425-450^{\circ}\text{C}$ ’deki fırında 55-60 saniye süreyle pişirilmiştir. Pişirilen ekmek örnekleri 10 dakika oda sıcaklığına soğutulduktan sonra nem kaybını önlemek için polietilen torbalara yerleştirilmiştir. Ekmekler analizlere alınıncaya kadar oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

**Çizelge 2.** Çalışmada uygulanan deneme deseni

Katkı	Buğday çeşitleri					
	Ekmeklik			Makarnalık		
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
A	× kontrol)	×(kontrol)	×(kontrol)	× (kontrol)	×(kontrol)	× (kontrol)
B	×	×	×	×	×	×
C	×	×	×	×	×	×
D	×	×	×	×	×	×
E	×	×	×	×	×	×

### Kimyasal analizler

Buğday unları ve ekmek örneklerinin nem (standart no: 110/1), kül (standart no: 104/1) ve protein (standart no: 105/1) miktarlarının belirlenmesinde ICC metotları kullanılmıştır (ICC, 1993).

### Fizikokimyasal analizler

Un örneklerinin yaş ve kuru gluten (standart no: 155/1), gluten indeks (standart no: 158/1), düşme sayısı (standart no: 107/1), Zeleny sedimantasyon (standart no: 116/1) değerleri ICC metoduna göre tespit edilmiştir (ICC, 1993). Un örneklerinde sodyum dodesil sülfat (SDS) sedimantasyon testi ise Axford (1979)’un bildirdiği metoda göre yapılmıştır.

### Renk analizi

Buğday çeşitlerinden elde edilen unların renk değerinin belirlenmesi Kent-Jones Martin renk ölçüm aleti kullanılarak yapılmıştır (Kent-Jones ve Martin, 1950).

### Reolojik analizler

Un örneklerinin farinograf değerleri (su absorpsiyonu, hamur gelişme süresi, hamur stabilite süresi, yoğurma tolerans sayısı ve yumuşama derecesi) AACC metod 54-21’e göre belirlenmiştir (AACC, 1990). Ekstensograf değerleri [uzamaya karşı direnç, uzama yeteneği ve ekstensogram alanı (enerji)] ICC standart no: 114/1’e göre tespit edilmiştir (ICC, 1993). Ekstensograf 45., 90. ve 135. dakikada çizilen kurvelerden elde edilen değerler kullanılmıştır. Cohopin marka alveograf cihazında gerçekleştirilen analizler ise AACC metod 54-30’a göre gerçekleştirilmiştir (AACC, 1990).

### Duyusal analizler

Duyusal analizler Qarooni ve ark. (1987) ve Williams ve ark. (1988) tarafından tanımlanan özellikler modifiye edilerek düzenlenen formların kullanılması suretiyle yarı eğitilmiş 10 panelist tarafından gerçekleştirilmiştir. Panelistlerin tamamı sigara içmeyen kişilerden seçilmiştir. Analiz beyaz aydınlatma altında tadım kabinlerinde yapılmıştır. Panelistler örnekleri kabuk rengi, iç renk, katlana

bilirlik, çiğnenebilirlik, tat ve genel beğeni özellikleri bakımından 1 ile 5 puan aralığında değerlendirmeye almıştır. Ancak sonuçlar 100 üzerinden hesaplanarak verilmiştir.

### İstatistiksel analizler

İstatistiksel analiz sonuçları için Minitab17 (Minitab Inc., State College, ABD) istatistik programı kullanılmıştır. Değerlendirilme, ANOVA test yöntemi ile tek yönlü yapılmış ve örnekler arasındaki farklılıkların önem derecesi  $p \leq 0.05$  düzeyinde belirlenmiştir.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Ekmeçlik ve makarnalık buğdaylardan elde edilen un örneklerinin bazı kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerine ait veriler Çizelge 3'te gösterilmiştir. İstatistik analizinde ortalamalar arasındaki farklar belirlenirken makarnalık buğday unları (S1, S2, S3) kendi içerisinde, ekmeçlik buğday unları (S4, S5, S6) kendi içerisinde değerlendirilmiş olup yorumlamalar da buna göre yapılmıştır.

Çalışmada kullanılan un örneklerinin nem miktarlarına bakıldığında en düşük %9.50 ile S2 ve en yüksek %12.00 ile S4 örneğinde tespit edilmiştir. Hem makarnalık hem ekmeçlik unların nem miktarları üzerine çeşit özelliğinin etkisi istatistiksel açıdan önemsiz ( $p > 0.05$ ) bulunmuştur. Makarnalık buğday unlarına (S1, S2, S3) ait nem miktarlarının ekmeçlik unlara (S4, S5, S6) göre daha düşük olduğu görülmüştür.

**Çizelge 3.** Un örneklerine ait bazı kimyasal ve fizikokimyasal özellikler

Örnek	Nem (%)	Kül (%)	Protein (%)	Yaş Gluten (%)	Gluten indeksi (%)	Zeleny Sedimentasyon (ml)	SDS Sedimentasyon (ml)	Düşme Sayısı (Saniye)	Renk (K.U)
S1	10.80 <sup>a</sup>	0.70 <sup>a</sup>	11.8 <sup>a</sup>	28.00 <sup>a</sup>	33.30 <sup>b</sup>	-	26.00 <sup>c</sup>	415.00 <sup>c</sup>	3.80 <sup>a</sup>
S2	9.50 <sup>a</sup>	0.77 <sup>a</sup>	12.1 <sup>a</sup>	30.00 <sup>a</sup>	62.10 <sup>a</sup>	-	54.00 <sup>a</sup>	491.00 <sup>a</sup>	3.90 <sup>a</sup>
S3	10.00 <sup>a</sup>	0.73 <sup>a</sup>	11.4 <sup>a</sup>	28.00 <sup>a</sup>	57.00 <sup>a</sup>	-	44.00 <sup>b</sup>	453.00 <sup>b</sup>	3.70 <sup>a</sup>
S4	12.00 <sup>a</sup>	0.47 <sup>b</sup>	10.6 <sup>a</sup>	31.00 <sup>a</sup>	60.00 <sup>b</sup>	31.00 <sup>a</sup>	-	473.00 <sup>a</sup>	1.90 <sup>b</sup>
S5	10.50 <sup>a</sup>	0.45 <sup>b</sup>	10.4 <sup>a</sup>	26.00 <sup>a</sup>	62.00 <sup>b</sup>	27.00 <sup>b</sup>	-	398.00 <sup>c</sup>	1.80 <sup>b</sup>
S6	11.90 <sup>a</sup>	0.55 <sup>a</sup>	10.8 <sup>a</sup>	27.00 <sup>a</sup>	78.00 <sup>a</sup>	29.00 <sup>ab</sup>	-	430.00 <sup>b</sup>	3.00 <sup>a</sup>

\*Her bir buğday türü grubu için aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $p \leq 0.05$ )

Yapılan analizler sonucunda makarnalık buğday unlarının kül içerikleri %0.70 ile %0.77, ekmeçlik buğday unlarının kül içerikleri ise %0.45 ile %0.55 arasında değişmiştir (Çizelge 3). En yüksek kül miktarı S2 (%0.77) buğday ununda, en düşük kül miktarı ise S4 (%0.47) buğday ununda saptanmıştır. Çalışmada buğday çeşitlerinden elde edilen un örneklerinin kül miktarları sonuçlarının varyans analizine göre makarnalık buğday çeşitleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz ( $p > 0.05$ ) bulunurken, ekmeçlik buğday çeşitleri arasındaki fark önemli ( $p \leq 0.05$ ) bulunmuştur. Boyacıoğlu ve D'appolonia (1994), durum buğdayı ununun ekmeçlik buğday unundan daha yüksek kül miktarına sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bazı buğdayların doğal yapıları gereği, toprak yapısı ve genetik faktörlere bağlı olarak yüksek endosperm külü gösterdikleri de bildirilmektedir (Elgün, 1977; Mailhot ve Patton, 1988).

Çizelge 3 incelendiğinde örnekler arasında protein miktarı bakımından en yüksek %12.10 ile S2 örneği birinci sırada yer alırken, en düşük %10.04 ile S5 örneği son sırada yer almıştır. Protein oranlarındaki değişim hem makarnalık hem de ekmeçlik buğday türlerine bağlı olarak farklılık göstermiş ancak bu farklılık istatistiksel açıdan önemsiz ( $p > 0.05$ ) bulunmuştur. Protein miktarları, makarnalık buğday unlarında ekmeçlik buğday unlarına göre daha yüksek gözlenmiştir. Buğdayda protein miktarı genetik bir özellik olmakla birlikte çevre şartlarından yüksek oranda etkilenmektedir. Buğdayın protein miktarı üzerine yapılan çalışmalarda, protein miktarının çeşitten daha çok özellikle tane doldurma döneminde toprak, iklim koşulları ve gübrelemeden etkilendiği ve protein miktarının %6-25 arasında değiştiği bildirilmiştir (Ünal, 2002; Menderis, 2006) genellikle protein oranının ekmeçlik buğdaylarda %10-15 ve makarnalık buğdaylarda %11-17 arasında değiştiğini rapor etmiştir.

Gluten, hamurun ekmek yapımına uygunluğunu gösteren elastik prolamin grubu bir proteindir. Gluten, buğday tanesinde proteinin % 75-85'ini oluşturmaktadır (Shewry ve ark., 1995) ve pişme esnasında proteinin şekillenmesine yardımcı olmaktadır (Soylu ve Sade, 2006). Gluten oranı, çeşitlerin genetik yapısı (Pahsa ve ark., 2007) ve çevresel koşullara göre değişiklik göstermektedir (Atlı, 1999). Bu nedenle farklı lokasyonlarda ve yıllarda yapılan çalışmalarda farklı sonuçlar elde edilebilmektedir. Çizelge 3 incelendiğinde yaş gluten miktarı üzerine çeşit özelliğinin etkisi makarnalık buğday unlarında önemsiz ( $p>0.05$ ) çıkarken ekmeklik buğday unlarında önemli ( $p\leq 0.05$ ) çıkmıştır. Ekmeklik buğday unlarında en yüksek yaş gluten miktarı %31.00 ile S4 örneğinde bulunurken, makarnalık buğday unlarında %30.00 ile S2 örneğinde bulunmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda yaş gluten oranını Mut ve ark. (2017) %23.90-28.00 arasında, Ereku ve ark. (2009) %26.70-34.70 arasında, Özen ve Akman (2015) %15.00-31.00 arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Elde ettiğimiz bulgular araştırmacıların sonuçlarıyla yaklaşık olarak uyum göstermiştir.

Çizelge 3'te verilmiş olan gluten indeks değerlerinin incelenmesiyle, bu analize ait sonuçların makarnalık buğdaylarda %33.30 ile %62.10, ekmeklik buğdaylarda ise %60.00 ile %78.00 arasında değiştiği görülmektedir. Menderis ve ark. (2008), gluten indeks değeri ve yaş gluten/protein oranı ile ekmeklik buğday kalite değerlendirilmesi konulu çalışmalarında, unda gluten indeks değerinin <63 çok düşük; 63-80 arası orta; 80-96 arası iyi ve >96 olan örnekler çok iyi kaliteli şeklinde değerlendirildiğini rapor etmişlerdir. Bu gruplandırmaya göre S6 unu orta grupta yer alırken diğer tüm unlar çok düşük grupta yer almıştır. Yapılan bir çalışmada gluten indeks değerlerinin makarnalık buğday unlarında %57.60 ile %62.40, ekmeklik buğday unlarında ise %56.00 ile %66.90 arasında değiştiği belirlenmiştir (Dizlek ve ark., 2013).

Zeleny sedimentasyon değeri, gluten miktarı ve kalitesini belirttiğinden, gluten kalitesi farklı buğdayların değerlendirilmesinde kullanılan pratik bir yöntemdir (Aydoğan ve ark., 2013). Zeleny sedimentasyon değeri çevre faktörlerinden ziyade çeşit kalıtımının etkisi altında olan bir parametredir (Atlı, 1987; Koçak ve ark., 1992). Ekmeklik buğday unlarının Zeleny sedimentasyon değerleri 27.00–31.00 ml arasında değişmiş ve tüm çeşitlerin değerleri arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ( $p>0.05$ ). Çeşitler arasında, S4 ununda en yüksek Zeleny sedimentasyon değeri (31 ml), S5 ununda ise en düşük Zeleny sedimentasyon değeri (27 ml) saptanmıştır. Yapılan bir çalışmada 8 çeşit ekmeklik buğday ununda Zeleny sedimentasyon değeri 11.00-40.00 ml arasında değişmiştir (Gül ve ark., 2020). Makarnalık buğday unlarında yapılan SDS sedimentasyon analiz sonuçlarına göre değerler 26.00-54.00 ml arasında değişmiştir (Çizelge 3). Yapılan bir çalışmada Svevo çeşidine ait irmik örneğinde SDS değeri 30.30 ml, protein değeri de %17.00 bulunmuştur. SDS değerinin protein değerinin artışına bağlı olarak artış gösterdiği bildirilmiştir (Atlı ve ark., 2010).

Ekmeklik unlarda düşme sayısının 250 saniye olması istenmektedir. Gerekirse bu değere göre düzeltme yapılabilir (Pylar, 1988). Diyastatik aktivite (düşme sayısı) açısından tüm un örneklerinin (S5 hariç) düşme sayısı 400 saniyeden daha fazla çıkmıştır. Bu nedenle bu unlardan yapılan ekmek hamurlarına hesaplanan miktarda (0.3-0.5 g/kg)  $\alpha$ -amilaz enzimi ilave edilmiş ve düşme sayısı  $250\pm 25$  saniyeye ayarlanmıştır.

Un örneklerinde renk ölçümü Kent-Jones and Martin renk ölçüm aletinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Kent-Jones Unit (K.U) birimi cinsinden verilmiştir. Kent-Jones and Martin renk ölçüm aleti sadece tek renk özelliği vermektedir. Bu özellik parlaklık ve matlığın bir ölçüsüdür. Dolayısıyla cihazda ölçülen değer ile un ekstraksiyon oranı hakkında fikir edinilebilmektedir (Alfin ve Çakmaklı, 1999). Un örneklerine ait renk değerleri Çizelge 3'te verilmiş olup, makarnalık buğday unlarında 3.70-3.90 K.U., ekmeklik buğday unlarında 1.80-3.00 K.U. aralığında değişim göstermiştir. Varyans analizi sonuçlarına

göre, renk değeri üzerine makarnalık buğday çeşitlerinin etkisi  $p>0.05$  düzeyinde önemsiz bulunurken, ekmeklik buğday çeşitlerinin etkisi önemli ( $p\leq 0.05$ ) bulunmuştur.

Makarnalık buğday unlarında saptanan kimyasal ve fizikokimyasal özelliklere ait değerlerin daha önceki araştırmacıların çalışma sonuçlarına (Hatcher ve ark., 2009; Torbica ve ark., 2011; Kaur ve ark., 2015; Pasqualone ve ark., 2017; Sayaslan ve ark., 2018) yakın ve benzer olduğu görülmüştür.

Uzun yıllardır tahıl kimyagerlerinin standart bir aracı olan farinograf testi, buğday unlarının su absorpsiyonu ve yoğurma özellikleri ile ilgili bilgi veren bir testtir. Bu test, belirli miktarda su ilavesiyle sabit bir hızda hamurun karıştırmaya karşı davranışını değerlendirmek için yapılmaktadır. Farinograf cihazında belirlenen gelişme süresi değeri, unun protein kalitesinin önemli bir göstergesidir ve güçlü unun zayıf olanlardan daha yüksek gelişme süresine sahip olduğu bildirilmiştir. Stabilite süresinin ise unun mukavemetini, unun yoğurma toleransını gösteren bir parametre olduğu ve güçlü unların yüksek stabilite süresine sahip olduğu bildirilmektedir (Kurt ve Dizlek, 2022). Ekmek üretiminde kullanılan unların farinogram özelliklerine ait değerler Çizelge 4'te verilmiştir. Tüm farinogram özellikleri üzerine çeşit özelliğinin etkisi istatistiksel olarak önemli ( $p\leq 0.05$ ) bulunmuştur.

**Çizelge 4.** Un örneklerinin farinogram özellikleri

Örnek	Su absorpsiyonu (%)	Gelişme süresi (dakika)	Stabilite Süresi (dakika)	Yoğurma Tolerans Sayısı (BU)	Yumuşama derecesi (BU)
S1	68.00 <sup>b</sup>	1.50 <sup>c</sup>	2.70 <sup>c</sup>	135.00 <sup>a</sup>	180.00 <sup>a</sup>
S2	69.50 <sup>ab</sup>	3.50 <sup>a</sup>	6.50 <sup>b</sup>	65.00 <sup>b</sup>	80.00 <sup>b</sup>
S3	71.00 <sup>a</sup>	2.00 <sup>b</sup>	7.50 <sup>a</sup>	50.00 <sup>b</sup>	80.00 <sup>b</sup>
S4	67.00 <sup>b</sup>	6.00 <sup>a</sup>	9.00 <sup>a</sup>	45.00 <sup>c</sup>	95.00 <sup>c</sup>
S5	66.00 <sup>b</sup>	5.00 <sup>b</sup>	7.70 <sup>b</sup>	60.00 <sup>a</sup>	140.00 <sup>a</sup>
S6	69.00 <sup>a</sup>	3.00 <sup>c</sup>	6.20 <sup>c</sup>	50.00 <sup>b</sup>	120.00 <sup>b</sup>

\*Her bir buğday türü grubu için aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $p\leq 0.05$ )

Çizelgede görüldüğü gibi makarnalık buğday unlarında su absorpsiyonu değerleri %68.00-71.00 arasında değişirken, ekmeklik buğday unlarında %66.00-69.00 arasında değişmiştir. Su absorpsiyonu esas olarak unun ana bileşenleri olan nişasta ve gluten özelliklerinden etkilenen bir parametredir. Ayrıca hamur stabilite süresi ile de ilişkilidir. Yüksek su absorpsiyonu arzu edilen bir durumdur. Düşük yumuşama derecesi ile birlikte yüksek su absorpsiyonu kaliteli unu gösterirken, yüksek yumuşama derecesi ile birlikte yüksek su absorpsiyonu düşük kaliteli unu göstermektedir. Stabilite süresi, un mukavemeti ile ilişkili bir kavramdır. Uzun stabilite süresi, genellikle çeşit ekmek üretimi için daha uygundur ve genellikle daha uzun yoğurma süreleri gerektirmektedir (Aydoğan ve ark., 2015). Analiz sonuçlarına göre makarnalık buğday unlarından elde edilen hamurlarda ortalama gelişme süresi 2.33 dakika, ekmeklik buğday unlarından elde edilen hamurlarda ise 4.66 dakika olarak belirlenmiştir. Su absorpsiyonunun fazla, gelişme süresi ve stabilite değerinin yüksek olması gluten miktar ve kalitesinin yüksek olduğunu göstermektedir (Göçmen, 1991; Elgün ve ark., 2001).

Makarnalık buğday unlarında en yüksek yoğurma tolerans sayısı 135 BU olarak saptanırken, ekmeklik buğday unlarında en yüksek 60 BU olarak saptanmıştır. Yumuşama derecesi değerlerine bakıldığında makarnalık buğdaylarda 80-180 BU, ekmeklik buğdaylarda 95-140 BU arasında değiştiği görülmektedir. Yumuşama derecesi un kalitesi ile ilgili önemli bir parametredir. Yüksek yumuşama derecesine sahip unlarda fermantasyon süresinin kısa tutulması ve hamurun kısa sürede işlenmesi gerekmektedir. Aksi durumda hamur çok çabuk yumuşamakta ve kıvamını kaybetme eğilimi göstermektedir (Uluöz, 1965). Farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda (Baiano ve Terracone, 2011; Ding ve Yang, 2013; Al-Hamdani ve ark., 2019; Baratto ve ark., 2015;) farinogram değerlerinde çalışmamıza yakın ve benzer sonuçlar bulunmuştur. Menderis (2006), 20 farklı buğday çeşidi ile yaptığı çalışmada elde ettikleri unlarda gelişme sürelerinin 2.10 dakika ile 6.70 dakika,

stabilite değerlerinin 2.75 ile 9.50 dakika ve yumuşama derecesi değerlerinin ise 40.00-142.50 BU arasında değiştiğini bildirmiştir.

Çalışmada ana materyal olarak kullanılan makarnalık ve ekmeçlik buğday unlarından hazırlanan hamurların ekstensogram sonuçlarına ilişkin değerler Çizelge 5'te sunulmuştur. 135. dakikada çizilen ekstensogram eğrisi temel alınarak yapılan değerlendirmeye göre hem makarnalık hem de ekmeçlik çeşitler tüm ekstensogram değerleri üzerine önemli ( $p \leq 0.05$ ) derecede etki göstermiştir.

**Çizelge 5.** Un Örneklerinin ekstensogram özellikleri

Örnek	Maksimum Direnç ( $R_m$ )	Uzama Yeteneği	Enerji Değeri
	(BU) 135'	(mm) 135'	( $cm^2$ ) 135'
S1	210.00 <sup>c</sup>	85.00 <sup>c</sup>	24.50 <sup>c</sup>
S2	505.00 <sup>a</sup>	100.00 <sup>b</sup>	69.50 <sup>a</sup>
S3	390.00 <sup>b</sup>	110.00 <sup>a</sup>	59.00 <sup>b</sup>
S4	490.00 <sup>b</sup>	120.00 <sup>a</sup>	82.50 <sup>a</sup>
S5	465.00 <sup>c</sup>	100.00 <sup>b</sup>	64.00 <sup>b</sup>
S6	600.00 <sup>a</sup>	100.00 <sup>b</sup>	84.50 <sup>a</sup>

\*Her bir buğday türü grubu için aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $p \leq 0.05$ )

Çizelgenin incelenmesiyle de görülebileceği gibi, makarnalık buğday unlarından hazırlanan hamurların  $R_m$  değerlerinin 210 ile 390 B.U., ekmeçlik buğday unlarından hazırlanan hamurların  $R_m$  değerlerinin ise 465 ile 600 B.U. arasında değiştiği belirlenmiştir. Hamurların uzama kabiliyeti değerlerine bakıldığında, bu değerlerin makarnalık buğday unu hamurlarında 85 ile 110 mm, ekmeçlik buğday unu hamurlarında 100 ile 120 mm arasında değiştiği görülmüştür.

Çizelge 5'te enerji değerlerinin incelenmesiyle, söz konusu analiz sonuçlarının makarnalık buğdaylarda 24.50 ile 69.50  $cm^2$  arasında, ekmeçlik unlarda 64.00 ile 84.50  $cm^2$  arasında değiştiği saptanmıştır. Ekmeçlik buğday unu hamurlarının enerji değerlerinin makarnalık buğday unu hamurlarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Hamurun uzamaya karşı dirençli olması unun gluteninin kuvvetli olduğunun göstergesi olup hamurun dayanma derecesini ifade etmekte ve gluten miktar ve kalitesiyle ilgili olmaktadır (Rasper ve Preston, 1991). Hamurun uzama yeteneği işlenebilirlik yeteneği ile ilgili olup özellikle düz ekmeç yapımında kullanılacak unlarda uzama yeteneğinin yüksek olması buna karşın uzamaya karşı gösterilen direncin de nispeten düşük olması istenmektedir (Coşkun, 1993). Duyusal analizler 5 tam puan üzerinden değerlendirilmek üzere gerçekleştirilmiş ancak sonuçlar 100 üzerinden hesaplanarak verilmiştir. Makarnalık buğday unlarından yapılan ekmeçlere ilişkin sonuçlar Çizelge 6'da, ekmeçlik buğday unlarından yapılan ekmeçlere ilişkin sonuçlar ise Çizelge 7'de gösterilmiştir. Çizelge 6 incelendiğinde kabuk rengi puanlarının düzensiz bir değişim gösterdiği ancak tüm katkılı örneklerin puanlarının kontrol örneğinden daha yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek kabuk rengi puanını (92) D katkılı S3 ve S4 örnekleri ile A katkılı S2 örneği almıştır. Ekmeçlerin iç renk puanlarında tüm katkılar önemli bir fark oluşturmazken ( $p > 0.05$ ), buğday çeşitlerinin iç renk puanlarına etkisi istatistiksel açıdan önemli ( $p \leq 0.05$ ) bulunmuştur. İç renk puanları 52 ile 72 arasında değişmiş ve en yüksek puanı B katkılı S2 örneği almıştır. Ekmeçlerin katlanabilirlik, çignenebilirlik, tat ve genel beğeni puanları incelendiğinde katkıların ve buğday çeşitlerinin etkisinin istatistiksel olarak önemli ( $p \leq 0.05$ ) olduğu tespit edilmiştir.

Katkı ilaveli tüm ekmeçlerin katlanabilirlik puanlarının katkısız kontrol ekmeçinden daha yüksek olduğu Çizelge 6'da görülmektedir. Yani katkı ilavesiyle birlikte ekmeçler daha katlanır bir özellik kazanmışlardır.

Çizelgeden çignenebilirlik puanlarına bakıldığında tüm makarnalık buğday unlarından katkı ilavesi ile üretilen ekmeçlerin katkısız ekmeçlere göre daha çignenebilir oldukları görülmüştür. Ekmeçlerin tat puanları incelendiğinde kontrol örneklerine ait ortalama tat puanından daha düşük

puanlar aldıkları görülmüştür. Buna göre katkı kullanımının ekmeklerin tadının tüketici beğenisini ve damak tadını olumsuz etkilediği sonucu ortaya çıkmaktadır.

Toufeili ve ark. (1995), araştırmalarında Arap ekmeği üretiminde %0.25 DATEM kullanıldığında duyu özelliklerinin etkilenmediğini ve %0.50 oranında kullanıldığında ekmek kalitesinin düşük olduğunu ortaya koymuşlardır. Yaptığımız çalışmada genel kabul edilebilirlik açısından en beğenilen örnekler 84.50 puan ile A katkılı S2 örneği ve C katkılı S3 örneği olmuştur. Tüm katkılı ekmekler kontrol örneğinden daha yüksek puanlar alarak daha tüketilebilir ekmekler olarak kabul edilmişlerdir.

**Çizelge 6.** Makarnalık buğday unlarından yapılan ekmeklerin duyu özellikleri

Katkı	Çeşit	Kabuk rengi	İç renk	Katlanabilirlik	Çiğnenebilirlik	Tat	Genel beğeni
Kontrol	S1	44.00 <sup>f</sup>	60.00 <sup>bc</sup>	48.00 <sup>e</sup>	40.00 <sup>f</sup>	68.00 <sup>cd</sup>	60.50 <sup>f</sup>
	S2	68.00 <sup>d</sup>	60.00 <sup>bc</sup>	48.00 <sup>e</sup>	48.00 <sup>h</sup>	76.00 <sup>ab</sup>	71.50 <sup>e</sup>
	S3	80.00 <sup>b</sup>	60.00 <sup>bc</sup>	100.00 <sup>a</sup>	64.00 <sup>fg</sup>	80.00 <sup>a</sup>	80.00 <sup>bc</sup>
A	S1	40.00 <sup>f</sup>	52.00 <sup>d</sup>	70.50 <sup>c</sup>	72.00 <sup>de</sup>	64.00 <sup>de</sup>	62.50 <sup>f</sup>
	S2	92.00 <sup>a</sup>	72.00 <sup>a</sup>	96.00 <sup>a</sup>	92.00 <sup>a</sup>	67.00 <sup>d</sup>	84.50 <sup>a</sup>
	S3	76.00 <sup>bc</sup>	60.00 <sup>bc</sup>	80.00 <sup>b</sup>	84.00 <sup>b</sup>	72.00 <sup>bc</sup>	77.00 <sup>cd</sup>
B	S1	52.00 <sup>e</sup>	64.00 <sup>b</sup>	96.00 <sup>a</sup>	96.00 <sup>a</sup>	76.00 <sup>ab</sup>	76.50 <sup>d</sup>
	S2	72.00 <sup>cd</sup>	52.00 <sup>d</sup>	100.00 <sup>a</sup>	76.00 <sup>cd</sup>	64.00 <sup>de</sup>	78.50 <sup>cd</sup>
	S3	52.00 <sup>e</sup>	60.00 <sup>bc</sup>	60.00 <sup>d</sup>	68.00 <sup>ef</sup>	56.00 <sup>f</sup>	61.50 <sup>f</sup>
C	S1	72.00 <sup>cd</sup>	56.00 <sup>cd</sup>	76.00 <sup>bc</sup>	84.00 <sup>b</sup>	80.00 <sup>a</sup>	78.50 <sup>cd</sup>
	S2	88.00 <sup>a</sup>	60.00 <sup>bc</sup>	100.00 <sup>a</sup>	80.00 <sup>bc</sup>	60.00 <sup>ef</sup>	78.50 <sup>cd</sup>
	S3	88.00 <sup>a</sup>	64.00 <sup>b</sup>	100.00 <sup>a</sup>	84.00 <sup>b</sup>	76.00 <sup>ab</sup>	84.50 <sup>a</sup>
D	S1	56.00 <sup>e</sup>	60.00 <sup>bc</sup>	100.00 <sup>a</sup>	60.00 <sup>g</sup>	60.00 <sup>ef</sup>	73.00 <sup>e</sup>
	S2	92.00 <sup>a</sup>	60.00 <sup>bc</sup>	100.00 <sup>a</sup>	80.00 <sup>bc</sup>	60.00 <sup>ef</sup>	82.50 <sup>ab</sup>
	S3	92.00 <sup>a</sup>	60.00 <sup>bc</sup>	100.00 <sup>a</sup>	80.00 <sup>bc</sup>	72.00 <sup>bc</sup>	82.50 <sup>ab</sup>

\*Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $p \leq 0.05$ )

Ekmeklik buğday unundan yapılan ekmeklerin duyu analiz sonuçlarına ilişkin veriler Çizelge 7’de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre tüm duyu özellikleri üzerine hem katkıların hem de buğday çeşitlerinin etkisi istatistiksel açıdan önemli ( $p \leq 0.05$ ) bulunmuştur. Genel olarak bakıldığında ekmek formülasyonunda katkı kullanımı duyu özellikleri geliştirmiştir. C ve D katkılı ekmeklerin duyu özellikleri üzerinde daha etkili olduğu çizelgeden de görülmektedir. Genel kabul edilebilirlik bakımından en yüksek puanı (96) C katkılı S6 örneği almıştır. Panalistler tarafından en düşük puan (70) ise B katkılı S5 örneğine verilmiştir. Farvili ve ark., (1995)’in yaptıkları çalışmada duyu açıdan %0.25 SSL ilaveli Arap ekmeği kontrole göre daha üstün bulunmuştur. Ayrıca %0.25 DATEM ilaveli Arap ekmeğinin en iyi katlanabilir özellikte olduğu ancak kabuk renginin çok düşük puan aldığı da aynı çalışmada rapor edilmiştir.

**Çizelge 7.** Ekmeklik buğday unlarından yapılan ekmeklerin duyu özellikleri

Katkı	Çeşit	Kabuk rengi	İç renk	Katlanabilirlik	Çiğnenebilirlik	Tat	Genel beğeni
Kontrol	S4	76.00 <sup>f</sup>	96.00 <sup>a</sup>	80.00 <sup>bc</sup>	76.00 <sup>e</sup>	64.00 <sup>de</sup>	82.50 <sup>d</sup>
	S5	84.00 <sup>de</sup>	96.00 <sup>a</sup>	76.00 <sup>c</sup>	84.00 <sup>d</sup>	76.00 <sup>e</sup>	85.50 <sup>cd</sup>
	S6	100.00 <sup>a</sup>	88.00 <sup>b</sup>	60.00 <sup>de</sup>	100.00 <sup>a</sup>	68.00 <sup>d</sup>	84.00 <sup>d</sup>
A	S4	96.00 <sup>ab</sup>	88.00 <sup>b</sup>	72.00 <sup>cd</sup>	96.00 <sup>ab</sup>	88.00 <sup>a</sup>	86.00 <sup>cd</sup>
	S5	96.00 <sup>ab</sup>	96.00 <sup>a</sup>	84.00 <sup>abc</sup>	96.00 <sup>ab</sup>	88.00 <sup>a</sup>	92.00 <sup>ab</sup>
	S6	100.00 <sup>a</sup>	88.00 <sup>b</sup>	68.00 <sup>cd</sup>	100.00 <sup>a</sup>	80.00 <sup>bc</sup>	85.00 <sup>cd</sup>
B	S4	80.00 <sup>ef</sup>	76.00 <sup>cd</sup>	56.00 <sup>e</sup>	80.00 <sup>d</sup>	64.00 <sup>de</sup>	72.00 <sup>e</sup>
	S5	88.00 <sup>cd</sup>	72.00 <sup>d</sup>	52.00 <sup>e</sup>	88.00 <sup>cd</sup>	64.00 <sup>de</sup>	70.00 <sup>e</sup>
	S6	92.00 <sup>bc</sup>	72.00 <sup>d</sup>	52.00 <sup>e</sup>	92.00 <sup>bc</sup>	64.00 <sup>de</sup>	71.00 <sup>e</sup>
C	S4	100.00 <sup>a</sup>	96.00 <sup>a</sup>	84.00 <sup>abc</sup>	100.00 <sup>a</sup>	83.00 <sup>b</sup>	92.00 <sup>ab</sup>
	S5	100.00 <sup>a</sup>	100.00 <sup>a</sup>	92.00 <sup>ab</sup>	100.00 <sup>a</sup>	80.00 <sup>bc</sup>	92.00 <sup>ab</sup>
	S6	100.00 <sup>a</sup>	100.00 <sup>a</sup>	96.00 <sup>a</sup>	100.00 <sup>a</sup>	76.00 <sup>e</sup>	96.00 <sup>a</sup>
D	S4	92.00 <sup>bc</sup>	80.00 <sup>c</sup>	84.00 <sup>abc</sup>	92.00 <sup>bc</sup>	80.00 <sup>bc</sup>	84.00 <sup>d</sup>
	S5	100.00 <sup>a</sup>	80.00 <sup>c</sup>	92.00 <sup>ab</sup>	100.00 <sup>a</sup>	68.00 <sup>d</sup>	89.00 <sup>bc</sup>
	S6	100.00 <sup>a</sup>	80.00 <sup>c</sup>	84.00 <sup>abc</sup>	100.00 <sup>a</sup>	60.00 <sup>e</sup>	83.50 <sup>d</sup>

\*Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $p \leq 0.05$ )

## SONUÇ

Bu çalışmada farklı buğday türü ve çeşitlerinden elde edilen unlara %0.25 SSL+ $\alpha$ -amilaz (B), %0.25 DATEM+  $\alpha$ -amilaz (C), %0.25 SSL+30 ppm C vitamini+  $\alpha$ -amilaz (D) ve %0.25 DATEM+30 ppm C vitamini+  $\alpha$ -amilaz (E) katkı kombinasyonları ilave edilerek Suriye (Arap) ekmeği üretilmiştir. Bu katkıların tür ve çeşit bazında ekmeklerin duyuşal özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Tüm katkıları kontrol ekmeğe göre diğer ekmeklerin duyuşal özelliklerini iyileştirmiştir. Bu çalışmanın sonucunda %0.25 SSL+30ppm C vitamini+ $\alpha$ -amilaz (D) ilave edildiğinde üretilen ekmeğin duyuşal test sonuçlarının diğer katkılı ekmeklerden daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Bu nedenle Arap ekmeği ve benzer düz ekmeklerde bu katkı kombinasyonunun rahatlıkla kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların bundan sonra yapılacak düz ekmeği çalışmalarına kaynak oluşturabileceği düşünülmektedir

## TEŞEKKÜR

Bu makale Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Sezgin ÜNAL danışmanlığında yürütölen "Suriye ve Türkiye'de Üretilen Bazı Buğday Çeşitlerinin Ekmeği Yapımına "Yassı-Arap-Tava ve Serbest Tipte" Uygunluğunun Belirlenmesi" başlıklı Doktora Tezi esas alınarak hazırlanmıştır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- AACC, 1990. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. Approved Methods of Analyses 10th Edition, the Association: St. Paul, MN.
- Abdel-Rahman AHY, Youssef SAM, 1978. Fortification of Some Egyptian Foods With Soybean. Journal of the American Oil Chemists' Society, 55: A338-A341.
- Al-Dmoor HM, 2012. Flat Bread: Ingredients and Fortification. Quality Assurance and Safety of Crops & Foods, 4(1): 2-8. doi:10.1111/j.1757-837x.2011.00121.x
- Aleid SM, AL-Hulaibi AA, Ghoush MA, Al-Shathri AA, 2015. Enhancing Arabic Bread Quality and Shelf Life Stability Using Bread Improvers. Journal of Food Science and Technology, 52(8): 4761-4772. doi:10.1007/s13197-014-1618-x
- Alfin F, Çakmaklı Ü, 1999. Unda Yeni Renk Tayin Yöntemleri ile Kül Oranı İlişkileri. Unlu Mamüller Teknolojisi Dergisi, 8(6): 34-38.
- Al-Hamdani, H, Altimmemi S, Ahmed T, Attea S, 2019. The Use of Vitamin C on Improving The Rheological Properties of Some Weak Local Wheat Varieties. Plant Archives, 19(1): 1075-1080.
- Aydoğan S, Şahin M, Akçacık AG, Hamzaoğlu S, Taner S, 2015. Relationships Between Farinograph Parameters and Bread Volume, Physicochemical Traits in Bread Wheat Flours. Journal of Bahri Dagdas Crop Research, 3(1): 14-18.
- Aydoğan S, Göçmen Akçacık A, Şahin M, Önmez H, Demir B, Yakışır E, 2013. Ekmeğlik Buğday Çeşitlerinde Fizikokimyasal ve Reolojik Özelliklerin Belirlenmesi. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 22(2): 74-85. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/tarbitderg/issue/11497/137103>
- Atlı A, Aktan B, Şanal T, Kaplan Evlice A, Ünsal AS, Dönmez E, Köten M, Pehlivan A, Özderen T, 2010. Makarnalık Buğdayın Kalite Özellikleri ve Kalite Değerlendirme. Makarnalık Buğday ve Mamülleri Konferansı, 17-18 Mayıs, Şanlıurfa, s. 91-108.

- Atlı A, 1999. Buğday ve Ürünleri Kalitesi. Orta Anadolu'da Hububat Tarımının Sorunları ve Çözüm Yolları Sempozyumu, 8-11 Haziran, Konya, s. 498-506.
- Atlı A, 1987. Kışlık Tahıl Üretim Bölgelerimizde Yetiştirilen Bazı Ekmeklik ve Makarnalık Buğday Çeşitlerinin Kaliteleri ile Kalite Karakterlerinin Stabilitesi Üzerine Araştırmalar. Türkiye Tahıl Sempozyumu, 6-9 Ekim, Bursa, s. 443-455.
- Axford DWE, Mcdermott E E, Redman D G, 1979. Note on The Sodium Dodecyl Sulfate Test of Breadmaking Quality: Comparison with Pelshenke and Zeleny Tests. Cereal Chemistry, 56(6): 582-584.
- Baiano A, Terracone C, 2011. Dough Rheology and Bread Quality of Supplemented Flours Reología De La Masa Y Calidad Del Pan De Harinas Suplementadas. CyTA - Journal of Food, 9(3): 180-186. doi:10.1080/19476337.2010.504885
- Baratto C, Becker NB, Gelinski, JMLN, Silveria SM, 2015. Influence of Enzymes and Ascorbic Acid on Dough Rheology and Wheat Bread Quality. African Journal of Biotechnology, 14(46): 3124-3130. doi: 10.5897/AJB2015.14931
- Cingöz A, 2018. Hidrotermal İşlem Görmüş Kepeklerin Ekmek Kalitesi ve Besleyicilik Değerine Etkisi. Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Tokat, 177 s.
- Coşkun Y, 1993. Çukurova Bölgesinde Yetiştirilen Bazı Buğday Çeşitlerinin Tek ve İki Katlı Düz Ekmek Üretimine Uygunluğu ile Ekşi Hamurun Kalite Üzerine Etkisinin Araştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 149 s.
- Coşkun Y, Karababa E, Ercan R, 1999. Düz Ekmeklerin Üretim Teknolojisi. Gıda, 24(2): 89-97. Retrieved from. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/gida/issue/6873/92021>
- Ding S, Yang J, 2013. The Influence of Emulsifiers on The Rheological Properties of Wheat Flour Dough and Quality of Fried Instant Noodles. LWT - Food Science and Technology, 53(1):61-69. doi:10.1016/j.lwt.2013.01.031
- Dizlek H, Özer M, Gül H, 2013. Farklı Kükürt Dozlarının Ekmeklik ve Makarnalık Buğdayların Nitelikleri Üzerine Etkileri. Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi, 0(13): 19-30. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/bursagida/issue/3969/52521>
- Dizlek H, 2010. Süne Zararına Uğramış Ekmeklik Buğdayların Bazı Niteliklerinin İncelenmesi ve İyileştirilmesi Olanakları Üzerine Bir Araştırma. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 273 s.
- Dizlek H, Gül H, 2007. L-Askorbik Asit ve Ekmekçilikteki İşlevleri. Ziraat Fakültesi Dergisi, 2(1): 26-34. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/sduzfd/issue/50298/317613>
- Elgün A, 1977. Doğu Anadolu Bölgesinde Farklı Yetiştirme ve Çevre Koşullarında Adaptasyonu Yapılan Kışlık Ekmeklik (*Tr. aestivum* L.) Bazı Kültür Çeşitlerinin Teknik Değerleri Üzerine Araştırmalar. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum, 239 s.
- Elgün A, Türker S, Bilgiçli N, 2001. Tahıl ve Ürünlerinde Analitik Kalite Kontrolü. Konya Ticaret Borsası Yayınları, No: 2, Konya.
- Ereku O, Kautz, T, Ellmer F, Turgut I, 2009. Yield and Bread-Making Quality of Different Wheat (*Triticum Aestivum* L.) Genotypes Grown in Western Turkey. Archives of Agronomy and Soil Science, 55(2): 169-182. doi:10.1080/03650340802477742
- Farvili N, Walker CE, Qarooni J, 1995. Effects of Emulsifiers on Pita Bread Quality. Journal of Cereal Science, 21(3): 301-308. doi:10.1006/jcrs.1995.0033
- Gocmen D, Inkaya AN, Aydın E, 2009. Flat Breads. Bulgarian Journal of Agricultural Science, 15(4): 298-306.
- Göçmen D, 1991. Marmara Bölgesi'nde Üretilen Bazı Buğday Çeşitlerinin Ekmeklik Kalitesi Üzerine Araştırmalar. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa, 83 s.
- Gül H, Kara B, Acun S, Türk Aslan S, Öztürk A, 2020. Türkiye'nin Göller Bölgesi'nde Yetiştirilen Farklı Buğday Çeşitlerinin Bazı Kalite Özellikleri. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 7(3): 586-595. doi:10.30910/turkjans.663641
- Hamer RJ, 1995. Enzymes in the Baking Industry. In: Enzymes in Food Processing, Second Edition, G.A. Tucker and L.F.J. Woods (Eds.), Blackie Academic & Professional, New York, USA, pp. 191-223.



- Hatcher DW, Dexter JE, Anderson MJ, Bellido GG, Fu BX, 2009. Effect of Blending Durum Wheat Flour with Hard White Wheat Flour on The Quality of Yellow Alkaline Noodles. *Food Chemistry*, 113(4): 980-988. doi:10.1016/j.foodchem.2008.08.049
- ICC, 1993. Standard Methods of The International Association for Cereal Science and Technology (ICC). Printed by ICC, Vienna, Edition 1993.
- Junge RC, Hosney RC, Marston EV, 1981. Effect of Surfactants on Air Incorporation in Dough and the Crumb Grain of Bread. *Cereal Chemistry*, 58(4): 338-342.
- Kaur A, Singh N, Kaur S, Katyal M, Viridi AS, Kaur D, Singh, AM, 2015. Relationship of Various Flour Properties with Noodle Making Characteristics Among Durum Wheat Varieties. *Food Chemistry*, 188: 517-526. doi:10.1016/j.foodchem.2015.05.009
- Kent-Jones DW, Martin W, 1950. The Color of Flour. Experiences With the Kent-Jones and Martin Flour Color Grader. *Milling Liverpool*, 115(10): 235-240.
- Koçak N, Atlı A, Karababa E, Tuncer T, 1992. Macar-Yugoslav (MAYEB) Ekmeklik Buğday Çeşitlerinin Kalite Özellikleri Üzerine Araştırmalar. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 1(1): 27-45. Retrieved from. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/tarbitderg/issue/11528/137324>
- Köten M, Ünsal A S, 2020. Şanlıurfa Yöresine Özgü Tırnaklı (Düz) Ekmekte Bazı Katkı Maddelerinin Kullanımının Ekmek Kalitesine Etkisi. *Gıda*, 45(3): 473-484. doi:10.15237/gida.GD19137
- Köten M, Ünsal A S, 2007. Şanlıurfa Yöresine Özgü "Tırnaklı ve Açık Ekmeklerin" Geleneksel Üretim Yöntemleri. *Gıda*, 32(2): 81-85. Retrieved. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/gida/issue/6804/91474>
- Köten M, Ünsal A, 2006. Şanlıurfa Yöresinde Özgü "Tırnaklı ve Açık (Lavaş)" Ekmeklerin Bazı Kimyasal Bileşimlerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10(3-4): 57-62.
- Krog N, 1981. Theoretical Aspects of Surfactants in Relation to Their Use in Breadmaking. *Cereal Chemistry*, 58(3): 158-164.
- Kuninori T, Matsumatu H, 1964. Dehydro-Ascorbic Acid Reducing System in Flour. *Cereal Chemistry*, 41: 281-289.
- Kurt M, Dizlek H, 2022. The Effects of Two-Step Tempering Treatment on the Rheological Characteristics of Flour in Bread Wheat (*Triticum aestivum* L.). *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 25(3): 565-573. doi:10.18016/ksutarimdog. vi.911121
- Mailhot WC, and Patton JC, 1988. Criteria of Flour Quality. In: *Wheat Chemistry and Technology, Volume II*, Pomeranz, Y(editor), AACC, St. Paul, MN, 69-88, ISBN:0-913250-65-1.
- Menderis M, Atlı A, Köten M, Kılıç H, 2008. Gluten İndeks Değeri ve Yaş Gluten/Protein Oranı İle Ekmeklik Buğday Kalite Değerlendirilmesi. *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 12(3): 57-64.
- Menderis M, 2006. Güneydoğu Anadolu Bölgesi Koşullarında Geliştirilen Bazı Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.) Hatları ile Yetiştirilen Bazı Buğday Çeşitlerinin Kalite Özelliklerinin Araştırılması. *Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*
- Mut Z, Aydın N, Bayramoğlu HO, Özcan H, 2007. Bazı Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.) Genotiplerinin Verim ve Başlıca Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 22(2): 193-201. Retrieved from. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/omuanajas/issue/20227/214339>
- Özen S, Akman Z, 2015. Yozgat Ekolojik Koşullarında Bazı Ekmeklik Buğday Çeşitlerinin Verim ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. *Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10(1): 35-43. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/sduzfd/issue/29588/317427>
- Qarooni J, Ponte JG, Posner ES, 1992. Flat Bread of the World. *Cereal Foods World*, 37(12): 863-865.
- Qarooni J, Orth RA, Wootton M, 1987. A Test Baking Technique for Arabic Bread Quality. *Journal of Cereal Science*, 6(1): 69-80. doi:10.1016/s0733-5210(87)80042-5
- Pasha I, Anjum FM, Butt MS, Sultan JI, 2007. Gluten Quality Prediction and Correlation Studies in Spring Wheats. *Journal of Food Quality*, 30(4): 438-449. doi:10.1111/j.1745-4557.2007.00133.x

- Pasqualone A, Laddomada B, Centomani I, Paradiso VM, Minervini D, Caponio F, Summo C, 2017. Bread Making Aptitude of Mixtures of Re-Milled Semolina and Selected Durum Wheat Milling By-Products. *LWT - Food Science and Technology*, 78: 151-159. doi:10.1016/j.lwt.2016.12.032
- Pyler EJ, 1988. *Baking Science and Technology*. Ernst J. Pyler (Editor), Sosland Publishing Company, U.S.A., 1359 pp.
- Rasper VF, Preston KR, 1991. *The Extensograph Handbook*, Published by The AACC, Inc. St. Paul Minnesota, U.S.A, 46p.
- Roach RR, Hoseney RC, 1995. Effect of Certain Surfactants on the Starch in Bread. *Cereal Chemistry*, 72(6): 578-582.
- Satouf M, 2012. *Bread and Pastes Technology*. Al-Baath University, Homs, Syria, 360p.
- Sayaslan A, Koyuncu M, Türker S, Irkly Y, Serin A, Orhan FG, 2018. Use of Durum Wheat Clear Flour in Vital Gluten and Bioethanol Production. *Journal of Cereal Science*, 80: 50-56. doi:10.1016/j.jcs.2018.01.014
- Shewry PR, Tatham AS, Barro F, Barcelo P, Lazzeri P, 1995. Biotechnology of Breadmaking: Unraveling and Manipulating the Multi-Protein Gluten Complex. *Nature Biotechnology*, 13(11): 1185-1190. doi:10.1038/nbt1195-1185
- Soylu S, Sade B, 2006. The Effects of The Level and Timing of Nitrogen Fertilization on The Grain Yield and Quality of Irrigated Winter Durum Wheat. *Selçuk University Faculty of Agriculture Magazine*, 20(38): 37-42.
- Torbica A, Hadnadev M, Hadnadev TD, 2011. Possibility of Using Durum Wheat Flour As An Improvement Agent in Bread Making Process. *Procedia Food Science*, 1: 1628-1632. doi:10.1016/j.profoo.2011.09.240
- Toufeili I, Shadarevian S, Adnan MA, Hani I, 1995. Effect of Shortening and Surfactants on Selected Chemical/Physicochemical Parameters and Sensory Quality of Arabic Bread. *Food Chem*, 53(3):253-258. doi:10.1016/0308-8146(95)93930-P
- Uluöz M, 1965. *Buğday, Un ve Ekmek Analiz Metodları*. Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, İzmir, 71s.
- Ünal S, 2002. *Buğdayda Kalitenin Önemi ve Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler*. *Hububat Ürünleri Teknolojisi Kongre ve Sergisi*, 3-4 Ekim, Gaziantep, s. 25-37.
- Wikström K, Eliasson AC, 1998. Effects of Enzymes and Oxidizing Agents on Shear Stress Relaxation of Wheat Flour Dough: Additions of Protease, Glucose Oxidase, Ascorbic Acid, and Potassium Bromate. *Cereal Chemistry*, 75(3): 331-337. doi:10.1094/cchem.1998.75.3.331
- Williams PC, El-Haramein FJ, Nelson W, Srivastava JP, 1988. Evaluation of Wheat Quality for The Baking of Syrian-Type Two-Layered Flat Breads. *Journal of Cereal Science*, 7(2): 195-207. doi:10.1016/s0733-5210(88)80020-1
- Yaver E, 2017. *Tahıl-Baklagil Unu Karışımlarının Ticari ve Geleneksel Türk Ekmeklerinde Kullanımı*. Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi

**Atf İçin:** Hamal S N G, Ulvi A, Yiğit A Y, Yakar M, 2022. Su Altı Yapılarının 3B Modellemesi ve Dokümantasyonunda Kullanılan Video ve Fotoğraf Çekimi Yöntemlerinin Karşılaştırmalı Analizi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2262 - 2275.

**To Cite:** Hamal S N G, Ulvi A, Yiğit A Y, Yakar M, 2022. Comparative Analysis of Video and Photograph Methods Used in 3D Modeling and Documentation of Underwater Objects. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2262 - 2275.

### **Su Altı Yapılarının 3B Modellemesi ve Dokümantasyonunda Kullanılan Video ve Fotoğraf Çekimi Yöntemlerinin Karşılaştırmalı Analizi**

Seda Nur Gamze HAMAL<sup>1</sup>, Ali ULVİ<sup>1</sup>, Abdurahman Yasin YİĞİT<sup>2\*</sup>, Murat YAKAR<sup>2</sup>

**ÖZET:** Su altındaki bir cismin üç boyutlu olarak belgelenmesi ve dijital platformlara aktarılması son yıllarda önem kazanmıştır. Bu amaçla fotogrametri yöntemi su altında denenmiş ve sualtı fotogrametrisi terimi literatürde kendine yer bulmuştur. Fotogrametri yönteminin tercih edilmesinin en önemli nedeni geleneksel yöntemlere göre daha kısa sürede veri üretimi, zaman ve maliyet açısından olumlu katkı sağlamasıdır. Ancak su altında fotografik veri toplayan dalgıçlar su altında sınırlı bir süre kalabildikleri için fotoğraflama işlemi tekrarlanmakta ve süreç uzamaktadır. Bu olumsuzluğu en aza indirmek için video çekim yöntemiyle veri elde etme çalışmaları denenmeye başlanmıştır. Bu çalışmada, bir havuza test amaçlı obje yerleştirilerek hem fotoğraf çekim hem de video çekim yöntemi ile üç boyutlu model üretiminin karşılaştırılması analizi yapılmıştır. Çalışma sonucunda video çekim yönteminin doğruluğunu test etmek için fotoğraf çekim yöntemi referans kabul edilmiştir. Her iki veriden elde edilen üç boyutlu nokta bulutları karşılaştırılarak doğruluk analizi yapılmış video çekim yönteminin karesel ortalama hatası  $\pm 3.24$  cm olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma ile su altında video çekim yönteminin kullanılabilirliği araştırılmış sonuç olarak video çekim yönteminin doğruluk açısından yeterli düzeyde olduğu tespit edilmiş fakat görsel açıdan yetersiz bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Su altı, videogrametri, fotogrametri, su altı fotogrametrisi, SfM

#### **Comparative Analysis of Video and Photograph Methods Used in 3D Modeling and Documentation of Underwater Objects**

**ABSTRACT:** It has been important in recent years to document an underwater object as a three-dimensional and to transfer it to digital platforms. For this purpose, the photogrammetry method has been tried underwater and the term underwater photogrammetry has made ground in the literature. The most important reason for choosing a photogrammetry method is that it can product data in less time than traditional methods, and contribute positively in terms of time and cost. However, because divers that collect photographic data underwater can stay underwater for a limited duration, the photographing process is repeated and the process is prolonged. In order to minimize this disadvantage, data acquisition studies by videogrammetry method have started to be examined. In this study, a comparative analysis of three-dimensional model creation was made by placing a test object in a pool and using both photography and videogrammetry methods. As a result of the study, the photography method was accepted as a reference to test the accuracy of the video method. The accuracy study was carried out by comparing the three-dimensional point clouds acquired from both data sets, and the mean square error was determined to be 3.24 cm. The utility of the underwater video technique was explored in this study, and it was established that the video method was adequate in terms of accuracy but unsatisfactory visually.

**Keywords:** Underwater, videogrammetry, photogrammetry, underwater photogrammetry, SfM

<sup>1</sup>Seda Nur Gamze HAMAL (Orcid ID: 0000-0002-1050-3088), Ali ULVİ (Orcid ID: 0000-0003-3005-8011), Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uzaktan Algılama ve Coğrafi Bilgi Sistemleri Anabilim Dalı, Mersin, Türkiye

<sup>2</sup>Abdurahman Yasin YİĞİT (Orcid ID: 0000-0002-9407-8022), Murat YAKAR (Orcid ID: 0000-0002-2664-6251), Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abdurahman Yasin YİĞİT, e-mail: abdurahmanyasinyigit@gmail.com

Bu çalışma, Yükseköğretim Kurulu 10413778 numaralı Seda Nur Gamze Hamal'ın yüksek lisans tezinin bir kısmını oluşturmaktadır.

## GİRİŞ

Yeryüzü ve su altında tarihi öneme sahip yapı ve objeler doğal ya da beşeri sebeplerden dolayı yok olma tehlikesi altındadır. Gelişen teknolojiyle birlikte bu yapı ve objelere olan ilgi artmakta ve gerekli önlemlerin alınması için yapılan çalışmalar günden güne gelişme göstermektedir. Bu gelişmeler sonucunda ortaya çıkan en önemli çalışmalardan biri de bu yapı ve objelerin dijital platformlarda belgelenmesidir (Yakar ve Yılmaz, 2008; Korumaz ve ark., 2011; Fidan, 2021). Söz konusu yapı ve objelerin belgelenmesi ve dijital ortama aktarılabilmesi için uzun yıllardır farklı ve çok sayıda yöntem kullanılmıştır. Şu ana kadar ise en pratik çözüm yolu fotoğraf çekme tekniği olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yüzden fotoğraf verilerinden üç boyutlu (3B) model üretimine imkân veren ve diğer yöntemlere göre birçok avantajı bulunan fotogrametri tekniği uzun yıllardır tercih edilmektedir ve teknolojiyle entegreli gelişme gösterdiği için güncelliğini korumaktadır (Balletti ve ark., 2015; Şenol ve ark., 2020).

Fotogrametri yönteminin en büyük avantajı zaman ve maliyet yönünden sağladığı katkıdır. Bu yöntem birçok disipline yönelik altlık veriler ve modeller üretebildiği için farklı amaç ve doğrultuda sıklıkla tercih edilmektedir (Yakar ve ark., 2009). Özellikle bilgisayar teknolojisindeki gelişmelerle beraber fotogrametri tekniğinin yanında Hareket Tabanlı Yapısal Algılama (Structure from Motion-SfM) algoritması da operatörlere bu yöntemin kullanımında yeni bakış açıları sunmuştur. Bu algoritma ile önceleri operatörler tarafından hesaplanan kamera kalibrasyon parametreleri yazılımlar aracılığıyla doğrudan hesaplanabilmektedir (Kaya ve ark., 2021; Polat ve ark., 2021). Bu algoritma ile oluşturulmak istenen yapının veya objenin 3B geometrisi, ölçüm sırasındaki farklı bakış açılarından yararlanarak elde edilen en az iki fotoğraftaki eşlenen detay noktalarının bulunmasıyla çözümlenmektedir (Smith ve ark., 2016; Akçay ve ark., 2017; Sanz-Ablanado ve ark., 2018).

SfM algoritmasının sağladığı avantajlar ile birlikte fotogrametri tekniği ile fotoğraf çekiminde de değişiklikler ortaya çıkmıştır. Özellikle SfM algoritmasının optimum seviyede performans sağlaması için sıralı fotoğraflar çekilmesi gerekmektedir (Casella ve ark., 2017; Morgan ve ark., 2017; Bakker ve Lane, 2017; Sefercik ve ark., 2020). Bu ve bunun gibi teknolojik gelişmelerin fotogrametriye entegre edilmesi ve fotogrametrik yöntemde kullanılan kameraların su altında da kullanılabilmesi keşfi ile literatürde su altı fotogrametrisi kendine yer bulmuştur (Şenol ve ark., 2021). Bu gelişmeler ile beraber dijital kameraların bu alanda kullanılabilmesi için su altı ortamına uygun lens bağlantı noktasına sahip özel bir su altı muhafazasının üretilmiştir (Menna ve ark., 2016; Menna ve ark., 2018; Doğan ve Yakar, 2018). Ancak dijital kameraların ve bunların muhafazalarının pahalı olmasından dolayı yüksek çözünürlüklü kameralar yerine nispeten yüksek çözünürlük sağlayan aksiyon kameraları da su altı çalışmalarında araştırmalara dâhil edilmiştir (Helmholz ve ark., 2016; Guo ve ark., 2016; Bernardina ve ark., 2017; Vogler ve ark., 2019).

Gelişen teknolojiler ve donanımlara erişim imkânlarının artması sayesinde amatör kamera kullanıcıları da fotogrametri tekniği kolay bir şekilde kullanabilmektedir. Fotogrametri tekniğinin diğer yöntemlerden ayıran bir diğer özelliği ise bu yöntem ile insan sağlığını tehlikeye atmadan veri toplanabilmesidir. Fakat su altı fotogrametri çalışmalarında bu durum tam tersidir. Özellikle su altı fotogrametri çalışmalarını gerçekleştirecek operatörlerin profesyonel eğitim alması gerekmektedir. Her ne kadar eğitim alınsa da insan fizyolojisi gereği bir dalgıcın derinliğe ve dalış süresine bağlı olarak vücuttaki azot birikmesinden dolayı günde ortalama üçten fazla dalış yapılmaması önerilmektedir (Kahraman ve ark., 2012; Güneş, 2019). Dolayısıyla dalgıçların su altında geçirdikleri süre kısıtlıdır. Bu yüzden insan sağlığını olumsuz yönde etkilemeyecek sürede ölçüm yapılması gerekmektedir. Ancak çalışma alanının büyük olduğu durumlarda fotoğraf çekimi günler hatta haftalar alabilmektedir.

Yamafune çalışmasında video kaydeden bir dalgıcın aynı sürede fotoğraf çeken diğer bir dalgıçtan dört kat daha büyük bir alanın verisini elde edebildiğini savunmuştur. Bu durumda video çekimi ile daha kısa sürede daha fazla alanın ölçümünün yapılabileceği bilimsel çalışmalar ile desteklenmiştir (Yamafune, 2016). Çalışmanın deneylerinden sonra ölçüm süresini olabildiğince azaltmak için video çekim yöntemi ile fotogrametri çalışmaları başlamıştır.

Van Damme (2015), derinliği 16 m ve 20 m arasında değişen 15x8 m'lik bir alana yayılan batık bir alanın dokümantasyon çalışmasını yapmıştır. Böyle bir alanın su altı çalışmalarında büyük olması ve değişen derinliğin fotoğraf çekimini zorlaştırması nedeniyle çalışmada video çekim yöntemi önerilmiştir. Kolay kullanımı nedeni ile de aksiyon kamerası tercih edilmiş olup düşük görüş koşullarında video çekimi gerçekleştirilmiştir. Toplanan veriler Agisoft Metashape yazılımında işlenmiş ve tarihi batık alanın videogrametri yöntemiyle dokümantasyon çalışmalarında kullanılabileceği çalışma sonunda aktarılmıştır (Van Damme, 2015).

Vogler (2019), mercan resiflerinin su altı fotogrametri yöntemiyle 3B modelleme çalışmasında su altında fotoğraf ve video çekiminin veri üretme ve işleme aşamasında kullanılabilirliği, uygulanabilirliği, avantaj ve dezavantajlarını irdelemiştir. Su altı fotogrametri yöntemiyle elde edilen 3B modelin su altı videogrametrisine göre daha yüksek çözünürlüğe sahip olduğu tespit edilmiş ancak veri üretme ve işleme süreleri kıyaslandığında su altı fotogrametri yönteminin zaman alıcı olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenlerle çalışmada fotogrametri tekniğinin ayrıntılı ve yüksek hassasiyetli çalışmalarda daha uygun olduğu, büyük alanların araştırılmasında daha hızlı sonuçlar elde etmek için de su altı videogrametrisi yönteminin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Vogler, 2019).

Bu makalede, 1.5 metre derinliğe sahip bir havuza obje yerleştirilmiştir. Ölçüm yapılmadan önce objenin etrafına dört adet (5cm, 10cm, 12.5cm ve 15 cm uzunluğunda) çubuk yerleştirildikten sonra fotoğraf ve video çekimi yapılmıştır. Her iki veri üretme tekniği ile üretilen verilerden aynı koordinat sisteminde nokta bulutları elde edilmiş ve bu nokta bulutları arasında doğruluk ve hassasiyet araştırması yapılmıştır.

Makalenin bu bölümden sonraki genel dağılımında ilk olarak yöntem içerisinde video çekimi ile fotoğraf çekimi arasındaki farklılıklar aktararak yöntem detaylı bir şekilde aktarılmıştır. Daha sonra deney yapılan alan ve obje hakkında bilgi verilmiş ve kullanılan materyaller tanıtılmıştır. Son bölümde ise elde edilen bulgulardan bahsedilerek video çekiminin kullanılabilirliği tartışılmış ve sonuçlar istatistiki bilgiler ile desteklenerek sunulmuştur.

### **Su Altında Video Çekim Yönteminin Avantaj ve Dezavantajlarına Genel Bakış**

Fotogrametri yöntemi, üç boyutlu verilerin elde edilmesi ve yüksek doğruluğa ulaşılması için farklı açı ve konumlardan ardışık ve bindirmeli görüntülerin çekilmesi işlemidir (Kaya ve ark., 2019).

Video çekim yöntemi ise, genel fotogrametrik yaklaşımda olduğu gibi tek çekimli görüntü serileri yerine video akışlarından çıkarılan kareler kullanılarak yapılmaktadır (Maas, 2015; Block ve ark., 2017; Piazza ve ark., 2019). Bunun yanında video çekim yönteminin avantaj ve dezavantajı bulunmaktadır.

Video kaydı ile kameralar dikkatli bir şekilde konumlandırılması gerekmediğinden, fotoğraf çekimine göre çok daha geniş alanların videoları çekilebilir. Bu sayede daha geniş kapsama alanları ve daha iyi görüntü örtüşmesi sağlanır. Ayrıca bir saniyelik video görüntüsü 24 ile 30 hareketsiz görüntüden oluştuğundan ardışık görüntülerin üst üste binmesi sağlanabilir. Bu nedenle, video çekimi ile elde edilen veriler, dengeleme işleminde daha iyi sonuçlara sahip olma eğilimi göstermekte olup bu durumlar avantaj olarak değerlendirilebilir (Telem ve Filin, 2010; Raoult ve ark., 2016).

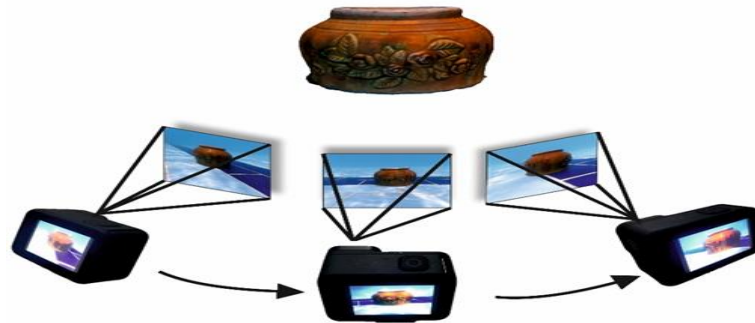
Bunların yanı sıra, görüntü çözünürlüğü daha düşüktür ve orijinal renk daha soluktur. Daha düşük görüntü çözünürlüğü, fotogerçekçi bir 3B doku işleminde genellikle düşük kaliteli dokulara neden

olmaktadır. Bunun nedeni, çoğu yüksek tanımlı (High Definition/HD) çözünürlüklü video çekiminin kare başına yalnızca 1920 x 1080 piksele sahip olması ve Sayısal Tek Mercek Yansımali (Digital single-lens reflex/DSLR) kameralı (Seyrek ve ark., 2022) bir fotoğrafın ise yaklaşık 6000 x 4000 piksel içermesidir. Başka bir deyişle, HD video kamera görüntülerinden yakalanan bir kare, DLSR kamera tarafından çekilen eşdeğer fotoğrafın piksel bilgisinin %10'undan daha azını içermektedir ve dezavantaj oluşturmaktadır. Orijinal rengin azlığı bir dezavantaj olarak görünse de yardımcı aydınlatma koşulları ile orijinal renklerini korunabilir. Fakat su altı ortamları suya nüfuz etmek için güçlü yardımcı aydınlatma kaynakları gerektirmektedir bu durum ise maliyeti arttırmaktadır. Orijinal rengi korumanın en etkili yolu olarak flaş patlamaları gösterilmektedir. Flaş etkisi fotoğraf çekiminde ortam aydınlatmasını optimum seviyede tutsa da video çekim tekniğinde bu durum kullanılamamaktadır. Bir video kamerasının yardımcı aydınlatma sağlayabilecek flaş ışıkları olsa bile sürekli spot aydınlatmadan elde edilen güç, orijinal renk alımı açısından yeterince güçlü olamamaktadır. Sonuç olarak, video çekimi yoluyla geliştirilen fotogrametrik modeller mavimsi bir tona sahip olma eğilimindedir (Drap ve ark., 2015, Yamafune, 2016).

## MATERYAL ve METOT

Su altı fotogrametrisi, ölçüm özellikleri ve sınırlı ölçüm aralığı nedeniyle yakın mesafe fotogrametrisi için uygun olan fotogrametri alanına girmektedir. Yakın mesafe fotogrametrisinde araştırmanın temel amacı, iki boyutlu görüntülerin ölçümü ve analizine dayalı olarak bir nesnenin geometrisini (şekil, boyut, konum) üç boyutlu uzayda belirlemektir (Jafari ve ark., 2017). Bu yöntemde SfM olarak bilinen ve nesnelerin hareketli kayıtlarından 3B verilerin üretilebildiği yaklaşım son yıllarda sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Yöntemde temel amaç, 3B modelleme çalışmalarında kullanılmaktadır (David ve ark., 2017). Ayrıca bu yöntem yüksek çözünürlüklü büyük veri setleriyle düşük maliyetli çalışma imkânı sağlamaktadır. Bu yöntem fotogrametrisinin her alanında kullanıldığı gibi su altı fotogrametrisinde ve su altı videogrametrisinde de kullanılmaktadır (Bernardina ve ark., 2016).

Fotogrametrik değerlendirmenin yapılabilmesi için öncelikle fotoğraf veya video çekiminin yapılması gerekmektedir. Fotoğraf çekme işleminde fotogrametrik değerlendirmenin doğruluğu açısından konvergent olarak çekilmiş bindirmeli fotoğraflar elde edilmektedir (Şekil 1). Yeryüzünde bu yöntemin kullanımı basit olsa da su altında durum çok farklıdır. Fotoğrafları çeken dalgıcın su altında kendini dengede tutması zordur. Çünkü su altı ortamı iç etkenlere (buharlaşma, yağış, donma, erime olayları vb.) ve dış etkenlere (rüzgâr, deprem, su üstü ve su altı araçları vb.) bağlı olarak dalgalı bir ortama sahiptir. Bu gibi nedenlere su altı fotoğraf çekimi profesyonellik gerektirmektedir.

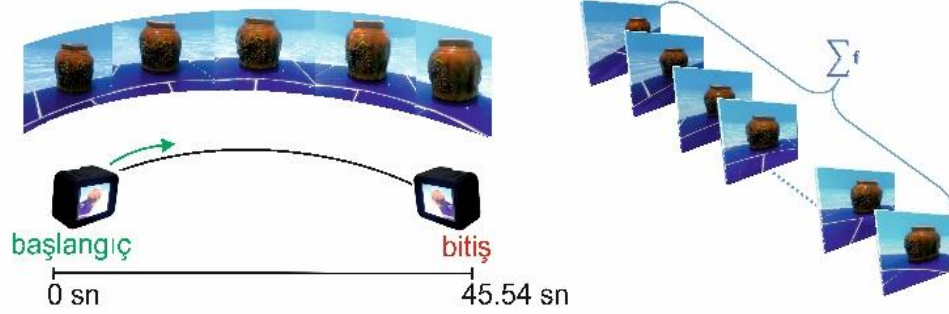


Şekil 1. Su altı fotogrametrisinde fotoğraf çekimi

Su altı video çekiminde ise hedef objenin etrafında farklı açılarda dönerek video çekim işlemi yapılmaktadır (Şekil 2). Video çekiminin fotoğraf çekimine göre avantajı su altı ortamının iç ve dış etkenlerine nispeten daha az etkilenmesidir.

Su altı video çekimden video çekim süresi (t), art arda fotoğraf karesi arasındaki süre (n) ile ifade edilmesiyle, toplam fotoğraf sayısı (Eşitlik 1) hesaplanabilmektedir. Böylelikle video çekim kare sayısı bulunarak veri işleme süresi fotoğrafla çekilen veri işleme süresine göre değerlendirmeye alınabilmektedir.

$$\sum f = \frac{t}{n} \quad (1)$$



n: art arda iki fotoğraf karesi arasındaki süre  
t: toplam video süresi

Şekil 2. Su altı fotogrametrisine video çekimi

Fotogrametride kamera yapısının özellikleri, özellikle optik ve elektriksel unsurlar, görüntülerin geometrik bozulmalarını etkiler ve bu da düşük kaliteli fotoğraflara neden olur. Görüntü bozulmalarını ortadan kaldırmak için kameranın iç yöneltme ve görüntüleme hatalarının unsurlarının belirlendiği bir kalibrasyon işlemi gerçekleştirilir. Self-kalibrasyon olarak adlandırılan bu kriterlerin ilki, ölçüm için fotoğrafları kullanarak bir kalibrasyon gerçekleştirmeyi içerir. İkincisi ise, test alanı üzerinde ayrı bir ölçüm olarak gerçekleştirilen bağımsız bir kalibrasyondur (Brown, 1971; Fryer ve Fraser, 1986; Fryer ve Brown, 1986; Kujawa, 2021).

Kalibrasyon işleminin kendisi belirli modeller temelinde gerçekleştirilir. En popüler olanı görüntü noktalarının Eşitlik 2-3-4-5-6'daki gibi tanımlandığı matematiksel modeldir.

$$x' = x(K_1r^2 + K_2r^4 + K_3r^6 + \dots) + [P_1(r^2 + 2x^2) + 2P_2xy][1 + P_3r^2 + \dots] \quad (2)$$

$$y' = y(K_1r^2 + K_2r^4 + K_3r^6 + \dots) + [2P_1xy + P_2(r^2 + 2y^2)][1 + P_3r^2 + \dots] \quad (3)$$

$$x = x - x_p \quad (4)$$

$$y = y - y_p \quad (5)$$

$$r = \sqrt{|(x - x_p)^2 + (y - y_p)^2|} \quad (6)$$

Burada;

x, y: fotoğraf koordinat noktaları

x<sub>p</sub>, y<sub>p</sub>: iç yöneltme parametreleri

K1, K2, K3: radyal distorsiyon

P1, P2, P3: teğetsel distorsiyon parametrelerini oluşturmaktadır.

## Veri üretimi

Çalışmanın ilk deneyinde, su altında fotogrametri tekniği ile 3B modelinin oluşturulabilmesi için objenin tamamını kapsayan bindirmeli 80 adet fotoğraf çekilmiştir. Çalışmanın ikinci deneyinde ise su altında video çekim yöntemiyle 45 saniyelik video ile objenin tamamının verisi toplanmıştır. Fotoğraf ve video verilerinin toplanması için Şekil 3'te gösterilen ve Çizelge 1'de temel özellikleri verilen GoPro Black Hero9 kamerası kullanılmıştır.

Aksiyon kameralar ve diğer dijital kameraların çoğu CMOS tabanlı olduğundan ve hedef çok hızlı hareket ederse görüntülerin deformasyonuna neden olabilecek bir sarmal deklanşöre sahip olduğundan, yavaş hızda yüzülmesine dikkat edilmiştir (Chun, 2008). Bu nedenle objenin kapsamlı bir şekilde video çekimini sağlamak için; bir şnorkel yardımı ile yüzücü tarafından, sürekli olarak 2 Hz'de (saniyede 0,5 görüntü ayarı) maksimum çözünürlükte görüntü yakalamak üzere ayarlanarak çekim gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, veri üretme sürecinde her iki yöntem için benzer hava koşullarının sağlanmasına, gökyüzü bulutluluğuna ve sıcaklığına (23°C) dikkat edilmiştir.



Şekil 3. GoPro Hero Black 9 kamerası ve muhafazası

#### Çizelge 1. GoPro Hero Black 9 kamerasının temel özellikleri

Öznitelik	Değer
Sensör	1 Çipli CMOS
Sensör Çözünürlüğü	23,6 MP
Medya Kaydetme	1 x microSD / HC / XC (256 GB Maksimum)
Hareketsiz Görüntü Desteği	JPEG/RAW - 20 MP
Fotoğraf ISO Aralığı	100 - 6400
Video ISO Aralığı	100 - 6400
Görüntü sabitleme	Dijital
Beyaz Dengesi Modları	Oto

Çalışmada her iki yöntemin doğruluğunu test etmek için ölçüm yapılmadan önce objenin etrafına dört adet (5cm, 10cm, 12.5cm ve 15 cm uzunluğunda) çubuk yerleştirilmiştir. Yerleştirme işlemi havuza su doldurulmadan önce zemine yapıştırılması suretiyle gerçekleştirilmiştir. Çubuk yerleştirildikten sonra fotoğraf ve video çekimi yapılmıştır. Her iki veri üretim tekniği ile toplanan verilerden aynı koordinat sisteminde nokta bulutları elde edilmiş ve bu nokta bulutları arasında doğruluk ve hassasiyet araştırması yapılmıştır.

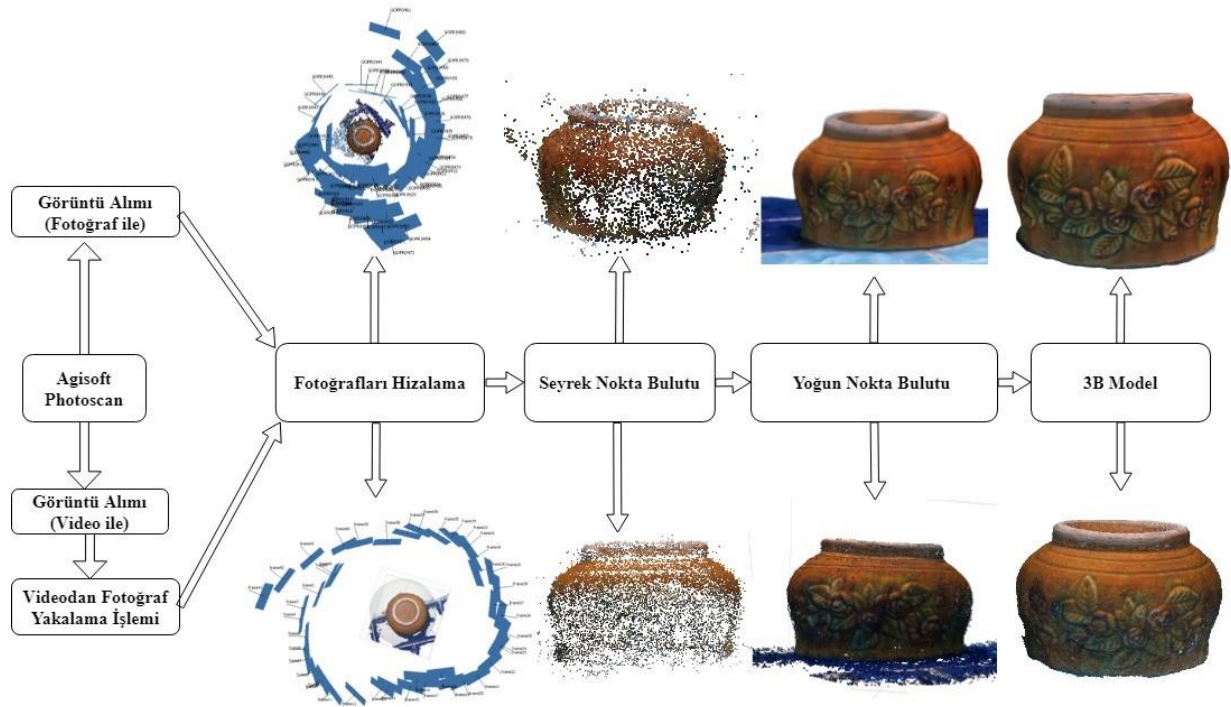
#### Veri işleme

Fotogrametrik değerlendirme ve objenin 3B modelini oluşturulma işlemleri için Agisoft Metashape yazılımı kullanılmıştır.

İlk olarak birinci deneyde çekilen 68 fotoğraf yazılıma aktarılıp hizalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından seramiklerin kesişim noktaları fotoğraflarda işaretlenerek tekrar hizalama işlemi yapılmıştır. Son olarak yoğun nokta bulutu ve doku üretilmiştir.

İkinci deneyde çekilen videolar yazılımda içe aktarılmıştır. Aktarılan videodan fotoğraf kareleri oluşturularak 100 fotoğraf elde edilmiştir. Ancak, daha önce belirtildiği gibi, bazı görüntüler hareket bulanıklığına maruz kalmıştır. Bu nedenle, fotogrametrik modelleme başlamadan önce düşük kaliteli fotoğraflar hariç tutularak işleme devam edilmiştir. Ardından birinci deneydeki aynı işlemler, ikinci deney için de uygulanmıştır. Yazılımda yapılan iş akışı Şekil 4'te gösterilmektedir.





Şekil 4. Agisoft Metashape yazılımında iş akışı

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Fotogrametrik Süreç

Dijital fotogrametri tekniği ile ardışık olarak çekilen fotoğraflardan SfM yöntemi kullanılarak 3 boyutlu bir model hızlı ve doğru bir şekilde oluşturulabilmektedir. Her projede olduğu gibi özellikle su altı belgeleme çalışmalarında da hızlı veri üretmek daha önemli bir hale gelmektedir. Bu çalışmada da bu amaç doğrultusunda hızlı ve hassas veri elde etmede video çekiminin etkisi araştırılmıştır. İlk olarak hedef nesnenin fotogrametrik fotoğraf çekim tekniği ile fotoğraf verileri toplanmıştır. Ardından aynı objenin video çekim tekniği ile video verileri toplanmıştır. Çalışmada 68 fotoğraf çekilmiş olup video verisi ise 54.48 saniyedir.

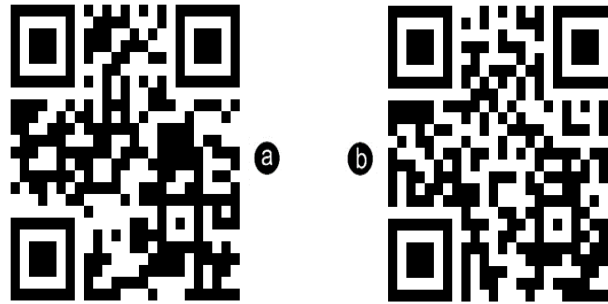
3B belgeleme çalışması için fotoğraf verileri ile video çekim verilerinin görsel ve hassasiyet karşılaştırılmasının yanı sıra zamansal olarak da karşılaştırılması açısından aynı özelliklere sahip iki bilgisayardan aynı anda süreç başlatılmıştır (Dual Intel Xeon Silver 4214 işlemci / 64gb ram / quadro p4000 ekran kartı). Süreci aynı anda başlatmak için ilk olarak video verisinden fotoğraf çerçeveleri oluşturulmuştur. Oluşturulan fotoğraf çerçevelerinin bazılarında hareketten kaynaklı bozulmalar olduğu için fotogrametrik süreçte bu fotoğraf çerçeveleri hariç tutulmuştur. Ön hazırlık işlemlerinin ardından aynı anda her iki yöntemden toplanan verilerle süreç başlatılmıştır. İlk olarak hizalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde fotoğraf verileriyle hizalama işlemi 20 dakika, video verileriyle ise 26 dakika sürmüştür. Bu sürecin ardından kamera kalibrasyonu işlemi yapılmıştır. Bu işlem her iki yöntemde de yaklaşık aynı sürede yapıldığı görülmüştür. Her iki yöntemden yerel bir koordinat sisteminde elde edilen nokta bulutlarını aynı koordinat sistemine dönüştürmek için objenin çevresine yerleştirilen kontrol noktaları ile aynı referans sistemine dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Son aşama olarak her iki yöntemden yoğun nokta bulutu üretilmiştir. Nokta bulutu üretme süresi fotoğraf çekim yönteminde 42 dakika, video çekim yönteminde ise 53 dakika sürmüştür.

Fotoğraf verisi ve video çekim verisi için sırasıyla 9.098.769 ve 1.369.087 nokta bulutu üretilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Fotoğraf verisinden elde edilen nokta bulutu (a), video çekim verisinden elde edilen nokta bulutu verisi (b)

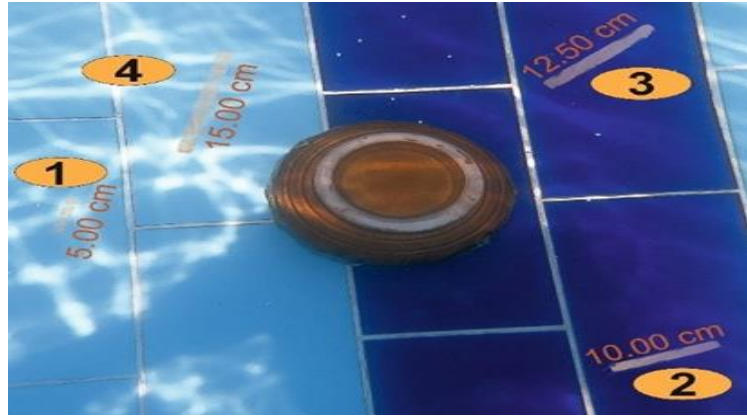
Fotoğraf verilerinin toplam süreci (operatör süreç düzenlemeleri de dâhil edilmiştir) yaklaşık 80 dakika, video verileri ise 100 dakikada tamamlanmıştır. 3B nokta bulutları fotoğraf verilerinde daha fazla üretilmesine rağmen video verilerine göre daha fazla gürültü oluşmuştur. Bunun sebebi olarak özellikle fotoğraf çekimi sırasında bindirme oranlarının manuel olarak ayarlanması, fotoğraf çekim sırasında video çekim yöntemine göre daha fazla dalgalanmanın yaşanması ve fotoğraf çekiminde daha yüksek çözünürlük elde edildiği için hedef obje dışında diğer objelerin belirginliğinin gürültüyü artırabilmesi gösterilebilir. Sonuç olarak video çekim yöntemi ile elde edilen 3B nokta bulutları hem yoğunluk hem de görsel değerlendirme açısından yeterli görülmüştür. Her iki veri seti için çalışmada üretilen 3B nokta bulutları çevrimiçi olarak görselleştirilmiş olup araştırmacılar/kullanıcıların yorumlaması için Şekil 6’da verilen karekod ile bağlantı adresi sunulmuştur (3B nokta bulutu sonuçlarını görüntülemek için ve daha iyi WebGL (3B görselleştirme) özelliği nedeniyle Chrome tarayıcısını veya mobil uygulama kullanmanızı öneririz).



Şekil 6. Çevrimiçi 3B nokta bulutu için karekod. Fotoğraf verisi (a) (URL-1), video çekim verisi (b) (URL-2)

### Doğruluk analizi

Yeryüzünde veya sualtında görüntüleme ile dokümantasyon çalışmalarında oluşturulan 3 boyutlu modelin, gerçek boyutlarında ve eksiksiz olması aynı zamanda gelecekteki restorasyon çalışmalarında kullanılabilir olması beklenmektedir. Bu çalışma sonucunda oluşturulan 3B modelin ölçeklenebilmesi ve doğruluk analizinin yapılabilmesi için hedef obje etrafına dört adet olmak üzere farklı boyutlarda uzunluğu belli referans nesnelere yerleştirilmiştir. Bu çubuklar öncelikle oluşturulan nokta bulutunun ölçeklenmesi için kullanılmıştır (Şekil 7).

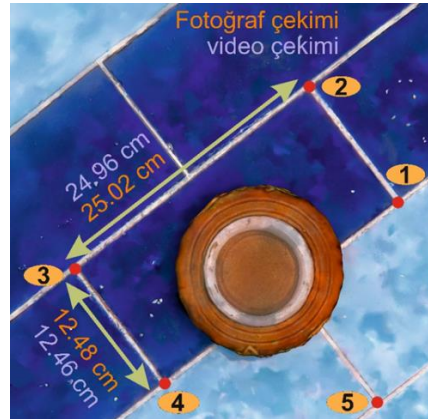


Şekil 7. Ölçeklendirme ve doğruluk analizi için kullanılan nesnelere

Ölçeklendirme işleminden sonra havuzun seramiklerinin ve yerleştirilen çubukların değerleri hem fotoğraf çekim yöntemi hem de video çekim yönteminden elde edilen veriler üzerinden ölçülmüştür. Üretilen 3B modeller üzerinden hesaplanan uzunluk değerleriyle eşitlik kullanılarak karesel ortalama hata değerleri Eşitlik 7-8 kullanılarak hesaplanmış ve değerler Şekil 8’de gösterilmiş ve Çizelge 2’de verilmiştir.

$$V = L - X \quad (7)$$

$$m = \pm \sqrt{\frac{[VV]}{n-1}} \quad (8)$$



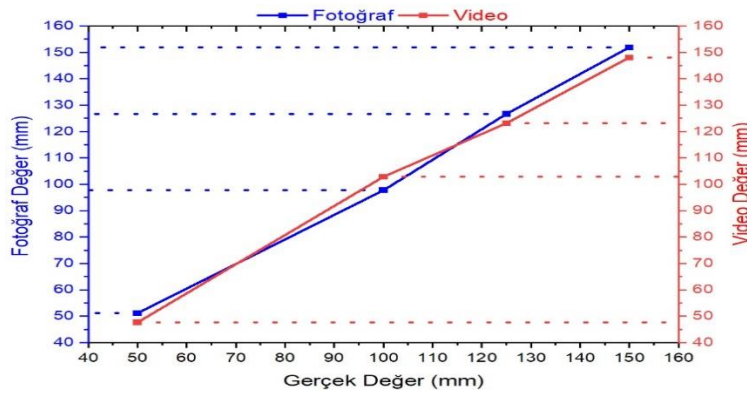
Şekil 8. Her iki veri seti için referans nesnelere hata değerleri

Referans veri olarak kullanılan fotoğraf çekim yöntemi ile elde edilen değerler ile video çekim yöntemi ile elde edilen uzunluk değerlerinin grafik üzerindeki incelenmesi Şekil 9’da gösterilmiştir. Çizelge 2 ve Şekil 9 incelendiğinde referans veri ile video çekim yöntemi ile elde edilen değerlerin anlamlı olduğu görülse de bir lineer dağılım göstermemektedir. Özellikle Şekil 9 incelendiğinde ikinci çubuk değeri daha düşük hassasiyette çıktığı için lineer dağılımı etkilemiştir. Diğer üç çubuk değerleri arasındaki farklar bir düzen içerisinde dağılım göstermiştir. Şekil 7’de gösterilen çubukların yeri ve Şekil 9’daki dağılım incelendiğinde oluşan grafiğin anlamlı bir yaklaşım olmadığı görülmektedir. Bir başka deyişle; birinci, üçüncü ve dördüncü çubuklara ait her iki data setindeki mesafe farkları ikinci çubuğa göre daha düşük çıkmıştır. Ayrıca ikinci çubuk değerlerinde fotoğraf yöntemi ile elde edilen değer eksi iken video yöntemi ile elde edilen değer artı çıkmıştır. Bu durum diğer tüm çubuklarda tam tersi olarak bulunmuştur. Bu durumun Şekil 7 incelendiğinde ana hedef objeden uzak olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Çizelge 2 ve Şekil 9’da gösterildiği gibi su altındaki farklar birden fazla etmeden kaynaklanabilir ve bir düzen içerisinde olmayabilir. Bu yüzden örneklem sayısı artırılmalıdır.

Çizelge 2. Fotogrametri ve Video çekim yöntemleri sonucunda elde edilen ürünlerin hata değerleri

No	Ölçülen Uzunluk (m)	Hesaplanan Uzunluk (m)	V (cm)	[VV] (cm <sup>2</sup> )	m (cm)
		F/ V	F / V	F/ V	F/ V
2 – 3	25.00	25.02 / 24.96	-2 / 4	4 / 16	
3 – 4	12.50	12.48 / 12.46	2 / 4	4 / 16	
1.çubuk	5.00	5.11 / 4.77	-1.1 / 2.3	1.21 / 5.29	±2.01 /
2.çubuk	10.00	9.78/ 10.28	2.2 / -2.8	4.84 / 7.84	±3.24
3.çubuk	12.50	12.67/ 12.31	-1.7 / 1.9	2.89 / 3.61	
4.çubuk	15.00	15.18 / 14.80	-1.8 / 2.0	3.24 / 4.0	

\*F:Fotogrametri/V:Video Çekim



Şekil 9. Video çekim ve fotogrametrik yöntem ile elde edilen nokta bulutları üzerinden referans çubuklarının hata değerlerinin dağılım grafiği

### Nokta bulutu – nokta bulutu (Cloud to Cloud/C2C) analizi

C2C analizi, referans nokta bulutu ile karşılaştırılan nokta bulutu arasındaki her noktanın en yakın komşu mesafesini Hausdorff mesafe yapısı kullanarak hesaplanması metodolojisi ile çalışmaktadır (Eşitlik 9). En yakın komşu mesafesi ilkesi, karşılaştırılan nokta bulutundaki her nokta için referans bulutundaki en yakın noktanın arandığı ve Öklid mesafesinin hesaplandığı iki nokta arasındaki mesafeleri hesaplamak için kullanılır (Girardeau-Montaut, 2016; Rossi, 2020; Wang, 2020).

$$h(A, B) = \max_{\alpha \in A} \min_{\beta \in B} (\min_{\beta \in B} \{d(\alpha, \beta)\}) \quad (9)$$

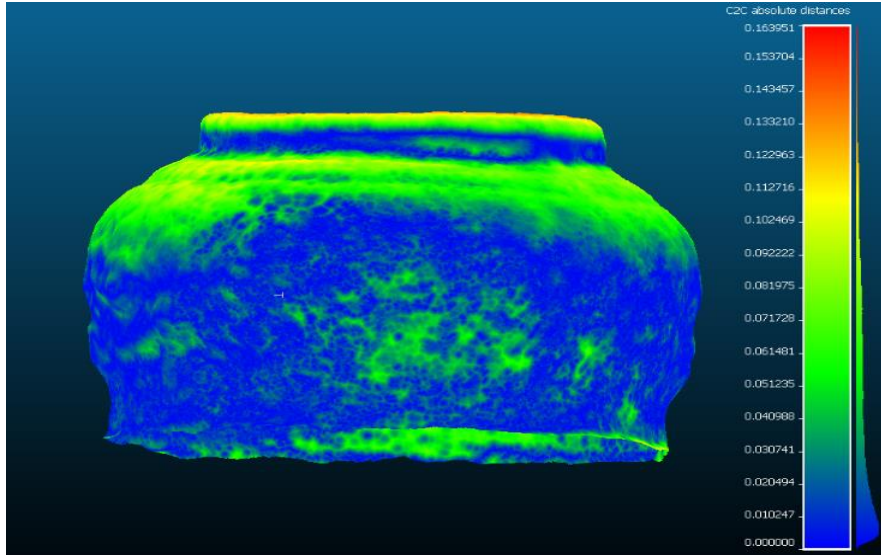
Eşitlikte;

$\alpha$  = A setinin nokta sayısı

$\beta$  = B setinin nokta sayısı

$d(\alpha, \beta)$  = Bu noktalar arasındaki herhangi metrik, anlamına gelmektedir.

Bu doğrultuda c2c analizi yapmak için CloudCompare yazılımı tercih edilmiş ve karşılaştırmalı analiz yapılmıştır (Şekil 11). Nokta bulutundaki noktaların uzaklıklarındaki farkın en büyük değeri ±5 cm iken iki model arasındaki ortalama mesafe ± 1 cm değerindedir.



Şekil 10. Fotoğraf çekimi (referans model) ve video çekimi ile (karşılaştırılan model) elde edilen verilerin karşılaştırılması

## SONUÇ

Bu makalede, su altı fotogrametrisi kullanımında video çekim yönteminin doğruluğu hassasiyet ev görsel açıdan irdelenmiştir. Bu doğrultuda referans olarak su altında fotoğraf çekiminden elde edilen 3B model kullanılmıştır.

Video çekim yönteminde, fotoğraf çekimine göre kıyasla daha kısa sürede ölçüm işlemi gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle dalgıçların su altında geçirdikleri süre kısıtlı olduğu için çalışma alanının büyük olduğu durumlarda video çekim yöntemi kullanılması gerektiği yazarlar tarafından savunulmaktadır. Buna ek olarak video görüntülerinden kareler oluşturma işlemi yapılırken ardışık görüntülerin üst üste binmesi daha kolay olduğundan fotoğrafların hizalanması daha kolay gerçekleşmektedir. Ancak bu karelerin hepsinin fotogrametri işlemi için uygun olmadığı görülmüştür. Bazı görüntüler bulanık çıkmıştır ve bu görüntüler fotogrametri işleminde hariç tutulmuştur. Dolayısıyla uygun fotoğrafların seçim süreci için ekstra zaman ayrılması gerekmektedir. Ayrıca çıkarılan kareler düşük görüntü çözünürlüğünün sahiptir. Bu nedenle görüntülerde renk azlığı ortaya çıkmaktadır.

Her iki yöntemden de oluşturulan 3B nokta bulutu verileri c2c analizi kullanılarak karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda elde edilen noktaların ortalama mesafesi  $\pm 2$  cm'dir. Ayrıca iki nokta bulutu verilerinde havuzun seramikleri ve referans çubukları ölçülmüş ve karşılaştırma yapılmıştır. Karşılaştırma sonucunda karesel ortama hatalar fotoğraf çekim yönteminde  $\pm 2.01$  cm iken video çekim yönteminde  $\pm 3.24$  cm değerindedir. Bu durum "su altında" çekilen videodan oluşturulan modelin, fotoğraf çekiminden oluşturulan modelle neredeyse aynı olduğunu desteklemektedir.

Ek olarak bu çalışma 1.5 metre sabit derinlikte bir havuz tabanındaki obje için yapılmıştır. Ancak su altı çalışmalarında, derinlik değişimi ve bunun sonucunda ortaya çıkan suyun ışığı kırma kabiliyeti ve basınç değişim etkileri veri üretme yöntemlerin doğruluğunu etkileyip etkilemediğini belirlemek için farklı derinliklerde benzer çalışmaların yapılması gerektiği yazarlar tarafından belirtilmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu makalede su altı fotoğraf ve video çekimi için donanımların teminini sağlayan Mersin Üniversitesi Deniz Araştırmaları ile Hidrografik Ölçmeler ve İnsansız Deniz-Hava Sistemleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdür ve Müdür Yardımcısına yazarlar olarak 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**

- Akçay Ö, Erenoğlu R C, Avşar E Ö, 2017. The Effect of Jpeg Compression In Close Range Photogrammetry. *International Journal of Engineering and Geosciences*, 2 (1): 35-40.
- Bakker M, Lane S N, 2017. Archival Photogrammetric Analysis of River–Floodplain Systems Using Structure from Motion (SfM) methods. *Earth Surface Processes and Landforms*, 42 (8): 1274-1286.
- Balletti C, Guerra F, Scocca V, Gottardi C, 2015. 3D Integrated Methodologies for The Documentation and the Virtual Reconstruction of an Archaeological Site. *International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing & Spatial Information Sciences*. Volume XL-5/W4, 2015 3D Virtual Reconstruction and Visualization of Complex Architectures, 25-27 February 2015, Avila, Spain
- Bernardina G R, Cerveri P, Barros R M, Marins J C, Silvatti A P, 2017. In-air Versus Underwater Comparison of 3D Reconstruction Accuracy Using Action Sport Cameras. *Journal of biomechanics*, 51: 77-82.
- Bernardina G R, Cerveri P, Barros R M, Marins J C, Silvatti A P, 2016. Action Sport Cameras as an Instrument to Perform a 3D Underwater Motion Analysis. *PloS one*, 11 (8): e0160490.
- Block M, Dworsky C, Löw C, da Fonseca H S, Gehmlich B, Wittchen D, Ducke B, 2017. Underwater Videogrammetry with Adaptive Feature Detection at "See am Mondsee", Austria. *Studies in Digital Heritage*, 1 (2): 547-565.
- Brown D C, 1971. Lens distortion for Close-range photogrammetry. *Photometric Engineering*, 37 (8): 855-866.
- Casella E, Collin A, Harris D, Ferse S, Bejarano S, Parravicini V, Rovere A, 2017. Mapping Coral Reefs Using Consumer-Grade Drones and Structure From Motion Photogrammetry Techniques. *Coral Reefs*, 36 (1): 269-275.
- Chun J B, Jung H, Kyung C M, 2008. Suppressing Rolling-shutter Distortion of CMOS Image Sensors by motion Vector Detection. *IEEE Transactions on Consumer Electronics*, 54 (4): 1479-1487.
- David C G, Kohl N, Casella E, Rovere A, Ballesteros P, Schlurmann T, 2021. Structure-from-Motion on Shallow Reefs and Beaches: Potential and Limitations of Consumer-grade Drones to Reconstruct Topography and Bathymetry. *Coral Reefs*, 40 (3): 835-851.
- Doğan Y, Yakar M, 2018. GİS And Three-Dimensional Modeling For Cultural Heritages. *International Journal of Engineering and Geosciences*, 3 (2): 50-55.
- Drap P, Merad D, Hijazi B, Gaoua L, Nawaf M M, Saccone M, Castro F, 2015. Underwater Photogrammetry and Object Modeling: a case study of Xlendi Wreck in Malta. *Sensors*, 15 (12): 30351-30384.
- Fidan D, 2021. Arkeolojik Yüzey Araştırması Tahmin Haritalarının Uzaktan Algılama ve Coğrafi Bilgi Sistemleri ile Oluşturulması: Mersin İli, Silifke İlçesi Örneği. *Türkiye Coğrafi Bilgi Sistemleri Dergisi*, 3 (1): 10-23.
- Fryer J G, Brown D C, 1986. Lens Distortion for Close-range Photogrammetry. *Photogrammetric engineering and remote sensing*, 52: 51-58.
- Fryer J G, Fraser C S, 1986. On the Calibration of Underwater Cameras. *The Photogrammetric Record*, 12 (67): 73-85.
- Girardeau-Montaut D, 2016. CloudCompare Point Cloud Processing Workshop, [http://pcp2019.ifp.uni-stuttgart.de/presentations/04-CloudCompare\\_PCP\\_2019\\_public.pdf](http://pcp2019.ifp.uni-stuttgart.de/presentations/04-CloudCompare_PCP_2019_public.pdf) (Erişim Tarihi: 10.03.2022)
- Guo T, Capra A, Troyer M, Grün A, Brooks A J, Hench J L, Dubbini M, 2016. Accuracy Assessment of Underwater Photogrammetric Three Dimensional Modelling for Coral Reefs. *International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, 41 (B5): 821-828.
- Güneş A E, 2019. Nitrojen Narkozu. ss 67-76. Aktaş, Ş. 2019. Eğitimciler için Dalış Sağlığı, Türk Deniz Araştırmaları Vakfı (TÜDAV) Yayın no: 51, İstanbul, Türkiye.

- Helmholz P, Long J, Munsie T, Belton D, 2016. Accuracy Assessment of GoPro Hero 3 (Black) Camera in Underwater Environment. The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, Volume XLI-B5, 2016, XXIII ISPRS Congress, 12–19 July 2016, Prague, Czech Republic.
- Jafari B, Khaloo A, Lattanzi D, 2017. Deformation Tracking in 3D Point Clouds Via Statistical Sampling of Direct Cloud-To-Cloud Distances. *Journal of Nondestructive Evaluation*, 36 (4): 1-10.
- Kahraman B B, Aşiret G D, Devrez N, Özdemir L, Akdemir N, 2012. Dalış Sporü ve Dalışlarda Yaşanan Sağlık Sorunlarının Önlenmesinde Hemşirenin Rolü. *Hacettepe Üniversitesi Hemşirelik Fakültesi Dergisi*, 19 (1): 73-81.
- Kaya F Z, Akçay Ö, Avşar E Ö, Aydar U, 2019. Su Altı Fotogrametrik Belgelemede Güncel Uygulamalar. 17. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı, 25-27 Nisan 2019, Ankara.
- Kaya Y, Şenol H İ, Polat N, 2021. Three-dimensional modeling and drawings of stone column motifs in Harran Ruins. *Mersin Photogrammetry Journal*, 3 (2): 48-52.
- Korumaz A G, Dülgerler O N, Yakar M, 2011. Kültürel Mirasın Belgelemede Dijital Yaklaşımlar. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 26 (3): 67-83.
- Kujawa P, 2021. Comparison of 3D Models of An object Placed in Two Different Media (Air And Water) Created on The Basis of Photos Obtained with a Mobile Phone Camera. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 684 (1): 012032.
- Maas H G, 2015. On the Accuracy Potential in Underwater/Multimedia Photogrammetry. *Sensors*, 15 (8): 18140-18152.
- Menna F, Nocerino E, Fassi F, Remondino F, 2016. Geometric and Optic Characterization of a Hemispherical Dome Port for Underwater Photogrammetry. *Sensors*, 16 (1): 48.
- Menna F, Nocerino E, Remondino F, 2018. Photogrammetric Modelling of Submerged Structures: Influence of Underwater Environment and Lens Ports on Three-Dimensional (3D) Measurements. *Latest Developments in Reality-based 3D Surveying and Modelling*, MDPI, Basel, Switzerland, 279-303.
- Morgan J A, Brogan D J, Nelson P A, 2017. Application of Structure-from-Motion Photogrammetry in Laboratory Flumes. *Geomorphology*, 276: 125-143.
- Piazza P, Cummings V, Guzzi A, Hawes I, Lohrer A, Marini S, Schiaparelli S, 2019. Underwater Photogrammetry in Antarctica: long-term observations in benthic ecosystems and legacy data rescue. *Polar Biology*, 42 (6): 1061-1079.
- Polat N, Önal M, Kaya Y, Memduhoğlu A, Kaya N, Ulukavak M, Mutlu S, 2021. Harran Ören Yeri Kazısında Bulunan kabartma Yazıların Üç Boyutlu Olarak Modellenmesi. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10 (2): 594-601.
- Raoult V, David P A, Dupont S F, Mathewson C P, O'Neill S J, Powell N N, Williamson J E, 2016. GoPros™ as an Underwater Photogrammetry Tool For Citizen Science. *PeerJ*, 4: e1960.
- Rossi P, Castagnetti C, Capra A, Brooks A J, Mancini F, 2020. Detecting Change in Coral Reef 3D Structure Using Underwater Photogrammetry: Critical Issues and Performance Metrics. *Applied Geomatics*, 12 (1): 3-17.
- Sanz-Ablanedo E, Chandler J H, Rodríguez-Pérez J R, Ordóñez C, 2018. Accuracy of Unmanned Aerial Vehicle (UAV) and SfM Photogrammetry Survey as A Function of the Number and Location of Ground Control Points Used. *Remote Sensing*, 10 (10): 1606.
- Sefercik U G, Tanrikulu F, Atalay C, 2020. SFM Tabanlı Yeni Nesil Görüntü Eşleştirme Yazılımlarının Fotogrametrik 3B Modelleme Potansiyellerinin Karşılaştırması. *Türkiye Fotogrametri Dergisi*, 2 (2): 39-45.
- Seyrek E C, Narin Ö G, Eroğlu M M, 2022. Nokta Bulutu Üretiminde Cep Telefonu ve DSLR Fotoğraf Makinesi Kullanımının Araştırılması. *Türkiye Fotogrametri Dergisi*, 4 (1): 23-29.
- Smith M W, Carrivick J L, Quincey D J, 2016. Structure From Motion Photogrammetry in Physical Geography. *Progress in Physical Geography*, 40 (2): 247-275.

- Şenol H İ, Memduhoglu A, Ulukavak M, 2020. Multi Instrumental Documentation and 3D Modelling of an Archaeological Site: A Case Study in Kizilkoyun Necropolis Area. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 11 (3): 1241-1250.
- Şenol H İ, Polat N, Kaya Y, Memduhoğlu A, Ulukavak M. 2021. Digital documentation of ancient stone carving in Şuayip City. *Mersin Photogrammetry Journal*, 3 (1): 10-14.
- Telem G, Filin S, 2010. Photogrammetric modeling of underwater environments. *ISPRS journal of photogrammetry and remote sensing*, 65 (5): 433-444.
- Van Damme T, 2015. Computer vision photogrammetry for underwater archaeological site recording in a low-visibility environment. *The International Archives of Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, 40 (5): 231.
- Vogler V, Schneider S, Willmann J, 2019. High-Resolution Underwater 3-D Monitoring Methods to Reconstruct Artificial Coral Reefs in the Bali Sea: A Case Study of an Artificial Reef Prototype in Gili Trawangan. *Journal of Digital Landscape Architecture*, 275-289.
- Vogler V, 2019. Close Range Underwater Photogrammetry for High Resolution Survey of a Coral Reef: A Comparison between Reconstructed 3-D Point Cloud Models from Still Image and Video Data. In *Tagungsband zur Konferenz Go-3D*, 107-20.
- Wang Y, Ji Y, Woo H, Tamura Y, Tsuchiya H, Yamashita A, Asama H, 2020. Acoustic Camera-Based Pose Graph SLAM for Dense 3-D Mapping in Underwater Environments. *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 46 (3): 829-847.
- Yakar M, Yılmaz H M, 2008. Kültürel Miraslardan Tarihi Horozluhan'ın Fotogrametrik Rölöve Çalışması Ve 3 Boyutlu Modellenmesi. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 23 (2): 25-33.
- Yakar M, Yılmaz H M, Mutluoğlu Ö, 2009. Hacim Hesaplamalarında Laser Tarama Ve Yersel Fotogrametrinin Kullanılması. *TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası 12. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı*, 11-15 Mayıs, Ankara
- Yamafune K, 2016. Using Computer Vision Photogrammetry (Agisoft Photoscan) to Record and Analyze Underwater Shipwreck Sites. *Texas A&M Üniversitesi, Doktora Tezi*, 82-94s, Texas.
- URL-1: <https://skfb.ly/ots6s>
- URL-2: <https://skfb.ly/ots6B>



**Atıf İçin:** Bettemir Ö H, Zafer E H, 2022. Yer Kaplaması ve Betonarme Kalıbı İmalatlarının Atık Değerlemesi ve İnşaatının Yönetimi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2276 - 2289.

**To Cite:** Bettemir Ö H, Zafer E H, 2022. Waste Assessment and Construction Management of Floor Covering and Formwork Constructions. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2276 - 2289.

## **Yer Kaplaması ve Betonarme Kalıbı İmalatlarının Atık Değerlemesi ve İnşaatının Yönetimi**

Önder Halis BETTEMİR<sup>1\*</sup>, Enes Hakan ZAFER<sup>1</sup>

**ÖZET:** Yer kaplaması ve betonarme kalıbı imalatı sürecinde kullanılan malzemenin boyutu ile kaplanan yüzey boyutunun uyumsuz olması, mekânın düzgün geometrik şekilde olmaması, kolon, kapı eşiği, tesisat bacası, şaft boşluğu gibi yapısal ve mimari elemanların kaplanacak yüzeyde düzensizlik oluşturması yer kaplaması işinde malzeme zayıtına yol açar. İnşaat süreci sıkışık zaman ve yoğun stres altında yürütüldüğü için malzeme zayıtını en aza indirecek yerleştirme örüntüsü ve malzeme kesim stratejisi üzerinde uğraşamaz. Bu durum rastlantısal olarak çok yüksek malzeme zayıtlarına ve işçilik gereksinimlerine yol açabilmektedir. Bu çalışmada betonarme kalıbı ve yer kaplama malzemesi imalatlarının mekânın geometrisi ve malzeme boyutları dikkate alınarak en az zayıtın hangi malzeme boyutu ve yerleştirme örüntüsü ile oluştuğunu hesaplayan bir yöntem geliştirilmiştir. Hipotetik bir inşaat projesi vaka çalışması olarak kullanılarak malzeme miktarı ve imalat için gereken kesme miktarı hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemle tanımlanan malzeme boyutları arasından en az malzeme zayıtı olacak şekilde karo ve kalıp boyutları ile yerleştirme örüntüsü tespit edilmiştir. Sistemin kullanılması ile zayıt ve işçilik miktarları azalacağı için yapım maliyetleri de düşecektir. Böylece yüklenicilerin daha verimli yapı tasarımı ile daha etkin bir maliyet kontrolü olan Kaizen Maliyetleme tekniğini uygulayabilmeleri mümkün olacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Kaizen maliyetleme, atık değerlendirme, maliyet analizi

### **Waste Assessment and Construction Management of Floor Covering and Formwork Constructions**

**ABSTRACT:** Dissonance between the dimensions of the location and the dimensions of the used material, irregularities of the location, existence of the structural and architectural elements such as column, doorsill, installation shaft, and any distortions which causes irregularity may cause increase in the material waste during the floor covering or formwork activities. Construction process is executed under limited time and severe stress, therefore determination of the placement pattern and material cutting strategies providing the minimum material waste are ignored. This situation coincidentally may cause excessive material wastes and increase in the workmanship. In this study a methodology, providing the placement pattern and the most suitable material dimensions to obtain minimum material waste is developed. A hypothetical construction project is used as a case study problem and the required material and the cutting of material amounts are computed. The developed method minimizes the material waste by detecting the most appropriate placement pattern and the material dimensions among the tested ones. The utilization of the developed method can decrease the construction costs by reducing the amounts of material waste and the workmanship. Consequently the contractors will be able to utilize the effective cost control technique, Kaizen Costing method, by designing more efficient buildings.

**Keywords:** Kaizen costing, waste assessment, cost analysis

<sup>1</sup> Önder Halis BETTEMİR (Orcid ID: 0000-0002-5692-7708), Enes Hakan ZAFER (Orcid ID: 0000-0003-2664-021X), İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Önder Halis BETTEMİR, e-mail: onder.bettemir@inonu.edu.tr

Bu çalışma Enes Hakan Zafer'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

İnşaat süreci, hem yapım öncesindeki planlama ve organizasyon aşamalarında hem de yapım sırasında önemli miktarda insan emeği gerektirir. Buna ek olarak proje üzerindeki bütçe ve süre kısıtları personel üzerinde yoğun biçimde baskı oluşturmaktadır. Bu nedenle tasarım hesaplamaları ve inşaat sürecinde ağırlıklı olarak şartname ve yönetmeliklerin sağlanması ve sözleşme hükümlerine uyulması üzerine yoğunlaşılır, diğer etkenler önemli ölçüde göz ardı edilir. İnşaat sektörünün belirtilen yaklaşımı sonucu inşaat süresince Kaizen Maliyetleme tekniğinin uygulanarak etkin maliyet denetiminin sağlanmasına inşaat sektörü oldukça uzak kalmıştır.

Kaizen Maliyetleme kalite, verimlilik ve çalışan yönetimi odaklı biçimde maliyetleri düşürme yöntemidir. Kaizen maliyetleme yönteminde küçük, fakat sürekli olarak iyileştirme yapılarak kalitenin artırılması ve maliyetlerin düşürülmesi hedeflenir. Küçük iyileştirmeler uzun vadede önemli kazanımlar sağlar (Miranda ve ark., 2020). Sürekli iyileşme ile kısalan tedarik ve kurulum süreleri, azalan hatalı üretim ve atıklar ile işçilerin verim artışı Kaizen Maliyetlemenin kazanımlarına örnek olarak gösterilebilir (Terzi, 2017). Kaizen Maliyetlemenin belirtilen faydalarına rağmen Japonya dışında inşaat sektörü tarafından fazla uygulanmadığı bilinmektedir. Gelişmekte olan ülkeler arasında Brezilya ve Şili'de birkaç inşaat firması kısmi olarak Kaizen Maliyetlemeyi uygulamıştır (Vivan ve ark., 2015; Jin ve Doolen, 2014).

Agyekum ve ark. (2013) şantiyelerde ortaya çıkan malzeme israfının temel nedenlerini tespit etmek için Ganalı 226 bina yüklenicisi ile anket düzenlemiştir. Anket sonuçlarına göre malzemenin depolanması ve elleçlemesi, işletme etkenleri, tasarım ve satın alma politikalarının önemli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca şantiyelerde tespit edilen çimento ve kerestenin özensiz depolama ve kullanımı sonucu ortaya çıkan israf örnekleri verilmiştir. Babatunde (2012) Nijerya'daki inşaatlar sırasında ortaya çıkan atıkların nedenlerini malzemenin kesilmesi, nakliyesi, hırsızlık ile saldırganlık ve hatalı imalat sonucu israf kalemleri altında incelemiştir. En çok malzeme kaybı hırsızlık ile saldırganlık sonucu olduğu, malzemenin keserek kullanımı sonucu oluşan kaybın ise ikinci sırada olduğu belirtilmiştir. Odusami ve ark. (2012) Nijeryada yürütülen inşaatlardaki malzeme israfını anket yolu ile araştırmış ve en çok malzeme israfının sırası ile duvar işleri, kaba sıva ve kalıp işlerinde görüldüğünü belirlemiştir. Gulghane ve Khandve (2015) inşaat sürecinde oluşan malzeme israfının nedenleri üzerine literatür taraması yapmış ve en çok israfın malzeme elleçlemesi sırasında gerçekleştiğini tespit etmiştir. Oladiran (2018) Nijerya'nın Lagos eyaletindeki müteahhitlere inşaat sırasında ortaya çıkan malzeme israfının nedenleri ile ilgili anket düzenlemiş ve anket sonucunda yetersiz denetim, tasarım hataları, bozuk malzeme, düşük işçilik kalitesi, hatalı malzeme teslimi ve tasarımdaki değişikliklerin malzeme israfına neden olan en önemli etkenler olduğu belirlenmiştir.

Gelişen yazılım teknolojisi ile birlikte Yapı Bilgi Modellemesi (YBM) ileri düzey özelliklere sahip olmuş ve inşaat sektörünün planlama ile ilgili iş yükünü önemli ölçüde hafifletmiştir. YBM sayesinde iş kalemlerinin metrajları daha hızlı ve güvenilir biçimde hazırlanıp maliyetler daha doğru hesaplanabilmektedir. Khosakitchalert ve ark. (2018) Dynamo yazılımını kullanarak YBM tabanlı duvar ve duvar üstü imalatların metrajını otomatik çıkaran bir yazılım geliştirmiştir. Kurulan model ile Dynamo yazılımının 1.3.3.4111 versiyonunun hazırlanan metrajlar arasında %-0.98 ile %1.09 aralığında hata bulunmaktadır. Khosakitchalert, ve ark. (2019a) Dynamo yazılımının 1.3.3.4111 versiyonu ile alçıpan duvar metrajını otomatik hesaplayan bir sistem geliştirmiştir. Detaylı olarak hesapladıkları metrajlar ile önerdikleri yöntemle çıkardıkları metrajların %-0.79 ile %0.47 arasında saptığını tespit etmiştir. Khosakitchalert ve ark. (2019b) bileşik elemanlar için YBM tabanlı metraj hesaplaması için bir model geliştirmiştir. Önerdikleri yöntem ile detaylı metrajlar karşılaştırıldığında

duvar katmanları için %-0.88 ila %0.57 arasında, döşeme için %-0.32 ile %2.35 arasında sapma tespit etmiştir.

Yang ve ark. (2019) YBM tabanlı taşıyıcı sistem metrajı çıkaran bir sistem geliştirmiştir. Liu ve ark. (2022) betonarme sistemlerin taşıyıcı elemanlarının birbirleri ile çakışan yüzeylerini tespit ederek yüksek doğrulukta metraj hesaplayan bir sistem önermiştir. Lee ve ark. (2014) yer döşemesi imalatının metraj hesaplamaları ve maliyet analizlerini mekânın kullanım biçimi, kaplama malzemesinin cinsi, kalınlığı imalat türü parametrelerinin tanıtılması ile gerçekleştiren bir karar destek sistemi geliştirmiştir. Choi ve ark. (2015) OpenBIM yazılımını kullanarak Endüstri Temel Sınıfları biçimine uygun verileri analiz ederek bina için veri doğruluğunu sağlayarak metraj hesaplamıştır. Liu ve ark. (2016) inşaat iş kalemleri arasında ontolojik ilişkiler tanımlayarak metrajın daha yüksek doğrulukta olmasını sağlamıştır. Duvarın içinde lento, pencere, kapı gibi mimari elemanların tanımlanıp tespit edilmesini gerçekleştirerek minhaları hesaplamıştır. Kim ve ark. (2022) uygulanacak inşaat tekniğinin özellikle kompozit malzeme kullanılarak yapılan imalatlarda malzeme sarfiyatını %6'ya kadar değiştirebileceğini tespit etmiştir. Bu nedenle metraj hesaplanırken yapılan kabullenmelerin kullanılan kompozit yapı elemanının geometrisine ve uygulanan inşaat tekniğine göre hesaplanması gerektiğini ifade etmiştir. Bettemir (2018) şevli kazı işlerinin metrajının hesaplanması sırasında çakışmaları tespit eden bir yöntem ve hesaplama süreci önermiştir. Ergen ve Bettemir (2022) kalıp ve beton iş kalemlerinin metrajını teknik çizimlerden hesaplayan bir yazılım geliştirmiş ve 2 katlı bir yapının kalıp ve beton metraj sonuçlarını Türkiye'de yaygın olarak kullanılan 2 yazılımla karşılaştırmış ve geliştirdikleri yazılımın daha doğru metraj hesaplaması yaptığını belirlemiştir.

Olsen ve Taylor (2017) YBM kullanarak metraj çıkarımı ve sınırlayıcı faktörleri ele almıştır. YBM tabanlı metraj üzerine deneyimli 4 kişi ile anket yapmıştır. YBM ile yapılan metrajın hızlı olduğunu, fakat güncel olmayan ve yanlış veriye sahip modellerin düzeltilmesi gerekliliği ile yazılım karmaşıklığının dezavantaj olduğunu belirtmiştir. Azhar (2011; 2012) YBM'nin faydalarını belirlemek için sırası ile 4 ve 3 vaka üzerinde araştırma yapmıştır. Vaka çalışmalarında proje planlamada, inşaat öncesi ve inşaat aşamalarında YBM kullanarak maliyet ve zaman tasarrufu sağlandığını tespit edilmiştir. Kim ve Teizer (2014) iskele sistemlerin otomatik tasarlanması ve planlanması için Tekla Structure uygulamasının arayüzünü kullanarak YBM tabanlı bir sistem geliştirmiştir.

Literatür taraması YBM uygulamalarının ağırlıklı olarak görsellik ve metraj üzerinde yoğunlaştığını göstermektedir. YBM iş akışı ve proje teslim süreçlerinde de önemli rol oynamaktadır (Hardin, 2009). Fakat proje tabanlı iş yapan inşaat sektörü sözleşme şartlarının sağlanması odaklı çalıştığı için malzeme israfını en aza indirecek tasarım optimizasyonuna çok az eğilim gösterebilmektedir. Bu nedenle malzeme israfı çok fazladır ve bu konuya eğilen çalışmalar çok sınırlıdır. Berberler ve Nuriyev (2010) tek boyutlu kesim işlemlerindeki zayıyatı en aza indiren sezgisel bir algoritma önermiş ve bu algoritmayı çalıştıran bir yazılım geliştirmiştir (Berberler ve ark., 2011).

İç mekânlarda son bitiş yer kaplaması olarak kullanılan parke, seramik, terrazo, fayans ve karo türü malzemeler çeşitli ebatlarda imal edilebilmektedir. Malzeme boyutunun mekânın boyutları ile uyumsuz olması malzeme israfını ve işçilik gereksinimini arttırabilir. Ayrıca imalatın yapılacağı mekânda kolon, kapı eşiği, tesisat bacası gibi yapı geometrisini bozan elemanların bulunması önemli ölçüde malzeme zayıyatına neden olabilmektedir. Buna ek olarak malzeme palet biçiminde destelenerek tedarik edildiği için işin sonunda yüksek miktarda malzemenin artmasına neden olabilmektedir. Plywood kalıp tahtası kullanılması durumunda da seçilen kalıp tahtalarının boyutları ile taşıyıcı sistemin geometrisinin uymaması durumunda önemli ölçüde kalıp tahtası israf olabilmektedir. Belirtilen olumsuzlukların en aza indirilmesi için bu çalışmada yer döşemesi ve kalıp imalatlarının en az zayıyat ve işçilik gereksinimi ile yerleştirilmesini sağlayan yerleştirme örüntüsünü belirleyen YBM uyumlu bir hesaplama süreci geliştirilerek literatürdeki boşluğun giderilmesi ve inşaat maliyetlerinin azaltılması hedeflenmiştir.

## MATERYAL ve METOT

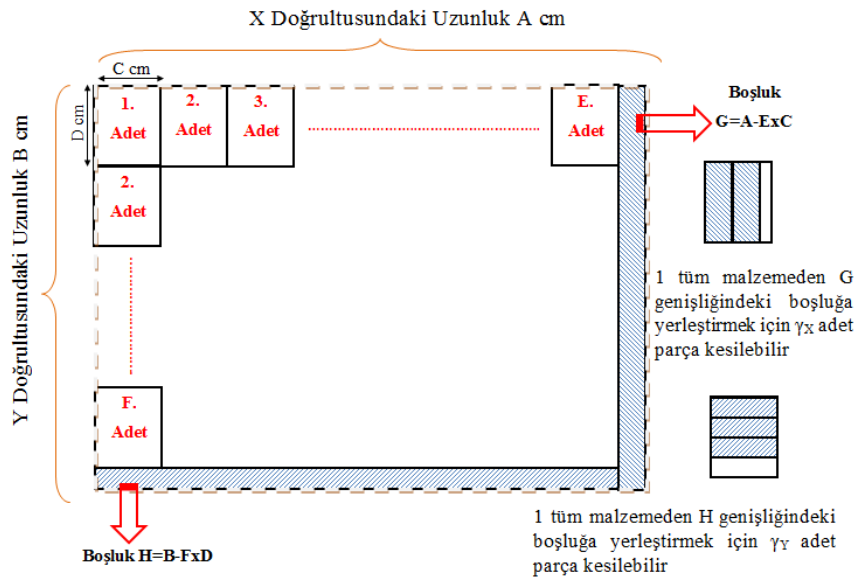
Düzgün geometriye sahip yüzeyler için karo eni ve boyunun aynı veya farklı boyutta olma durumları farklı ele alınmalıdır. Malzeme kare ise mekânın X yönü ve Y yönünde kaplamanın dizilmesi bir fark getirmemektedir. Fakat kaplama malzemesi dikdörtgen ise kaplamanın uzun veya kısa kenar yönünde dizilmesi farklı sonuçlar vermektedir. Malzemenin X doğrultusunda kısa kenarı ile dizilmesi veya uzun kenarı ile dizilmesi olmak üzere 2 farklı biçimde yerleştirilme alternatifi bulunmaktadır. Malzeme kare ise yerleştirme doğrultusunun son kısmının tam gelmemesi sonucu ortaya çıkan kesilmiş malzeme hem dizildiği doğrultuda hem de dizilme doğrultusuna dik doğrultuda kullanılabilir. Oluşan tüm kaplama diziliş örüntüleri için zayıt ve işçilik miktarları hesaplanarak en az malzeme israfını veren örüntünün belirlenmesi amaçlanmıştır.

Mekânın X ve Y yönündeki boyutları sırası ile A ve B olarak ifade edilmektedir. Kullanılan malzemenin bir adedinin boyutları ise sırası ile C ve D ile ifade edilmektedir. X doğrultusunda C ebadındaki karoların A boyutundaki odaya kesilmeden yerleştirilebilecek malzeme sayısı eşitlik 1 ile hesaplanır.

$$E = \left\lfloor \frac{A}{C} \right\rfloor \quad (1)$$

Eşitlik 1’de  $\lfloor \rfloor$  matematiksel sembolü aşağı yuvarla anlamındadır. Y doğrultusunda D ebadındaki karoların B boyutundaki odaya kesilmeden yerleştirilebilecek malzeme Eşitlik 2 ile hesaplanır.

$$F = \left\lfloor \frac{B}{D} \right\rfloor \quad (2)$$



Şekil 1. Kesilmeden odaya yerleştirilebilen malzemenin ve oluşan boşluğun gösterimi

Kesilmeden yerleştirilen malzeme ve mekânın durumu Şekil 1’de gösterilmektedir. Mekânın boyutları malzemenin kenar uzunluğunun tamsayı katında olmayabilir. Bu durumda X ve Y yönlerinde sırası ile E ve F adet malzeme yüzeye yerleştirildiğinde sırası ile G ve H büyüklüğünde boşluk kalacaktır (Şekil 1). Eşitlik 3 ve 4’te G ve H’nin hesaplanması gösterilmektedir.

$$G = A - E * C \quad (3)$$

$$H = B - F * D \quad (4)$$

Mekânın tamamının kaplanabilmesi için kaplama malzemesinin X ve Y yönlerinde sırası ile G ve H boyutlarında kesilmesi gereklidir. Kaplama malzemesi kesildikten sonra yüzeye yerleştirilen ve

arta kalan olmak üzere iki parça ortaya çıkar. Arta kalan parça bir sonraki eksik parça için kullanılmaya yeterli ise bir sonraki eksik kısımda kullanılabilir fakat boyutunun boşluktan küçük olması durumunda zayi olur. Bir adet kesilmemiş malzemenin X doğrultusunda yerleştirilirken oluşan boşluğa kaç adet kesilerek yerleştirilebileceği eşitlik 5'te gösterilmektedir.

$$\gamma_X = \left\lfloor \frac{C}{G} \right\rfloor \quad (5)$$

Eşitlik 5'te  $\gamma_X$ , X doğrultusunda yerleştirilirken bir adet kesilen malzemenin aynı doğrultuda kaç adet eksik kalan kısmı kapatılacağını belirtmektedir. X doğrultusunda yerleştirmede oluşan G genişliğindeki boşluğu kapatmak için kaç adet malzemenin kullanılması gerektiği eşitlik 6 ile hesaplanmaktadır.

$$\gamma_B = \left\lfloor \frac{B}{D} \right\rfloor \quad (6)$$

Eşitlik 6'da  $\lfloor \cdot \rfloor$  simgesi yukarı yuvarla fonksiyonunu,  $\gamma_B$  ise X doğrultusunda parke dizilirken oluşan boşluğu kapatmak için kaç adet malzemenin kesilip boşluğa yerleştirilmesi gerektiğini ifade etmektedir. G büyüklüğündeki boşluğun doldurulması için kaç adet malzemenin kesilmesi gerektiği Eşitlik 7 ile hesaplanmaktadır.

$$I = \left\lfloor \frac{\gamma_B}{\gamma_X} \right\rfloor \quad (7)$$

Eşitlik 7'de I, X doğrultusunda malzeme dizilirken oluşan boşluğun kaç adet tüm malzemenin kesilerek kapatılabileceğini belirtmektedir. Bu hesaplama sonucu X yönünde oluşan G genişliğindeki boşluk kapatılmış olacaktır. Y yönünde oluşan H genişliğindeki boşluğu kapatmak için 1 adet kesilmemiş malzemenin Y yönünde kaç adet boşluk kaplayabileceği eşitlik 8'de gösterilmektedir.

$$\gamma_Y = \left\lfloor \frac{D}{H} \right\rfloor \quad (8)$$

Eşitlik 8'de  $\gamma_Y$  1 adet karonun kaç adet Y yönünde eksik kalan kısmı kapatabildiğini ifade etmektedir. Aynı doğrultudaki oda uzunluğu A ile ifade edildiği ve yer döşemesinin C boyutu bu doğrultuda yerleştirildiği için kaç adet kesilmiş malzemenin yerleştirileceği eşitlik 9 ile hesaplanır.

$$\gamma_A = \left\lfloor \frac{A-G}{C} \right\rfloor \quad (9)$$

Eşitlik 9'dan elde edilen değer Eşitlik 8'den elde edilen değere bölünerek Y yönünde eksik kalan kısmı doldurmak için kaç adet yer döşemesi kullanılması gerektiği Eşitlik 10'da gösterildiği gibi hesaplanır.

$$J = \left\lfloor \frac{\gamma_A}{\gamma_Y} \right\rfloor \quad (10)$$

Eşitlik 10'da J, Y doğrultusunda oluşan boşluğu doldurmak için gereken malzeme sayısını ifade etmektedir. I ve J değerleri sırası ile X ve Y yönleri için arta kalan malzemenin kesilerek dizildiği doğrultuda yerleştirilebilmesi için kaç adet tüm malzemenin kesilmesi gerektiğini belirtmektedir. Belirtilen yerleştirme düzeninde  $E \cdot F + I + J$  adet malzeme kullanılır. Malzemenin yerleştirilmesi X yerine Y yönüne göre yapılırsa Eşitlik 6, Eşitlik 11'de gösterilen duruma gelir.

$$\gamma_B = \left\lfloor \frac{B-H}{D} \right\rfloor \quad (11)$$

Eşitlik 9 ise eşitlik 12'de belirtilen hali alır.

$$\gamma_A = \left\lfloor \frac{A}{C} \right\rfloor \quad (12)$$

Diğer eşitlikler olduğu gibi uygulandığında kullanılacak fayans adedi  $E \cdot F + I + J$  ile tekrar hesaplanır. İncelenen 2 durumun yanı sıra oluşan boşluğu kaplamak için X yönünde kesilen malzemenin Y yönünde veya Y yönünde kesilen malzemenin X yönünde kullanılabilme durumu da incelenmelidir. X ve Y yönlerinde eksik kalan kısım için kesilip arta kalan boyutları eşitlik 13 ve 14'te

gösterilmektedir.

$$M = C - G \quad (13)$$

$$N = D - H \quad (14)$$

Eşitlik 13 ve 14'te elde edilen M ve N boyutları kesilerek arta kalan parçaların dik yönlü doğrultuda eksik kalan kısım için de kullanılabilirliğinin belirlenmesinde sorgulanacaktır. Belirtilen işlemler malzemenin kare veya dikdörtgen olma durumları için ayrı şekilde incelenecektir.

Kare malzeme için  $C=D$  koşulu oluşacaktır. X yönünde malzemenin kesilip artan parçanın Y yönünde kullanılabilme koşulu  $M \geq H$ 'dir. Koşul sağlanıyorsa X yönünde arta kalan M boyutlu parçaların 1 adedinden karşı yönde kaç adet boşluğa yerleştirilebileceğinin sayısı eşitlik 15'te ifade edildiği gibi hesaplanır.

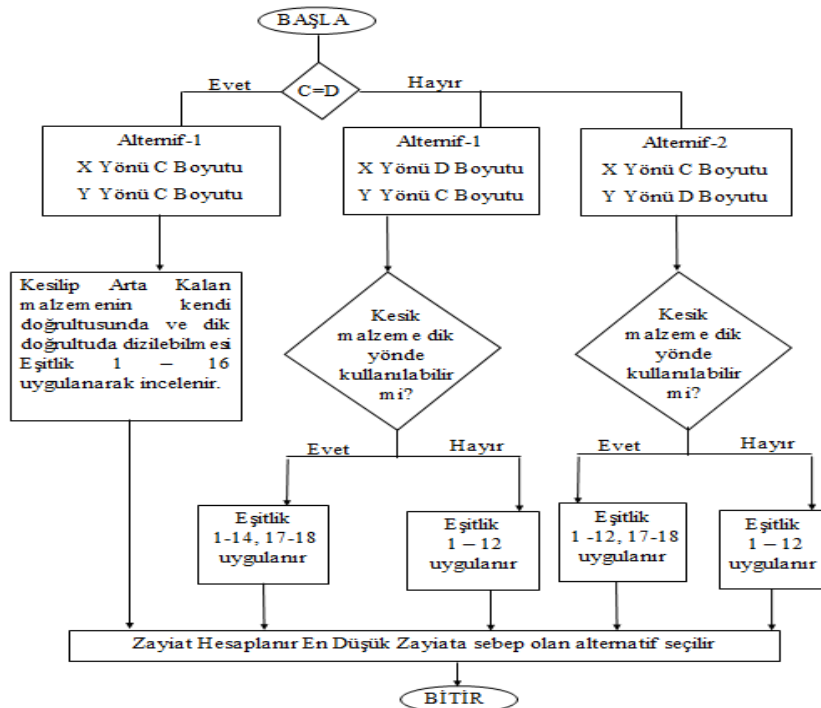
$$O = \begin{cases} \left\lfloor \frac{M}{H} \right\rfloor & \text{eğer } M \geq H \\ 0 & \text{eğer } M < H \end{cases} \quad (15)$$

Y yönünde arta kalan N boyutlu parçaların 1 adedinden karşı yönde kaç adet boşluğa yerleştirilebileceğinin sayısı eşitlik 16'da ifade edildiği gibi hesaplanır.

$$P = \begin{cases} \left\lfloor \frac{N}{G} \right\rfloor & \text{eğer } N \geq G \\ 0 & \text{eğer } N < G \end{cases} \quad (16)$$

X ve Y yönünde arta kalan 1 adet malzemenin  $90^\circ$  döndürülüp yerleştirildiğinde kaç adet boşluğu kapattığı eşitlik 15 ve 16'da hesaplanmıştır. Artı kalan malzeme her zaman diğer doğrultudaki boşluğu kaplamaya yetmez. Bu durumda eksik kalan kısma kesilmemiş malzeme kesilerek boşluk kapatılmaktadır. Eşitlik 15 ve 16 kare malzeme için geçerlidir. Malzeme kare değilse  $C > D$  ve  $C < D$  durumlarının ayrıca incelenmesi gerekmektedir.  $C > D$  olması durumunda Y doğrultusundaki boşluğu doldurmak için kesilip arta kalan parçanın X doğrultusunda kaç boşluk doldurabileceği eşitlik 17'de ifade edildiği gibi hesaplanır.

$$R = \begin{cases} \left\lfloor \frac{N}{G} \right\rfloor * \left\lfloor \frac{C}{D} \right\rfloor & \text{eğer } N \geq G \\ 0 & \text{eğer } N < G \end{cases} \quad (17)$$



Şekil 2. En az malzeme zayıyatını belirleyen algoritmanın akış şeması

C>D koşulu geçerli olduğunda Y doğrultusunda arta kalan parça X doğrultusunda kullanılamamaktadır. C < D olması durumunda X doğrultusundaki boşluğu doldurmak için kesilip arta kalan parçanın Y doğrultusunda kaç boşluk doldurabileceği Eşitlik 18’de gösterildiği gibi hesaplanır.

$$S = \begin{cases} \left\lfloor \frac{M}{H} \right\rfloor * \left\lfloor \frac{D}{C} \right\rfloor & \text{eğer } M \geq H \\ 0 & \text{eğer } M < H \end{cases} \quad (18)$$

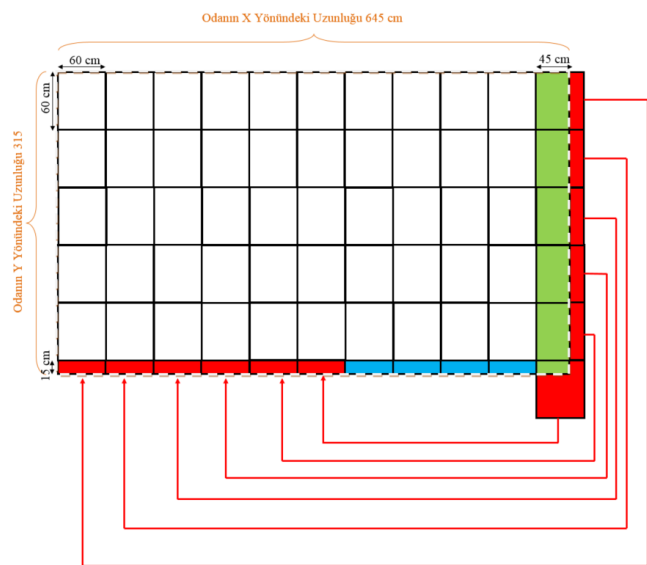
Kullanılacak toplam malzeme miktarı  $E * F + \gamma_A + \gamma_B - R - S$  ile hesaplanır. Ayrıca boşluğun bir kısmının karo kesilerek, kalan kısmın ise diğer yönden gelen kesilmiş malzeme ile doldurulması durumları da incelenmektedir. En düşük malzeme zayıyatını veren karo yerleştirme örüntüsünü hesaplayan algoritmanın akış şeması Şekil 2’de sunulmuştur.

### Vaka analizi

Önerilen yöntemin uygulanabilirliğini denemek amacıyla düzgün yüzeyli bir oda planı ile odanın düzgün geometrisini bozan shaft boşluğu bulunması durumları için vaka analizleri gerçekleştirilmiştir. Birincisi vaka analizinde düzgün geometriye sahip bir odada kare şeklinde yer döşemesi, ikinci analizde düzgün geometriye sahip odada dikdörtgen biçiminde yer döşemesinin en düşük zayıyatının elde edilmesi incelenmiştir. Üçüncü vaka analizinde köşesinde shaft boşluğu bulunan bir odanın sırası ile kare ve dikdörtgen yer döşemesi ile kaplanması incelenmiştir. Dördüncü analizde 10 katlı, her katında 4 daire olan ve her dairedeki düzgün geometri 2+1 odaya 60x60 ve 40x80 boyutlu karoların yerleştirilmesi ve plywood kalıp tahtası ile betonarme döşeme kalıbı yapılması da incelenmiştir. Hesaplamaların sistematik biçimde gerçekleştirilebilmesi için hesap cetveli uygulaması üzerinde formüller kodlanmıştır.

### Kare yer döşemesi yerleştirilmesinin incelenmesi

Birinci vaka analizinde 645 cm eninde ve 315 cm boyundaki bir odaya 60x60 cm boyutlarındaki yer döşeme malzemesinin en az malzeme israfı ile nasıl yerleştirilebileceği hesaplanmıştır. Belirtilen boyutlar için kesilmeden konulacak karo sayısı X yönünde 10, Y yönünde 5 olarak hesaplanır. X yönü için boşluk 45 cm, Y yönündeki boşluk 15 cm’dir. X yönündeki boşluğa bir adet karo malzemesi 45 cm kesilip yüzeye yerleştirilir. Karodan 45 cm kesildiğinde 15 cm boyutunda arta kalan parça olur. Bu parça bir alt sıradaki eksik yüzey uzunluğu olan 45 cm den küçük olduğu için yeni bir adet 60 cm x 60 cm boyutlarındaki bir karo 45 cm uzunluğunda kesilip yüzeye yerleştirilmektedir.



Şekil 3. X yönünde arta kalan parçaların Y yönünde eksik kalan kısma yerleştirilmesi

X yönünde kesilip arta kalan bütün parçalar ile Y yönünde 6 adet eksik kalan yüzey tamamlanır. Şekil 3'te gösterildiği gibi bütün arta kalan malzemelerin eksik kalan yüzeylerde kullanılması rağmen mavi dolgu ile boyanmış kısımlar halen eksik kalmaktadır. Eksik kalan yüzeyler için bir adet 60cm x 60cm uzunluğunda karo kesilip yüzeye yerleştirilir ve işlemler eksik kalan yüzey tamamlanıncaya kadar devam eder.

Yer döşemesi için kullanılan toplam karo sayısı, kesilmeden kullanılan 50 adet karo ile boşlukların doldurulması için kullanılan 7 adet karo ile birlikte 57 adettir. Analiz sonuçları Çizelge 1'de gösterilmektedir (Zafer, 2021).

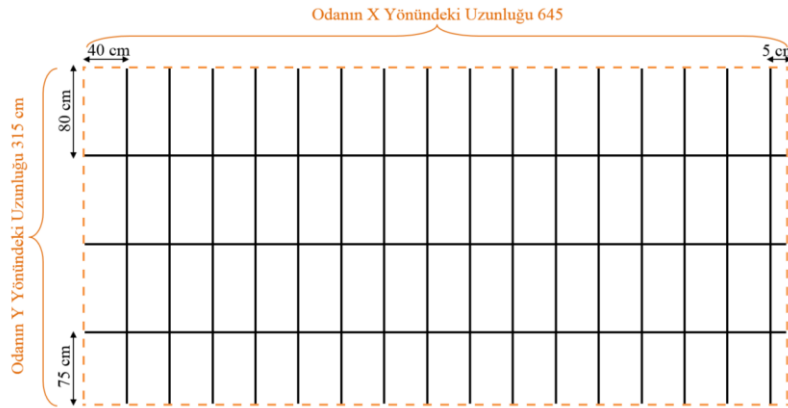
**Çizelge 1.** 60x60 cm boyutlarındaki karonun 645x315 boyutlu odaya minimum zayıat ile döşenmesinin hesaplanması

Açıklama	Miktar
Kesilmeden Kullanılacak Karo Sayısı	50
Kesilecek Karo Sayısı	7
Toplam Karo Sayısı	57
Zayıat Miktarı (m <sup>2</sup> )	0.2025

\*AKM: Askıda Katı Madde

### Dikdörtgen yer döşemesi yerleştirilmesinin incelenmesi

İkinci vaka analizinde 645 cm eninde ve 315 cm boyundaki bir odaya 40x80 cm boyutlarındaki yer döşeme malzemesinin hangi örüntüde yerleştirildiğinde en az zayıatın gerçekleşeceği hesaplanmıştır. Karoların X doğrultusu 40, Y doğrultusu 80 cm olacak şekilde yerleştirildiğinde oluşan durum Şekil 4'te gösterilmiştir. Eksik kalan 5 cm ve 75 cm'lik her bir boşluğa bir adet karo malzemesi eksik yüzey uzunluğu kadar kesilip yüzeye yerleştirilir.



**Şekil 4.** Vaka çalışması 2'deki karonun yüzeye yerleştirilmesinin gösterimi

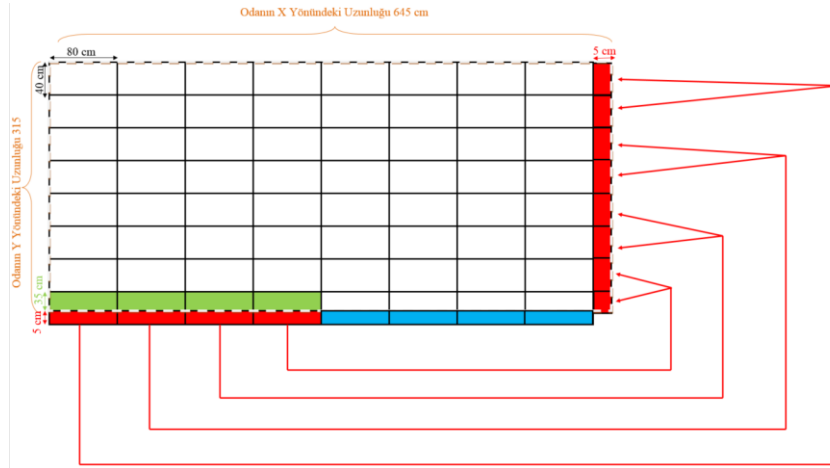
40x80 cm boyutlarındaki karonun 645 cm uzunluğunda 315 cm genişliğindeki odaya yerleştirilmesi sonucu kullanılan malzeme ve zayıat miktarları Çizelge 2'de gösterilmiştir (Zafer, 2021).

**Çizelge 2.** 40x80 cm boyutlarındaki karonun 645 x 315 boyutlu odaya minimum zayıat ile döşenmesinin hesaplanması

Açıklama	Miktar
Kesilmeden Kullanılacak Karo Sayısı	48
Kesilecek Karo Sayısı	17
Toplam Karo Sayısı	65
Zayıat Miktarı (m <sup>2</sup> )	0.4825

Aynı mekân için karonun 40x80 yerine 80x40 olarak yerleştirilme durumunda oluşacak durum Şekil 5'te gösterilmiştir. Y doğrultusunda eksik kısım için 80x40 cm boyutlarında karo 35 cm kesildiğinde 80x5 cm artık malzeme kalmaktadır. Bu malzeme 90° döndürüldüğünde 5x80 cm boyutlarında karo elde edilir ve X yönünde eksik kalan 5 cm eksik kısım için 5x40 cm boyutlarında kesilerek iki adet boşluğu kapatır.





Şekil 5. X doğrultusunda artı kalan parçaların Y doğrultusunda eksik kalan kısma yerleştirilmesi

80x40 cm boyutlarındaki karonun 645 cm uzunluğunda 315 cm genişliğindeki odaya yerleştirilmesi sonucu kullanılan malzeme ve zayıt miktarları Çizelge 3'te gösterilmiştir.

Malzemenin 80x40 olarak yerleştirilmesi halinde oluşacak zayıt miktarı 40x80 olarak yerleştirilmesine göre kıyaslandığında üçte birine indiği tespit edilmiştir. Belirtilen çıkarım Çizelge 2 ve Çizelge 3'teki değerler incelenerek tespit edilmiştir.

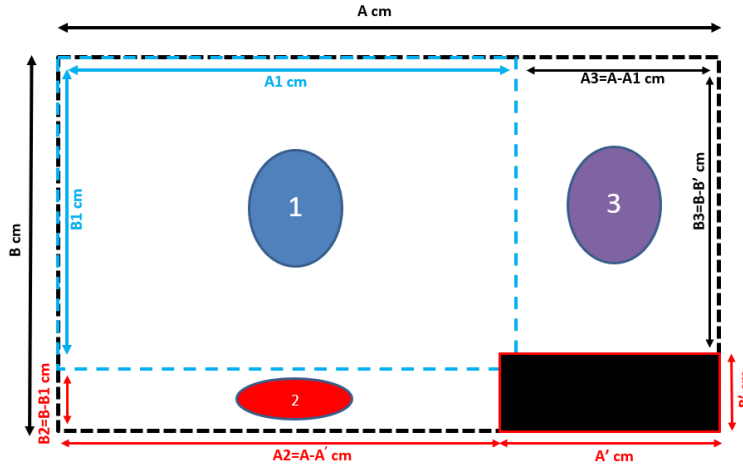
**Çizelge 3.** 80x40 cm boyutlarındaki karonun 645x315 boyutlu odaya minimum zayıt ile döşemesinin hesaplanması

Açıklama	Miktar
Kesilmeden Kullanılacak Karo Sayısı	56
Kesilecek Karo Sayısı	8
Toplam Karo Sayısı	64
Zayıt Miktarı (m <sup>2</sup> )	0.1625

### Düzensiz geometrili odada yer döşemesinin incelenmesi

Vaka analizi 3'te odada shaft boşluğu, kolon dışı vb. çıkıntı olması durumu incelenmiştir. 645 cm uzunluğunda ve 315 cm genişliğinde bir odanın herhangi bir köşesinde 210x70 cm boyutlarında bir boşluk bulunması halinde 60x60 cm boyutlarındaki yer döşeme malzemesi ile hangi örüntüde yerleştirildiğinde en az malzeme israfının gerçekleşeceği hesaplanmıştır. Şekil 6'da gösterildiği gibi mekân üç ayrı bölüme ayrılmıştır.

Mekân, düzensizlik içermeyecek şekilde alt-mekânlara ayrılarak karo yerleştirme problemi çözülmüştür. Şekil 6'da 1 numara ile gösterilen alt-mekân, düzensizliğe erişinceye kadar parke dizilebilecek bölge olacak şekilde ayrılır. Şekil 6'da A1 ve B1 olarak ifade edilen boyutlar sırası ile  $A1 = \left\lceil \frac{A-A'}{C} \right\rceil * C$  ve  $B1 = \left\lceil \frac{B-B'}{D} \right\rceil * D$  denklemlerinden elde edilir. Denklemde A' ve B' düzensizliğin sırası ile X ve Y yönlerindeki boyutlarıdır. Birinci bölgedeki zayıt en son yerleştirilen karonun kesilmesi ile oluşan zayıttır ve  $[A'-(A-A1)] * [B'-(B-B1)]$  çarpımına eşittir. İkinci ve üçüncü alt-mekânların incelenmesi diğer vaka analizleri ile aynı yöntemle yapılmaktadır. Tüm alt-mekânlardaki zayıtın toplamı ile mekândaki zayıt elde edilir. Toplam zayıt miktarı Çizelge 4'te sunulmuştur (Zafer, 2021).

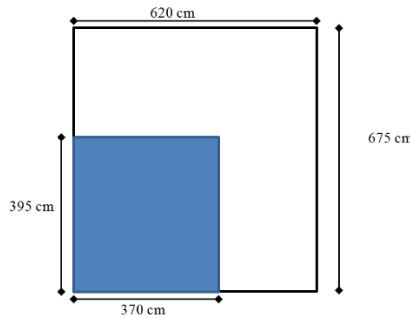


Şekil 6. Odada herhangi bir düzensizlik bulunduğunda uygulanan çözüm yöntemi

**Çizelge 4.** 60x60 cm boyutlarındaki karonun düzensizlik içeren odaya minimum zayıatla yerleştirilmesinin hesap sonuçları

Açıklama	Miktar
Kesilmeden Kullanılacak Karo Sayısı	48
Kesilecek Karo Sayısı	6
Toplam Karo Sayısı	54
Zayıat Miktarı (m <sup>2</sup> )	0.5925

Düzensizlik şaft boşluğunun yanı sıra mimari gereksinimden de kaynaklanabilir. Mekânın farklı kullanım amaçlarına hizmet edebilmesi için “L” biçiminde mutfak veya salon tasarımları yaygın biçimde uygulanmaktadır. Böyle bir mekânın yer döşemesinin en az zayıatla gerçekleştirilmesi dördüncü vaka analizi olarak incelenmiştir.



Şekil 7. L biçimli mekânın en az malzeme zayıatı olacak şekilde döşenmesi

Geliştirilen algoritma çalıştırılarak Çizelge 5’te sunulan sonuçlar elde edilmiştir.

**Çizelge 5.** 60x60 cm boyutlarındaki karonun L biçimli mekânın en az malzeme zayıatı olacak şekilde minimum zayıatla yerleştirilmesinin hesap sonuçları

Açıklama	Miktar
Kesilmeden Kullanılacak Karo Sayısı	69
Kesilecek Karo Sayısı	9
Toplam Karo Sayısı	78
Zayıat Miktarı (m <sup>2</sup> )	0.8450

Algoritmanın çalıştırılabilmesi için excel ofis programında çalışan bir uygulama geliştirilmiştir. Seçilebilecek karo boyutları uygulamaya önceden tanıtılmıştır. Karo boyutu Şekil 8’de gösterildiği üzere F6 hücresinden seçilmektedir. Mekânla ilgili boyutlar ise F4, F5 hücrelerinden geometrik düzensizlikler ise F7 ve F8 hücrelerinden tanımlanmaktadır. L biçiminde mutfak için en az karo zayıatını belirlemek için Şekil 8’de belirtilen veriler F4-F7 arasındaki hücrelere ilgili veriler girildikten sonra “En Uygun Karo Miktarını Bul” butonuna basılarak hesaplamalar gerçekleştirilir.

F6		60x60					
A	B	C	D	E	F	G	H
1							
2							
3	X	Y					
4	60x60	60	60	Oda Uzunluk (B)	620		
5	80x80	80	80	Oda Genişlik (E)	675		
6	40x80	40	80	Karo Boyutları(BXE)	60x60		
7	80x40	80	40	Şaft Boşluk Uzunluğu	370		
8				Şaft Boşluk Genişliği	395		
19							
20							
21							
22				En Uygun Karo Miktarını Bul			
23							
24					Kesilmeden Kullanılacak Karo		69
25					Kesilecek Karo Sayısı		9
26					Toplam Karo Sayısı		78
27				Alan Temizle			
28							

Şekil 8. Geliştirilen hesap tablosu uygulaması ile algoritmanın uygulanması

### Tüm binanın yer döşemesinin incelenmesi

Beşinci analizde 10 katlı, her katında 4 daire olan ve her dairede düzgün geometri ile inşa edilmiş 2+1 oda ve mutfaktan oluşan tipik bir apartman incelenmiştir. Birinci oda 495x525 cm, ikinci oda 511x367 cm ve salon 745x515 cm boyutlarındadır. Mutfak Şekil 7’de gösterilen boyutlardadır. Binaya 60x60 cm veya 40x80 cm boyutlarındaki karo malzemesinin atık değerlendirilmesi yapılmadan yerleştirilmesi ile en az malzeme zayıtı olacak şekilde yerleştirilmesi arasındaki fark incelenmiştir.

Çizelge 6’da 60x60 cm boyutunda karo kullanımını sonucu oluşan zayıt gösterilmektedir (Zafer, 2021). Bir daire satırında odalardaki toplam malzeme ve zayıt miktarları verilmektedir. Ayrıca bir kattaki ve tüm binadaki durum ise bir daire ve tüm bina satırlarında sunulmuştur.

Çizelge 6. 60x60 boyutlarındaki kaplama malzemesi ile yapılan atık değerlendirilmesi

Odalar	Rastgele Yerleşim		Önerilen Yöntem		Fark	
	Miktar (Adet)	Zayıt (m <sup>2</sup> )	Miktar (Adet)	Zayıt (m <sup>2</sup> )	Miktar (Adet)	Zayıt (m <sup>2</sup> )
495x525 cm	81	3.1725	73	0.2925	8	2.88
511x367 cm	63	3.9263	54	0.6863	9	3.24
745x515 cm	117	3.7525	108	0.5125	9	3.24
Mutfak	90	5.165	78	0.845	12	4.32
Bir Daire	351	16.0163	313	2.3363	38	13.68
Bir Kat	1404	64.0652	1252	9.3452	152	54.72
Tüm Bina	14040	640.652	12520	93.452	1520	547.20

İkinci analizde farklı boyutlarda karo kullanılması ile aynı mekânda oluşan zayıtın sonuçları Çizelge 7’de tüm odalar için ayrı ayrı, bir daire satırında odaların toplamı, bir kat satırında bir kattaki dört dairenin toplamı ve tüm bina sunulmuştur (Zafer, 2021).

Çizelge 7. Farklı ebatlardaki kaplama malzemesi ile yapılan atık değerlendirilmesi

Oda Boyutları	40x80 cm karo		40x80 cm karo		80x40 cm karo		60x60 cm karo		80x80 cm karo	
	Rastgele Yerleşim		Önerilen Yöntem		Önerilen Yöntem		Önerilen Yöntem		Önerilen Yöntem	
	Miktar (Adet)	Zayıt (m <sup>2</sup> )	Miktar (Adet)	Zayıt (m <sup>2</sup> )	Miktar (Adet)	Zayıt (m <sup>2</sup> )	Miktar (Adet)	Zayıt (m <sup>2</sup> )	Miktar (Adet)	Zayıt (m <sup>2</sup> )
495x525	91	3.1325	88	2.1725	82	0.2525	73	0.2925	42	0.8925
511x367	65	2.0463	65	2.0463	60	0.4463	54	0.6863	30	0.4463
745x515	133	4.1925	124	1.3125	122	0.6725	108	0.5125	61	0.6725
Mutfak	96	2.88	87	0.605	88	0.925	78	0.845	45	1.565
Bir Daire	385	12.2513	364	6.1363	352	2.2963	313	2.3363	178	3.5763
Bir Kat	1540	49.0052	1456	24.5452	1408	9.1852	1252	9.3452	712	14.3052
Tüm Bina	15400	490.052	14560	245.452	14080	91.852	12520	93.452	7120	143.052

Yapılan hesaplamalar doğrultusunda en az zayıt için tercih edilmesi gereken malzeme boyutunun 80x40 cm boyutlarındaki karo malzemesi olduğu belirlenmiştir. En çok zayıta neden olan seçenek ise 40x80 boyutlarındaki karo ile imalatın yapılmasıdır. Aynı binaya 125x125 cm boyutlarındaki kalıp malzemesi ile atık değerlendirilmesi yapılmadan ve en az malzeme zayıtı olacak

şekilde döşeme kalıbı imalatı yapılması incelenmiştir. Bir daire için kullanılacak malzeme adedine ve oluşacak zayıt miktarına ait bilgiler Çizelge 8’de gösterilmiştir. Kalıplar bir üst katta tekrar kullanıldığı için bir katta kullanılacak malzeme miktarı on katta kullanılacak malzeme miktarına eşit olacaktır. Bir daire için hesaplanan miktar 4 ile çarpılır ve on kat için kullanılacak döşeme kalıbı ve oluşacak zayıt miktarları hesaplanır. Geliştirilen yöntemin kullanılması ile tasarruf edilebilecek kalıp miktarı 93.75 m<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır (Zafer, 2021).

Çizelge 8. Döşeme kalıbı imalatının atık değerlemesi

Odalar	Rastgele Yerleşim		Önerilen Yöntem		Fark	
	Miktar (Adet)	Zayıt (m <sup>2</sup> )	Miktar (Adet)	Zayıt (m <sup>2</sup> )	Miktar (Adet)	Zayıt (m <sup>2</sup> )
495x525 cm	20	5.2625	17	0.575	3	4.6875
511x367 cm	15	4.6838	13	1.5588	2	3.125
745x515 cm	30	8.5075	25	0.695	5	7.8125
Mutfak	23	8.7025	18	0.89	5	7.8125
Bir Daire	88	27.1563	73	3.7188	15	23.4375
Tüm Bina	352	108.6252	292	14.8752	60	93.75

## BULGULAR VE TARTIŞMA

İnşaat sektörü bütçe ve süre hedeflerine çok önem vermesine rağmen israfı ve kayıpları önleyici maliyet kontrolü uygulamalarına oldukça uzak kalmıştır. İnşaat sektörünün proje tabanlı iş yapması, tüm hesaplamaların ve faaliyetlerin her proje için baştan yapılıyor olması imalat sektöründe çok yaygın biçimde uygulanan Kaizen Maliyetleme tekniklerinin uygulanabilmesini engellemiştir. Gelişen bilgi teknolojileri sayesinde Yapı Bilgi Modellemesi kullanımı yaygınlaşmakta ve karar vericilerin iş yükünü azaltmaktadır. Bu sayede inşaat sektörünün inşaat sürecinin yönetiminde daha detaylı analizler yaparak Kaizen Maliyetleme tekniğini uygulayabilme fırsatı doğmuştur.

Bu çalışmada bir mekâna yerleştirilecek parke-fayans ve betonarme döşeme imalatında kullanılacak plywood kalıp tahtalarının zayıt miktarı hesaplama süreci denkleştirilerek bu problem türü literatüre kazandırılmıştır. Denklemler Visual Basic programlama dilinde kodlanarak bir uygulama geliştirilmiş ve YBM yazılımlarına entegre edilebilir hale getirilmiştir. Ayrıca geliştirilen yazılım vaka analizlerinde uygulanarak yöntemin uygulanabilirliği kanıtlanmıştır. Yöntemin uygulanması ile elde edilebilecek tasarruf miktarı israfın insan kaynaklı hata ve davranışlardan oluşması nedeniyle kesin olarak belirlenemeyecektir. Fakat inşaat başlamadan önce parke-fayans ve kalıp imalatlarının zayıt dâhil olacak şekilde malzeme kullanım miktarının bilinmesi taşeronlar ve personel üzerinde malzeme israfını önlemeye yönelik etkin denetim uygulanabilmesini sağlayacaktır.

Geliştirilen yöntemin tasarım aşamasında uygulanması ile farklı parke-fayans ve kalıp tahtası boyutları deneneren en az malzeme zayıtının hangi ebattaki malzeme ile sağlanabileceği tespit edilebilecek ve tasarım revize edilebilecektir. Yöntemin kullanılması ile tasarruf edilebilecek malzeme miktarlarının parasal karşılığı toplam inşaat maliyeti ile karşılaştırıldığında önemsiz bir miktar olabileceği değerlendirilebilir, fakat her malzeme kaleminden benzer miktarda tasarruf edildiğinde toplam tasarruf önemli bir büyüklük olacaktır. Yüklenici ihaledeki teklif bedelini veya binanın satış fiyatını değiştirmedeği durumda elde edilen tasarruf yüklenici kârındaki artış olacaktır.

Geliştirilen yöntemin uygulanması sonucu kullanılması gereken malzeme miktarı net biçimde hesaplanabilmektedir. Bu sayede malzeme siparişleri daha yüksek doğrulukta yapılabilecek ve eksik veya fazla malzeme siparişi verme riski ortadan kaldırılabilir. Bu sayede iş tamamlanmadan malzemenin bitmesi sonucu yeniden malzeme alımı yapılmasının önüne geçilebilecektir. Düşük miktarda yapılan ek alımlar daha yüksek birim fiyata mâl olmakta ve tedarik süreci inşaat süresini uzatacağı için inşaat maliyetlerinde ve süresinde artışa neden olmaktadır. Yöntemin uygulanması ile belirtilen nedenden kaynaklanan maliyet ve süre artışları engellenebilecektir.

Geliştirilen sistem şu an çok karmaşık geometrik yüzeylerde en iyi sonucu verememektedir. Ayrıca bir odada artan kesik parçanın, başka bir odada değerlendirilme durumu hesaplamalara dâhil edilmemiştir. Fakat bu çalışmanın geliştirilmesi ile daha karmaşık geometriye sahip mekânların yer döşemesi sırasında oluşacak zayıtlar kolaylıkla hesaplanabilecektir.

## SONUÇ

Bu çalışmada parke-fayans ve betonarme kalıbı imalatlarının mekân geometrisi ve malzeme boyutları dikkate alınarak sadece incelenen mekân dikkate alındığında en az zayıtla nasıl yerleştirilebileceğini hesaplayan bir yöntem geliştirilmiştir. Hesaplama süreci denkleştirilerek literatüre katkı sağlanmıştır. Geliştirilen yöntem Visual Basic programlama dilinde kodlanarak en az malzeme zayıtının nasıl elde edilebileceğini hesaplayıp raporlayan bir uygulama geliştirilmiştir. Uygulama, hipotetik bir binaya ait odalara parke-fayans yerleştirilmesi ile döşeme kalıplarının plywood kalıp tahtaları kullanılarak imal edilmesi işlerinin malzeme zayıtının hesaplanmasında kullanılmıştır. Tüm yerleştirme biçimleri denenerek en az malzeme zayıtını sağlayan yerleştirme biçimi rapor edilmiştir. Geliştirilen uygulamanın kullanılması ile inşaat sektörünün ilgili iş kalemlerinde Kaizen Maliyetleme yöntemini uygulayabilmeleri mümkün olacaktır. Geliştirilen yöntem ile inşaat sektöründe ortaya çıkan malzeme israfının genel olarak azaltılma fırsatı elde edilebilecektir. Ayrıca inşaat öncesi seçilen malzeme boyutuna göre oluşacak zayıt ve işçilik miktarları hesaplanabileceği için tasarımın revize edilebilme imkânını da sağlayacaktır. Yöntemin yaygın olarak uygulanması ile inşaat sektörünün malzeme israfı, dolayısı ile çevreye vereceği zarar ve toplam inşaat maliyeti azalacaktır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Agyekum K, Ayarkwa J, Adjei-Kumi T, 2013. Minimizing materials wastage in construction-a lean construction approach. *Journal of Engineering and Applied Science*, 5(1): 125-146.
- Azhar S, 2011. Building Information Modeling (BIM): Trends, Benefits, Risks, and Challenges for the AEC Industry, *Leadership and management in engineering*, 11(3): 241-252.
- Azhar S, Khalfan M, Maqsood, T, 2012. Building Information Modelling (BIM): Now and Beyond, *Construction Economics and Building*, 12(4): 15-28.
- Babatunde SO. 2012. Quantitative assessment of construction materials wastage in the Nigerian construction sites. *Journal of Emerging Trends in Economics and Management Sciences*, 3(3): 238-241.
- Berberler ME, Nuriyev U, Yıldırım A, 2011. A Software for the One-Dimensional Cutting Stock Problem. *Journal of King Saud University-Science*, 23(1), 69-76.
- Berberler ME, Nuriyev UG, 2010. A New Heuristic Algorithm for the One-Dimensional Cutting Stock Problem. *Appl. Comput. Math*, 9(1), 19-30.
- Bettemir ÖH, 2018. Development of Spreadsheet Based Quantity Take-off and Cost Estimation Application. *Journal of Construction Engineering Management & Innovation*, 1(3), 108-117.
- Choi J, Kim H, Kim I, 2015. Open BIM-based Quantity Take-off System for Schematic Estimation of Building Frame in Early Design Stage. *Journal of Computational Design and Engineering*, 2(1):16-25.
- Ergen F, Bettemir ÖH, 2022. Development of BIM Software With Quantity Take-off and Visualization Capabilities. *Journal of Construction Engineering Management & Innovation*, 5(1), 01 – 14. Doi, 10.31462/jcemi.2022.01001014.

- Gulghane AA, Khandve PV, 2015. Management for construction materials and control of construction waste in construction industry: a review. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 5(4): 59-64.
- Hardin B, 2009. *BIM and Construction Management: Proven Tools, Methods, and Workflows*, Wiley Publishing Inc. Indianapolis, Indiana.
- Jin HW, Doolen TL, 2014. A Comparison of Korean and US Continuous Improvement Projects, *Int. J. Product. Perform. Manag.*, 63: 384-405.
- Khosakitchalert C, Yabuki N, Fukuda T, 2018. The Accuracy Enhancement of Architectural Walls Quantity Takeoff for Schematic BIM Models, In ISARC. *Proceedings of the International Symposium on Automation and Robotics in Construction Berlin, Almanya*, pp. 1-8, 20-25 Temmuz.
- Khosakitchalert C, Yabuki N, Fukuda T, 2019a. BIM-Based Wall Framing Calculation Algorithms For Detailed Quantity Takeoff, *Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Civil and Building Engineering Informatics*, Sendai, Miyagi, Japonya, 251-258, 7-8 Kasım.
- Khosakitchalert C, Yabuki N, Fukuda T, 2019b. Improving the Accuracy of BIM-based Quantity Takeoff for Compound Elements, *Automation in Construction*, 106: 102891, 1-20.
- Kim K, Teizer J, 2014. Automatic Design and Planning of Scaffolding Systems Using Building Information Modeling, *Advanced Engineering Informatics*, 28(1): 66-80.
- Kim S, Chin S, Kwon S, 2019. A Discrepancy Analysis of BIM-based Quantity Take-off for Building Interior Components. *Journal of Management in Engineering* 35(3):05019001.
- Lee SK, Kim KR, Yu JH, 2014. BIM and Ontology-based Approach for Building Cost Estimation. *Automation in Construction*, 41, 96-105.
- Liu H, Cheng JC, Gan VJ, Zhou S, 2022. A Knowledge Model-based BIM Framework for Automatic Code-compliant Quantity Take-off, *Automation in Construction*, 133: 104024.
- Liu H, Lu M, Al-Hussein M, 2016. Ontology-based Semantic Approach for Construction-oriented Quantity Take-off From BIM Models in the Light-frame Building Industry. *Advanced Engineering Informatics* 30(2), 190-207.
- Miranda P, Silva R, Da Silva AF, Ferreira C, 2020. Kaizen Costing: Systematic Literature Review (2015-2020), *Economic and Social Development: Book of Proceedings*, 71-85.
- Odusami KT, Oladiran OJ, Ibrahim SA, 2012. Evaluation of materials wastage and control in some selected building sites in Nigeria. *Emirates Journal for Engineering Research*, 17(2), 53-65.
- Oladiran OJ, 2008. Materials wastage: causes and their contributions' level. *Proceedings of CIB-2008*, 15-7.
- Olsen D, Taylor JM, 2017. Quantity Take-off Using Building Information Modeling (BIM), and Its Limiting Factors, *Procedia engineering*, 196: pp. 1098-1105.
- Terzi A, 2017. Hedef Maliyetleme, Değer Mühendisliği ve Kaizen Maliyetleme Üçlüsünün Çay İşletmelerinde Birlikte Uygulanabilirliği, *Kırıkkale Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 7(2): 221-248.
- Vivan AL, Ortiz FA, Paliari J, 2015. Model for Kaizen Project Development for the Construction Industry, *Gestão Produção*, 23(2): 333-349.
- Yang B, Zhang B, Wu J, Liu B, Wang Z, 2019. A BIM-based Quantity Calculation Framework for Frame-shear Wall Structure, *Structural Engineering International*, 29(2): 282-291.
- Zafer EH, 2021. Yapı Bilgi Modeli ile Minimum Zayıfla Yer Karosu ve Kalıp İşlerinin İmalatı, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Malatya.

**Atf İçin:** Şimşek B, Polat R, Gül R, 2022. Atık Lastik Katkılı Betonlarda Uçucu kül Kullanımının Aderans ve Basınç Dayanımına Etkisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2290 - 2301.

**To Cite:** Şimşek B, Polat R, Gül R, 2022. The Effect of Fly Ash on Adhesion and Compressive Strength of Waste Tire Additive Concretes. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2290 – 2301.

### **Atık Lastik Katkılı Betonlarda Uçucu kül Kullanımının Aderans ve Basınç Dayanımına Etkisi**

Bülent ŞİMŞEK<sup>1</sup>, Rıza POLAT<sup>2\*</sup>, Rüstem GÜL<sup>1</sup>

**ÖZET:** Beton teknolojisine, çevreye ve ekonomiye sağladığı faydalardan dolayı uçucu kül ve atık araç lastikleri gibi endüstriyel yan ürün ve atık malzemelerin inşaat sektöründe kullanımı büyük kabul görmüştür. Bu çalışmada ise atık otomobil lastiğinin ince agrega yerine hacimce %5, %10 ve %15 olarak kullanıldığı betonlarda bağlayıcı olarak çimento yerine %5, %10 ve %15 oranında uçucu kül kullanımının taze ve sertleşmiş beton özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Taze halde birim hacim ağırlık ve kıvam özellikleri, sertleşmiş halde ise basınç ve eğilme dayanımı ve pull-out yöntemiyle aderans dayanımı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, lastik miktarındaki artışa bağlı olarak taze betonun birim hacim ağırlığı azalmış ve çökme miktarı ise artmıştır, sertleşmiş betonda ise basınç, aderans ve eğilme dayanımları ve elastisite modülü azalmıştır. Ancak uçucu kül ikamesi, basınç dayanımında iyileşme sağlayarak dayanım kayıplarını önlemiştir. %10 uçucu kül kullanımı, %10 ve %15 lastik katkılı betonlarda yaklaşık %30 oranında basınç dayanımını arttırmıştır. Uçucu kül, %10 ve %15 oranında lastik katkısında sırasıyla %16 ve %25 oranlarında aderans dayanımını arttırmıştır. Genel olarak %10 uçucu kül, lastik katkılı betonlarda dayanım kayıplarını azaltarak iyileşme sağlamıştır. Uygun oranlarda uçucu kül ve atık lastiğin birlikte kullanımı lastik katkılı betonların fiziksel ve mekanik özelliklerinde iyileşme sağlayarak beton teknolojisinde lastik katkılı betonların kullanılabilirliğine katkı sağlamaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Atık lastik, uçucu kül, basınç dayanımı, aderans dayanımı, pull-out

### **The Effect of Fly Ash on Adhesion and Compressive Strength of Waste Tire Additive Concretes**

**ABSTRACT:** Due to the benefits it provides to concrete technology, environment and economy, the use of industrial by-products and waste materials such as fly ash and waste vehicle tires has been widely accepted in the construction sector. In this study, the effect of using 5%, 10% and 15% fly ash instead of cement as binder on the fresh and hardened properties of concretes where waste tire is used as 5%, 10% and 15% by volume instead of fine aggregate was investigated. Unit volume weight and consistency properties were determined in the fresh state, and adherence by the pull-out method, compressive and bending strength were determined in the hardened state. As a result, depending on the increase in the amount of tire, the unit weight of fresh concrete decreased and the amount of slump increased, while the compressive, adherence and flexural strengths and modulus of elasticity decreased in hardened concrete. However, fly ash substitution provided an improvement in compressive strength and prevented strength losses. The use of 10% fly ash increased the compressive strength by approximately 30% in concretes with 10% and 15% tire additives. Fly ash increased the adherence strength by 16% and 25%, respectively, in 10% and 15% tire additives. In general, 10% fly ash provided improvement by reducing strength losses in tire-added concretes. The use of fly ash and waste tire in optimum proportions contributes to the usability of tire additives in concrete technology by improving the physical and mechanical properties of tire-added concretes.

**Keywords:** Waste tire, fly ash, compressive strength, adherence strength, pull-out

<sup>1</sup>Bülent ŞİMŞEK (Orcid ID: 0000-0002-3274-3584), Rüstem GÜL (Orcid ID: 0000-0003-1827-9137), İğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İğdır, Türkiye

<sup>2</sup>Rıza POLAT (Orcid ID: 0000-0002-8990-035X), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Rıza POLAT, e-mail: rizapolat@atauni.edu.tr

Bu çalışma Bülent Şimşek' in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Beton, agrega, çimento, su ve gerektiğinde bazı katkı maddelerinin birlikte kullanılması ile üretilen çimentonun hidratasyonu ile gerekli özellikleri kazanan kompozit yapı malzemesidir. Betonda olması istenilen başlıca özellikler; düşük birim ağırlık, işlenebilme, yüksek basınç ve aderans dayanımı, kırılma tokluğu, çarpma dayanımı ve dış etkilere karşı dayanıklılık olarak sıralanabilir. Beton, inşaat sektörünün temel malzemesi olmasına rağmen, bazı durumlarda istenilen özelliklere tek başına sahip olamamaktadır. Bundan dolayı özelliklerini iyileştirmek için, beton içerisinde ilave malzemelerin kullanılması fikri son yıllarda hızlı bir şekilde yayılmıştır. Son yıllarda beton teknolojisinde birçok endüstriyel atıklar, çimento ve beton üretiminde kullanılmaktadır. Beton bileşenleri arasındaki etkileşim ve bağlayıcılık göz önüne alındığında, kauçuk, plastik, seramik, cam, geri dönüştürülmüş agregalar, küller vb. atıklar, betonda kullanılabilir malzemelerdir (Topçu ve Demir, 2007; Turgut ve Yeşilata, 2009; Emiroğlu, 2012; Li ve ark., 2019).

Çevre açısından oldukça dayanıklı yüksek molekül yapı, polimer esaslı doğal ve sentetik kauçuklardan üretilen ürünlerin kullanılmasına müteakip, faydalı ömürlerini tamamlamaları ile doğal ortamda çözümleri güç ve zaman alan, “atık lastikler” oluşmaktadır (Gönüllü, 2004). Son yıllarda, otomobil endüstrisinin dünya çapında büyümesi, artan otomobil sayısına paralel olarak atık lastik miktarını da her geçen yıl artırmaktadır (Topçu ve ark., 2014). 2030 yılında motorlu taşıt sayısının 1.2 milyara çıkması ile birlikte düzenli olarak yaklaşık 5 milyar lastiğin atık olması beklenmektedir (Hansu, 2014). Miktarın sürekli artması nedeniyle atık lastiklerin geri kazanılması yöntemleri günümüzde giderek çeşitlenerek yaygınlaşmaktadır. Atık lastiklerin geri kazanılması bütün halden-toz hale kadar çeşitli boyutlar için yapılmaktadır (Gönüllü, 2004).

Endüstriyel atıklar, betonun durabilite ve mekanik özellikleri açısından iyileşmeler sağlamaktadır. Uçucu kül yaygın olarak kullanılan ve inşaat sektörüne önemli katkı sunan atıkların başında gelir (Kesler, 2009). Çok ince yapıda olan uçucu küller puzolanik özelliklerinden dolayı erken yaşlarda dayanımı çok etkilemez iken ileri yaşlarda dayanımı arttırmaktadırlar (Kesler, 2009). Uçucu külün ince yapısı kohezyonu artırarak ayrışmayı önler, agregaların ve donatı çubuklarının alt kısımlarında oluşan boşluk ve su miktarını azaltırlar. Yapışkan ve daha sıkı halde olan taze beton, donatı çubuklarını, agregayı daha sıkı sarararak aradaki bağ kuvvetini güçlendirir (Yeğınobalı, 2009). Çimento yerine %15 uçucu kül ikame ederek farklı kür sürelerinde aderans ve basınç dayanımlarının ölçüldüğü çalışmada, %15 uçucu kül katkılı betonlar kontrol betonuna göre 3 gün sonunda daha düşük dayanım göstermiş, ileri yaş dayanımlarının daha yüksek olduğu ifade edilmiştir (Tanyıldızı ve Yazıcıoğlu, 2006). Erten (2009), %20 oranında uçucu kül ve %10+%10 silis dumanı+uçucu kül kullanılan çalışmada, silis dumanı ve uçucu kül ikamesinin basınç ve aderans dayanımını arttırdığı, ayrıca betonun basınç dayanımının artmasının aderans ve donatı çekme dayanımını büyük oranda etkilediği belirtilmiştir (Erten, 2009). Uçucu külün uygun oranlarda (genellikle %10-%20 arası) kadar çimento yerine kullanılmasının aderans kuvvetlerini arttırdığı birçok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir (Gül ve Bingöl, 2009). Topçu ve Toprak (2009), uçucu kül ile lastik külünün birlikte ve ayrı kullanıldığı karışımlarda, uçucu kül ve lastik külünün birlikte kullanıldığı harçlar en yüksek eğilme dayanımını sağlamıştır. Yılmaz ve Değirmenci (2009), atık lastiğin duvar uygulamalarında kompozit malzeme olarak kullanılabilirliğini araştırdıkları çalışmada uçucu kül ikamesi basınç ve eğilme dayanımını sağlamıştır. Vikram ve Kalaivanan (2017), tarafından çimento yerine %5, %10 ve %15 lastik tozu kullanılmış ve bütün karışımlarda uçucu kül oranı sabit tutulmuştur. Artan lastik miktarına bağlı olarak basınç dayanımı azalmış ve sıkışan hava buna sebep olarak gösterilmiştir. Lastik ikamesiyle birim ağırlık azalmış ve azalma mineral katkı ikamesine göre daha fazla olmuştur. Assas



(2016), 1-3.5 mm arası tane büyüklüğünde atık lastiği %5, %10 ve %15 oranında hacimce kum ile yer değiştirmiş ve çimento ağırlığının %30'u oranında mineral bağlayıcı kullandıkları çalışmada betonun durabilite özelliklerini araştırmıştır (%10 silis dumanı +%10 uçucu kül+%10 yüksek fırın cürufu). Lastik oranı arttıkça su emme oranı, klorür iyonu penetrasyonu artmıştır. Sülfürik asit lastik miktarındaki artışa bağlı olarak kütle kaybını arttırmıştır ve üçlü mineral katkı ikamesi basınç dayanım kaybını azaltmıştır. Adamu ve ark. (2017), atık lastiği, kum yerine %0, %10, %20 ve %30 oranlarında yer değiştirerek kullanmışlardır. Lastik oranının artmasıyla taze yoğunluk, basınç, yarma ve eğilme dayanımları azalmıştır. Mineral dolgu maddesi olarak uçucu kül ikamesi, %10'a kadar lastik için mukavemet kaybını hafifletmiştir. Tüm mineral dolgu türleri için %10 lastik ile eğilme mukavemetinin arttığı görülmüştür. Najmi ve ark. (2020), 1-3 mm aralığında atık lastiği NaOH çözeltisine maruz bırakarak, ince agrega ağırlığının %5, %10, %15 ve %20 oranlarında yer değiştirmiş ve çimento ağırlığının %10, %20 ve %30 oranlarında uçucu kül kullanmışlardır. %10 uçucu kül kullanımı, basınç, eğilme ve yarmada çekme dayanımında iyileşme göstermiştir ancak yine de dayanım kontrol numunesine göre daha düşüktür. Dayanımda önemli bir azalmayı önlemek için optimum lastik değişimi %5 ve uçucu külün ise %10 olması gerektiği ifade edilmiştir. Basınç dayanımındaki azalmanın, daha yumuşak ve daha düşük yoğunluklu lastiğin ve lastik ile çimento matrisinin temas bölgesinde çatlamaya neden olan daha yüksek hava boşluğu içeriğinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Betonarme, betonla çeliğin birlikte çalıştığı kompozit bir malzemedir. Bir yapı elemanının betonarme olarak davranabilmesi için donatı çubukların betona kenetlenmesi, sıyrılmaması gerekir. Kenetlenmeyi sağlayan, betonarmenin en önemli ve faydalı özelliklerinden biri olan aderans, çelik çubuk ile beton arasındaki kayma gerilmelerini ifade eder (Tanyıldızı ve Yazıcıoğlu, 2006; Gül ve Bingöl, 2009). Aderans sayesinde bu iki malzemenin birlikte kullanılması mümkün olur. Aderans birçok değişkenden etkilenir; betonun çekme dayanımı, çeliğin akma dayanımı, çubuğun yüzey geometrisi, donatı çapı, kenetlenme boyu, donatının beton içerisindeki konumu, donatı etrafındaki beton örtü kalınlığı, kullanılan agreganın cinsi ve katkı maddeleri başlıca etkenlerdir (Erten, 2009; Gül ve Bingöl, 2009; Emiroğlu, 2012).

Yapılan literatür araştırmasında lastik katkılı betonlarda uçucu kül kullanımının donatı ve beton arasındaki aderans dayanımına etkisinin araştırıldığı özellikle de pull-out yöntemi ile tespitine ilişkin benzer çalışmaya rastlanmamıştır. Lastik katkılı betonlarda uçucu kül kullanımının donatı ve beton arasındaki aderans dayanımına etkisi incelenerek betonarme yapılarda atık lastiğin kullanılabilirliği çalışmanın temel amacını oluşturmaktadır. Bu kapsamda ince agrega yerine ağırlıkça %5, %10 ve %15 araç atık lastiği ve çimento yerine ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranında uçucu kül kullanılarak taze ve sertleşmiş betonun özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Taze halde birim hacim ağırlık ve işlenebilirlik deneyleri, sertleşmiş betonlarda ise basınç ve eğilme dayanımı, pull-out yöntemiyle aderans dayanımı tespit edilerek elastisite modülü değerlendirilmiştir.

## MATERYAL ve METOT

### Materyal

Deneyel çalışmada Aşkale Çimento fabrikasından TS 197-1'e uygun temin edilen CEM I 42.5 R tipi çimentosu kullanılmıştır. F-sınıfı uçucu kül İskenderun Enerji Üretim ve Ticaret A.Ş Sugözü enerji santralinden temin edilmiştir. Uçucu kül ortalama tane boyutu 25-30 $\mu$  arasında değişmekte olup ve özgül yüzey 2840 gr cm<sup>2</sup>'dir. Çimento ve uçucu külün özgül ağırlıkları sırasıyla 3.12 gr cm<sup>-3</sup> ve 2.34 gr cm<sup>-3</sup> olup kimyasal özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Çimento ve uçucu külün kimyasal özellikleri

Kimyasal Birleşim (%)									
Oksit	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Kızdırma Kaybı
Çimento	18.1	4.48	3.09	63.65	2.5	0.62	0.21	2.84	3.9
Uçucu kül	52.5	22.82	5.34	7.16	2.4	0.99	0.48	0.2	3.35

Çalışmada 0-4 mm aralığında ince agrega (dere kumu) ve iri agrega olarak 4-8 mm ve 8-16 mm aralığında kırma taş kullanılmıştır. 0-4 mm kum %47, 4-8 mm kırma taş %33 ve 8-16 mm kırma taş %20 oranlarında olmak üzere, agrega granolümetrisi TS 802'de en büyük tane çapı 16 mm olan agregalar için tavsiye edilen aralığa uyacak şekilde belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan agregalara ait özellikler Çizelge 2'de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Agregaların özgül ağırlık ve su emme değerleri

	Kuru özgül ağırlık (gr cm <sup>-3</sup> )	Doygun kuru yüzey özgül ağırlık (gr cm <sup>-3</sup> )	Su Emme Oranı (%)
0-4 mm	2.43	2.5	3.04
4-8 mm	2.67	2.7	0.83
8-16 mm	2.66	2.68	0.65

Çalışmada dolgu malzemesi 0-4 mm kum ile yer değiştireceği için atık lastik 0-4 mm çaplarında seçilmiş ve tedarik edilmiştir. Beton numunelerinin üretiminde kullanılan atık otomobil lastiği ve lastiğe ait özellikler Anı Grup Otomotiv ve Sanayi Tic. Ltd. Şti ve Kâhya Rejenere Kauçuk firmalarından alınmıştır. Atık lastiğe ait özellikler, tedarik edilen firmalardan alınmış olup Çizelge 3'te verilmiştir.

**Çizelge 3.** Atık lastiğe ait özellikler

Teknik Özellikler	Sıkıştırılmış Yoğunluk (t m <sup>-3</sup> )	Porozite (%)	Permabilite (cm s <sup>-1</sup> )	Elastisite Modülü (MPa)	Poisson Oranı	Termal (W m. K <sup>-1</sup> )	İletkenlik
Değer	1.16	50	5	1	0,3	0.15-0.30	

Bu çalışmada beton kıvamını dengeleyebilmek için her karışım grubu için çimento ağırlığının %1-%1.5 oranında TS EN 934-2 standardında üretilmiş yüksek performanslı modifiye polikarbosilat esaslı polimer süper akışkanlaştırıcı katkı maddesi kullanılmıştır.

Aderans dayanımı deneyinde 12 mm çapında B420C betonarme donatısı kullanılmıştır. Kullanılan donatı ve özellikleri Samsun'da bulunan Yeşil Yurt Demir Çelik Endüstri ve Liman İşletmeleri firmasından temin edilmiştir. Çalışmada beton karışım hesabı TS 802 ve TS EN 206'ya göre yapılarak hedef dayanım karakteristik silindirik basınç dayanımı 35 N mm<sup>-2</sup> olacak şekilde hesaplamalar yapılmıştır.

## Yöntem

Çalışma kapsamında üretilen betonların karışım oranları Çizelge 4'te verilmiştir. Beton karışımı 60 dm<sup>3</sup> kapasiteli laboratuvar tipi mikser ile yapılmıştır. Çalışmada basınç dayanımı ve aderans dayanımı deneyi için 100×200 mm plastik silindirik kalıplar ve eğilme dayanımı deneyi için 70×70×280 mm çelik prizma kalıplar kullanılmıştır. Prizma numunelerde 28 günlük kür sonunda orta noktasından yüklenmiş basit kiriş yöntemi ile eğilme dayanımı deneyi TS EN 12390-5 standardına göre yapılmıştır. Aşağıda belirtilen (1) nolu formül ile eğilme dayanımı değerleri hesaplanmıştır (Emiroğlu, 2006).

$$\sigma_e = (3 \times P \times L) / (b \times d^2) \quad (1)$$

$\sigma_e$  = Eğilmede dayanımı, P= Yük değeri, L= Kiriş uzunluğu, b=Kiriş kesitinin eni ve d= Kiriş kesitinin yüksekliği

Aderans dayanımları, (2) nolu formül ile hesaplanmıştır (Tanyıldızı ve Yazıcıoğlu, 2006).

$$\tau = \text{Aderans Kuvveti} / (\pi \times \text{Ø} \times L) \quad (2)$$

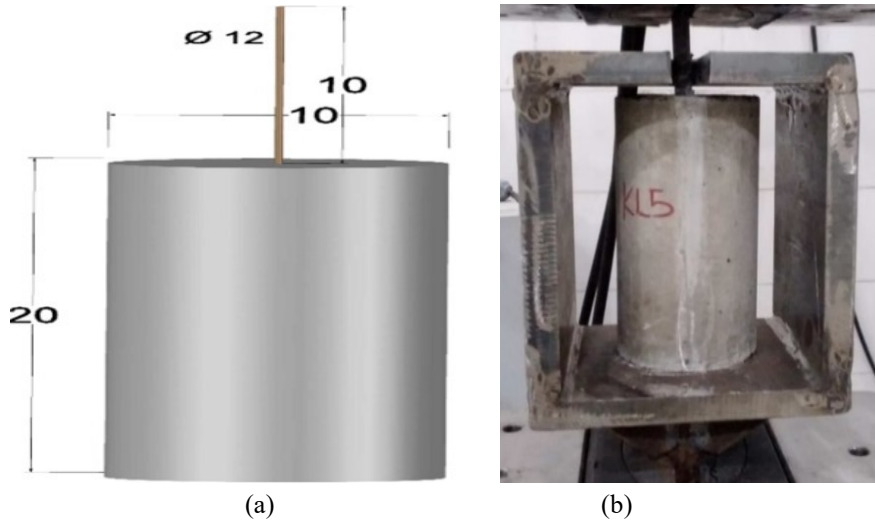
$\tau$  = Aderans dayanımı (MPa), Aderans Kuvveti = Maksimum yük (N), L = Donatı ile beton arasındaki temas boyu (mm), Ø = Donatı çapıdır (mm)

Aderans dayanımı deneyi ASTM C 234-9 standardına göre çekip çıkarma (pull-out) yöntemi kullanılarak yapılmıştır (Tanyıldızı ve Yazıcıoğlu, 2006). Aderans dayanımı tespitinde bütün numune gruplarında Ø12 mm çapında nervürlü donatı kullanılmıştır. Bütün numune gruplarında donatı sabit 20 cm beton içerisine gömülerek ve 10 cm dışarıda kalacak şekilde toplam 30 cm olarak alınmıştır (Şekil 1a). Bu deneysel çalışmaya özgün tasarlanmış, çelik çekme kalıbı, yükün dengeli etkisini sağlamak için çekme çenesini ortalayacak şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 1 b).

**Çizelge 4.** 1 m<sup>3</sup> beton için karışım miktarları (kg m<sup>-3</sup>)

Karışım Kodu*	Normal (mm)			Agrega (kg)	Çimento (kg)	Uçucu Kül (UK) (kg)	Atık Lastik (kg)	Su (kg)	Toplam (kg)	Ağırlık
	0-4	4-8	8-16							
K	804.7	565	343	419.0	-	-	-	184	2315.7	
L5	764.4	565	343	419.0	-	17.9	-	184	2293.4	
L10	724.2	565	343	419.0	-	35.9	-	184	2271.1	
L15	684.0	565	343	419.0	-	53.8	-	184	2248.8	
KU5	804.7	565	343	398.0	21	-	-	184	2315.7	
U5L5	764.4	565	343	398.0	21	17.9	-	184	2293.4	
U5L10	724.2	565	343	398.0	21	35.9	-	184	2271.1	
U5L15	684.0	565	343	398.0	21	53.8	-	184	2248.8	
KU10	804.7	565	343	377.1	41.9	-	-	184	2315.7	
U10L5	764.4	565	343	377.1	41.9	17.9	-	184	2293.4	
U10L10	724.2	565	343	377.1	41.9	35.9	-	184	2271.1	
U10L15	684.0	565	343	377.1	41.9	53.8	-	184	2248.8	
U15	804.7	565	343	356.1	62.9	-	-	184	2315.6	
U15L5	764.4	565	343	356.1	62.9	17.9	-	184	2293.3	
U15L10	724.2	565	343	356.1	62.9	35.9	-	184	2271.0	
U15L15	684.0	565	343	356.1	62.9	53.8	-	184	2248.8	

\*K, atık lastik ve mineral katkı içermeyen karışım, L ve yanındaki sayı, lastik içeriği ve oranını ve U uçucu külü ve oranını belirtir.



**Şekil 1.** Aderans dayanımı deney numunesi tasarımı (a, b)

100×200 mm silindir numunelerde 28 günlük kür sonunda TS EN 12390-3 standartlarında basınç dayanımı deneyinde numune gövdesine bağlanan beton silindir kompressometre ile gerilme ve şekil değiştirme eğrileri elde edilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Birim Ağırlık ve Çökme Deneyi Sonuçları

Atık lastik ve mineral katkı ilaveli üretilen betonların taze haldeki birim ağırlık ve çökme deney sonuçları Çizelge 5'te verilmiştir.

**Çizelge 5.** Karışımlara ait birim ağırlık ( $\text{gr cm}^{-3}$ ) ve çökme değerleri (cm)

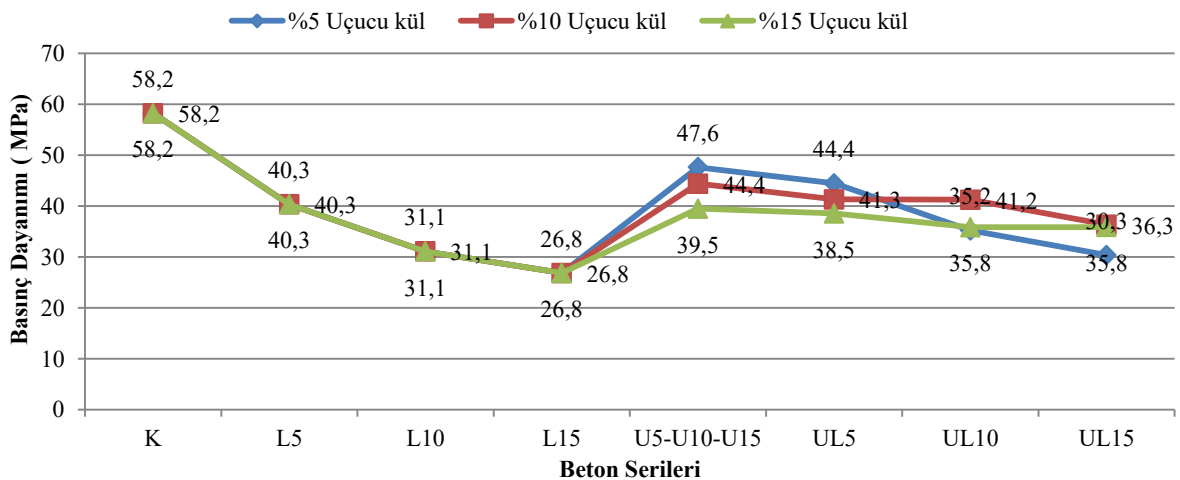
Numune	K	L5	L10	L15	U5	U5L5	U5L10	U5L15	U10	U10L5	U10L10	U10L15	U15	U15L5	U15L10	U15L15
Birim Ağırlık	2.51	2.44	2.39	2.31	2.5	2.46	2.39	2.43	2.48	2.48	2.47	2.43	2.48	2.47	2.46	2.42
Çökme	14	13	18	19	13	12	19	12	14	17	18	17	16	15.5	15	13

Atık lastik miktarındaki artışa bağlı olarak çökme değerleri artmıştır (Kumar ve ark., 2014; Vıkrım ve Kalaivanan, 2017). Katkıların filler yapıları ve puzolanik etkilerinden dolayı işlenebilirlik üzerinde oluşacak olumsuz etkilere karşı süper akışkanlaştırıcı kullanarak beton kıvamı dengelenmeye çalışmıştır. Farklı oranlarda lastik ve mineral katkı kullanımı ile çökme değerleri yine de farklılık göstermiştir (Kesler, 2009; Yeğınobalı, 2009; Kumar ve ark., 2009; Topçu ve ark., 2014).

Lastiğin birim ağırlığının doğal agreganınkinden daha düşük olmasından dolayı kontrol betonuna göre atık lastik miktarındaki artışa bağlı olarak birim ağırlıkta azalmıştır. Çimento yerine bağlayıcı olarak kullanılan mineral katkıların birim ağırlığının çimentoya göre daha düşük olması betonların özelliklerine de yansımaktadır (Yeğınobalı, 2009). Kullanılan mineral katkının fiziksel ve kimyasal özellikleri kendi aralarında farklılıklar göstermektedir (Najimi ve Marivana, 2020). Uçucu kül, lastik katkılı betonlara göre birim ağırlıkta %1-4 oranında artış sağlamıştır (Emiroğlu, 2006; Kumar ve ark., 201; Adamu ve ark., 2017).

### Basınç dayanımı

Çalışma kapsamında üretilen atık lastik ve uçucu kül ikameli karışımların basınç dayanımı sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Genel olarak atık lastik kullanımı basınç dayanımını %30-54 aralığında azaltmakta iken uçucu külün basınç dayanımı üzerinde etkisi belirgin olup dayanım kayıplarını %23-%37 seviyelerine kadar azaltarak lastik katkılı betonlarda dayanım artışı sağlamıştır.



**Şekil 2.** Basınç dayanımında atık lastik ve uçucu kül kullanımının etkisi

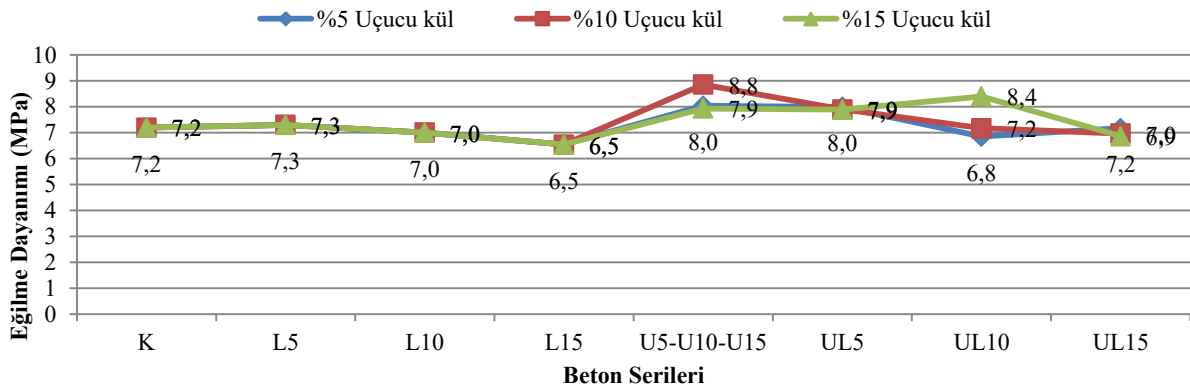
%5 uçucu kül kullanılan lastik katkılı betonlarda bütün oranlarda basınç dayanımında artış sağlamış olup ortalama %13 oranında dayanımda artış göstermiştir. %10 oranında uçucu kül kullanımı

L5 serisinde önemli bir dayanım artışı sağlamaz iken L10 ve L15 serilerinde (U10L10 ve U10L15 numune gruplarında) sırasıyla %32 ve %35 oranlarında dayanım artmıştır. %15 oranında uçucu kül kullanımı L5 serisinin dayanımında kısmi düşüğe neden olsa da L10 ve L15 serilerinde sırasıyla %15 ve %33 oranında dayanım artışı sağlamıştır. Uçucu külün lastik ikameli betonlarda bütün oranlarda dayanım artışı sağlamıştır. %10 oranında uçucu kül kullanımı ile basınç dayanımı en yüksek değerlere ulaşmıştır. Genel olarak çimento yerine uçucu kül ikamesinde uygun karışım oranının %0-10 arasında olmasının çimentoya yakın dayanım değerleri sağladığı, daha yüksek oranlarda ikame edilen uçucu külün dayanım değerlerini çimentoya göre aynı yaşta düşürdüğü ve ileri yaşlarda dayanım değerinin normal betonun dayanım değerlerine daha yakın olduğu belirtilmiştir (Günindi, 2005; Deli Korkut ve Sevim U K, 2015; Najmi ve ark. 2020). Najmi ve ark. (2020), %10, %20 ve %30 oranlarında uçucu kül kullandıkları çalışmada %10 uçucu kül kullanımının, basınç dayanımında iyileşme gösterdiğini ve dayanımda önemli düzeyde azalmayı önlemek için optimum lastik oranının %5 ve uçucu külün ise %10 olması gerektiğini belirtmişlerdir. Adamu ve ark. (2017), farklı oranda atık lastik ve mineral katkı kullandıkları çalışmada uçucu külün %10'a kadar lastik için dayanım kaybını azalttığını belirtmişlerdir. Uçucu kül, filler yapısı ile betonda boşlukları doldurarak ve ihtiyaç duyulan su miktarını azaltarak dayanımda iyileşme sağlamıştır. Puzolanik aktivitesinden dolayı erken yaş dayanımları biraz daha düşük olan uçucu kül içeren karışımların ileri yaş dayanımları daha yüksektir (Topçu ve Demir, 2007; Yeğinobalı, 2009; Topçu ve Toprak, 2009; Yılmaz ve Değirmenci, 2009).

### Eğilme dayanımı

Çalışma kapsamında üretilen atık lastik ve uçucu kül ikameli karışımların eğilme dayanımı sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Atık lastik kullanılmayan betonlarda, en yüksek eğilme dayanımı sonuçları %10 oranında uçucu kül kullanımında elde edilmiştir (Yeğinobalı, 2009; Topçu ve Toprak, 2009). Diğer taraftan basınç dayanımı sonuçlarına nispeten eğilme dayanımlarının uçucu kül kullanımında daha yüksek olduğu görülmektedir (Dündar ve Çınar 2020). Atık lastik miktarı arttıkça kontrol betonuna göre eğilme dayanımı azalmıştır. L15 serisinde %10'a yakın dayanım düşüşü olmuştur. Hansu (2014), farklı boyutlarda ve oranlarda atık lastik kullandığı çalışmada lastik artışının eğilme dayanımını azalttığını ifade etmiştir.

Kontrol betonuna göre uçucu kül kullanımı eğilme dayanımını ortalama %14 oranında arttırmış ve %15 uçucu kül ikamesi %10 oranında atık lastik kullanımı ile en yüksek eğilme dayanımı değerini sağlamıştır.



Şekil 3. Eğilme dayanımında atık lastik ve uçucu kül kullanımının etkisi

%5 oranında atık lastik kullanılan karışımlarda, uçucu kül yaklaşık %8 oranında eğilme dayanımını arttırmıştır. %10 oranında atık lastik kullanımında %5 uçucu kül ikamesi kısmen düşüş sağlarken diğer oranlarda dayanımda artış olmuş ve %15 uçucu kül ikamesinde ise %20 oranında

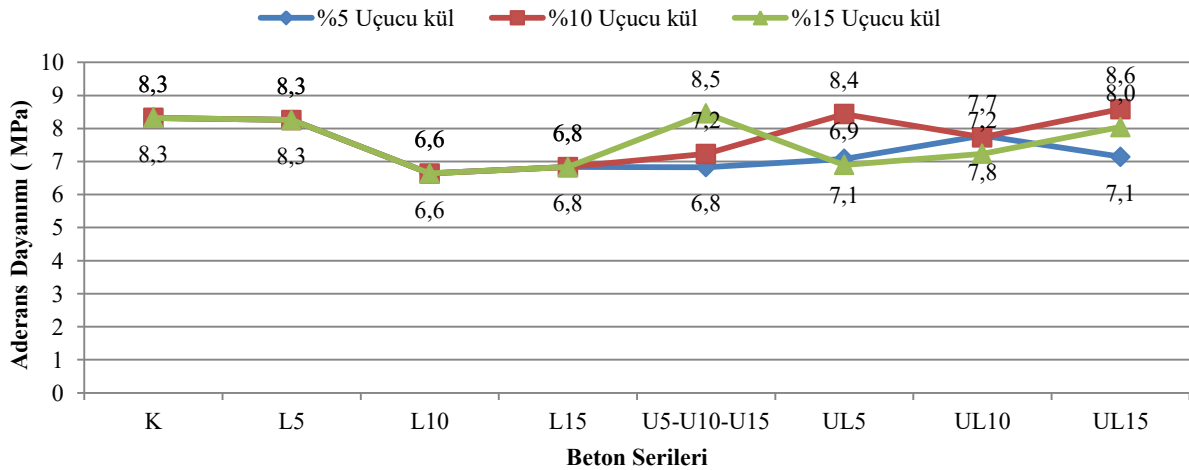
belirgin dayanım artışı olmuştur. %15 oranında atık lastik kullanımında ise uçucu kül ikamesi ile eğilme dayanımı yaklaşık %8 oranında artmıştır. Yılmaz ve Değirmenci, (2009), atık lastiğin duvar uygulamalarında kompozit malzeme olarak kullanılabilirliğinin araştırdıkları çalışmada uçucu kül ve atık lastiğin birlikte kullanımı eğilme dayanımını arttırmıştır. Adamu ve ark. (2017), uçucu külün %10 lastik içeriğine kadar eğilme dayanımını arttırdığını belirtmiştir. Najmi ve ark. (2020), atık lastikleri, ön işleme tabi tutarak ince agrega yerine kullandıkları betonlarda %5 ve %10 uçucu kül kullanımı, eğilme dayanımını arttırdığını ve dayanımda önemli bir azalmayı önlemek için uygun lastik değişimi %5 ve uçucu külün ise %10 olması gerektiğini ifade etmişlerdir.

Lastik miktarına göre genellikle eğilme dayanımı düşüş göstermiş ve yapılan benzer çalışmalarda uçucu külün eğilme dayanımını arttırdığı görülmüştür. Filler yapıda olan uçucu küller lastik katkısından dolayı oluşan boşlukları doldurarak daha yoğun bir çimento matrisi oluşturarak ve çimento hamuru ile agrega arasında puzolanik etkiden dolayı daha sıkı bağlanma sağlayarak dayanımı arttırmışlar (Yeğınobalı, 2009; Yılmaz ve Değirmenci, 2009; Erten, 2009; Adamu ve ark., 2017)

### Aderans dayanımı

%5 oranında atık lastik ikamesi, aderans dayanımını etkilememiş olup normal beton ile aynı bağlanma performansı göstermiştir. %10 ve %15 atık lastik ikamesi yaklaşık olarak %20 oranında dayanımda düşüş meydana getirmiştir. Lastik katkılı betonlarda beton ile donatı arasındaki bağlanma kuvvetinin zayıf olmasının sebebi için lastiğin yumuşak olması ve sürtünmeyi azalttığı birçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir (Erten, 2009; Hansu, 2014; Strukar ve ark., 2020).

L5 serisinde kontrol betonuna yakın sonuçlar elde edilmiş ve uçucu külün olumlu bir etkisi görülmemiş ve yaklaşık %10 oranında aderans dayanımında düşüş olmuştur. Sadece %10 oranında uçucu kül ikamesi yaklaşık %2 oranında bir dayanım artışı göstermiştir.



Şekil 4. Aderans dayanımında atık lastik ve uçucu kül kullanımının etkisi

Uçucu kül ikamesi kontrol betonuna göre aderans dayanımını olumlu etkilememiş ve yaklaşık olarak %10 oranında dayanım düşüşü göstermiştir. Artan lastik oranına bağlı olarak uçucu kül miktarındaki artış bağlanma kuvvetini güçlendirerek aderans dayanımını arttırmıştır. %10 ve %15 uçucu kül ikamesi L10 ve L15 serilerinde ortalama sırasıyla %18 ve %22 oranında dayanım artışı sağlamıştır. %10 uçucu külün beton ile donatı arasındaki bağlanma kuvvetine etkisi bütün lastik oranlarında daha yüksek olmuştur.

Çok daha ince yapıda olan uçucu kül, lastik miktarına bağlı olarak artan boşlukları doldurarak kohezyonu arttırmıştır. Agregaların ve donatı çubuklarının alt kısımlarında biriken su miktarını azaltarak daha sıkı halde olan taze beton donatı çubuklarını, agregayı daha sıkı sarmış ve aradaki bağ

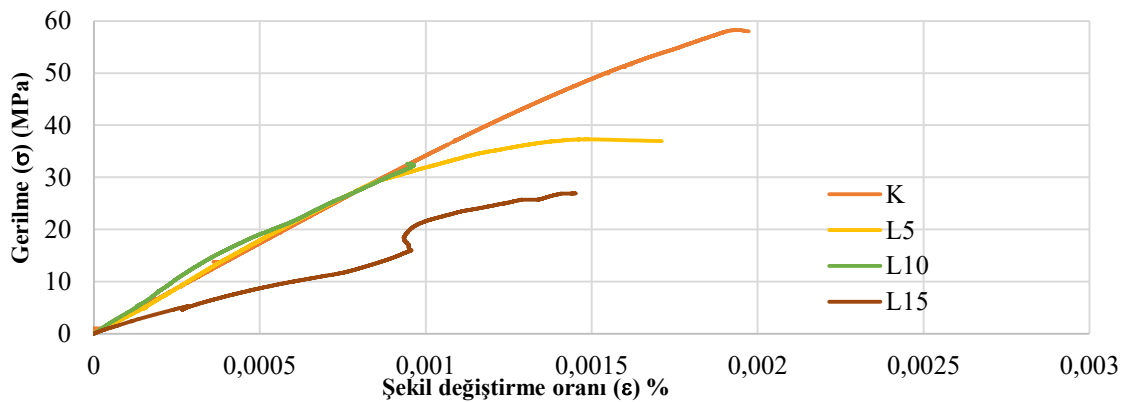
kuvvetini güçlendirmiştir (Yeğınobalı, 2009). Uçucu külün aderans dayanımını arttırdığı birçok çalışma sonucunda doğrulanmıştır (Tanyıldızı ve Yazıcıoğlu, 2006; Erten, 2009; Vikram ve Kalaivanan, 2017). Atık lastik üzerine yapılan birçok çalışmada genel olarak sertleşmiş beton özellikleri üzerinde yapılan araştırmalarda basınç dayanımı, eğilme dayanımı, yarmada çekme dayanımı testleri yapılmışken aderans dayanımı özelliğinin yeterli sayıda araştırılmadığı tespit edilmiş ve yapılan araştırmalarda uçucu külün lastik katkılı betonlarda aderans dayanımı üzerindeki etkisi üzerine yapılan çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma ile uçucu külün lastik katkılı betonlarda aderans dayanımını arttırdığı yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır.

### Gerilme ve şekil değiştirme oranı ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) ilişkisi

Yapı malzemelerinin en temel özellikleri arasında, kuvvet etkisinde ve kırılmadan/parçalanmadan önceki mekanik ve şekil değiştirme davranışları bulunur. Kuvvet etkisinde malzemeler genellikle önce elastik daha sonra ise plastik şekil değiştirerek kırılır ya da koparlar. Kırılmadan önceki şekil değiştirme kapasitesi (elastik ve plastik), malzemenin kullanım limitlerini belirlediğinden dolayı önem arz etmektedir. Bu çalışmada ise atık lastik katkılı betonlarda mineral katkıların bu özelliklere etkisini araştırmak için kuvvet etkisindeki şekil değiştirme davranışları tespit edilmiştir.

Elastik şekil değiştirme bölgesi tek eksenli yükleme durumunda bu bağıntı  $\sigma=E \cdot \epsilon$ . E Hooke kanunıyla ifade edilir. Bu bağıntıda  $\sigma$  yük altında oluşan gerilmeyi,  $\epsilon$  birim şekil değiştirme oranını ifade eder ve eşitlikte E orantı katsayısı malzemenin elastisite modülünü verir (Türkel, 2002).

Gerilme ile ilişkili olan elastisite modülünün, basınç ve eğilme dayanımı sonuçlarında da olduğu gibi atık lastik miktarındaki artışa bağlı olarak azaldığı Şekil 5'te görülmektedir. Atık lastik kullanımının gerilmeyi düşürdüğü ve şekil değişimini arttırdığı birçok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir (Güneyisi ve ark., 2004; Emiroğlu, 2006; Erten, 2009; Kumar ve ark., 2014). Kumar ve ark. (2014), kaba ve ince agrega olarak atık lastik kullandıkları çalışmada, atık lastik oranı arttıkça şekil değiştirmenin arttığını belirtmişlerdir. %15 oranında atık lastik kullanımında bu azalma öne çıkmaktadır. Gerilme ve şekil değişimi incelendiğinde normal betona göre artan atık lastik oranına bağlı olarak gerilme değeri yaklaşık %50 oranında azalırken şekil değişimi %30 seviyesindedir. Uçucu kül kullanımı ile gerilme değeri %8-10 seviyesi aralığında artmaktadır. Artan lastik ve uçucu kül oranına göre farklı oranlarda artış olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Atık lastik katkılı (uçucu kül katkısız) betonun gerilme ve şekil değiştirme grafiği

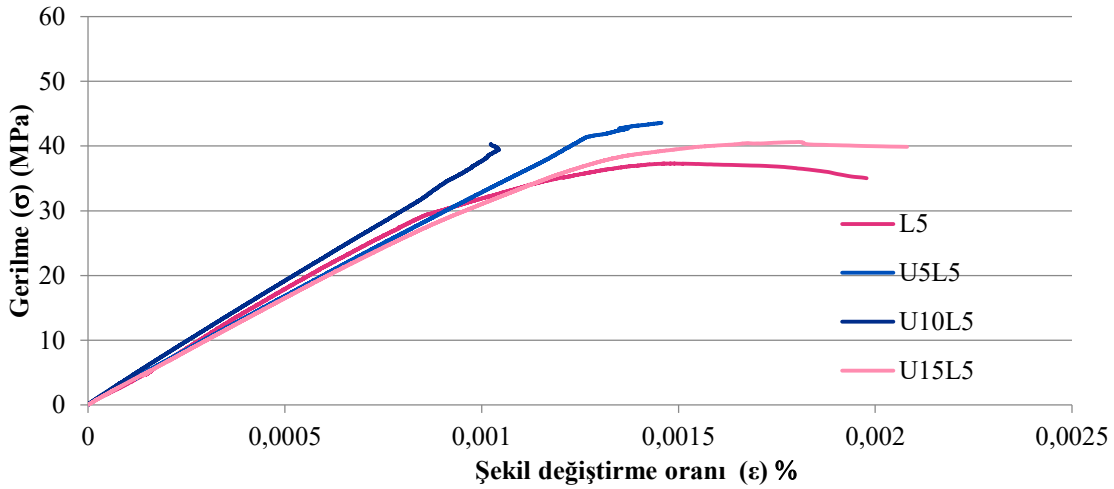
Atık lastik miktarının artması ile betonların sünekliği artmış ve kırılma anında yüksek plastik deformasyon göstermiştir. Lastik katkısıyla daha sünek bir hal alan betonunun lastik oranına göre kırılma şekilleri de farklılık göstermiştir. Kontrol betonunda kırılmalar parçalanma şeklinde oluşurken lastik katkıyla betonlarda çatlaklar oluşmuş ve çatlak derinlikleri lastik miktarına göre farklılıklar

göstermiştir. Kontrol betonunda ve %5, %10 ve %15 lastik katkısında kırılma şekilleri Şekil 6'da gösterilmiştir. Lastik miktarı arttıkça kırılmalar daha ince çatlaklar şeklinde gerçekleşmiştir.



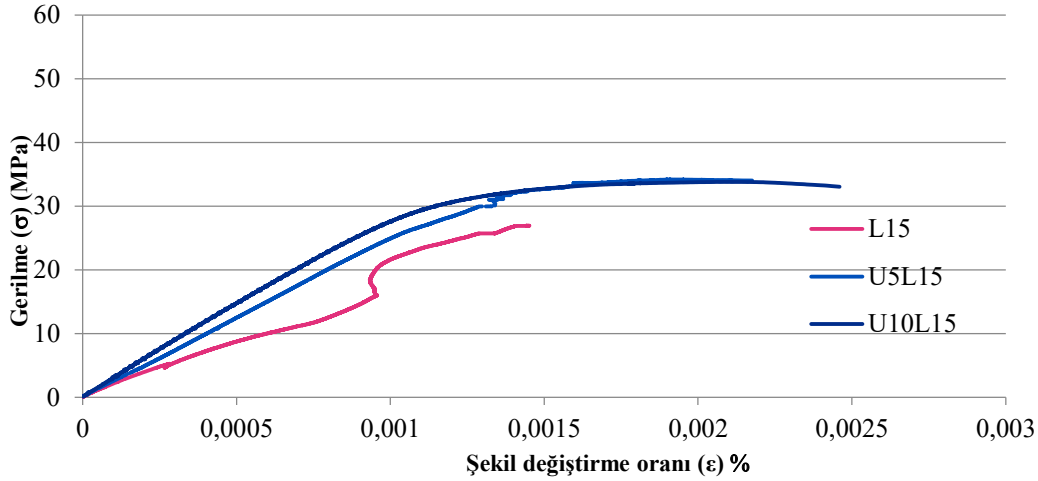
Şekil 6. Lastik katkılı betonlarda kırılma şekilleri (K, KL5, KL10 ve KL15)

Uçucu kül kullanımı ile gerilme değerleri artmış ve buna bağlı olarak elastisite modülü artmıştır (Şekil 7 ve Şekil 8). Lastik katkılı betonlarda oluşan boşlukları, mikro yapıda olan uçucu kül doldurarak çimento hamuru ile agrega arasında daha sıkı bir ara yüzey oluşturur. Aradaki bağlanma kuvvetini arttırmaları mekanik özelliklerin de iyileşmesinde en önemli sebeptir.



Şekil 7. Uçucu kül ve %5 atık lastik katkılı betonların gerilme ve şekil değiştirme grafiği





Şekil 8. Uçucu kül ve %15 atık lastik katkılı betonların gerilme ve şekil değiştirme grafiği

## SONUÇ

Yapılan deneysel çalışma sonucunda;

- %5 ve %10 oranında uçucu kül kullanımı ile basınç dayanımı belirgin seviyede artmıştır. %15 oranında uçucu kül kullanımının basınç dayanımına etkisinin daha az olduğu görülmüştür. %10 oranında uçucu kül, lastik katkılı betonlarda daha yüksek basınç dayanımı sonuçları vermiş ve bütün lastik oranlarında dayanım kayıplarını önleyerek dayanımda artış sağlamıştır.

- Uçucu kül filler yapısından ve puzolanik etkisinden dolayı betondaki kohezyonu artırarak beton ile donatı arasındaki bağ kuvvetini güçlendirmiş ve genel olarak aderans dayanımını arttırmıştır. %10 oranında uçucu kül kullanımı bütün lastik oranlarında en iyi performansı göstermiştir.

- Eğilme dayanımında uçucu kül olumlu etki göstermiş ve bütün oranlarda eğilme dayanımda artış sağlamıştır.

- Atık lastik miktarındaki artışa paralel olarak betonda dayanım azalmış ve süneklik artmıştır. Lastik miktarına bağlı olarak dayanım değerleri düşerken kırılmalar daha esnek ve çatlaklar şeklinde olmuştur. Uçucu kül dayanım kayıplarının önleyerek gerilme değerlerinde artış sağlamış ve daha sünek hale gelen betonda elastisite modülünde de iyileşmeler sağlanmıştır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Adamu M, Mohammed B, Shafiq N, 2017. Mechanical Performance of Roller Compacted Rubbercrete With Different Mineral Filler. Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering) ,79(6) :75-88.
- Assas M, 2016. Durability of Green Concrete with Ternary Cementitious System Containing Recycled Aggregate Concrete and Tire Rubber Wastes. Journal of Engineering Science and Technology, 11(6): 899 – 915.
- Deli Korkut B C, Sevim U K, 2015. Sugözü Uçucu Külünün Betonun Mekanik Ve Durabilite Özelliklerine Etkisi, Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 4(2): 47-58.
- Dündar B, Çınar E, 2020. Farklı Mineral Katkılı Hafif Harçların Mekanik ve Fiziksel Özelliklerine Yüksek Sıcaklığın Etkisi. Türk Doğa ve Fen Dergisi, 9(2): 42-49.
- Emiroğlu M, 2006. Atık Taşıtlı Lastiğin Beton İçerisinde Kullanımı ve Betonun Karakteristiklerine Etkisi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

- Emiroğlu M, 2012. Lastik Agregalı Kendiliğinden Yerleşen Betonun Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Erten M K, 2009. Katkılı Betonların Aderans Dayanımının İncelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Gönüllü M T, 2004. Atık Lastiklerin Yönetimi. Katı Atık Geri Dönüşüm Teknolojileri Semineri, İstanbul Sanayi Odası, 2004, İstanbul.
- Gül R, Bingöl F, 2009. Donatı-Beton Aderansı, Yüksek Sıcaklıkların Beton Dayanımına ve Aderansa Etkileri Konusunda Bir Derleme. Türk Bilim Vakfı Araştırma Dergisi, 2(2) :211-230.
- Güneyisi E, Gesoğlu M, Özturan T, 2004. Properties of Rubberized Concretes Containing Silica Fume. Cement and Concrete Research, 34(12) :2309-2317.
- Günindi İ, 2005. Yumurtalık Sugözü Uçucu Küllü İçeren Betonların Basınç, Eğilme ve Aşınma Dayanımlarının Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Hansu O, 2014. Investigating the Mechanical and Fracture Properties of Rubberized Concretes, Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Kesler Y E, 2009. Kalsit Katkılı Betonların Erken Yaş Dayanımı Özellikleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Koçak Y, Alparslan L, 2015. International Sustainable Buildings Symposium, 2015, Ankara.
- Kumar G N, Sandeep V, Sudharani C, 2014. Using Tyres Wastes as Aggregates in Concrete to Form Rubcrete– Mix for Engineering Applications. International Journal of Research in Engineering and technology, 3(11): 500-509.
- Li H, I Xu Y, Chen P, Ge J j, Wu F, 2019. Impact Energy Consumption of High-Volume Rubber Concrete with Silica Fume. Advances in Civil Engineering, 2019.
- Mishra M, Panda K, 2015. An Experimental Study on Fresh and Hardened Properties of Self Compacting Rubberized Concrete. Indian J. Sci. Technol, 8: 1-10.
- Najmi A, Mariyana A, Shek P, Nurizaty Z, 2020. Hardened Properties of Concrete with Different Proportion Of Crumb Rubber And Fly Ash. IOP Materials Science and Engineering, 849(2020): 1-8.
- Strukar K, Jelec M, Sipos T, Grubisic M, Lukic S, 2020. Experimental investigation on bond-slip behavior of self-consolidating rubberized concrete. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Materials Science and Engineering, 2020, Croatia.
- Tanyıldızı H, Yazıcıoğlu S, 2006. Betonarme Demiri ve Beton Arasındaki Aderans Dayanımına Mineral Katkıların Etkisi. Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 18(3): 351-357.
- Topçu İ B, Demir A, 2007. Atık Lastik Ve Uçucu Küllü Harçların Özellikler. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 20(2), 189-200
- Topçu İ B, Karakurt C, Işıkdag B, 2014. Atık Lastik Agregalı Harçların Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Politeknik Dergisi, 17(1) :3-7.
- Topçu İ B, Toprak M U, 2009. Lastik Küllü Harçların Özellikleri. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 22(1) :109-127.
- Turgut P, Yeşilata B, 2009. Atık Lastik Katkılı Harç Plak ve Briketlerin Termo-Mekanik Davranışlarının Araştırılması. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 24(4): 651-658.
- Türkel E B, 2002. Betonda Basınç Dayanımı ile Elastisite Modülü Arasındaki İlişkiler, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Yakaboylu O, 2010. Atık Lastik Yönetimi ve Atık Lastik Pirolyzisi Model Tesisi İçin Yapılabilirlik Çalışması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Yeğınobalı A, 2009. Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması ve özellikleri. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, 2009, Ankara.
- Yılmaz A, Değirmenci N, 2009. Possibility of Using Waste Tire Rubber and Fly Ash with Portland Cement as Construction Materials. Waste management, 29(5) :1541-1546.

**Atf İçin:** Karaaslan C, Yener E, Bağatur T, Polat R, Gül R, 2022. Uçucu Kül ve Kalsiyum Alüminat Çimentosu Katkılı Pomza Esaslı Geopolimer Harçların Sülfürik Asit Direnci. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2302 - 2312.

**To Cite:** Karaaslan C, Yener E, Bağatur T, Polat R, Gül R, 2022. Sulfuric Acid Resistance of Pumice Based Geopolymer Mortars with Fly Ash and Calcium Aluminate Cement Additives. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2302 - 2312.

### **Uçucu Kül ve Kalsiyum Alüminat Çimentosu Katkılı Pomza Esaslı Geopolimer Harçların Sülfürik Asit Direnci**

Cemal KARAASLAN<sup>1\*</sup>, Engin YENER<sup>1</sup>, Tamer BAĞATUR<sup>2</sup>, Rıza POLAT<sup>3</sup>, Rüstem GÜL<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, uçucu kül ve/veya kalsiyum alüminat çimentosu ağırlıkça toplam toz bağlayıcının %10, 20 ve 30'u kadar pomza ile ikame edilerek pomza esaslı geopolimer (PGP) harçlar üretilmiştir. Ortam sıcaklığı ve 60 °C'de kür edilen bu harçlar, 28. günde %5 derişime sahip sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) çözeltisine konularak 120 gün bekletilmiştir. PGP numunelerde sülfürik asit etkisiyle oluşan görsel değişim, ağırlık kaybı ve kalan basınç dayanımı, 60 ve 120. günde ölçülmüş ve Portland Çimentosu esaslı referans harçla kıyaslanmıştır. Çalışma, referans numunelerinin sülfürik asit ortamında çözünerek 60 günün sonunda %25.6 ağırlık kaybı yaşadığını buna karşılık %20 ve 30 oranında kalsiyum alüminat çimentosu içeren karışımların ortam sıcaklığında kür edilmiş numuneleri hariç PGP harçlarda (görsel açıdan) bir çözünme olmadığını göstermiştir. Ayrıca ortam sıcaklığı ve 60 °C'de kür edilen PGP numunelerin 120 günün sonunda sırasıyla en fazla %6.5 ve 4.1 ağırlık kaybına uğradıkları tespit edilmiştir. PGP harçlar, sülfürik asit çözeltisinde 120 günün sonunda %70'e varan basınç dayanım kayıpları yaşamıştır. Ancak yeterli miktarda uçucu kül ve kalsiyum alüminat çimentosu ikamesi ile PGP harçların basınç dayanımı önemli derecede arttığı gibi sülfürik asit direnci de iyileşmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Geopolimer, pomza, uçucu kül, kalsiyum alüminat çimentosu, ısl küre, sülfürik asit direnci

### **Sulfuric Acid Resistance of Pumice Based Geopolymer Mortars with Fly Ash and Calcium Aluminate Cement Additives**

**ABSTRACT:** In this study, pumice based geopolymer (PGP) mortars were produced by replacing 10, 20, and 30 wt.% of the pumice with fly ash and/or calcium aluminate cement. After curing at ambient temperature and 60 °C, the mortars were placed in a 5% sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) solution on the 28th day and kept for 120 days. The change in appearance, weight loss and residual compressive strength of the PGP samples due to the effect of sulfuric acid were determined on the 60th and 120th days and compared with the Portland Cement based reference mortar. The study showed that the reference samples underwent a weight loss of 25.6% at the end of 60 days by dissolving of hardened cement paste in the sulfuric acid medium. However, it was observed that the PGP mortars did not undergo any visual change in sulfuric acid solution, except for the samples containing 20 and 30% calcium aluminate cement (for ambient curing). In addition, it was determined that the PGP samples cured at ambient temperature and 60 °C had a maximum weight loss of 6.5% and 4.1, respectively, at the end of 120 days. PGP mortars underwent compressive strength losses of up to 70% in the 120-day sulfuric acid solution. However, with sufficient fly ash and calcium aluminate cement substitution, the compressive strength of PGP mortars increased significantly as well as the sulfuric acid resistance.

**Keywords:** Geopolymer, pumice, fly ash, calcium aluminate cement, heat curing, sulfuric acid resistance

<sup>1</sup>Cemal KARAASLAN (Orcid ID: 0000-0002-8993-7566), Engin YENER (Orcid ID: 0000-0002-0286-2435), Rüstem GÜL (Orcid ID: 0000-0003-1827-9137) İğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İğdır, Türkiye

<sup>2</sup>Tamer BAĞATUR (Orcid ID: 0000-0002-4243-3029), Dicle Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Diyarbakır, Türkiye

<sup>3</sup>Rıza POLAT (Orcid ID: 0000-0002-8990-035X), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Cemal KARAASLAN, e-mail: cemal.karaaslan@igdir.edu.tr

Bu çalışma Cemal KARAASLAN'ın Doktora tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Beton üretiminde kullanılan Portland Çimentosu'nun (PÇ) dünya çapındaki yıllık tüketimi, 4.1 milyar ton civarındadır (Agrawal ve Savoikar, 2022). Diğer taraftan, PÇ üretimi için kalker ve bir miktar kilin yaklaşık 1450 °C sıcaklığa kadar pişirilmesi gerektiğinden dolayı bu üretim için önemli derecede enerji sarfiyatına ihtiyaç duyulmaktadır (Celik ve ark., 2019). Ayrıca bu süreçte kalker ( $\text{CaCO}_3$ ); CaO ve  $\text{CO}_2$  olarak ayrışmakta ve 1 ton PÇ üretimi için yaklaşık 1 ton  $\text{CO}_2$  atmosfere salınmaktadır (Nehdi ve Yassine, 2020). Bunun yanında sertleşmiş PÇ hamurunun asidik ortamlarda çözünerek betondan ayrıldığı bilinmektedir (Mehta ve Monteiro, 2014). PÇ'nin bu etkilerini azaltmak için alınan tedbirlerden biri, betonda kullanılacak PÇ miktarını biraz azaltıp onun yerine puzolanların kullanılması yöntemidir. Ancak puzolanların betona dayanım sağlama mekanizması, PÇ'nin hidrasyonunu takiben gerçekleştiğinden dolayı puzolan içeren betonların dayanım kazanma hızı düşüktür. Bu yüzden de PÇ yerine kullanılacak puzolan miktarı, sınırlı oranlarda kalmaktadır (Hardjito ve Rangan, 2005). Buna karşın PÇ'ye alternatif olabilecek bağlayıcılardan biri olan geopolimerler, çevre dostu olmalarının yanında üç boyutlu inorganik polimer (geopolimer) yapıları sayesinde yüksek sıcaklığa ve asit-sülfat saldırılarına karşı oldukça dirençlidirler (Davidovits, 2005).

Geopolimer bağlayıcılar; genellikle uçucu kül (UK), öğütülmüş granüle yüksek fırın cürufu ve metakaolin gibi ısı işlem sonucu elde edilen puzolanların alkali hidroksit ve/veya alkali silikatlarla aktive edilmesi ile elde edilirler (Duxson ve ark., 2007). Ancak metakaolin büyük ölçekli uygulamalar için pahalı bir malzeme olduğundan dolayı pek tercih edilmez. Beton üretimi ile doğrudan ilgili olmayan bir endüstri dalında atık/yan ürün olarak elde edilen UK ve cürufun varlığı ise ilgili endüstrinin devamlılığına bağlıdır. Ayrıca bu malzemeler, genellikle endüstrinin yoğun olduğu bölgelerde bulunmakta ve diğer bölgeler için yüksek nakliye bedelleri gerektirmektedir. Buna karşın volkanik tüf, pomza ve volkanik kül gibi doğal puzolanlar, ek bir işlem gerektirmemeleri ve yerelde de mevcut olabilmelerinden dolayı geopolimer bağlayıcılar için iyi bir kaynak hükmündedirler (Firdous ve ark., 2018; Provis, 2018).

Son yıllarda, doğal puzolanların geopolimer üretiminde alüminosilikat kaynağı olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar, önemli derecede artmıştır (Djobo ve ark., 2017). Bu çalışmalar, geopolimer üretiminde, düşük puzolanik aktivitelerinden dolayı doğal puzolanların yapay puzolanlar kadar iyi bir kaynak olmadığını göstermektedir (Firdous ve ark., 2018). Ancak doğal puzolan esaslı geopolimerlerin dayanım ve dayanıklılığını iyi bir seviyeye çıkarmak için bazı yöntemler önerilmiş ve etkinlikleri tartışılmıştır. Bu yöntemlerden biri, doğal puzolanlardan daha reaktif olan yapay puzolan veya çimentoların belli oranlarda doğal puzolanlara ikame edilerek kullanılmasıdır. Yapılan çalışmalar, doğal puzolanlara ikame edilerek kullanıldıklarında; UK, kalsiyum alüminat çimentosu (KAÇ), PÇ, klinker ve cüruf gibi toz malzemelerin doğal puzolan esaslı geopolimerlerin mekanik özelliklerini iyileştirilebileceğini göstermektedir (Vafaei ve Allahverdi, 2016; Yener ve Karaaslan, 2019; Balun ve Karataş, 2021; Hamid ve ark., 2022).

Bir doğal puzolan olan pomza da değişik katkılarla kısmen değiştirilerek geopolimer bağlayıcılar üretilmiş ve bazı özellikleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar genellikle pomza esaslı geopolimer (PGP) bağlayıcıların fiziksel ve mekanik özellikleri ile alakalı olmuştur. Buna karşın PGP'lerin durabilitesi, nispeten daha az araştırılmıştır. Ayrıca mineral katkı olarak sadece bir tane malzeme kullanımı yaygın iken birden fazla mineral katkının kullanılmasına pek rastlanmamaktadır.

Bu çalışma ile UK ve KAÇ'nin PGP harçların sülfürik asit direncine etkisinin ortaya çıkarılması amaçlanmaktadır. Bu kapsamda, UK ve KAÇ'nin ağırlıkça pomzanın %0, 10, 20 ve 30'u oranında

pomza ile değiştirilmesi ile üretilen ve ortam sıcaklığı ile 60 °C sıcaklıkta kür edilen PGP harçların 60 ve 120 günlük %5 derişime sahip sülfürik asit çözeltilisine karşı direnci belirlenmiştir.

## MATERYAL ve METOT

### Materyal

Bu çalışmada kullanılan pomza, Küçük Ağrı Dağı'nın Iğdır ili sınırları dahilinde bulunan bir ocaktan elde edilmiştir (Şekil 1). İri taneli haldeki bu pomza, bilyalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir.



Şekil 1. Pomzanın temin edildiği ocak

Katkı olarak kullanılan uçucu kül ve kalsiyum alüminat çimentosu ise sırasıyla Çatalağzı Termik Santrali (Zonguldak) ve Çimsa Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den (Refro 50 - Mersin) temin edilmiştir. Ayrıca referans numuneler üretmek için TS EN 197-1 standardına uygun olan CEM I 42.5 R Portland Çimentosu, ARKOZ MADENCİLİK - Ağrı Çimento Fabrikası'ndan temin edilerek kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan toz bağlayıcılar, Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Çalışmada kullanılan toz bağlayıcılar

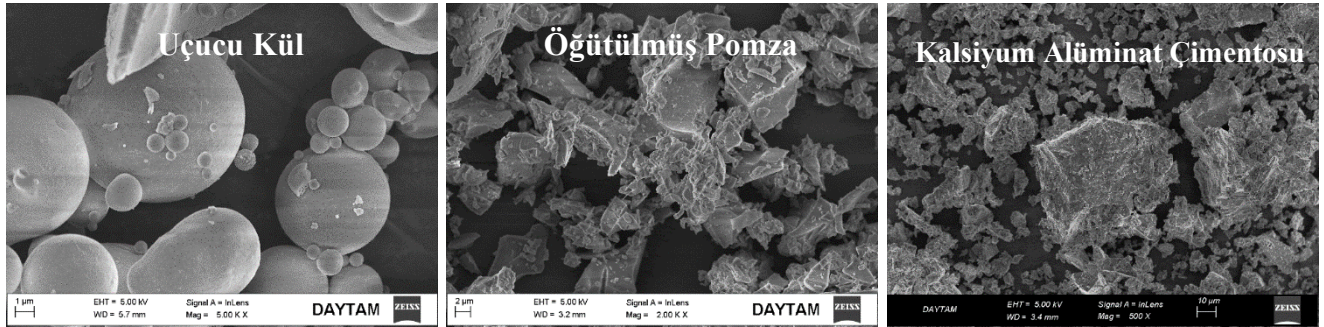
Geopolimer harç üretiminde alüminosilikat kaynağı olarak kullanılan toz bağlayıcılar ile Portland çimentosunun kimyasal kompozisyonu, X-Işını Floresansı (XRF) yöntemiyle belirlenmiş ve Çizelge 1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Toz bağlayıcıların kimyasal kompozisyonları (%), özgül ağırlıkları ve özgül yüzey alanları

Toz Bağlayıcı	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	LOI	Özgül Ağırlık	Özgül Yüzey Alanı (cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Pomza	3.56	67.49	13.07	3.98	0.69	2.63	2.36	0.18	3.69	2.67	4980
Uçucu Kül	2.46	55.51	23.09	6.64	1.58	0.14	3.56	0.24	1.63	2.13	3805
Kalsiyum Alüminat Ç.	37.60	4.50	52.90	1.29	0.78	0.00	0.46	0.03	0.25	3.03	3600
Portland Çimentosu	63.60	19.42	4.68	2.93	1.43	0.38	0.44	2.49	2.65	3.12	3650

LOI: Kızdırma kaybı (Loss on ignition)

Bu toz bağlayıcıların tane boyutu dağılımları, mineralojik bileşimleri ile bazı mekanik özellikleri, yazarlara ait başka bir çalışmada (Karaaslan ve ark., 2022a) verilmiştir. Toz bağlayıcıların SEM görüntüleri, UK taneciklerinin küresel şekilli olduğunu, buna karşılık pomza ve KAÇ taneciklerinin köşeli ve düzensiz bir şekle sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 3).

**Şekil 3.** Toz bağlayıcıların SEM görüntüleri

Toz bağlayıcıları aktive etmek için sodyum hidroksit (%98 saflıkta) ile sodyum silikat (ağırlıkça; SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O oranı, 2.04 ve SiO<sub>2</sub> içeriği %24.5) kullanılmıştır. Harç karışımların üretilmesinde ince agrega olarak TS EN 196-1'e (TS EN 196-1, 2009) uygun maksimum tane boyutu 2 mm olan CEN Standart Kum'u kullanılmıştır.

### Numunelerin üretilmesi

Alkali aktivatör olarak sodyum silikat çözeltisinin 8 M sodyum hidroksit çözeltisine ağırlıkça oranının 2.3 olduğu bir karışım kullanılmıştır (Karaaslan ve Yener, 2021). Bu karışım, hazırlandıktan sonra 24 saat dinlendirilen 8 M sodyum hidroksit çözeltisinin sodyum silikat çözeltisine eklenip 5 dakika boyunca karıştırılmaları ile elde edilmiştir. Hazırlanan karışım, 1 saat bekletilerek kullanılmıştır. Karışımlara ait toz bağlayıcılar ise pomzanın bir miktar UK ve KAÇ ile değiştirilmesiyle elde edilmiştir. Buna göre pomza, ağırlıkça %0, 10, 20 ve 30 oranında UK ve/veya KAÇ ile değiştirilmiştir. UK ve KAÇ ikame oranlarına bağlı olarak isimlendirilen PGP harçların karışım oranları, Çizelge 2'de verilmiştir.

PGP harçların karıştırma işlemi; pomza, UK (eğer varsa) ve KAÇ'nin (eğer varsa) mikserde 5 dakika boyunca karıştırılması ile başlamıştır. Ardından standart kum eklenerek, katı malzemeler, 5 dakika karıştırılmıştır. Katı malzemeler homojen hale getirildikten sonra alkali aktivatör ve ek-su aralıklı olarak eklenerek sırasıyla 3 ve 2 dakika daha karıştırılarak bu işlem toplamda 15 dakikada tamamlanmıştır.

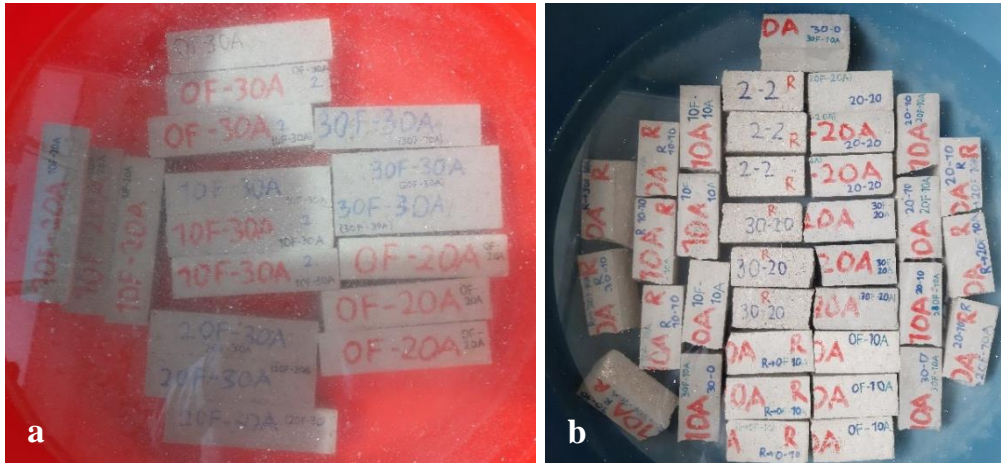
Taze haldeki harç karışımlar, iç ölçüleri 40 mm x 40 mm x 160 mm olan prizmatik metal kalıplara yerleştirilmiştir. Naylon film ile sarılan numunelerin yarısı ortam sıcaklığında (~24 °C) diğer yarısı ise 60 °C'de 7 gün boyunca kür edilmiştir (Yener ve Karaaslan, 2020). Bu sürenin sonunda filmleri açılan numuneler, deney gününe kadar laboratuvar ortamında açıkta bekletilmiştir. PGP harçları kıyaslamak için TS EN 196-1'e uygun şekilde PÇ-esaslı referans numuneler üretilmiş ve ilgili standarda göre kirece doygun suda kür edilmiştir (TS EN 196-1, 2009).

Çizelge 2. PGP harçların karışım oranları (g)

Karışım	Pomza	Uçucu kül	Kalsiyum alüminat ç.	Sodyum hidroksit	Sodyum silikat	Standart kum	Ek-su
P100	450	-	-	75	172.5	1450	30
0F-10A	405	-	45	75	172.5	1450	30
0F-20A	360	-	90	75	172.5	1450	30
0F-30A	315	-	135	75	172.5	1450	30
10F-0A	405	45	-	75	172.5	1450	30
10F-10A	360	45	45	75	172.5	1450	30
10F-20A	315	45	90	75	172.5	1450	30
10F-30A	270	45	135	75	172.5	1450	30
20F-0A	360	90	-	75	172.5	1450	30
20F-10A	315	90	45	75	172.5	1450	30
20F-20A	270	90	90	75	172.5	1450	30
20F-30A	225	90	135	75	172.5	1450	30
30F-0A	315	135	-	75	172.5	1450	30
30F-10A	270	135	45	75	172.5	1450	30
30F-20A	225	135	90	75	172.5	1450	30
30F-30A	180	135	135	75	172.5	1450	30

### Deneysel yöntem

Harç numunelerin basınç dayanımı, TS EN 196-1 standardına uygun olarak 20 kN kapasiteli çimento basma ve eğilme test presisi ile belirlenmiştir. PGP harçların asit direncini belirlemek için 28 günlük prizmatik numuneler, %5 derişime sahip H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sülfürik asit) çözeltisinin içerisinde bırakılmıştır (Şekil 4a). Bu numunelerin görsel değişimi, ağırlık kaybı ve kalan eğilme ile basınç dayanımı, 60 günün sonunda belirlenmiştir. Kalan basınç dayanımı testi, eğilme testi sonucu ortadan ikiye bölünen yaklaşık olarak 40x40x80 mm<sup>3</sup> boyutlu prizma şekilli yarım numunelerin yarısı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kalan diğer yarım numuneler ise yeniden hazırlanmış %5 derişime sahip H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine bırakılmıştır (Şekil 4b). Benzer şekilde bir 60 günün daha sonunda numunelerin görsel değişimi, ağırlık kaybı ve kalan basınç dayanımı belirlenmiştir. Böylece PGP harçların 60 ve 120 günlük sülfürik asit direnci belirlenmiştir.

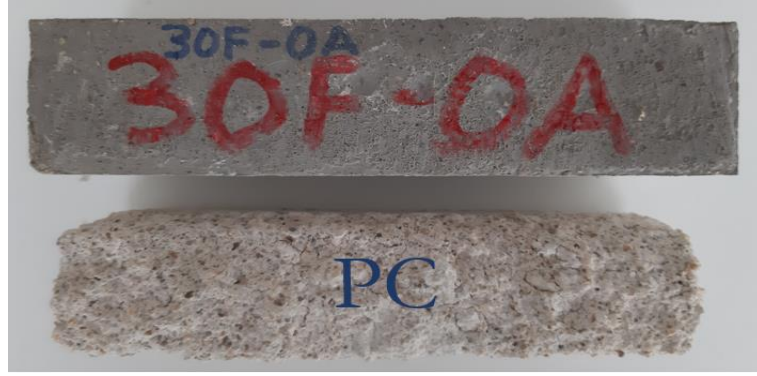


Şekil 4. Sülfürik asit etkisine maruz bırakılan numuneler (a) Tam numuneler (60 günlük), (b) Yarım numuneler (120 günlük)

### BULGULAR VE TARTIŞMA

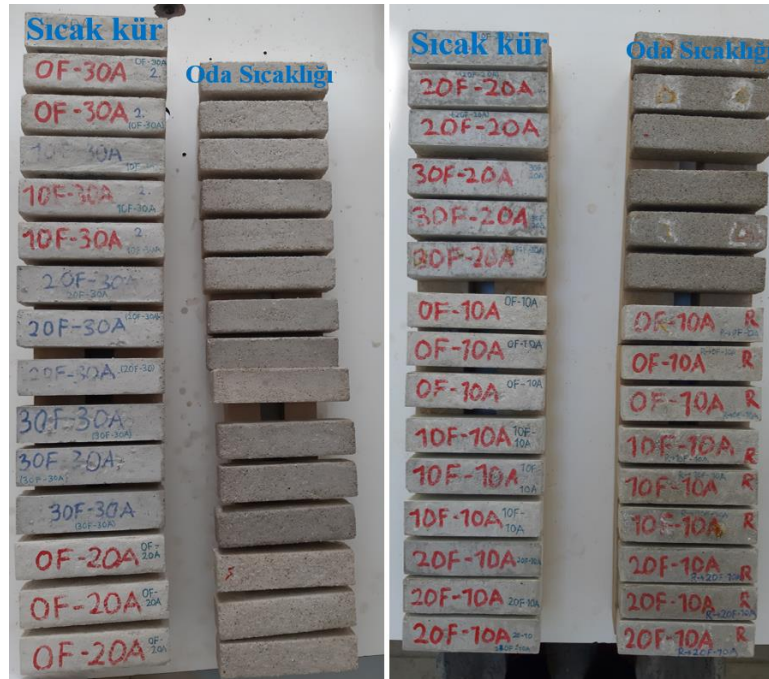
#### Görsel Değişim

Sülfürik asit çözeltisinde 60 gün bekletilen bir PGP numunesi ile PÇ-esaslı referans numune Şekil 5'te verilmiştir. PGP numunesinde görsel değişimin neredeyse hiç olmadığı buna karşılık, referans numunenin sertleşmiş çimento hamurunun önemli oranda çözündüğü görülmektedir. Bağlayıcı hamurun çözünmesi, aynı zamanda kendisinin bağlamış olduğu kum tanelerinin de yıkanmasına sebep olmuştur. Böylece referans numunenin boyunda kısalma eninde ise daralma olmuştur.



Şekil 5. Sülfürik asit etkisinde 60 gün kalan PGP ve PÇ esaslı numuneler

60 gün %5 sülfürik asit çözeltisinde bekletilen PGP harçları, Şekil 6'da verilmiştir. Görülebileceği gibi ısıt küre tabi tutulan PGP numunelerde görsel değişim pek olmamıştır. Buna karşılık, %20 ve %30 KAÇ içeren karışımların ortam sıcaklığında kür edilen numunelerinin bağlayıcı hamuru, bir miktar çözünmüş ve çözelti ortamında yıkanmıştır. KAÇ ikame oranı, %10 ve 0 olan numunelerde böyle bir durum gözlenmemiştir. Bu farkın sebebi, KAÇ katkısının sağlamış olduğu Ca içeriği ile açıklanabilir. Isıl kür, geopolimerleşmeyi kolaylaştırdığından dolayı ısıt küre tabi tutulan numunelerde, KAÇ geopolimerik reaksiyona katılarak 3 boyutlu ağ yapısını geliştirmektedir (Kani ve ark., 2012). Böyle bir polimer yapının sülfürik asit etkisiyle çözünmesi daha zordur. Ancak ısıt küre tabi tutulmayan ve KAÇ içeriği belli bir seviyede olan (%20 ve üstü) karışımlarda, Ca içeriği yüksek olan KAÇ'nin hidratasyon reaksiyonlarını da gerçekleştirdiği ve C-S-H türü hidratasyon ürünleri oluşturduğu anlaşılmaktadır (Wang ve ark., 2019; Karaaslan ve ark., 2022b). Hidratasyon ürünleri ise asit ortamında daha kolay çözünmeye uğramaktadır (Neville, 1995).

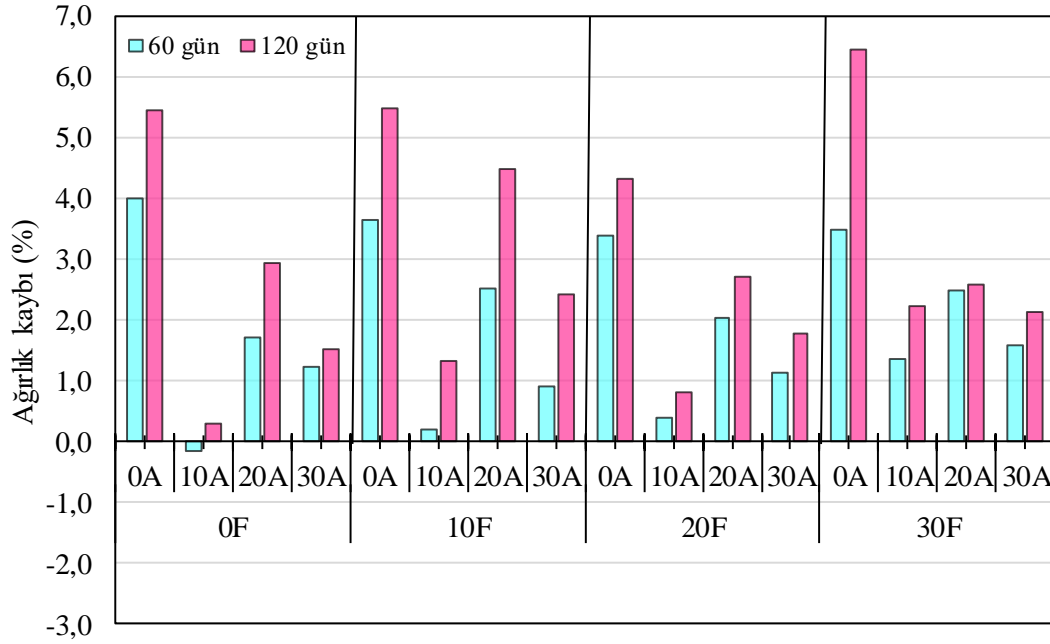


Şekil 6. Sülfürik asit etkisinde 60 gün kalan PGP numunelerdeki görsel değişim

### Ağırlık kaybı

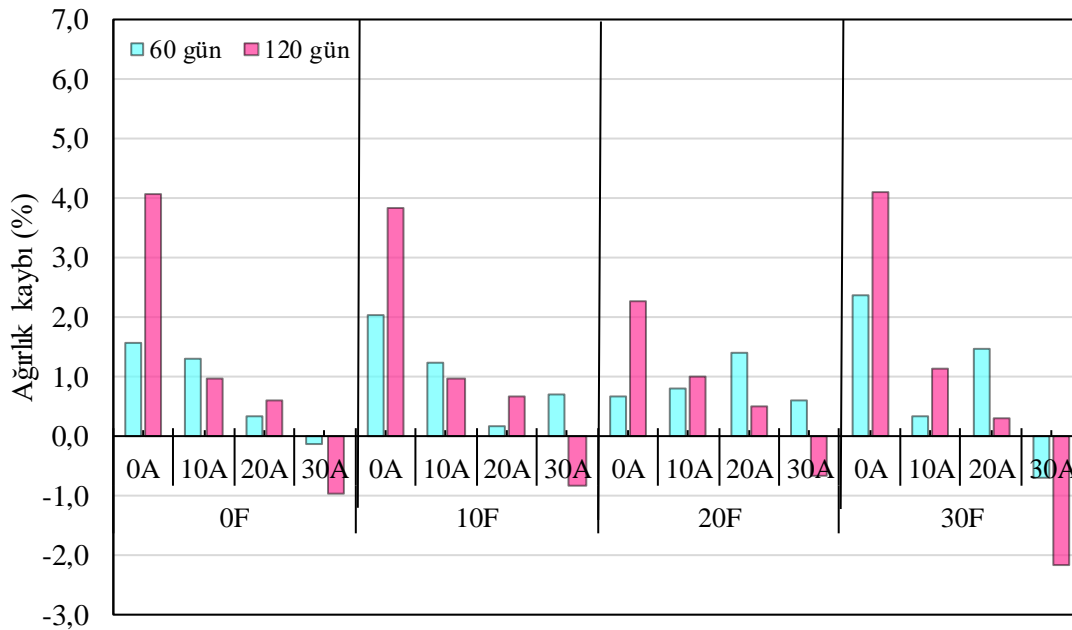
Sülfürik asit etkisinde 60 ve 120 gün kalan ortam sıcaklığında ve 60 °C'de kür edilmiş numunelerin ağırlık kayıpları, sırasıyla Şekil 7 ve Şekil 8'de verilmiştir. Referans numune, bağlayıcı hamurunun asit etkisiyle çözünmesi sonucu 60 günün sonunda %25.6 ağırlık kaybı yaşamıştır (Şekil 5).





Şekil 7. Sülfürik asit etkisinde 60 ve 120 gün kalan ortam sıcaklığında kür edilmiş numunelerin ağırlık kaybı

Sülfürik asit çözeltisinde en çok çözünen numuneler, KAÇ içeriği yüksek olan karışımların ortam sıcaklığında kür edilmiş numuneleri olduğundan dolayı bu numunelerde, diğerlerinden daha çok ağırlık kaybı beklenmektedir. Ancak tam tersine, KAÇ içeriğinin artmasıyla genel olarak ağırlık kaybı, azalmaktadır. Bu durum, Ca içeriği az olan geopolimerlerin Si-O-Al bağ yapılarının asit etkisiyle kısmen parçalanması sonucu Si-OH ve Al-OH bağlarının artması ve geopolimer matrisindeki silisik asit miktarının artmasıyla açıklanabilir. Buna göre sülfürik asit çözeltisi, geopolimer matrisindeki Al miktarının azalmasına ve Si/Al oranının artmasına neden olmaktadır. Bu durum ise numunelerin ağırlık kaybına neden olmaktadır (Bakharev, 2005; Djobo ve ark., 2016). KAÇ içeriği fazla olan numunelerde ise Ca, sülfürik asit ile reaksiyona girerek numune ağırlığında artışlara sebep olan yeni ürünler oluşturabilmektedir (Bakharev, 2005; Mehta ve Siddique, 2017; Aiken ve ark., 2018).



Şekil 8. Sülfürik asit etkisinde 60 ve 120 gün kalan 60 °C kür edilmiş numunelerin ağırlık kaybı

Sülfürik asit etkisinde 120 gün kalan ısıtılmış kür görmüş numunelerin ağırlık kaybı, KAÇ içeriğinin artmasıyla sürekli azalmış ve KAÇ içeriği %30 olan numunelerde ağırlık artışı olmuştur. Ağırlık

kaybındaki azalmanın nedeni, ortam sıcaklığında kür edilen numuneler için açıklanan nedenlere benzerdir. Ayrıca bu numunelerin 120 günlük ağırlık değişiminin genel olarak UK içeriğinden pek etkilenmediği söylenebilir.

### Basınç dayanımı kaybı

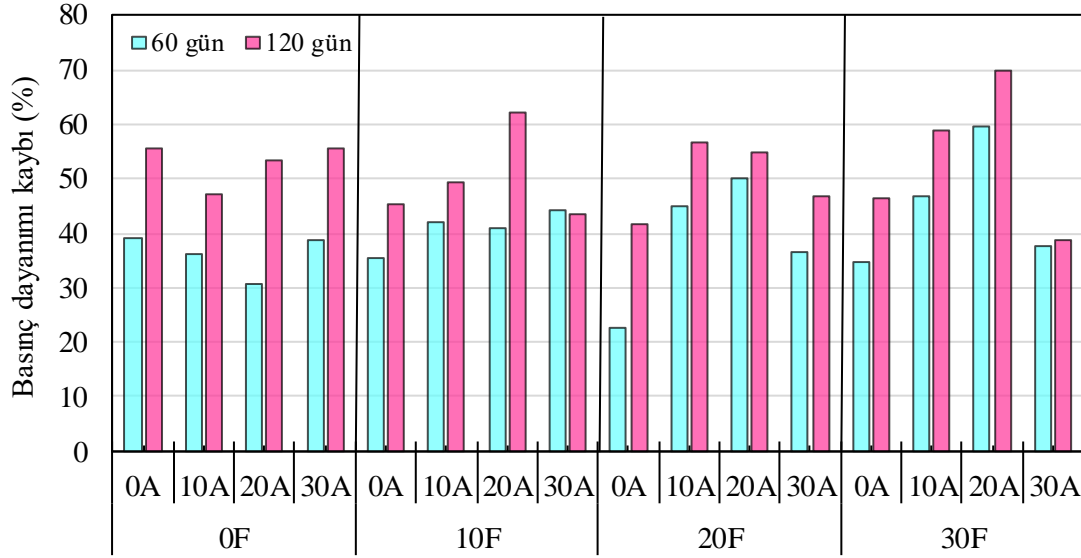
PGP harçlar ile referans harcın 28 günlük basınç dayanımları ile 60 ve 120 günlük sülfürik asit etkisi sonrası kalan basınç dayanımları Çizelge 3'te verilmiştir. PÇ esaslı referans numunenin şekli, sülfürik asit etkisiyle önemli derecede bozulduğundan dolayı basınç testine tabi tutulamamıştır. Diğer taraftan, PGP harçlar pek fazla şekilsel değişim yaşamamalarına rağmen önemli derecede dayanım kayıpları yaşamıştır. Dayanım kayıplarının başlıca sebebi, her doğal puzolan gibi pomzanın da yeterince reaktif olmaması ve NaOH molaritesinin düşük olmasından dolayı geopolimerleşmenin yeterince gerçekleşmemesidir (Djobo ve ark., 2017; Firdous ve ark., 2018). Sülfürik asit etkisinde 60 ve 120 gün kalan ortam sıcaklığında ve 60 °C'de kür edilmiş numunelerin basınç dayanımı kayıpları, sırasıyla Şekil 9 ve 10'da verilmiştir.

**Çizelge 3.** Harç numunelerin 28 günlük basınç dayanımı ve sülfürik asit etkisi sonrası kalan basınç dayanımı (MPa)

Karışım	Ortam Sıcaklığı		Isıl Kür			
	28 Günlük Basınç Dayanımı	Kalan Basınç Dayanımı		28 Günlük Basınç Dayanımı	Kalan Basınç Dayanımı	
		60 gün	120 gün		60 gün	120 gün
P100	21.9	13.3	9.8	25.5	15.3	14.4
0F-10A	34.5	22.0	18.2	47.4	29.7	28.9
0F-20A	32.6	22.6	15.2	57.8	42.8	27.3
0F-30A	38.7	23.7	17.2	57.3	39.8	28.4
10F-0A	20.0	12.9	10.9	30.5	15.9	13.0
10F-10A	36.0	20.9	18.2	50.3	31.1	30.0
10F-20A	30.3	17.9	11.4	62.7	41.5	27.9
10F-30A	39.6	22.1	22.4	65.9	44.4	33.1
20F-0A	20.3	15.7	11.9	32.3	15.2	12.9
20F-10A	34.6	19.1	15.0	50.1	28.4	26.6
20F-20A	27.8	13.9	12.5	70.6	42.2	36.1
20F-30A	42.3	26.9	22.5	62.8	36.8	31.1
30F-0A	23.0	15.0	12.3	38.6	12.8	12.1
30F-10A	34.2	18.2	14.1	52.1	28.8	25.6
30F-20A	26.4	10.6	8.0	70.3	47.8	35.7
30F-30A	40.3	25.2	24.8	56.1	37.7	27.8
Referans	47.9	*	-	-	-	-

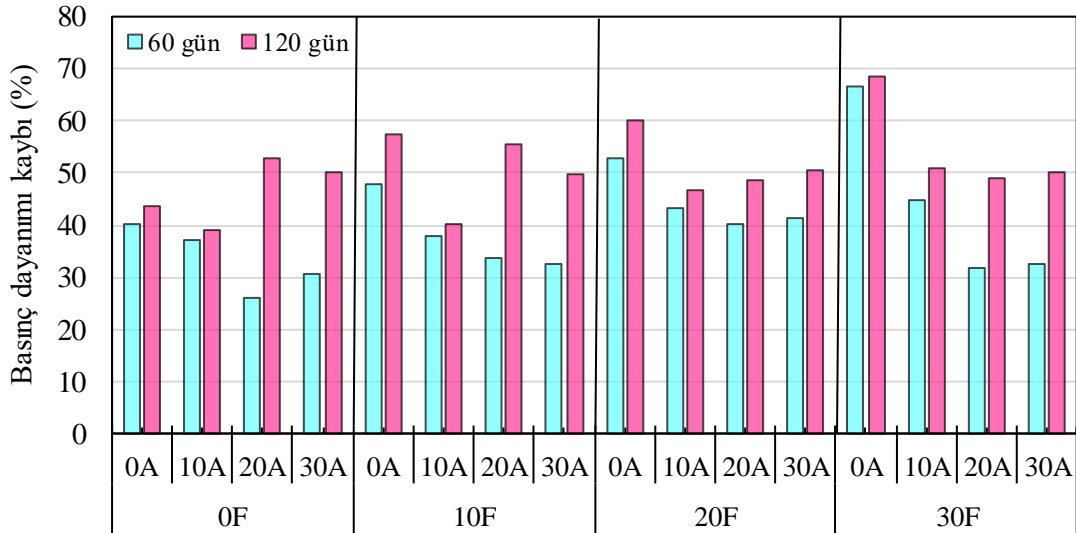
\*Numunenin şekli bozulduğundan dolayı ölçüm yapılamamıştır.

Ortam sıcaklığında kür edilen numunelerin sülfürik asit etkisiyle %70'e kadar basınç dayanımı kaybına uğradıkları görülmektedir (Vafaei ve ark., 2018). 120 günlük sülfürik asit etkisi dikkate alındığında UK'li karışımlarda %20 KAÇ içeren numunelerin daha çok dayanım kaybettikleri görülmektedir. UK'li bu numunelerden %30 KAÇ içerenlerin 60 günlük sülfürik asit etkisinden sonra ikinci 60 günde pek dayanım kaybetmediği görülmektedir. Ortam sıcaklığında kür edilen bu numunelerin %5 sülfürik asit çözeltisine karşı direnci (120 günlük); kalan basınç dayanımı ve basınç dayanımı kaybı oranı olarak birlikte ele alındığında, 30F-30A numunesinin en iyi performansı gösterdiği söylenebilir: Bu numunenin kalan basınç dayanımı, 24.8 MPa olurken, basınç dayanımı kaybı, %39 olmuştur. Bu durum, mineral katkı kullanımı ile PGP harçların sülfürik asit direncinin artırılabilirliğini göstermektedir (Mehta ve Siddique, 2017).



Şekil 9. Sülfürik asit etkisinde 60 ve 120 gün kalan ortam sıcaklığında kür edilmiş numunelerin basınç dayanımı kaybı

Isıl küre tabi tutulan PGP harçların 120 günlük sülfürik asit direncine bakıldığında %30 KAÇ içeren numunelerin UK içeriğinden bağımsız %50 basınç dayanımı kaybı yaşadığı görülmektedir. 60 günlük sülfürik asit için ısıl kür görmüş numunelerde sabit bir UK içeriği için KAÇ miktarının %20'ye kadar artmasıyla kalan basınç dayanımı sürekli bir şekilde azalmaktadır. Bu durum, KAÇ içeriğinin PGP harçların mikroyapısında bulunan geçirimli çatlakları azaltarak asit girişini azaltması sonucu hasarı azaltmasıyla açıklanabilir. Ancak KAÇ içeriğinin bu değerden fazla olması, karışımdaki Ca miktarının fazla olmasına sebep olmaktadır. Bu durumda Ca ve sülfürik asit arasında reaksiyonlar gelişerek alçıtaşı oluşmasına sebep olmaktadır (Ariffin ve ark., 2013). Benzer şekilde sülfürik aside maruz kalma süresi 120 gün olduğunda, asit, numunelerin daha iç kısımlarına nüfuz ederek KAÇ içeriği %20 olan numunelerin de basınç dayanımı kaybını arttırmaktadır (Vafaei ve ark., 2018).



Şekil 10. Sülfürik asit etkisinde 60 ve 120 gün kalan 60 °C kür edilmiş numunelerin basınç dayanımı kaybı

Isıl küre tabi tutulmuş 20F-20A ve 30F-20A numunelerinin 120 günlük sülfürik asit etkisi sonrası kalan basınç dayanımları, sırasıyla 36.1 ve 35.7 MPa olurken, bu numunelerin basınç dayanımı kayıpları ise %49 olmuştur. Isıl küre tabi tutulan numuneler arasında en iyi performansı bu iki numunenin gösterdiği söylenebilir.

Numunelerin görsel değişimi, ağırlık kaybı ve kalan basınç dayanımları dikkate alındığında, PGP harçların sülfürik asit direncinin kabul edilebilir seviyede olduğu görülmektedir. Buna karşılık, PÇ esaslı referans numuneler, 60 günün sonunda önemli derecede ağırlık kaybı yaşamış ve basınç dayanımı ölçülemeyecek derecede şekil değişimine uğramıştır. PGP harçların sülfürik asit direncinin PÇ esaslı harçlardan (ve beton) iyi olması, kanalizasyon borusu gibi sülfürik asit etkisine sık sık maruz kalan beton ve betonarme elemanlarda PGP bağlayıcıların kullanımının fayda sağlayacağını göstermektedir.

## SONUÇ

Bu çalışmada, ortam sıcaklığında ve 60 °C’de kür edilen UK ve KAÇ katkılı PGP harçların ve PÇ esaslı referans harcın %5 derişime sahip sülfürik asit çözeltisine karşı olan dirençleri, 60 ve 120 gün için tayin edilmiştir. Çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

I. Referans numunenin bağlayıcı hamuru, sülfürik asit ortamında çözünerek yıkanmıştır. 60 günün sonunda numune, %25.6 ağırlık kaybı yaşayarak basınç testine tabi tutulamayacak derecede şekil değişimine uğramıştır. PGP harçlar ise ortam sıcaklığında kür edilen %20 ve 30 KAÇ içerikli numunelerin bağlayıcı fazının hafif olarak çözünmesi dışında diğer numunelerde neredeyse hiç görsel değişim olmamıştır.

II. PGP harçlar sülfürik asit ortamında önemli derecede basınç dayanımı kaybına uğramıştır. Bu dayanım kaybı, çözelti ortamında bir kısım Si-O-Si bağlarının Si-OH bağlarına dönüşmesi ve geopolimer matrisinde bulunun bir kısım Ca’nın sülfürik asit ile reaksiyona girerek alçı taşı oluşturması nedeniyle olmaktadır.

III. UK ve KAÇ’nin ağırlıkça %20’şer oranda pomza yerine kullanılması ile PGP harçların basınç dayanımı arttığı gibi sülfürik asit direnci de iyileşmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Iğdır Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından “MÜF0720A17” 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

- Agrawal VM, Savoikar PP, 2022. Sustainable use of normal and ultra-fine fly ash in mortar as partial replacement to ordinary Portland cement in ternary combinations. *Materials Today: Proceedings*, 51: 1593-1597.
- Aiken TA, Kwasny J, Sha W, Soutsos MN, 2018. Effect of slag content and activator dosage on the resistance of fly ash geopolymer binders to sulfuric acid attack. *Cement and Concrete Research*, 111: 23-40.
- Ariffin M, Bhutta M, Hussin M, Tahir MM, Aziah N, 2013. Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 43: 80-86.
- Bakharev T, 2005. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research*, 35(4): 658-670.
- Balun B, Karataş M, 2021. Influence of curing conditions on pumice-based alkali activated composites incorporating Portland cement. *Journal of Building Engineering*, 43: 102605.
- Celik K, Hay R, Hargis CW, Moon J, 2019. Effect of volcanic ash pozzolan or limestone replacement on hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials*, 197: 803-812.

- Davidovits J, 2005. Geopolymer, green chemistry and sustainable development solutions: proceedings of the world congress geopolymer 2005. Geopolymer Institute.
- Djobo JNY, Elimbi A, Tchakouté HK, Kumar S, 2016. Mechanical properties and durability of volcanic ash based geopolymer mortars. *Construction and Building Materials*, 124: 606-614.
- Djobo JNY, Elimbi A, Tchakouté HK, Kumar S, 2017. Volcanic ash-based geopolymer cements/concretes: the current state of the art and perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5): 4433-4446.
- Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, van Deventer JS, 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science*, 42(9): 2917-2933.
- Firdous R, Stephan D, Djobo JNY, 2018. Natural pozzolan based geopolymers: A review on mechanical, microstructural and durability characteristics. *Construction and Building Materials*, 190: 1251-1263.
- Hamid MA, Yaltay N, Türkmenoğlu M, 2022. Properties of pumice-fly ash based geopolymer paste. *Construction and Building Materials*, 316: 125665.
- Hardjito D, Rangan BV, 2005. Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete.
- Kani EN, Allahverdi A, Provis JL, 2012. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. *Cement and Concrete Composites*, 34(1): 25-33.
- Karaaslan C, Yener E, 2021. The Effect of Alkaline Activator Components on the Properties of Fly Ash Added Pumice Based Geopolymer. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(2): 1255-1269.
- Karaaslan C, Yener E, Bağatur T, Polat R, 2022b. Improving the durability of pumice-fly ash based geopolymer concrete with calcium aluminate cement. *Journal of Building Engineering*, 59: 105110.
- Karaaslan C, Yener E, Bağatur T, Polat R, Gül R, Alma MH, 2022a. Synergic effect of fly ash and calcium aluminate cement on the properties of pumice-based geopolymer mortar. *Construction and Building Materials*, 345: 128397.
- Mehta A, Siddique R, 2017. Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 146: 136-143.
- Mehta PK, Monteiro PJ, 2014. *Concrete: microstructure, properties, and materials*. McGraw-Hill Education.
- Nehdi ML, Yassine A, 2020. Mitigating Portland cement CO<sub>2</sub> emissions using alkali-activated materials: system dynamics model. *Materials*, 13(20): 4685.
- Neville AM, 1995. *Properties of concrete (Vol. 4)*. Longman London.
- Provis JL, 2018. Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 114: 40-48.
- TS EN 196-1, 2009. Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini (Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength). In: Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.
- Vafaei M, Allahverdi A, 2016. Influence of calcium aluminate cement on geopolymerization of natural pozzolan. *Construction and Building Materials*, 114: 290-296.
- Vafaei M, Allahverdi A, Dong P, Bassim N, 2018. Acid attack on geopolymer cement mortar based on waste-glass powder and calcium aluminate cement at mild concentration. *Construction and Building Materials*, 193: 363-372.
- Wang Y, Hu S, He Z, 2019. Mechanical and fracture properties of fly ash geopolymer concrete additive with calcium aluminate cement. *Materials*, 12(18): 2982.
- Yener E, Karaaslan C, 2019. Effect of Clinker Additive on Pumice-based Geopolymer Properties. 4th International Conference on Advances in Natural & Applied Sciences,
- Yener E, Karaaslan C, 2020. Curing Time and Temperature Effect on the Resistance to Wet-Dry Cycles of Fly Ash Added Pumice Based Geopolymer. *Cement Based Composites*, 1(2): 19-25.

**To Cite:** Parin F N, Sıcak Y, Erdoğan-Eliuz E A, Terzioğlu P, 2022. Fabrication of Mandarin (*Citrus reticulata* L.) peel essential oil and nano-calcium carbonate incorporated polylactic acid/polyvinylpyrrolidone electrospun webs. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2313 - 2321.

**Fabrication of Mandarin (*Citrus reticulata* L.) peel essential oil and nano-calcium carbonate incorporated polylactic acid/polyvinylpyrrolidone electrospun webs**

Fatma Nur PARIN<sup>1</sup>, Yusuf SICAK<sup>2</sup>, Elif Ayşe ERDOĞAN-ELİUZ<sup>3</sup>, Pınar TERZİOĞLU<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** Fibrous materials from polylactic acid (PLA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) containing mandarin peel essential oil (MPEO) and/or nano-calcium carbonate were prepared by electrospinning process. The electrospun webs were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and microbiological tests. IR spectra results indicated the existence of interaction among additives and polymer matrix. Obtained SEM results showed that incorporation of essential oil to the polymer matrix have a remarkable effect on the fiber morphology. Essential oil incorporation increased the fiber diameters. The electrospun composite webs were ineffective against *Acinetobacter baumannii*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*.

**Keywords:** Citrus essential oil, electrospinning, nanofibers, bioactive polymer composite

<sup>1</sup>Fatma Nur PARIN ([Orcid ID: 0000-0003-2048-2951](#)), Pınar TERZİOĞLU ([Orcid ID: 0000-0003-4114-7044](#)), Bursa Technical University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Polymer Materials Engineering, Bursa, Türkiye

<sup>2</sup> Yusuf SICAK ([Orcid ID: 0000-0003-2339-5837](#)), Muğla Sıtkı Koçman University, Köyceğiz Vocational School, Department of Herbal and Animal Production, Muğla, Türkiye

<sup>3</sup>Elif Ayşe ERDOĞAN-ELİUZ ([Orcid ID: 0000-0003-4317-3000](#)), Mersin University, Vocational School of Technical Sciences, Department of Food Technology, University, Mersin, Türkiye

\* **Corresponding Author:** Pınar TERZİOĞLU, e-mail: pinar.terzioglu@btu.edu.tr

## INTRODUCTION

The advances in electrospinning in recent years have led to various studies dedicated to the improvement of nanofibers which present a bright future for several industrial applications (Kohsari et al. 2016). One of the widely used areas of electrospun nanofibers is biomedical applications. In most biomedical application antibacterial materials are needed to combat bacterial infections.

As a promising bio-renewable polymer, polylactic acid (PLA,  $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}]_n$ ) is a hydrophobic, biocompatible and biodegradable polyester (Maroufi et al. 2021). It is preferred to be used in multipurpose biomedical applications because the degraded monomers of PLA can be removed from the body via metabolic pathways (Ahmadian et al. 2020). Additionally, PLA has good electrospinning processability resulting in nanofibrous webs with good mechanical features. The hydrophobic nature of PLA could provide good interaction with essential oils or lipophilic drugs (Sinsup et al. 2021). However, PLA should be modified to adjust its wettability to enhance biomedical performance based on the application (Bulbul et al. 2019). Therefore, the combination of PLA with hydrophilic polymers seems to be an effective strategy (Hou et al. 2021). Among hydrophilic polymers, polyvinyl pyrrolidone (PVP) is also a good candidate for diverse bio-related applications due to its unique properties. It is a biocompatible, non-toxic as well as water-soluble polymer (Güler et al. 2019). Therefore, much attention has been drawn to PLA/PVP hybrid fibers that exhibits the combination of properties of each individual polymer (Bulbul et al. 2019). Furthermore, poloxamers, known as kolliphors or pluronics, can enhance the hydrophilicity feature in polymer systems (Oliveira et al. 2019).

Electrospun nanofibers can be activated with the addition of bioactive compounds (Mohammadi et al. 2021). Essential oils are aromatic oils derived from different parts of plants that have been properly investigated over the past decade due to their biological activities (Güler et al. 2019). Mandarin (*Citrus reticulata*) peel, an agro-industrial by-product, is evaluated as a good essential oil source (Abdal-Aziz et al. 2019). *Citrus reticulata* essential oil is considered as generally recognized as safe (GRAS) by the US Food and Drug Administration (FDA) with showing antioxidant and antimicrobial activities (Mahdi et al. 2021).

In addition, there is an increasing interest to combine nanofillers and essential oils to develop composite electrospun fibers with improved performances as well as antibacterial activities. Zinc oxide (Amjadi et al. 2020), magnesium oxide (Eghbalian et al. 2021), and silver (Sofi et al. 2019) nanoparticles are among the investigated ones.

The aim of the present contribution was to prepare novel electrospun webs based on PLA/PVP matrix incorporated with organic (Mandarin essential oil) and inorganic (nano-calcium carbonate) additives. Kolliphor was used as a non-ionic biocompatible surfactant. The influence of the composition of the webs on the structural, morphological and biological behavior upon contact with pathogenic microorganisms (bacteria: *Acinetobacter baumannii*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Enterococcus fecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, and *Staphylococcus aureus*, yeast: *Candidatropicalis*, and *Candida parapsilosis*) was examined.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

PLA filaments were purchased from ABG plastics (İstanbul, TÜRKİYE), and PVP powders ( $M_w \sim 1\,300\,000\text{ g mol}^{-1}$ ) and Kolliphor RH40 were purchased from Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO, USA). Dichloromethane (DCM) and N,N-Dimethylformamide (DMF) were

also purchased from Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO, USA). Nano-CaCO<sub>3</sub> (50 nm average particle size, 24 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> BET surface area, 99 % purity) was a kind gift from Adaçal Industrial Minerals Company (Afyon, TÜRKİYE).

## Experimental procedure

### Extraction of mandarin essential oil

Mandarins were collected from Köyceğiz region of Muğla, Türkiye in 2021. Hydrodistillation was used for the extraction of mandarin essential oil from the fresh peels. After subjecting the peels (200 g) to hydrodistillation for 2 hours in distilled water, the essential oil was collected and dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The essential oil was put into sealed vials and stored in a refrigerator (4 °C) until experiments.

### Preparation of the fibrous webs

An electrospinning machine (INOVENSO NE300 Multinozzle Electrospinning Machine, Turkey) was used to fabricate PLA/PVP fibrous blend webs. PLA filaments were dissolved in a binary-solvent system of DCM and DMF (1:1 v/v) to obtain a 10% (w/v) PLA solution by stirring at room temperature overnight. Meanwhile, PVP powders were dissolved in DMF to obtain a 15% (w/v) PVP solution by stirring at room temperature overnight. Then, PLA and PVP polymer solutions were mixed to prepare a blend solution of 4/1 (v/v). CaCO<sub>3</sub> (3 wt%) was added to the blend polymer solution in proportion to the total mass of polymer and mixed until the solution was homogeneous. Thereafter, the quantity of mandarin peel essential oil (MPEO) in the polymer was calculated to be 10% of the total polymer weight. Once the homogenous polymer solution was prepared, it was placed in a plastic syringe (10 mL). The webs were electrospun at 26 kV voltage and 2 mL h<sup>-1</sup> flow rate with a rotating collector spinning at 200 rpm. The distance between the tip and the collector was 122 mm, and the collection was covered with aluminum foil (Fig.1). The residual solvent was evaporated overnight by placing the nanofibers in a fume hood. The process parameters were the same as for the neat blend polymers. The compositions of fibers were given in Table 1. The samples were coded as PLA, PLA-PVP, PLA-PVP/CaCO<sub>3</sub>, PLA-PVP/MPEO, and PLA-PVP/CaCO<sub>3</sub>/MPEO, respectively.

**Table 1.** The compositions of PLA / PVP based electrospun web

Sample code	PLA (%v/v)	PVP (%v/v)	Kolliphor (%w/v)	Mandarin essential oil (%v/v)	Nano-CaCO <sub>3</sub> (%w/v)
PLA	80	-	3	-	-
PLA-PVP	80	20	3	-	-
PLA-PVP/CaCO <sub>3</sub>	80	20	3	10	3
PLA-PVP/MPEO	80	20	3	-	-
PLA-PVP/CaCO <sub>3</sub> /MPEO	80	20	3	10	3





**Figure 1.** Schematic representation of the fabrication of bioactive composite electrospun webs

## Characterization of the fibrous webs

### Scanning electron microscopy

The nanofiber surface morphologies were examined using a Carl Zeiss/Gemini 300 Scanning Electron Microscope (SEM) (ZEISS Ltd., Germany) with a 10 kV voltage. Before analysis, the samples were coated with gold for 20 minutes. The diameters of the fibers were measured using Image J (version 1.520 software) by selecting 100 individual fibers at random for each sample.

### FT-IR spectral analysis

To investigate the formation of interactions between polymers, mandarin peel essential oil (MPEO), nano-CaCO<sub>3</sub>, and also nanofibers were evaluated using a Thermo Nicolet iS50 FT-IR (USA) spectrometer with an ATR (Attenuated Total Reflectance) adaptor (Smart Orbit Diamond, USA). The frequency of all fibers in the range of 4000–500 cm<sup>-1</sup> was recorded with 16 scans at 4 cm<sup>-1</sup> resolution. The spectra were performed with the Omnic 9 program.

### Antimicrobial assay

The agar well diffusion method and spectrophotometric microbroth dilution were performed to determine the inhibition zone (IZ) and minimum inhibitory concentration (MIC), respectively.

The 0.1 mg of electrospun fibers were dissolved in 1 mL of chloroform. The inoculums of *Escherichiacoli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Enterococcus fecalis*, *Klebsiellapneumoniae*, *Bacillus subtilis* (ATCC 6633), *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacterbaumannii* bacteria strains in Tryptic soy Broth and *C. tropicalis*, *C. parapsilosis* in Sabouraud dextrose broth were prepared and incubated at 37°C overnight. The microbial suspensions were adjusted to 0.5 McFarland Standard and stored at +4°C until tests. The ampicillin (AMP) for bacteria and fluconazole (FLC) for yeast were used as a positive control. Chloroform was used as negative control. To determine IZ, microorganisms were spread onto Mueller Hinton Agar plates using sterile swab sticks. Then, 6 mm-wells were drilled in the middle of the plate, and 40 µL of fiber solutions were poured into it. After the microorganisms were incubated at 37°C for 24 h, the clear zone was measured using a digital caliper. For spectrophotometric microbroth test, 50 µL of Mueller Hinton Broth medium was added to 96-Well Microtiter. Then, a two-fold serial dilution of 50 µL of fibers was carried out over all the eight lines of the plate. Negative (sterile distilled water) and positive controls was added in columns 11 and 12 of each line, respectively. Finally, 10 µL of each microorganism was added to the wells and incubated at 37°C for 24 hours. Then microbial turbidity was measured at 615 nm and the experiments were triplicated. MICs were evaluated by inhibition of visible growth (Erdoğan Eliuz, 2021).

Chloroform, which was used as a negative control in the study, had no antimicrobial effect against pathogens.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Morphology and Mean Fiber Diameter of the Fibrous Webs

The evaluation of the microstructures of the electrospun webs is considered as one of the most significant characterizations (Bulbul et al. 2019). Variations in the initial polymer composition can remarkably influence the fiber diameter and morphology (Parin et al. 2021a; Parin et al., 2021b; Parin and Yıldırım, 2021). The morphology and size distribution of fibers in the PLA/PVP hybrid webs are represented in Figure 2. PLA and PLA-PVP fibers had a smooth and beadless fiber morphology without any cracks and pores (Fig. 2. a1 and b1). The average diameter of PLA fibers was  $452.12 \pm 114$  nm. The average diameter was increased to  $951.9 \pm 253$  nm with PVP addition compared to neat PLA fibers. This result is consistent with the study of Bonan et al. (2015) about poly(lactic acid) (PLA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) micro- and nanofiber webs developed by solution blow spinning.

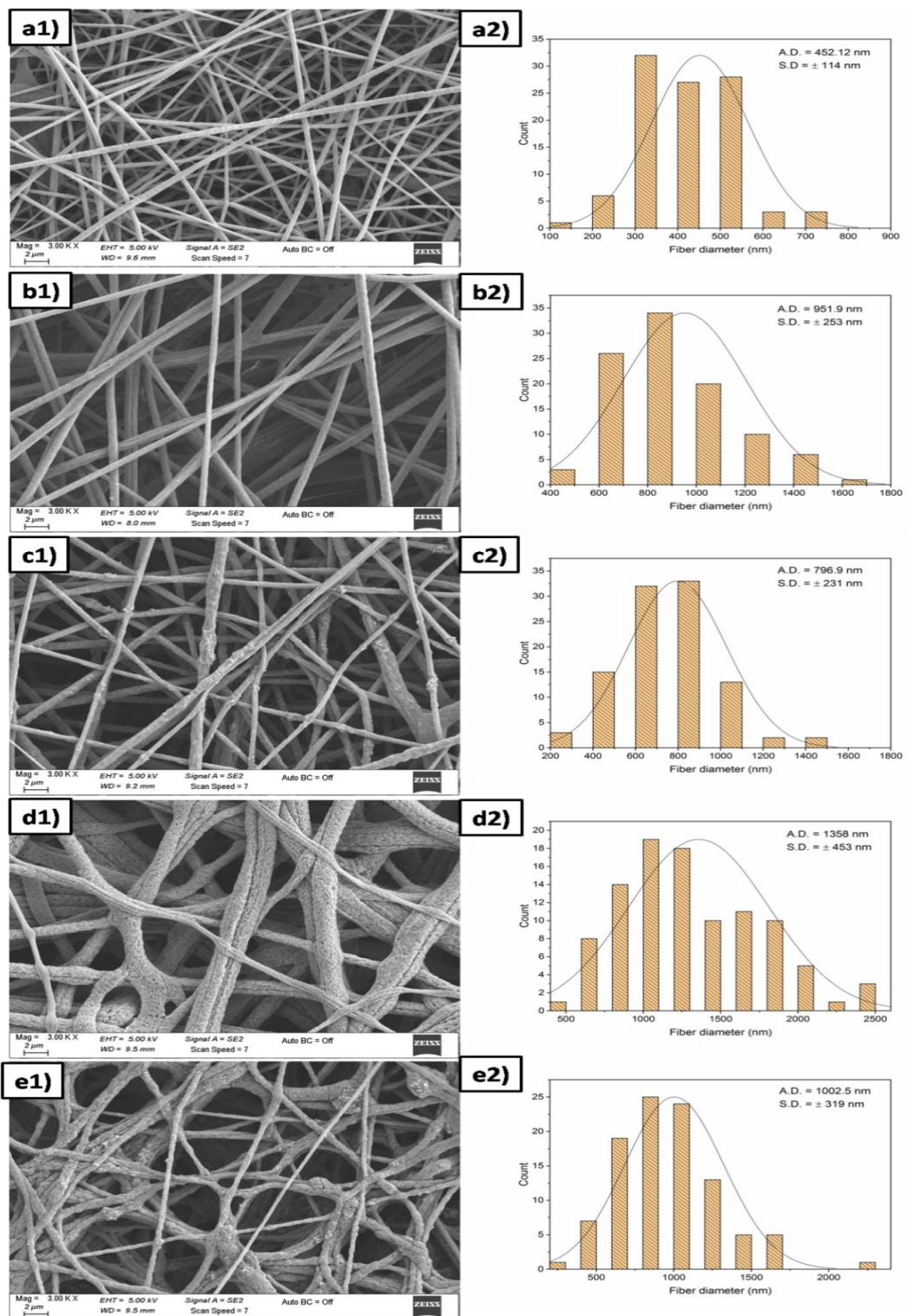
It is clearly observed that  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles were present as agglomerates on some of the fiber surfaces (Fig.2. c1 and e1). The diameter of PLA-PVP fibers with  $\text{CaCO}_3$  addition was determined as  $796.9 \pm 231$  nm. The addition of  $\text{CaCO}_3$  to PLA-PVP matrix slightly decreased the fiber diameter.

SEM micrographs revealed that there were significant differences in the morphology of the PLA-PVP/MPEO and PLA-PVP/ $\text{CaCO}_3$ /MPEO fibers. The addition of essential oil caused the fibers to stick together (Fig.2. d1 and e1). Similarly, a sticky PVP/Gelatine electrospun mat was obtained at 5 wt % thyme essential oil incorporation (Çallıoğlu et al. 2019). The average fiber diameter of PLA-PVP/MPEO and PLA-PVP/ $\text{CaCO}_3$ /MPEO samples were  $1358 \pm 453$  nm and  $1002.5 \pm 319$  nm, respectively. The addition of essential oil into spinning solutions resulted in larger diameters of the fibers, as previously reported in zein fibers by incorporation of rosemary essential oil (Hosseini et al. 2020). Also, the result is consistent with the study of Zhou et al. (2020) on Angelica essential oil loaded electrospun gelatin nanofibers.

### IR-spectra of the fibrous webs

FT-IR spectra of the webs were obtained to evaluate all the possible interactions between the polymers and the additives (Figure 3). The characteristic peaks of PLA are observed as  $1746 \text{ cm}^{-1}$  (-C=O strength vibration),  $1380 \text{ cm}^{-1}$  (-CH bonds asymmetric strength vibration),  $1358 \text{ cm}^{-1}$  (-CH bonds symmetric strength vibration),  $1266 \text{ cm}^{-1}$  (-C=O bending vibration),  $955 \text{ cm}^{-1}$  (C-C groups) and  $754 \text{ cm}^{-1}$  (-C=O torsion vibration) (Sepahi et al. 2021). Additionally, the absorption peaks located at  $1127$ ,  $1042$  and  $867 \text{ cm}^{-1}$  are attributed to the strength vibration of C-O groups. FT-IR spectra comparison of PLA-PVP and PLA fibers clearly show the presence of PVP structure in blend fibers. The PLA-PVP fiber spectrum exhibits the dominant peak of PVP at  $1663 \text{ cm}^{-1}$  related to the C=O stretching vibration (Wang et al. 2022). Small peaks at  $2872$ ,  $647$ , and  $576 \text{ cm}^{-1}$  which were absent in PLA; however, available in PVP pointed out that there was an association between PLA and PVP. These peaks are also in accordance with the studies of Ranimol et al. (2021) who reported similar results for neat PVP. A slight shift was noted in the peak from  $1269 \text{ cm}^{-1}$  to  $1291 \text{ cm}^{-1}$  upon essential oil incorporation to the PLA-PVP fiber. Moreover, the small peak between  $696$ - $591 \text{ cm}^{-1}$  showed the interaction of essential oil with the polymer matrix in the FT-IR spectra of PLA-PVP/MPEO.

FT-IR analysis results verify the existence of  $\text{CaCO}_3$  in the structure of the nanofibers. The increase in peak intensities at  $1452$  and  $867\text{ cm}^{-1}$  is the evidence which ascribed to  $-\text{CH}_2$  bending stretching and  $\beta$ -1, 4 glycosidic bonds, respectively (Terzioğlu, 2021).



**Figure 2.** SEM micrographs of electrospun webs a1) PLA, b1) PLA-PVP, c1) PLA-PVP/ $\text{CaCO}_3$ , d1) PLA-PVP/MPEO, e1) PLA-PVP/ $\text{CaCO}_3$ /MPEO (Magnification: 3 kX, scale; 2 μm) and fiber diameters (a2-e2)

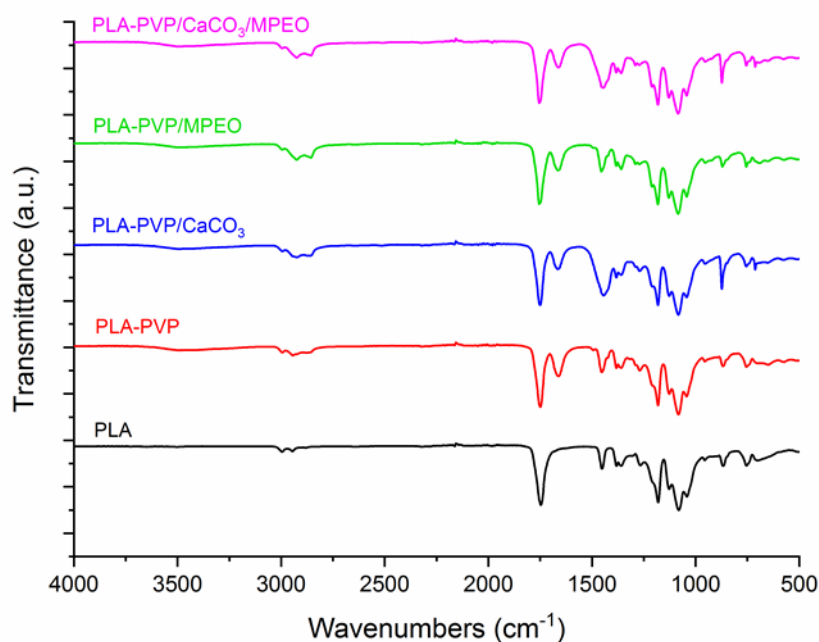


Figure 3. FT-IR spectra of electrospun webs

### Antimicrobial activity of the fibrous webs

Fruit peels are considered as valuable raw materials due to including various bioactive compounds and being low-cost materials. Essential oils are among the components present in agro wastes which may be a natural and safe source of antimicrobials (Saleem and Saeed, 2020). Various studies reported the antimicrobial potential of essential oil of *Citrus reticulata* L. peels against different microorganisms (Viuda-Martos et al. 2008, Song et al. 2020). In recent years, research studies focused on the development of mandarin essential oil loaded polymer-based antimicrobial materials (Song et al. 2020, Yabalak et al. 2021). Unfortunately, the fibers obtained in this study did not show any antimicrobial effect. This may be due to insufficient concentration of *C. reticulata* studied or minimal effects of solvents.

### CONCLUSION

Electrospinning provides a convenient platform to incorporate bioactive agents to fabricate active non-woven webs. In this research, bioactive composite fibers were successfully produced based on PLA/PVP, mandarin peel essential oil and nano- $\text{CaCO}_3$  by electrospinning. The fabricated composite fibers were characterized with SEM, FT-IR and antibacterial analyses. The incorporation of mandarin peel essential oil and nano- $\text{CaCO}_3$  remarkably affected the morphology of fibers. Slight changes were observed in the FT-IR spectra of essential oil and nano- $\text{CaCO}_3$  loaded fibers compared to neat PLA-PVP fibers indicating the interaction of additives and polymer matrix.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are thankful to Adaçal Industrial Minerals Company for supplying the nano-calcium carbonate.

### Conflict of Interest

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

### Author's Contributions

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

## REFERENCES

- Abdel-Aziz MM, Tamer ME, Elsherbiny EA, 2019. Effects of mandarin (*Citrus reticulata*) peel essential oil as a natural antibiofilm agent against *Aspergillus niger* in onion bulbs. *Postharvest Biology and Technology*, 156,110959.
- Aman M, Ramezani S, Hosseini, H. et al. 2021. Electrospun Antibacterial and Antioxidant Zein/Polylactic Acid/Hydroxypropyl Methylcellulose Nanofibers as an Active Food Packaging System. *Food Bioprocess Technol* 14:1529-1541.
- Amjadi S, Almasi H, Ghorbani M, Ramazani S, 2020. Reinforced ZnONPs/ rosemary essential oil-incorporated zeinelectrospun nanofibers by  $\kappa$ -carrageenan. *Carbohydrate Polymers*, 232,115800.
- Ahmadian S, Ghorbani M, Mahmoodzadeh F, 2020. Silver sulfadiazine-loaded electrospun ethyl cellulose/polylactic acid/collagen nanofibrous mats with antibacterial properties for wound healing. *International Journal of Biological Macromolecules*,162:1555-1565.
- Bulbul YE, Eskitoros-Togay ŞM, Demirtas-Korkmaz F, Dilsiz N, 2019. Multi-walled carbon nanotube-incorporating electrospun composite fibrous mats for controlled drug release profile, *International Journal of Pharmaceutics*, 568,118513.
- Bonan RF, Bonan PRF, Batista AUD, Sampaio FC, Albuquerque AJR, Moraes MCB, Mattoso LHC, Glenn GM, Medeiros ES, Oliveira JE, 2015. In vitro antimicrobial activity of solution blow spun poly(lactic acid)/polyvinylpyrrolidone nanofibers loaded with Copaiba (*Copaifera sp.*) oil. *Materials Science and Engineering: C*, 48:372-377.
- Çalhoğlu FC, Kesici Güler H, Sesli Çetin E, 2019. Emulsion electrospinning of bicomponent poly (vinyl pyrrolidone)/gelatin nanofibers with thyme essential oil. *Materials Research Express*, 6,125013.
- Erdoğan Eliuz EA, 2021. Antimicrobial Activity and Mechanism of Essential Oil of Endemic *Salvia hypargeia*. *Finc. & Mey. in Turkey. Indian Journal of Microbiology*, 61:291–297.
- Eghbalian M, Shavisi N, Shahbazi Y, Dabirian F, 2021. Active packaging based on sodium caseinate-gelatin nanofiber mats encapsulated with *Menthaspicata L.* essential oil and MgO nanoparticles: Preparation, properties, and food application. *Food Packaging and Shelf Life*, 29,100737.
- Gadelha de Oliveira E, Lima Machado PR, Silva Farias KJ, da Costa TR, AraújoMelo DM, Lacerda AF, Fernandes-Pedrosa MF, Cornélio AM, Antônio da Silva-Junio A, 2019. Tailoring structural properties of spray-dried methotrexate-loaded poly (lactic acid)/poloxamer microparticle blends. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 30,12.
- Hosseini F, Miri MA, Najafi M, Soleimanifard S, Aran M, 2021. Encapsulation of rosemary essential oil in zein by electrospinning technique. *Journal of Food Science*, 86:4070-4086.
- Hou J, Zhou G, Hu J, Wang Y, Gao S, 2021. Preparation and evaluation of PLA/PVP core-shell microparticles mat via single capillary electrospaying as a potential drug-loading material. *Polymer Bulletin*, 79(4):2173-2188.
- Kesici Güler H, Cengiz Çalhoğlu F, Sesli Çetin E, 2019. Antibacterial PVP/cinnamon essential oil nanofibers by emulsion electrospinning. *The Journal of The Textile Institute*, 110(2):302-310.
- Kohsari I, Shariatnia Z, Pourmortazavi SM, 2016. Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing bioactive silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 140:287-298.
- Mahdi AA, Al-Maqtari QA, Mohammed JK, Waleed Al-Ansi, Cui H, Lin L, 2021. Enhancement of antioxidant activity, antifungal activity, and oxidation stability of *Citrus reticulata* essential oil nanocapsules by clove and cinnamon essential oils. *Food Bioscience*, 43,101226.

- Parin FN and Yildirim K, 2021. Preparation and characterisation of vitamin-loaded electrospun nanofibres as promising transdermal patches. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 1(145):17-25.
- Parin FN, Terzioğlu P, Sicak Y, Yildirim K, Öztürk M, 2021. Pine honey-loaded electrospun poly (vinyl alcohol)/gelatin nanofibers with antioxidant properties. *The Journal of The Textile Institute*, 112(4):628-635.
- Parin FN, Ullah S, Yildirim K, Hashmi M, Kim IS, 2021. Fabrication and Characterization of Electrospun Folic Acid/Hybrid Fibers: In Vitro Controlled Release Study and Cytocompatibility Assays. *Polymers*, 13(20):3594.
- Ranimol G, Paul C, Sunka S, 2021. Optimization and efficacy studies of Laccase immobilized on Zein-Polyvinyl pyrrolidonenano fibrous membrane in decolorization of Acid Red 1. *Water Science & Technology*, 84(10-11):2703.
- Saleem M, Saeed MT, 2020. Potential application of waste fruit peels (orange, yellow lemon and banana) as wide range natural antimicrobial agent. *Journal of King Saud University - Science*, 32(1):805-810.
- Sepahi S, Kalae M, Mazinani S, Abdouss M, Hosseini SM, 2021. Introducing electrospun polylactic acid incorporating etched halloysite nanotubes as a new nanofibrous web for controlled release of Amoxicillin. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 11:245–258.
- Sinsup P, Teeranachaikekul V, Makarasen A, Chuenchom L, Prajongtat P, Techasakul S, Yingyuad P, Dechtrirat D, 2021. Zingiber cassumunar Roxb. Essential Oil-Loaded Electrospun Poly (lactic acid)/Poly(ethylene oxide) Fiber Blend Membrane for Antibacterial Wound Dressing Application. *Membranes*, 11(9):648.
- Sofi HS, Akram T, Tamboli AH, Majeed A, Shabir N, Sheikh FA, 2019. Novel lavender oil and silver nanoparticles simultaneously loaded onto polyurethane nanofibers for wound-healing applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 569,118590.
- Song X, Liu T, Wang L, Liu L, Li X, Wu X, 2020. Antibacterial Effects and Mechanism of Mandarin (*Citrus reticulata L.*) Essential Oil against *Staphylococcus aureus*. *Molecules*, 25(21):4956.
- Terzioğlu P, 2021. Electrospun Chitosan/Gelatin/Nano-CaCO<sub>3</sub> Hybrid Nanofibers for Potential Tissue Engineering Applications. *Journal of Natural Fibers*, 18(8):1207-1216.
- Viuda-Martos M, Ruiz-Navajas Y, Fernández-López J, Perez-Álvarez J. 2008. Antibacterial Activity of Lemon (*Citrus Lemon L.*), Mandarin (*Citrus Reticulata L.*), Grapefruit (*Citrus Paradisi L.*) and Orange (*Citrus Sinensis L.*) Essential Oils. *Journal of Food Safety*, 28:567–576.
- Wang Y, Liu Y, Qian Y, Lv L, Li X, Liu Y, 2022. Characteristics of MgO/PCL/PVP antibacterial nanofiber membranes produced by electrospinning technology. *Surfaces and Interfaces*, 28,101661.
- Yabalak E, Erdoğan Eliuz EA, Dilek Nazlı M, 2021. Evaluation of *Citrus reticulata* essential oil: Chemical composition and antibacterial effectiveness incorporated gelatin on *E. coli* and *S. aureus*. *International Journal of Environmental Health Research*, 11:1-10.
- Yavari Maroufi L, Ghorbani M, Mohammadi M, Pezeshki A, 2021. Improvement of the physico-mechanical properties of antibacterial electrospun poly lactic acid nanofibers by incorporation of guar gum and thyme essential oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 622,126659.
- Zhou Y, Miao X, Lan X, Luo J, Luo T, Zhong Z, Gao X, Mafang Z, Ji J, Wang H, Tang Y, 2020. Angelica Essential Oil Loaded Electrospun Gelatin Nanofibers for Active Food Packaging Application. *Polymers*, 12(2):299.

**Atf İçin:** Mert E, Aras A, 2022. İğdır Merkez ve Bazı Köy Okullarında İnsan Sağlığı Üzerinde Zararlı Etkisi Olduğu Düşünülen Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2322 - 2330.

**To Cite:** Mert E, Aras A, 2022. Analysis of Volatile Organic Compounds Considered to Have Harmful Effects on Human Health in İğdır Central and Some Village Schools. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2322 - 2330.

### **İğdır Merkez ve Bazı Köy Okullarında İnsan Sağlığı Üzerinde Zararlı Etkisi Olduğu Düşünülen Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi**

Erkan MERT<sup>1\*</sup>, Abdulmelik ARAS<sup>1</sup>

**ÖZET:** İş sağlığı ve güvenliği kapsamında, okullarda çalışanların ve öğrencilerin maruz kaldıkları ve insan sağlığı üzerinde etkisi olduğu düşünülen uçucu organik bileşiklerin ölçümü yapılmıştır. Bu çalışmanın değerlendirilmesinde ilgili mevzuat ve standartlarda belirlenen sınır değerleri referans alınmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen numuneler Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC/MS) ile ölçüme tabii tutulmuştur. Ölçüm için İğdır ili ve çevresinde belirlenen 10 okulda pasif hava örnekleme izleme cihazı 12 günlük bir zaman dilimi için bırakılmıştır. Elde edilen bulgulara göre toluen (6.8 µppm), aseton (5.4 µppm) ve etanol (39.5 µppm) değerleri okulların koordinatlarına göre farklılık göstererek diğer bileşiklere kıyasla yüksek bulunmuştur. Bu değerler kabul edilebilir referans aralıklarında olup, daha hassas cihaz ve yöntemlerle ileri ölçümler önerilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** İş hijyeni, uçucu organik bileşikler, GC/MS, hava kalitesi

### **Analysis of Volatile Organic Compounds Considered to Have Harmful Effects on Human Health in İğdır Central and Some Village School**

**ABSTRACT:** Within the scope of occupational health and safety, measurements of volatile organic compounds, which are thought to have an impact on human health and to which employees and students are exposed, were measured. In the evaluation of this study, the limit values determined in the relevant legislation and standards were taken as reference. The samples obtained within the scope of the study were subjected to measurement by Gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). For measurement, a passive air sampling monitoring device was left in 10 schools selected in and around İğdır province for a period of 12 days. According to the findings, toluene (6.8 µppm), acetone (5.4 µppm) and ethanol (39.5 µppm) values differed according to the coordinates of the schools and were found to be higher compared to other compounds. These values are within acceptable reference ranges, and further measurements with more sensitive instruments and methods are recommended.

**Keywords:** Occupational hygiene, volatile organic compounds, GC/MS, air quality.

<sup>1</sup>Erkan MERT ([Orcid ID:0000-0002-0598-8092](https://orcid.org/0000-0002-0598-8092)), Abdulmelik ARAS ([Orcid ID:0000-0001-7711-3298](https://orcid.org/0000-0001-7711-3298)), İğdır Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü, İğdır, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:**Erkan MERT, e-mail: merkan987@gmail.com

Bu çalışma Erkan MERT'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

1950'ler de yaklaşık 3 milyar olan dünya nüfusu hızla artarak 2022 yılında 8 milyar nüfusa ulaşmıştır. Bu artan nüfus sanayileşme ve şehirleşme faaliyetlerini artırmıştır. Bunun yanında çevresel sorunları da beraberinde getirmiştir. Sanayileşme faaliyetleri her ne kadar insan hayatını kolaylaştırma yönünde olumlu etkiye sahip olsa da insan sağlığına olumsuz etkisi olan çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Ekosistemde ki canlıların temel kaynakları; hava, toprak ve su çevresel kirliliğe sebep olan organik bileşiklerden büyük oranda etkilenmektedir. Bu organik bileşikler canlı yaşamın tüm basamaklarında insan eliyle yapılan kimyasallar, gübreler, pestisitler vb. maddelerin oranlarına bağlı olarak miktarlarında azalış ve artış eğilimi göstermiştir (Canlı ve Güzel, 2018). Günümüzde artarak sanayileşen bu şehirleşme düzeninde kirlilik düzeyi en yüksek seviyelere çıkmıştır. İnsan sağlığı, bu UOB kirliliğinden en çok okullarda eğitim gören öğrencileri, ilk çocukluk dönemi ve yaşlılık dönemini tetiklemektedir. Çocuklar kirlenmeye karşı yetişkinlere göre daha hassastırlar. Bilinmeyen düzeylerde ev içi kirlenmeye maruz kalan çocuklar okul ortamlarında büyük çoğunlukta zamanlarını geçirirler (Chithra ve Ark., 2012). Çeşitli çalışmalar, iç mekan hava kirliliğinde öğrenciler, öğretmenler ve diğer personel için uzun vadeli ve kısa vadeli sağlık sorunları olasılığını artırarak konforu, üretkenliği ve akademik performansına etki eder bir durum meydana getirdiğini bildirmiştir (Daisey ve Ark., 2000). Okul çağındaki bu çocukların çok sayıda olmasına ve ev içi kirlenmeye karşı duyarlılıklarına rağmen, bu konudaki bilgiler sınırlıdır (Godwin ve Batterman, 2007). Okul binalarındaki iç mekân kirliliği kaynakları, bina inşaatı ve tefrişatı için yüksek kirlilik yayan malzemelerin kullanımı, yetersiz drenajlı minimum çevre düzenlemesi, ısıtma türü, havalandırma ve klima üniteleri (HVAC), önleyici bakım eksikliği, kalabalık ortamlar ve havaya kimyasallar salınan temizlik ürünleri yer alır (Moriske ve Ark., 2008). Genel olarak, uçucu organik bileşiklerin neden olduğu kronik sağlık etkileri, kanserojen olmayan veya kanserojen olarak sınıflandırılabilir. Bazı UOB'ler astım ve alerjik reaksiyonlar gibi çeşitli ciddi sağlık etkileri ve semptomları ile ilişkili olabilir (Sofuoğlu ve Ark., 2011).

Bu çalışmanın amacı, uçucu organik bileşiklerin ölçülmesiyle doğal olarak havalandırılan okul binalarındaki iç ortam hava kalitesini gaz kromatografiölçümleri ile değerlendirmektir.

## MATERYAL ve METOT

### Nümunelerin GC/MS ile Analizi

İş sağlığı ve güvenliği hususunda çalışanların UOB maruziyetlerinin tespit edilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada ortam havasında uçucu organik bileşiklerin okul ortamlarında seviyesini tespit etmek için GC/MS gaz kromatografisi cihazı ve bu cihaza ait ölçüm ekipmanları kullanılmıştır. Ölçümlerin tutarlı olması ve kıyaslamaların yapılabilmesi için belirli koordinatlarda ölçümler yapılmıştır. Kapalı ortam havasındaki UOB'lerin analizi için örnekleme işlemi, sabit bir konumda ortam havasının aktif karbon tüpünden geçirilmesiyle gerçekleştirildi. Uçucu organik bileşik analizleri reaktifler kullanılarak aktif karbon ve çözücü desorpsiyonu metodu ile ön işlemden geçirildikten sonra, alev iyonizasyon dedektörü olan kapiler kolonlu gaz kromatografisi cihazında analiz edilmiştir. İç hava kalitesi parametreleri, doğal olarak havalandırılan farklı on tane okul binası seçilerek yapılan örnekleme çalışmaları, İğdır'ın farklı semtlerinde gerçekleştirilmiştir. Örnekleme istasyonları Cumhuriyet Caddesi, Topçular Mahallesi, Halfeli Beldesi, Alikamerli Mahallesi, 7 Kasım Mahallesi, Suveren Köyü, Sanayi Bölgesi ve Ermenistan sınırına yakın bölgelerde yer almaktadır. Örnekleme yapılacak her okul için, okul binasındaki seviye, yüzey, hacim, pencere sayısı, pencere yapısı, sınıftaki öğrenci sayısı, aktiviteler, döşeme, duvar ve tavan dâhil iç kaplama gibi özellikler bakımından benzer



olacak şekilde sınıflar seçildi. İzlenen her ortamda gaz örnekleme cihazı bırakıldı. Örnekleyiciler zeminden yaklaşık 1.5 m yükseklikte ve herhangi bir pencere veya kapıya 1 metreyi aşan bir mesafeye yerleştirildi. Uçucu organik bileşikler (UOB), termal desorpsiyona uygun pasif hava örnekleme izleme cihazı ile örneklendirildi. Manuel beslemeli hava numunesinin hızlı bir şekilde, herhangi bir pompa kullanmadan toplanması için tasarlanmıştır. Bu özelliğiyle, geleneksel numune torbası örnekleme metodlarına göre daha ekonomik bir çözüm sağlar. Aktif karbona örneklenmiş olarak gelen numune, bir deney tüpü içerisine alınır. Tüpün üzerine 1 mL karbon disülfür eklenir. Tüp kapatılarak soğuk ultrasonik su banyosunda 10 dk kadar bekletilir. Daha sonra tüp santrifüj cihazına koyularak aktif karbon iyice çökene kadar santrifüj cihazında bekletilir. Çökme tamamlandıktan sonra karbon disülfür vialle alınarak GC/FID sistemine enjekte edilmiştir.

### Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometresi (GC/MS) Cihazının Özellikleri

Gaz Kromatografisi cihazı TRB 5 Teknokroma Capillary Column ile donatılmış olup kolon iç çapı 0.25 mm, kolon kalınlığı 1.4 µm ve kolon uzunluğu 30 m'dir. Cihazda FID dedektörü kullanıldı. Dedektör sıcaklığı 280 °C olarak ayarlandı.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Ortamdan numune alınmadan önce o bölgenin UOB'lere karşı daha hasas noktalar olması ve belirtilen kimyasalların bu mevkilerde yer alması sebebiyle tespit edilmesi hedeflenen bileşikler iç ortam havası içerisinden yola çıkılarak liste haline getirilmiştir. Çalışmada yapılan analizler neticesinde ortamda 1, 2 -diklorobenzen (o- Diklorobenzen), 1, 2, 3-Triklorobenzen, 1, 2, 4-triklorobenzen, 1, 3-Diklorobenzen, 1, 4-Diklorobenzene, aseton, benzen, etanol (etilakol), etilasetat, etilbenzen, izopropanol, kloroform, m, p-ksilen, o-ksilen ve tolüen bileşikleri saptanmıştır. Bu ölçümün yapıldığı noktalardaki konsantrasyon farkının nedeni olarak da okulların fiziksel çevresi, bulunduğu rakım, okullarda bulunan öğrenci sayısı, okullardaki mevcut teknolojik cihazlar, okulların iç cephesinde kullanılan boyalar ve trafiğe yakınlık olduğu öngörülmüştür. Bu sebeplerden ötürü gerçekleştirilen ölçümlerde de görüldüğü üzere en yüksek konsantrasyona sahip uçucu organik toluene olarak bulunmuştur. Yayıldığı merkez noktadaki konsantrasyonu  $0.0068 \text{ mg m}^{-3}$  olarak ölçülmüştür. Yönetmelikte belirlenen kanserojen veya mutajen maddelerle yapılan çalışmalarda sağlık ve güvenlik önlemleri hakkında sınır değer  $192 \text{ mg m}^{-3}$ 'dür. Occupational Safety and Health Administration'de (OSHA) ve National Institute for Occupational Safety and Health'de (NIOSH) belirlenen sınır değer  $375 \text{ mg m}^{-3}$  'dür. Çalışmada ölçülen değer hem ulusal hem de uluslararası yönetmeliklerde belirtilen sınır değerlerin altındadır. Gerçekleştirilen analizlerde ölçüm noktalarının merkezinde rastlanan en yüksek konsantrasyona sahip ikinci bileşik ise etanol olmuştur. Yayıldığı merkez noktadaki konsantrasyonu  $0.0395 \text{ mg m}^{-3}$  olarak ölçülmüştür. Occupational Safety and Health Administration (OSHA) ve National Institute for Occupational Safety and Health'de (NIOSH) belirlenen sınır değer  $1900 \text{ mg m}^{-3}$  'dür. Ölçülen değer hem ulusal hem de uluslararası yönetmeliklerde belirtilen sınır değerlerin altındadır. UOB'lerden aseton, propanon ya da dimetil keton,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  formüllü uçucu organik bir kimyasaldır. Aseton için kimyasal maddelerle çalışmalarda sağlık ve güvenlik önlemleri hakkında yönetmelikte belirlenen sınır değer  $1210 \text{ mg m}^{-3}$ 'tür. Occupational Safety and Health Administration'de (OSHA) sınır değer  $2400 \text{ mg m}^{-3}$  ve National Institute for Occupational Safety and Health'de (NIOSH) belirlenen sınır değer  $590 \text{ mg m}^{-3}$ 'tür. Sahada ölçülen bu değer hem ulusal hem de uluslararası mevzuatta belirtilen eşik değerlerin altında bir değere sahiptir. Saha çalışmasında yapılan okullardaki iç ortam havasından alınan örneklerde uçucu organik bileşiklerin analiz değerleri aşağıdaki Çizelge 1 ve 2 de verilmiştir.

## İğdır Merkez ve Bazı Köy Okullarında İnsan Sağlığı Üzerinde Zararlı Etkisi Olduğu Düşünülen Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi

Çizelge 1. Okullardaki iç ortam havasından alınan örneklerde Uçucu Organik Bileşiklerin analiz değerleri ( $\mu\text{ppm}=10^{-9} \text{ mg m}^{-3}$ )

Kimyasal bileşikler	Okul 1 (15 Temmuz Anadolu lisesi) ( $\mu\text{ppm}$ )	Okul 2 (Halfeli İMKB İ.O.) ( $\mu\text{ppm}$ )	Okul 3 (Mahmut Nedim Koyuncu İ.O.) ( $\mu\text{ppm}$ )	Okul 4 (Fen Lisesi) ( $\mu\text{ppm}$ )	Okul 5 (İmam Hatip Kız Lisesi) ( $\mu\text{ppm}$ )
Dikloro Benzen (O-Dikloro Benzen)	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
1.2.3-Trikloro Benzen	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8
1.2.4-Trikloro Benzen	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8
1.3-Dikloro Benzen	<1.9	<1.9	<1.9	<1.9	<1.9
1.4-Dikloro Benzen	<1.9	<1.9	<1.9	<1.9	<1.9
<b>Aseton</b>	<b>5.4</b>	<b>4.9</b>	<b>5.1</b>	<b>4.2</b>	<b>4.3</b>
Benzen	<2.9	<2.9	<2.9	<2.9	<2.9
<b>Etanol (Etilalkol)</b>	<b>13.7</b>	<b>14.5</b>	<b>16.8</b>	<b>11.7</b>	<b>12.3</b>
Etilasetat	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2
Etilbenzen	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7
İzopropanol	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3
Kloroform	<2.4	<2.4	<2.4	<2.4	<2.4
M.P-Ksilen	<2.9	<2.9	<2.9	<2.9	<2.9
O-Ksilen	<2.8	<2.8	<2.8	<2.8	<2.8
<b>Toluen</b>	<b>4.2</b>	<b>3.1</b>	<b>5.6</b>	<b>4.1</b>	<b>5.3</b>

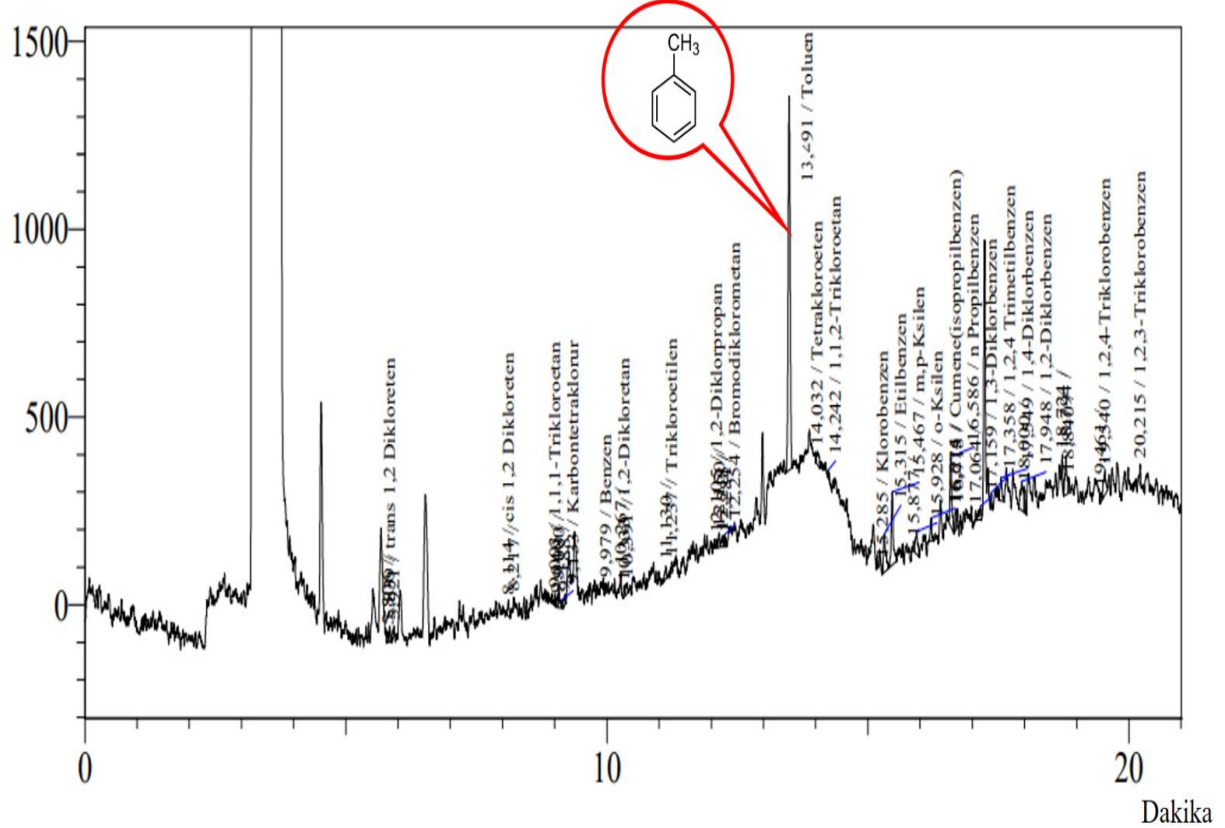
Çizelge 2. Okullardaki iç ortam havasından alınan örneklerde uçucu organik bileşiklerin analiz değerleri ( $\mu\text{ppm}=10^{-9} \text{ mg m}^{-3}$ )

Kimyasal bileşikler	Okul 6 (Şehit Emin Güner O.O.) ( $\mu\text{ppm}$ )	Okul 7 (Taş Burun İ.O.) ( $\mu\text{ppm}$ )	Okul 8 (Şehit Er Abdulcabbar Parin İ.O.) ( $\mu\text{ppm}$ )	Okul 9 (Suveren Köyü İ.O.) ( $\mu\text{ppm}$ )	Okul 10 (İğdır İMKB Anadolu Lisesi) ( $\mu\text{ppm}$ )
Dikloro Benzen (O-Dikloro Benzen)	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
1.2.3-Trikloro Benzen	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8
1.2.4-Trikloro Benzen	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8
1.3-Dikloro Benzen	<1.9	<1.9	<1.9	<1.9	<1.9
1.4-Dikloro Benzen	<1.9	<1.9	<1.9	<1.9	<1.9
<b>Aseton</b>	<b>4.2</b>	<b>4.2</b>	<b>4.2</b>	<b>4.2</b>	<b>4.2</b>
Benzen	<2.9	<2.9	<2.9	<2.9	<2.9
<b>Etanol (Etilalkol)</b>	<b>18.1</b>	<b>39.5</b>	<b>10.5</b>	<b>12.0</b>	<b>13.3</b>
Etilasetat	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2
Etilbenzen	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7
İzopropanol	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3
Kloroform	<2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
M.P-Ksilen	<2.7	<2.9	<2.9	<2.9	<2.9
O-Ksilen	<2.9	<2.8	<2.8	<2.8	<2.8
<b>Toluen</b>	<2.8	<b>55</b>	<2.8	<b>6.8</b>	<2.8

Çizelge 3. 28 tane UOB'nin yer aldığı çalışma ortamındaki kantitatif değerler

S.N.	Kimyasalın Adı	Ahınma zamanı	Alan	Yükseklik	Konsantrasyon	Birim
1)	Diklormetan	0.000	0	0	0.000	ppm
2)	Trans 1.2 Dikloreten	5.839	61	40	1.028	ppm
3)	Cis 1.2 Dikloreten	8.114	80	43	0.625	ppm
4)	Kloroform	0.000	0	0	0.000	ppm
5)	1.1.1-Trikloreten	9.003	30	27	1.256	ppm
6)	Karbontetraklorur	9.133	21	21	0.160	ppm
7)	Benzen	9.979	42	25	0.263	ppm
8)	1.2-Dikloreten	10.333	39	24	-0.205	ppm
9)	Trikloroetilen	11.237	47	28	-0.616	ppm
10)	1.2-Dikloropropan	12.105	24	21	-0.280	ppm
11)	Bromodiklorometan	12.254	40	29	-1.271	ppm
12)	<b>Toluen</b>	<b>13.491</b>	<b>2482</b>	<b>989</b>	<b>4.543</b>	<b>ppm</b>
13)	Tetrakloroeten	14.032	107	34	1.409	ppm
14)	1.1.2-Trikloroetan	14.242	37	22	0.994	ppm
15)	Dibromoklorometan	0.000	0	0	0.000	ppm
16)	Klorobenzen	15.285	17	29	0.732	ppm
17)	Etilbenzen	15.315	298	99	0.372	ppm
18)	M.P-Ksilen	15.467	526	192	0.754	ppm
19)	O-Ksilen	15.928	184	56	0.629	ppm
20)	Stiren	0.000	0	0	0.000	ppm
21)	Cumene (Izopropilbenzen)	16.214	125	58	0.434	ppm
22)	N Propilbenzen	16.586	452	183	0.394	ppm
23)	1.3-Diklorbenzen	17.159	101	35	0.418	ppm
24)	1.2.4 Trimetilbenzen	17.358	41	29	0.427	ppm
25)	1.4-Diklorbenzen	17.549	152	60	0.698	ppm
26)	1.2-Diklorbenzen	17.948	295	75	1.304	ppm
27)	1.2.4-Triklorbenzen	19.540	208	62	1.217	ppm
28)	1.2.3-Triklorbenzen	20.215	67	51	0.440	ppm

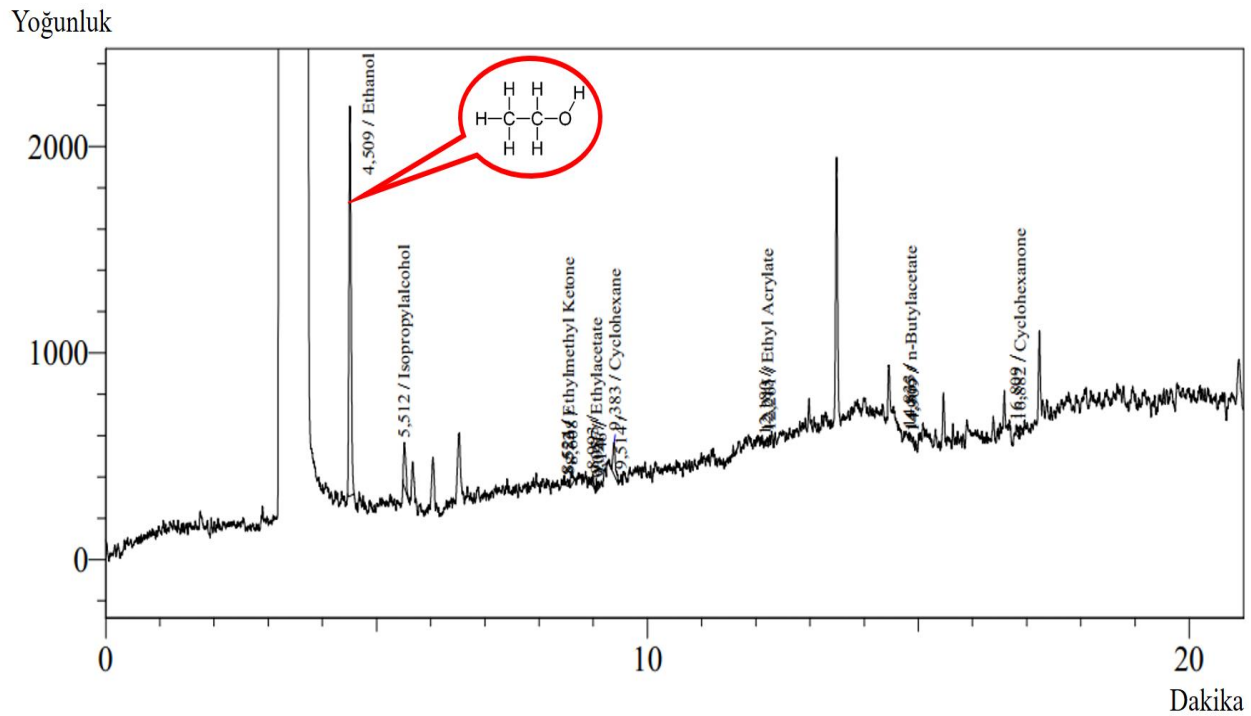
Yoğunluk



Şekil 1. Uçucu organik bileşiklerin rakamsal verilerini gösteren pik çizimi

Çizelge 4. Çalışma ortamındaki 8 tane UOB'ninyer aldığı nicel değerler

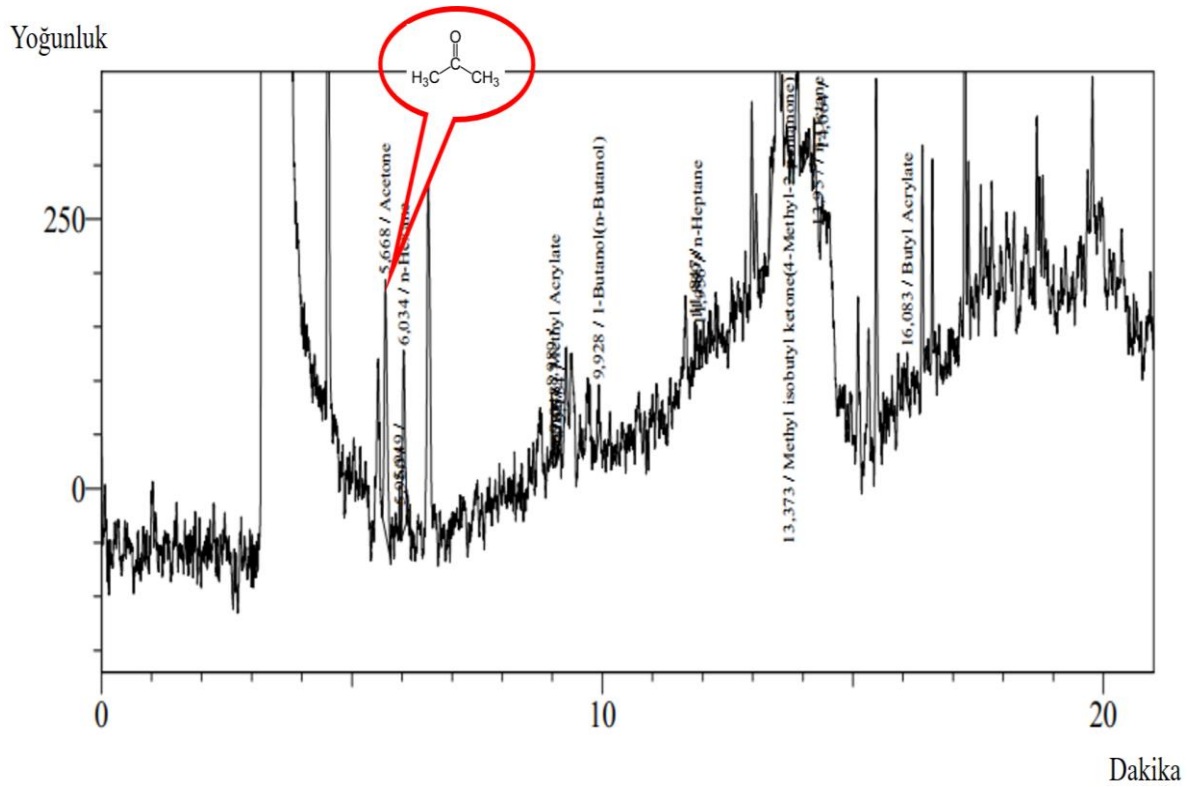
S.N.	Kimyasalın Adı	Alınma zamanı	Alan	Yükseklik	Konsantrasyon	Birim
1	Etanol	4.509	5157	1871	19.190	ppm
2	İzopropilalkol	5.512	651	214	2.504	ppm
3	Etilmetilketon	8.552	28	31	0.635	ppm
4	Etilasetat	9.057	90	61	0.512	ppm
5	Kloroheksan	9.383	531	154	1.892	ppm
6	Etilasetat	1.215	54	39	0.468	ppm
7	N-Butilasetat	14.865	38	28	0.277	ppm
8	Kloroheksanon	16.882	83	51	0.653	ppm



Şekil 2. Uçucu organik bileşiklerin nicel değerlerini gösteren pik çizimi

Çizelge 5. UOB'lerin çalışma ortamındaki 8 tane bileşiğin yer aldığı kantitatif değerler

S.N.	Kimyasalın Adı	Alınma zamanı	Alan	Yükseklik	Konsantrasyon	Birim
1	Aseton	5.668	535	190	1.983	ppm
2	N-Hekzan	6.042	833	253	2.870	ppm
3	Metil Asetat	9.057	92	61	-0.063	ppm
4	1-Butanol(n-Butanol)	9.959	116	74	0.594	ppm
5	N-Heptan	11.866	168	53	1.179	ppm
6	Metil izobutil keton	13.269	177	50	0.655	ppm
7	N-Oktan	13.992	332	84	1.128	ppm
8	Butil Asetat	16.094	70	33	0.837	ppm



Şekil 3. UOB'lerin kantitatif değerlerini veren pik gösterimi

Çizelge 6.UOB'lerin Eşik Sınır Değerleri (mg/m<sup>3</sup>)

Kimyasal Madde	ULUSAL		ULUSLARARASI			
	KMÇSGÖHY		OSHA		NIOSH	
	TWA	STEL	TWA	STEL	TWA	STEL
1.2-Dikloro Benzen	122	306	300	-	300	-
Dikloro Benzen (O-DikloroBenzen)	122	306	300	-	300	-
1.2.3-Trikloro Benzen	-	-	-	-	-	-
1.2.4-Trikloro Benzen	15.1	37.8	-	-	40	-
1.3-Dikloro Benzen	-	-	-	-	-	-
1.4-Dikloro Benzen	-	-	450	-	-	-
Aseton	1210	-	2400	-	590	-
Benzen	-	-	3.19	15.95	0.319	3.19
Etanol (Etilalkol)	-	-	1900	-	1900	-
Etil Asetat	-	-	1400	-	1400	-
Etil Benzen	442	884	435	-	435	545
İzopropil Alkol	-	-	980	-	980	1225
Kloroform	10	-	-	-	-	-
M.P-Ksilen	221	442	435	-	435	655
O-Ksilen	221	442	435	-	435	655
Toluen	192	384	750	1130	375	560

**KMÇSGÖHY:** Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik. **OSHA** : Occupational Safety & Health Administration. **NIOSH:** National Institute for Occupational Safety and Health. **TWA:** 8 saatlik belirlenen referans süre için ölçülen veya hesaplanan zaman ağırlıklı ortalama. **STEL:** Başka bir süre belirtilmedikçe, 15 dakikalık bir süre için aşılmaması gereken maruziyet üst sınır değeri. **NOT:** Benzen için kanserojen veya mutajen maddelerle çalışmalarda sağlık ve güvenlik önlemleri hakkında yönetmelik'te 3.25 mg m<sup>-3</sup> sınır değeri verilmiştir.

Hava analiz işleminin gerçekleştirildiği bölgede toplam 10 noktada uçucu organik bileşiklerin tayini yapılmış. Okullarda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda ortalama konsantrasyonlar aseton  $0.0054 \text{ mg m}^{-3}$ , etanol  $0.0395 \text{ mg m}^{-3}$ , toluen  $0.0068 \text{ mg m}^{-3}$  olarak tespit edilmiştir. Yapılan analizler neticesinden tespit edilen kirletici konsantrasyonları ulusal çapta kimyasal maddelerle çalışmalarda sağlık ve güvenlik önlemleri hakkında yönetmelik ile kanserojen veya mutajen maddelerle çalışmalarda sağlık ve güvenlik önlemleri hakkında yönetmelik çerçevesinde değerlendirilmiştir. Uluslararası çapta ise Occupational Safety and Health Administration (OSHA) ve National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) çerçevesinde değerlendirilmiştir. Toluene ortalama değer kanserojen veya mutajen maddelerle çalışmalarda sağlık ve güvenlik önlemleri hakkında yönetmelikte belirtilen sınır değerlerin altında çıkmıştır. Çizelge 1 ve çizelge 2’de anlaşıldığı üzere diğer kirletici konsantrasyonları da hem ulusal hem de uluslararası yönetmeliklerde belirtilen sınır değerlerin altındadır. Okul 1.2.3 ve 5’te yapılan analizlerde uçucu organik bileşiklerden genellikle aseton, toluen ve etanol değerleriyle karşılaşılmıştır. Okul 4.7 ve 9’da genellikle toluen ve etanol bileşiklerine rastlanılmış. Okul 6.8 ve 10’da çoğunlukla etanol bileşikleriyle rastlanılmıştır. Bu uçucu organik bileşiklerin farklı değerlerde ve bazı okullarda rastlanmamasının nedeni ise okulların bulunduğu iç ve dış ortamdaki kaynaklandığı düşünülmektedir. Havada yer alan uçucu organik bileşiklerin en önemli kaynakları boya, tekstil, petrol ve türevleri gibi endüstriyel faaliyetler ile kentsel akış ve atıksu deşarjları öngörülmektedir (Tsuchiya, 2010; Bloemen ve Ark., 1993).

Bu çalışmanın benzeri İtalya Bari üniversitesi Kimya bölümünde yapılmıştır (Farella ve ark., 2013). Bulunan değerler benzerlik gösterip uluslararası IARC ve IAQ değerleriyle karşılaştırılıp uçucu organik bileşiklerin insan sağlığı üzerindeki etkisine değinilmiştir.

## SONUÇ

Elde edilen bulgular, uçucu organik bileşiklerin hayatımızın her safhasında yer aldığını göstermektedir. Okullarda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda ortalama konsantrasyonlar aseton  $0.0054 \text{ mg m}^{-3}$ , etanol  $0.0395 \text{ mg m}^{-3}$  ve toluen  $0.0068 \text{ mg m}^{-3}$  olarak çıkan bu değerler çalışanların ve öğrencilerin parfüm ve türevleri, saç boyama ve şekillendirici ürünlerin kullanılması, pandemi süresince hijyen şartlarına uygun hareket edilmesi için dezenfektan amaçlı kolonya gibi ürünlerin kullanılması etkili olduğu sonucu çıkarılabilir. Bazı okullarda farklı değerlerin çıkması ise; trafik ve nüfus yoğunluğuna veya ısınma amaçlı yakıt kullanımı gibi çevresel faktörlerin de uçucu organik bileşik ölçümünde etkili olduğu düşünülebilir. İğdır ilinin topoğrafik konumu bir ova şeklinde olması ve kuvvetli bir hava sirkülasyonu olamaması çevresel faktörler kapsamında değerlendirmemiz mümkündür.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

## KAYNAKLAR

- Apte, M.G., Fisk, W.J., and Daisey, J.M, 2000. Associations Between Indoor CO<sub>2</sub> Concentrations and Sick Building Syndrome Symptoms in US Office Buildings: An Analysis of the 1994-1996 BASE Study Data. (LBNL 44385) Indoor Air. 10:246-257.
- Batterman S, Metts T, Kalliokoski P, Barnett E. 2002. Lowflow active and passive sampling of VOCs using thermal desorption tubes: theory and application at an offset printing facility. Journal of Environmental Monitoring. 4: 361–370.

- Bilge A, Sevil V, 2006. İç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşikler ve sağlık üzerine etkileri. *Trakya Uni J Natur Science*; 2: 109-116.
- Blondeau P, Iordache V, Poupard O, Genin D, Allard F, 2005. Relationship between Dış mekan and Kapalı air quality in eight French okuls. *Kapalı Air* 15: 2–12.
- Güzel B, Canlı O, Öktem Olgun E, 2018. Sularda bulunan uçucu organik bileşikler ve sağlığa etkileri . *Anadolu University Journal of Science and Technology C - Life Sciences and Biotechnology* . 7 (2) . 277-290.
- Chithra VS. Shiva Nagendra SM, 2012. Kapalı air quality investigations in a naturally ventilated okul building located close to an urban roadway in Chennai. India. *Build. Environ.* 54: 159–167.
- Erol A. Ayla D. Mustafa Ö, 2012. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve sağlığa etkileri. *Mehmet Akif Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi.* 3(1): 45-52.
- De Gennaro G, Farella G, Marzocca A, Mazzone A, Tutino M, 2013. Indoor and outdoor monitoring of volatile organic compounds in school buildings: Indicators based on health risk assessment to single out critical issues. *International Journal of Environmental Research and Public Health.* 10(12). 6273-6291.
- Godwin C, Batterman S, 2007. *Indoor Air* 2007; 17: 109–121
- Guo H, Murray F, 2001. Characterization of total volatile organic compound emissions from paints. *Clean Product and Processes.* 3: 42-8.
- Guo H, Murray F, Wilkinson S, 2000. Evaluation of total volatile organic compound emissions from adhesives based on chamber tests. *Journal of the Air and Waste Management Association.* 50: 199-206.
- Hodgson MJ. Frohlinger J. Permar E. Tidwell C. Traven ND. Olenchock SA. Karpf M. 1991. Symptoms and micro-environmental measures in non-problem buildings. *J. Occup. Med.* 33: 527–533.
- Lee C, Dai Y, Chien C, Hsu D, 2006. Characteristics and health impacts of volatile organic compounds in photocopy centers. *Environmental Research.* 100: 139-149.
- Maronı M, Seifert B, Lindvall T, 1995. *Indoor Air Quality –A Comprehensive Reference Book.* Elsevier. Amsterdam.
- Mehmet Emin A, Senar A, Fatma B, Arzu T, 2015. Atıksuların sulamada kullanımı. toprak ve üründe kalıcı organik kirleticiler. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi,* 20(2): 99-110.
- Moriske Heinz-Jörn, Innenraumlufthygiene-Kommission Deutschland, 2008. Leitfaden für die Innenraumhygiene in Schulgebäuden. Umweltbundesamt.
- Oeder S, Dietrich S, Weichenmeier I, Schober W, Pusch G, Jörres RA, Schierl R, Nowak D, Fromme H, Behrendt H, Buters JT, 2012. Toxicity and elemental composition of particulate matter from dış mekan and kapalı air of ilköğretim okuls in Munich. Germany. *Kapalı Air* 22: 148–158.
- Ömer Faruk T, 2010. Çevre sağlığı. Ankara GATA Basımevi. Ankara. pp. 10-11.
- Poupard O, Blondeau P, Iordache V, Allard F, Statistical. 2005. Analysis of parameters influencing the relationship between Dış mekan and Kapalı air quality in okuls. *Atmos. Environ.* 39: 2071–2080.
- Schneider MJ, 2010. *Introduction to Public Health.* Jones & Bartlett Learning. Sudbury.
- Sofuoglu A, Odabas M, Tasmemir Y, Khalili NR, Holsen TM, 2001. Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air. *Atmospheric Environment.* 35: 6503–6510.
- Sofuoglu SC, Aslan G, Inal F, Sofuoglu A, 2011. An assessment of Kapalı air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary okuls. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 214: 38–46.
- Tehrani R, Van Aken B, 2014. Hydroxylated polychlorinated biphenyls in the environment: sources. fate. and toxicities. *Environ Science and Pollut Research;* 21(10): 6334-6345.
- Vural N, 2005. *Toksikoloji.* Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları. Ankara.

## **İnterferon Beta-1a İlacının Enzim İnhibisyon Etkilerinin İncelenmesi**

Lokman DURMAZ<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu araştırmada, interferon beta-1a (IFN $\beta$ -1a) ilacının enzim inhibisyon etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla IFN $\beta$ -1a ilacının insan eritrosit karbonik anhidraz izoenzimi I ve II (hCA I ve II) ile asetilkolinesteraz (AChE), bütirilkolinesteraz (BChE) enzimleri üzerine in vitro da enzim analizleriyle enzim inhibisyon etkileri açıklanmıştır. Bununla birlikte Sepharose-4B-L-Tirozin afinite kolon kromatografisi ile hCA I ve II izoenzimleri insan eritrositlerinden saflaştırıldı. Ardından IFN $\beta$ -1a ilacının hCA I, II izoenzimleri ve AChE, BChE enzimleri üzerine inhibisyon etkileri belirlenmiştir ve IC<sub>50</sub> ve K<sub>i</sub> değerleri hesaplanmıştır. Bu çalışmada hCA I izoenzimi için IC<sub>50</sub> ve K<sub>i</sub> değerleri sırasıyla 1.73  $\mu$ M ve 0.78  $\pm$  0.21  $\mu$ M olduğu bulunmuştur. Aynı parametreler hCA II izoenzimi için 1.33  $\mu$ M ve 1.46  $\pm$  0.13  $\mu$ M olduğu hesaplanmıştır. Enzim ile ilgili yapılan çalışmalarda IC<sub>50</sub> ve K<sub>i</sub> değerleri AChE enzimi için sırasıyla 13.86  $\mu$ M ve 14.47  $\pm$  4.81  $\mu$ M olduğu bulunmuştur. Enzim ile ilgili yapılan çalışmalarda son olarak IC<sub>50</sub> ve K<sub>i</sub> değerleri BChE enzimi için sırasıyla 18.72  $\mu$ M ve 12.80  $\pm$  4.38  $\mu$ M olduğu bulunmuştur. Enzim ile ilgili yapılan çalışmalarda her iki CA izoenzimi için asetazolamid, AChE ve BChE enzimleri için ise Takrin standart olarak kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Asetilkolinesteraz, bütirilkolinesteraz, enzim inhibisyonu, hCA, interferon beta-1a

### **Investigation of Enzyme Inhibition Effects of Interferon Beta-1a Drug**

**ABSTRACT:** In this study, the enzyme inhibition effects of interferon beta-1a (IFN $\beta$ -1a) have been investigated. For this purpose, enzyme inhibition effects of IFN $\beta$ -1a on human erythrocyte carbonic anhydrase isoenzyme I and II (hCA I and II) isoenzymes and acetylcholinesterase (AChE), butyrylcholinesterase (BChE) enzymes have been examined by in vitro analysis. In addition, hCA I and II isoenzymes were purified from human erythrocytes by Sepharose-4B-L-Tyrosine affinity column chromatography. Then, inhibition effects of IFN $\beta$ -1a on hCA I, II isoenzymes and AChE, BChE enzymes have been determined and IC<sub>50</sub> and K<sub>i</sub> values have been calculated. In this study, IC<sub>50</sub> and K<sub>i</sub> values have been found to be 1.73  $\mu$ M and 0.78  $\pm$  0.21  $\mu$ M for hCA I isoenzyme, respectively. The same parameters have been calculated as 1.33  $\mu$ M and 1.46  $\pm$  0.13  $\mu$ M for the hCA II isoenzyme. In studies on the enzyme, IC<sub>50</sub> and K<sub>i</sub> values have been found to be 13.86  $\mu$ M and 14.47  $\pm$  4.81  $\mu$ M for AChE enzyme, respectively. Finally, in studies on the enzyme, the IC<sub>50</sub> and K<sub>i</sub> values were found to be 18.72  $\mu$ M and 12.80  $\pm$  4.38  $\mu$ M for the BChE enzyme, respectively. In enzyme studies, acetazolamide was used for both CA isoenzymes and Tacrine was used for AChE and BChE enzymes as standard.

**Keywords:** Acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, enzyme inhibition, hCA, IFN $\beta$ -1a

<sup>1</sup> Lokman DURMAZ (Orcid ID: 0000-0002-3773-5751), Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Çayırılı Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Çayırılı, Erzincan, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Lokman DURMAZ, e-mail: lokmandurmaz25@gmail.com



## GİRİŞ

Nörodejeneratif hastalık (NH), Alzheimer hastalığı (AH), Parkinson hastalığı (PH), Huntington hastalığı (HH), Multiple skleroz (MS) gibi hastalıkların içeren, merkezi sinir sistemi dejenerasyonunun neden olduğu, kronik olarak ilerleyen ve bağışıklığı azaltan hastalıktır. NH, spesifik nöronların birçoğunun işlevlerinin bozulması ve kaybı ile karakterize bir hastalıktır (Nelson ve ark., 2008; Li ve ark., 2017). NH'lerin, tedavisinde ciddi tıbbi sorunlar oluşmaktadır. Bu hastalıkların karmaşık yapısından ve genel metabolizmayı etkilediğinden dolayı tedavide birçok zorluklarla karşılaşılır. Son yıllarda NH'ler ile ilgili araştırmalara bakıldığı zaman terapötik stratejilere ve farklı patojeniklere özgü ilaçlar ortaya çıkmıştır; örneğin AH tedavisinin klinik çalışmalarında bu tür ilaçlar kullanılmıştır. AH, yaşlanmayla birlikte demans, hafıza kaybı, bilişsel azalma ile kendini gösteren en yaygın nörodejeneratif bozukluklardan birisi olarak karakterize edilir (Zhang ve ark., 2016; Li ve ark., 2017).

MS, demiyelinizasyon, enflamasyon iltihaplı hasarı ile karakterize, genç yetişkinlerde görülebilen merkezi sinir sisteminin kronik otoimmün bir hastalığıdır (Paty ve ark., 1999; Mikol ve ark., 2005). MS hastalığının tedavisinde birçok yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden birisi de IFN denilen işlevsel proteinlerin kullanılmasıdır. Bu çalışmada IFN $\beta$ -1a ilaç tedavisi üzerinde durulacaktır. IFN $\beta$ -1a, hastalarda 44 mcg dozunda haftada üç kez deri altına enjeksiyonla uygulanır. IFN $\beta$ -1a, hastalığın ertelenmesinde, atak sayısını azaltmada, yeni lezyonların oluşmasının baskılanmasında oldukça etkilidir. Bu etki, RRMS (Relapsing Remitting MS) hastalarında manyetik rezonans görüntüleme ile gözlemlenmiştir; ancak IFN $\beta$ -1a tedavisi ile ilgili yan etkiler ise laboratuvarında influenza benzeri semptomlar şeklinde görülmüştür (Walther ve ark., 1999; Mikol ve ark., 2005).

İnterferonlar (IFN'lar) sitokinlerin bir grubu olup virüslere karşı savunmada ilk görevi üstlenirler. IFN'ların viral enfeksiyonlara karşı koruyucu rolleri vardır. IFN ailesi tip I, II ve III, IFN'lardan oluşur. IFN'lar, tümör hücrelerine karşı hücre sel büyümede ve immün yanıtta sayısız ilave fonksiyonlara sahiptir (Platanias ve ark., 2005; McNab ve ark., 2015; Wack ve ark., 2015; Chunga ve ark., 2020). IFN'lar, ilk olarak 1957'de kuvvetli antiviral elemanlar olarak betimlenmiştir. Sitokinler, büyüme ve farklılaşma faktörleri olarak sınıflandırılmıştır. Bunun sonucu olarak IFN'ların salgılanan protein olduğu tespit edilmiştir. IFN'lar sitokin ailesinin bir unsurudur. Ayrıca immün sistemin anahtar molekülü olduğu düşünülmektedir. (Sen ve ark., 1992; Tying ve ark., 1995; Peters ve ark., 1996; van Boxel-Dezaire ve ark., 2006; Rudick ve ark., 2011) çalışmalarında IFN'ların 2 tipi olduğundan bahsedilmiştir. IFN: Tip I (örneğin; IFN $\alpha$ , IFN $\beta$ , IFN $\tau$ , IFN $\omega$ ) ve tip II (IFN $\gamma$ ). Tip I ve tip II IFN'ların her ikisi de nispeten küçük molekül ağırlığına (~15–25 kDa) ve benzer yapıya sahip, alfa sarmalları ve beta kırmalı yapıları olan, kompakt, düzenli, protein yapısında tek zincirli polipeptitlerdir.

Enzimler, biyokimyasal reaksiyonları hızlandıran ve herhangi bir yan ürün oluşturmayan, %100'lük bir ürün verimi sağlayan, aminoasitlerden oluşan makromoleküllerdir. Enzimler metabolizma için önemlidir ve birçok metabolik enzim vardır. Bunlar: hCA I ve II izoenzimleri ile AChE ve BChE enzimi gibi enzimlerdir.

CA enzimi, karbondioksitin bikarbonat ve H<sup>+</sup> iyonuna dönüştüren önemli bir metabolik enzimdir. Karbonat liyaz, karbonat dehidrataz enzimleri karbonik anhidraz (CA, E.C 4.2.2.1) olarak da bilinir. Bu enzim CO<sub>2</sub>'in HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonuna karşılıklı tersinir olarak dönüşümünü katalizler. CA enzimi, tek ve çok hücreli canlılarda tümör oluşumu, kalsifikasyon, kemik rezorpsiyonu, glikoneogenez, elektrolit sentezi, solunum, asit ve baz dengesi gibi olaylarda etkilidir ve aynı zamanda önemli rol oynar (Gul ve ark.,2016; Ozbey ve ark., 2016; Polat Köse ve Gülçin, 2021; Mahmudov ve ark., 2022).

Bunun yanısıra CA inhibitörlerinin glokom, ülser ve osteoporoz gibi çeşitli hastalıklarda faydalı ve önemli olduğu belirlenmiştir (Erdemir ve ark., 2018; Mahmudov ve ark., 2022). Bu inhibitörlerin en iyi tanınan örnekleri: Asetazolamit, brinzolamit, dorzolamit, tolsultozolamit, diklofenamit, etoksozolamit, zonisamit, metazolamit'tir (Garibov ve ark.,2016; Koksall ve ark., 2019; Mahmudov ve ark., 2022).

AChE enzimi, metabolizmada asetilkolinin hidrolizinde görev alan önemli bir enzimdir. BChE enzimi, metabolizmada bütirilkolinin hidrolizinde görev alan önemli bir enzimdir. AChE (EC 3.1.1.7) ve BChE (EC 3.1.1.8) ismindeki kolinesteraz enzimleri, amiloid protein plaklarına neden olmaktadır. Bu plakları azaltmada kolinesteraz inhibitörleri kullanılmaktadır (Yu ve ark., 2010; Li ve ark., 2017). Asetilkolin (ACh), AChE ve BChE enzimleri tarafından hidroliz edilmektedir.

Bu çalışmada IFN $\beta$ -1a ilacının hCA I ve II ile AChE, BChE enzimleri üzerine inhibisyon düzeyleri incelenmiştir.

## MATERYAL ve METOT

### Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan IFN $\beta$ -1a (Rebif) Merck'ten temin edilmiştir. Enzimler ve diğer kimyasallar Sigma-Aldrich GmbH, Sternheim, Germany'den temin edilmiştir. Asetilkolinesteraz yılan balığından (Electrophorus electricus) (Sigma-Aldrich) elde edilmiştir. Bütirilkolinesteraz at serumundan (Sigma-Aldrich) elde edilmiştir. Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi Hastanesi, Kan Merkezi'nden taze olarak insan kanı temin edilmiştir. +4°C'de, deneylerde kullanılıncaya kadar korunmuştur. Rebif kullanıma hazır şırıngada deri altına uygulanan, steril enjeksiyonluk çözelti olup, 0.5 mL'de 44 (mcg) mikrogram (12MIU) etkin maddesi olan interferon beta-1a içerir.

### CA enzim aktivitesi yöntemi

Her iki hCA izoformu, Sefaroz-4B-L-Tirozin-sülfanilamit afinite kromatografisiyle insan eritrositlerinden saflaştırılmıştır (Durmaz, 2015). Karbonik anhidrazın esteraz aktivitesinde, karbonik anhidraz enzimi substratı olan p-nitrofenilasetatı, p-nitrofenolata dönüşmektedir. para-Nitrofenolat ve para-nitrofenol 348 nm'de aynı absorbansı göstermektedir (Durmaz, 2015). CA aktiviteleri Verpoorte ve arkadaşlarının metoduna göre belirlenmiştir (Verpoorte ve ark., 1967).

### Antikolinergik yöntem

AChE ve BChE Ellman ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri metoda göre belirlenmiştir. AChI / BChI (Asetilkolin iyodat / Bütirilkolin iyodat) (10 mM) ve DTNB (5,5'-Ditiyo-bis (2-Nitrobenzoik Asit) AChE / BChE enzim aktivitelerini belirlemek için substrat olarak kullanıldı. Öncelikle, 100 mL Tris/ HCl tampon çözeltisine (Tris-HCl 1.0 M, pH 8.0), 30  $\mu$ L sırasıyla AChE veya BChE enzimleri ilave edildi. Karışım 10 dakika boyunca 25°C'de inkübe edildikten sonra üzerine 50  $\mu$ L DTNB (0.5 mM) ilave edildi. Reaksiyon ayrı ayrı 50  $\mu$ L sırasıyla AChI veya BChI (10 mM) ilavesiyle başlatıldı. Substratların hidrolizi sonrası DTNB'nin tiyokolin ile reaksiyon sonucu oluşan sarı renkli 5-tiyo-2-nitrobenzoat anyonunu 412 nm dalga boyunda maksimum absorbans vermektedir. Her iki enzim içinde Takrin pozitif kontrol olarak kullanıldı (Burmaoglu ve ark., 2017).

### IC<sub>50</sub> ve K<sub>i</sub> değerlerinin belirlenmesi

İnhibisyon etkisi gösteren IFN $\beta$ -1a'nın için Aktivite(%)-[IFN $\beta$ -1a] grafiğinden IC<sub>50</sub> değerleri ve Lineweaver-Burk grafiğinden de K<sub>i</sub> değerleri hesaplandı (1934).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

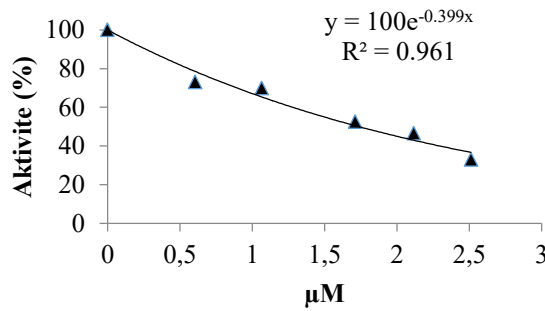
Enzimler, olağanüstü katalizörlerdir. Kimyasal reaksiyonları hızlandıran bileşiklere katalizörler denir. Katalizörler, tepkime hızını aktivasyon enerjisinin düşürülmesiyle artırır. Enzimlerin neden olduğu hız artışları  $10^5$ - $10^{17}$  büyüklüğündedir. Karbonik anhidraz enzimiyle oluşturulan hız artışı  $10^7$  büyüklüğündedir. Karbonik anhidraz enziminin substratları  $\text{CO}_2$  ve  $\text{HCO}_3^-$ 'dir (Lehninger 2005).

Yapılmış olan bazı çalışmalarda bazı tetrahidropirimidin -5- karboksilat maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (429.24-530.80 nM) ve hCA II (391.86-530.80 nM) (Sujayev ve ark., 2016), aminometil ve alkolsimetil türevleri maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (58-157 nM) ve hCA II (81-215 nM) (Gulçin ve ark., 2017), diaril eter sentez maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (102.01-127.13 nM) ve hCA II (73.71-113.40 nM) (Özbey ve ark., 2016), 4,5-disübsite-2-tioksi-1,2,3,4-tetrahidroksipirimidin sentez maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (47.40-76.06 nM) ve hCA II (30.63-76.06 nM) (Garibov ve ark., 2016), Bromofenollerin türevleri 4-fenol bütenonun ilk sentezi maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (158.07-404.16 pM) ve hCA II (107.63-237.40 pM) (Bayrak ve ark., 2017), 2-Hidroksietil substite NHC öncülü maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (13.90-41.46 nM) ve hCA II (12.82-49.95 nM) (Erdemir ve ark., 2018), phloroglucinol türevleri maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (1.80-5.10 nM) ve hCA II (1.14-5.45 nM) (Burmaoglu ve ark., 2017), indenoquinoline maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (120.94-1150.95 nM) ve hCA II (267.58 -1568.16 nM) (Ekiz ve ark., 2018), mentolün yeni sülfamat türevleri maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (34.37-53.40 nM) ve hCA II (12.91-38.67 nM) (Daryadel ve ark., 2018), N-salisilolil-N'-maleoil-hidrazin Ni(II) ve Co(II) kompleksleri maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (18.36-26.61 nM) ve hCA II (13.81-29.56 nM) (Gondolova ve ark., 2018), 1,1-bis-(karboksimetiltio)-1-ariletanların yeni amidleri maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (63.27-132.34 nM) ve hCA II (29.63-127.31 nM) (Taslami ve ark., 2018), takrin türevleri maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (57.28-213.41 nM) ve hCA II (46.95 -274.94 nM) (Ökten ve ark., 2019), bazı pirazol türevleri maddesi için  $K_i$  değerleri hCA I (1.06 - 9.83 nM) ve hCA II (0.68-7.16 nM) (Turkan ve ark., 2018) olarak bulunmuştur.

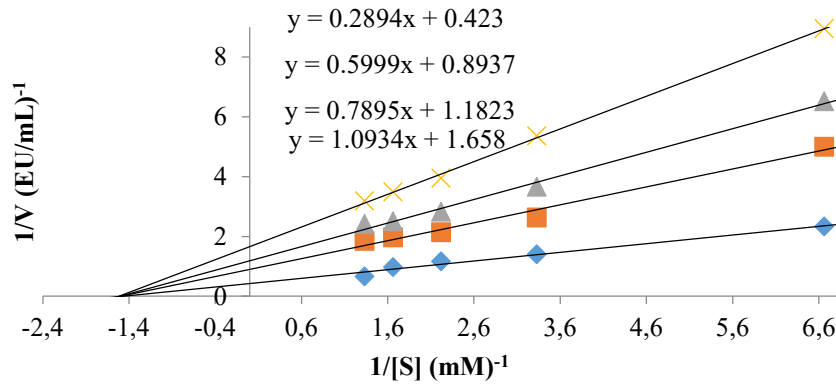
Yapılmış olan bazı çalışmalarda ise bazı tetrahidropirimidin-5-karboksilat maddesi için  $K_i$  değerleri AChE (68.48-97.19 nM) ve BChE (104.70-214.15 nM) (Sujayev ve ark., 2016), aminometil ve alkolsimetil türevleri maddesi için  $K_i$  değerleri AChE (18-78 nM) ve BChE (23-88 nM) (Gulçin ve ark., 2017), diaril eter sentez maddesi için  $K_i$  değerleri AChE (15.35-18.34 nM) ve BChE (9.07-22.90 nM) (Özbey ve ark., 2016), 4,5-disübsite-2-tioksi-1,2,3,4-tetrahidroksipirimidin sentez maddesi için  $K_i$  değerleri AChE (6.11-16.13 nM) ve BChE (6.76-15.68 nM) (Garibov ve ark., 2016), Bromofenollerin türevleri 4-fenol bütenonun ilk sentezi maddesi için  $K_i$  değerleri AChE (14.81-33.99 pM) ve BChE (5.64-19.30 pM) (Bayrak ve ark., 2017), 2-Hidroksietil substite NHC öncülü maddesi için  $K_i$  değerleri AChE (280.92-1370.01 nM) ve BChE (145.82-882.01 nM) (Erdemir ve ark., 2018), phloroglucinol türevleri maddesi için  $K_i$  değerleri AChE (1.14-3.92 nM) ve BChE (0.24-1.64 nM) (Burmaoglu ve ark., 2017), indenoquinoline için  $K_i$  değerleri AChE (37.58 - 88640 nM) ve BChE (84 - 144120 nM) (Ekiz ve ark., 2018), mentolün yeni sülfamat türevleri maddesi için  $K_i$  değerleri AChE (111.17-522.86 nM) ve BChE (50.01-109.63 nM) (Daryadel ve ark., 2018), N-salisilolil-N'-maleoil-hidrazin Ni(II) ve Co(II) kompleksleri maddesi için  $K_i$  değerleri AChE (487.45- 453.81 nM) ve BChE (199.21- 409.41 nM) (Gondolova ve ark., 2018), 1,1-bis-(karboksimetiltio)-1-ariletanların yeni amidleri maddesi için  $K_i$  değerleri AChE (0.64-1.47 nM) ve BChE (9.11-48.12 nM) (Taslami ve ark., 2018), sübsite takrin türevleri maddesi için  $K_i$  değerleri AChE (30.26 - 117.54 nM) ve BChE (22.45-77.41 nM) (Ökten ve ark., 2019), bazı pirazol türevleri maddesi için  $K_i$  değerleri AChE (44.66 -78.34 nM) ve BChE (50.36 - 88.36 nM) (Turkan ve ark., 2018) olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada, IFN $\beta$ -1a maddesi için hCA I izoenziminin  $K_i$  değeri  $0.78 \pm 0.21 \mu\text{M}$  aralığında, hCA II izoenziminin  $K_i$  değeri  $1.46 \pm 0.13 \mu\text{M}$  aralığında AChE enziminin  $K_i$  değeri  $14.47 \pm 4.81 \mu\text{M}$  aralığında BChE enziminin  $K_i$  değeri  $12.80 \pm 4.38 \mu\text{M}$  olarak belirlenmiştir. CA inhibitörü olarak kullanılan azetazolamit maddesi için hCA I izoenziminin  $K_i$  değeri  $2.98 \pm 0.68 \mu\text{M}$  aralığında, hCA II izoenziminin  $K_i$  değeri  $3.06 \pm 0.61 \mu\text{M}$  aralığında AChE ve BChE enzimleri için inhibitör olarak kullanılan takrin maddesi için sırasıyla enzimlerin  $K_i$  değerleri  $21.66 \pm 2.11 \mu\text{M}$  ve  $28.78 \pm 1.93 \mu\text{M}$  olarak belirlenmiştir.

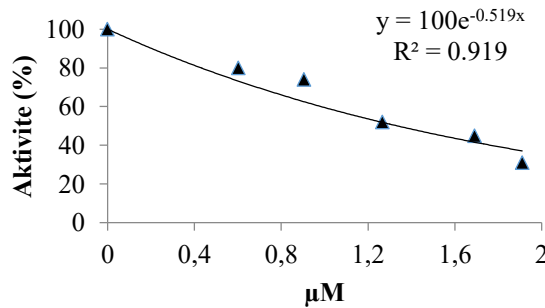
IFN $\beta$ -1a ilacının hCA I ve II ile AChE, BChE enzimleri üzerine in vitro etkileri araştırmamızda  $IC_{50}$  ve  $K_i$  grafikleri (Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4, Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8) aşağıda verilmiştir. IFN $\beta$ -1a ilacının hCA I ve II ile AChE, BChE enzimleri üzerine in vitro etkileri araştırmamızda  $IC_{50}$  ve  $K_i$  değerleri (Çizelge 1 ve Çizelge 2) aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1. hCA I izoenziminin esteraz aktivitesi metodu ile çalışılan farklı İnterferon beta-1a konsantrasyonunda çizilen Aktivite (%)-[IFN $\beta$ -1a] grafiği

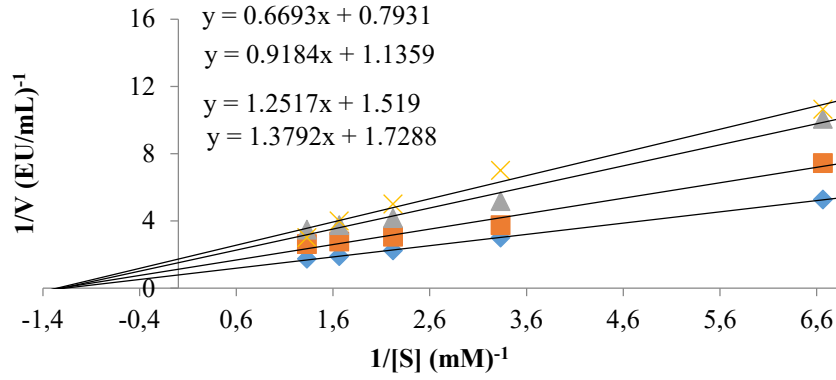


Şekil 2. hCA I izoenzimi kullanılarak beş farklı substrat konsantrasyonu ve üç farklı İnterferon beta-1a konsantrasyonunda çizilen Lineweaver-Burk grafiği



Şekil 3. hCA II izoenziminin esteraz aktivitesi metodu ile çalışılan farklı İnterferon beta-1a konsantrasyonunda çizilen Aktivite (%)-[IFN $\beta$ -1a] grafiği

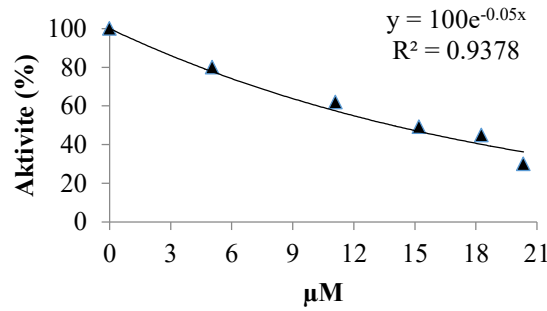
## İnterferon Beta-1a İlacının Enzim İnhibisyon Etkilerinin İncelenmesi



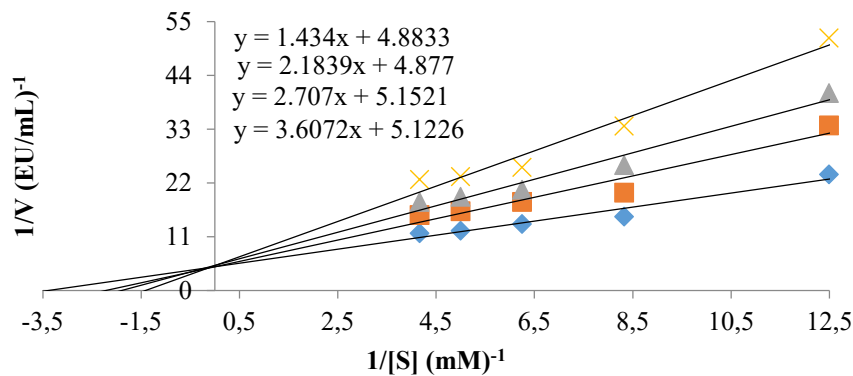
Şekil 4. hCA II izoenzimi kullanılarak beş farklı substrat konsantrasyonu ve üç farklı İnterferon beta-1a konsantrasyonunda çizilen Lineweaver-Burk grafiği

Çizelge 1. hCA I ve II izoenzimlerinin aktivitesi üzerinde inhibisyon etkisini gösteren interferon beta-1a ve asetazolamite ait  $IC_{50}$  ve  $K_i$  değerleri

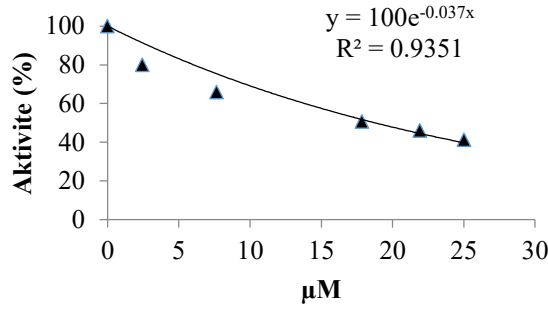
İzoenzimler	İnterferon beta-1a		Asetazolamit	
	$IC_{50}$ ( $\mu$ M)	$K_i$ ( $\mu$ M)	$IC_{50}$ ( $\mu$ M)	$K_i$ ( $\mu$ M)
hCA I	1.73	$0.78 \pm 0.21$	3.13	$2.98 \pm 0.68$
hCA II	1.33	$1.46 \pm 0.13$	2.96	$3.06 \pm 0.61$



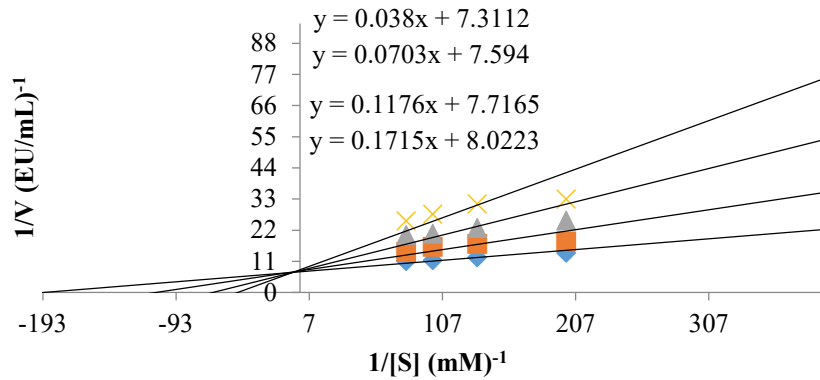
Şekil 5. AChE enzimi ile çalışılan farklı İnterferon beta-1a konsantrasyonunun da çizilen Aktivite (%) - [IFN $\beta$ -1a] grafiği



Şekil 6. AChE enziminin kullanılarak beş farklı substrat konsantrasyonu ve üç farklı İnterferon beta-1a konsantrasyonunda çizilen Lineweaver-Burk grafiği



Şekil 7. BChE enzimi ile çalışılan farklı İnterferon beta-1a konsantrasyonunda çizilen Aktivite (%)-[IFNβ-1a] grafiği



Şekil 8. BChE enziminin kullanılarak beş farklı substrat konsantrasyonu ve üç farklı İnterferon beta-1a konsantrasyonunda çizilen Lineweaver-Burk grafiği

**Çizelge 2.** AChE ve BChE enzimlerinin aktivitesi üzerinde inhibisyon etkisini gösteren interferon beta-1a ve takrine ait IC<sub>50</sub> ve K<sub>i</sub> değerleri

Enzimler	İnterferon beta-1a		Takin	
	IC <sub>50</sub> (μM)	K <sub>i</sub> (μM)	IC <sub>50</sub> (μM)	K <sub>i</sub> (μM)
AChE	13.86	14.47±4.81	24.75	21.66±2.11
BChE	18.72	12.80±4.38	36.47	28.78±1.93

## SONUÇ

Enzim inhibitörleri, enzime bağlanarak onun aktivitesini azaltan ve hatta yok eden moleküllerdir. Enzimler özgün moleküller ile inhibe edilir. Birçok ilaç, toksik ajan enzimleri inhibe eder. Bir enzimin aktivitesini engellemekle bir patojen öldürülebilir. Aynı zamanda bir metabolik dengesizliği düzeltebilir. Bundan dolayı çoğu ilaç aslında birer enzim inhibitörüdür (Denizli ve ark., 2014).

IC<sub>50</sub> değerleri ile K<sub>i</sub> sabitleri küçük olan moleküller, bileşikler ve ilaçlar enzim inhibitörü olarak kullanılabilir. Bu çalışmada IFNβ-1a'nın hCA I ve II izoenzimleri üzerine inhibisyon etkileri belirlendi ve mikromolar düzeyde olan bu inhibisyonlar için her bir izoenzim için IC<sub>50</sub> değerleri ile K<sub>i</sub> sabitleri hesaplandı. IFNβ-1a'nın hCA I, hCA II izoenzimleri üzerine etkisi incelendiğinde standart asetazolamide göre IC<sub>50</sub> değerleri ile K<sub>i</sub> sabitleri küçük olduğu için yüksek düzeyde enzim inhibitör etkisi gösterir. Bu bulgularda kullanılan IFNβ-1a'nın özellikle glukom gibi hastalıklarda ilaç potansiyelini kazandırmaktadır. Bu durum bulgularda (Çizelge 1)'de gösterilmiştir.

Ayrıca bu çalışmada IFNβ-1a'nın AChE ve BChE enzimleri üzerine inhibisyon etkileri belirlendi ve mikromolar düzeyde olan bu inhibisyonlar için her bir izoenzim için IC<sub>50</sub> değerleri ile K<sub>i</sub> sabitleri hesaplandı. IFNβ-1a'nın AChE ve BChE enzimleri üzerine etkisi incelendiğinde standart takrine göre IC<sub>50</sub> değerleri ile K<sub>i</sub> sabitleri küçük olduğu için yüksek düzeyde enzim inhibitör etkisi gösterir. Bu (Çizelge 2)'de gösterilen bulgularda kullanılan IFNβ-1a ilacının özellikle MS dışında AH gibi

hastalıklarda da etkili olduğu düşünülmektedir (Vavougiou ve ark., 2022).

IFN $\beta$ -1a ile ilgili elde edilen sonuçların ileride yapılacak çalışmalarda ve özellikle de metabolik hastalıkların tedavisinde kullanılacak ilaçların tasarımına, farmakolojik uygulamalarına ve ilgili araştırmalarda önemli katkılar sağlayacağı ve önemli yararlı etkileri olacağı düşünülmektedir. IFN $\beta$ -1a ile ilgili elde edilen sonuçların farmakolojik ve biyokimyasal çalışmalarda yol gösterici ve etkili önemli bir unsur olabileceği de ayrıca düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Bayrak Ç, Taslimi P, Gülçin İ, Menzek A, 2017. The first synthesis of 4-phenylbutenone derivative bromophenols including natural products and their inhibition profiles for carbonic anhydrase, acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase enzymes. *Bioorganic Chemistry*, 72: 359-366.
- Burmaoglu S, Yilmaz AO, Taslimi P, Algul O, Kilic D, Gulcin I, 2017. Synthesis and biological evaluation of phloroglucinol derivatives possessing  $\alpha$ -glycosidase, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, carbonic anhydrase inhibitory activity. *Archiv der Pharmazie Chemistry in Life Sciences*, 351: 351:e1700314.
- Chunga JH, Hong SH, Seo N, Kim TS, An HJ, Lee P, Shin EC, Kim HM, 2020. Structure-based glycoengineering of interferon lambda 4 enhances its productivity and antiviral potency. *Cytokine*, 125:154833.
- Daryadel S, Atmaca U, Taslimi P, Gülçin İ, Çelik M, 2018. Novel sulfamate derivatives of menthol: Synthesis, characterization, and cholinesterases and carbonic anhydrase enzymes inhibition properties. *Archiv der Pharmazie Chemistry in Life Sciences*, ardp.e1800209.
- Denizli A, Özden AK, 2014. *Biyokimya*, Palme yayıncılık, 7. Baskıdan çeviri ISBN: 978-605-355-202-4, Ankara.
- Durmaz L, 2015. Some Coumarin Derivatives: Their Antioxidant Capacities and Investigation of Their Effects on Human Carbonic Anhydrase Izozymes (hCA I and II) and Acetylcholinesterase Enzymes, Atatürk University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry, Ph.D. Thesis, Erzurum.
- Ekiz M, Tutar A, Ökten S, Bütün B, Koçyiğit ÜM, Taslimi P, Topçu G, 2018. Synthesis, characterization, and SAR of arylated indenoquinoline-based cholinesterase and carbonic anhydrase inhibitors. *Archiv der Pharmazie Chemistry in Life Sciences*, 351: e1800167.
- Ellman GL, Courtney KD, Andres V, Featherston RM, 1961. A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. *Biochemical Pharmacology*, 7, 88-95.
- Erdemir F, Celepci DB, Aktaş A, Taslimi P, Gök Y, Karabıyık H, Gülçin İ, 2018. 2-Hydroxyethyl substituted NHC precursors: Synthesis, characterization, crystal structure and carbonic anhydrase,  $\alpha$ -glycosidase, butyrylcholinesterase, and acetylcholinesterase inhibitory properties. *Journal of Molecular Structure*, 1155: 797-806.
- Garibov E, Taslimi P, Sujayev A, Bingol Z, Çetinkaya S, Gulçin İ, Beydemir S, Farzaliyev V, Alwasel SH, Supuran CT, 2016. Synthesis of 4,5-disubstituted-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidines and investigation of their acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, carbonic anhydrase I/II inhibitory and antioxidant activities. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31(S3): 1-9.
- Gondolova G, Taslimi P, Medjidov A, Farzaliyev V, Sujayev A, Huseynova M, Şahin O, Yalçın B, Turkan F, Gulçin İ, 2018. Synthesis, crystal structure and biological evaluation of spectroscopic characterization of Ni(II) and Co(II) complexes with N-salicyloyl-N'-maleoil-hydrazine as anticholinergic and antidiabetic agents. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 32: e22197.
- Gul HI, Tuğrak M, Sakagami H, Taslimi P, Gulcin I, Supuran CT, 2016. Synthesis and bioactivity studies on new 4-(3-(4-substitutedphenyl)-3a,4-dihydro-3h-indeno[1,2-c]pyrazol-2-yl) benzenesulfonamides. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31:6, 1619-1624.
- Gulçin İ, Abbasova M, Taslimi P, Huyut Z, Safarova L, Sujayev A, Farzaliyev V, Beydemir Ş, Alwasel SH, Supuran CT, 2017. Synthesis and biological evaluation of aminomethyl and alkoxyethyl derivatives as carbonic anhydrase, acetylcholinesterase and butyryl cholinesterase inhibitors. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 32:1, 1174-1182.
- Köksal Z, Alim Z, Bayrak S, Gülçin I, Özdemir H, 2019. Investigation of the effects of some sulfonamides on acetylcholinesterase and carbonic anhydrase enzymes. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 33:5, e22300.
- Lehninger AL, Nelson DL, Cox MM, 2005. *Principles of Biochemistry*, 3. Baskıdan çeviri, Çeviri editörü: Kılıç N, Palme Yayıncılık.
- Li Q, Yang H, Chen Y, Sun H, 2017. Recent progress in the identification of selective butyrylcholinesterase inhibitors for Alzheimer's disease. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 132: 294-309.
- Lineweaver H, Burk D, 1934. The determination of enzyme dissociation constants. *Journal of the American Chemical Society*, 56, 658-666.

- Mahmudov I, Demir Y, Sert Y, Abdullayev Y, Sujayev A, Alwasel SH, Gülçin I, 2022. Synthesis and inhibition profiles of N-benzyl- and N-allyl aniline derivatives against carbonic anhydrase and acetylcholinesterase – A molecular docking study. *Arabian Journal of Chemistry*, 15, 103645.
- McNab F, Mayer-Barber K, Sher A, Wack A, O'Garra A, 2015. Type I interferons in infectious disease. *Nature Reviews Immunology*, 15: 87–103.
- Mikol D, Lopez-Bresnahan M, Taraskiewicz S, Chang P, Rangnow J, on behalf of the Rebiject TM Study Group, 2005. A randomized, multicentre, open-label, parallel-group trial of the tolerability of interferon beta-1a (Rebif R) administered by autoinjection or manual injection in relapsing/remitting multiple sclerosis. *Multiple Sclerosis*, 11: 585-591.
- Nelson PT, Wang WX, Rajeev BW, 2008. MicroRNAs (miRNAs) in neurodegenerative diseases. *Brain Pathology*, 18:130-138.
- Ökten S, Ekiz M, Koçyiğit ÜM, Tutar A, Çelik İ, Akkurt M, Gökalp F, Taslimi P, Gülçin İ, 2019. Synthesis, characterization, crystal structures, theoretical calculations and biological evaluation of novel substituted tacrine derivatives as cholinesterase and carbonic anhydrase enzymes inhibitors. *Journal of Molecular Structure*, 1175: 906-915.
- 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(S2): 79-85.
- Paty DW, Hartung HP, Ebers GC, Soelberg-Sorensen P, Abramsky O, Kesselring J ve ark., 1999. Management of relapsing-remitting multiple sclerosis: diagnosis and treatment guide-lines. *European Journal of Neurology*, 6: S1-35.
- Peters M, 1996. Actions of cytokines on the immune response and viral interactions: an overview. *Journal of Hepatology*, 23(4): 909–916.
- Platanias LC, 2005. Mechanisms of type-I- and type-II-interferon-mediated signalling. *Nature Reviews Immunology*, 5: 375–386.
- Polat Köse L, Gulcin, I, 2021. Evaluation of the antioxidant and antiradical properties of some phyto and mammalian lignans. *Molecules*, 26, 7099.
- Rudick RA, Goelz SE, 2011. Beta-interferon for multiple sclerosis. *Experimental cell research*, 317:1301-1311.
- Sen GC, Lengyel P, 1992. The interferon system. A bird's eye view of its biochemistry. *Journal of Biological Chemistry*, 267(8):5017-5020.
- Sujayev A, Garibov E, Taslimi P, Gulçin İ, Gojayeva S, Farzaliyev V, Alwasel SH and Supuran CT, 2016. Synthesis of some tetrahydropyrimidine-5-carboxylates, determination of their metal chelating effects and inhibition profiles against acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase and carbonic anhydrase. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31(6): 1531-1539.
- Taslimi P, Osmanova S, Caglayan C, Turkan F, Sardarova S, Farzaliyev V, Sujayev A, Sadeghian N, Gulçin İ, 2018. Novel amides of 1,1-bis-(carboxymethylthio)-1-arylethanes: Synthesis, characterization, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, and carbonic anhydrase inhibitory properties. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 32: e22191.
- Turkan F, Cetin A, Taslimi P, Gulçin İ, 2018. Some pyrazoles derivatives: Potent carbonic anhydrase,  $\alpha$ -glycosidase, and cholinesterase enzymes inhibitors. *Archiv der Pharmazie Chemistry in Life Sciences*, 351:e1800200.
- Tyring SK, 1995. Interferons: biochemistry and mechanisms of action. *American Journal of Obstetrics and Gynecology*, 172: 1350–1353.
- Van Boxel-Dezaire AH, Rani MR, Stark GR, 2006. Complex modulation of cell type-specific signaling in response to type I interferons. *Immunity*, 25(3): 361–372.
- Vavougios GD, Mavridis T, Artemiadis A, Krogfelt KA, Hadjigeorgiou G, 2022. Trained immunity in viral infections, Alzheimer's disease and multiple sclerosis: A convergence in type I interferon signalling and IFN $\beta$ -1a. *BBA - Molecular Basis of Disease*, 1868:166430.
- Verpoorte JA, Mehta S, Edsall JT, 1967. Esterase Activities of Human Carbonic Anhydrases B and C. *Journal of Biological Chemistry*, 242: 4221-4229.
- Wack A, Terczynska-Dyla E, Hartmann R, 2015. Guarding the frontiers: the biology of type III interferons. *Nature Reviews Immunology*, 16: 802–809.
- Walther E, Hohlfeld R, 1999. Multiple sclerosis. Side-effects of interferon beta therapy and their management. *Neurology*, 53: 1622-27.
- Yu L, Cao R, Yi W, Yan Q, Chen Z, Ma L, Peng W, Song H, 2010. Synthesis and binding ability of 1,2,3-triazole-based triterpenoid receptors for recognition of Hg(2p) ion. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 20: 3254-3258.
- Zhang C, Du QY, Chen LD, Wu WH, Liao SY, Yu LH, Liang XT, 2016. Design, synthesis and evaluation of novel tacrine-multialkoxybenzene hybrids as multi-targeted compounds against Alzheimer's disease. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 116: 200-209.



**Atıf İçin:** Altun K, Yıldıkı Ü, Tanrıverdi A A, Tekeş A T, Ata A Ç, Kartal B, Çakmak İ, 2022. 4-(5-metil-[1, 2, 4] triazolo [1, 5-a] pirimidin-7-iloksi) ftalonitrilin Yapısal ve Spektral Özellikleri: TD-DFT Yöntemi ile Analizi, ADME Analizi ve Moleküler Doking Simülasyonları. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2340 - 2351.

**To Cite:** Altun K, Yıldıkı Ü, Tanrıverdi A A, Tekeş A T, Ata A Ç, Kartal B, Çakmak İ, 2022. Structural and Spectral Properties of 4-(5-methyl-[1, 2, 4] triazolo [1, 5-a] pyrimidine-7-yloxy) phthalonitrile: Analysis by TD-DFT Method, ADME Analysis, and Molecular Docking Simulations. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2340 - 2351.

### **4-(5-metil-[1, 2, 4] triazolo [1, 5-a] pirimidin-7-iloksi) ftalonitrilin Yapısal ve Spektral Özellikleri: TD-DFT Yöntemi ile Analizi, ADME analizi ve Moleküler Doking Simülasyonları**

Kenan ALTUN<sup>1</sup>, Ümit YILDIKO<sup>1</sup>, Aslıhan Aycan TANRIVERDİ<sup>2\*</sup>, Ahmet Turan TEKEŞ<sup>2</sup>, Ahmet Çağrı ATA<sup>2</sup>, Barış KARTAL<sup>3</sup>, İsmail ÇAKMAK<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada ftalonitril bileşiği ve kuantum kimyasal olarak 4-(5-metil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-iloksi)ftalonitril (MTPPN olarak kodlanmıştır) seçilmiştir ve in-siliko çalışmalar yapılmıştır. İlk başta zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) yönteminin temel seti kullanılmış ve molekülün sınır yörünge enerjileri ve bant aralığı hesaplamaları yapılmıştır. Elektron yoğunluğu ve bağ kritik nokta hakkında bilgi edinmek için moleküllerdeki atomların analizi (AIM) teorik hesaplamaları sunulmaktadır. Ayrıca bileşiğin ilaç potansiyeli için absorpsiyon, dağılım, metabolizma ve atılım (ADME) analizleri yapıldı. MTPPN bileşiğinin bazı enzimler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yerleştirme puanı sırasıyla AChE, BChE,  $\alpha$ -GLY proteinleri -7.864, -6.848 ve -5.511 kcal/mol için elde edilmiştir. MTPPN, bir ilaç adayı olarak in-siliko bir çalışmada iyi bir inhibitör performans göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ftalonitril, moleküler doking, ADME, TD-DFT, AIM

### **Structural and Spectral Properties of 4-(5-methyl-[1, 2, 4] triazolo [1, 5-a] pyrimidine-7-yloxy) phthalonitrile: Analysis by TD-DFT Method, ADME Analysis, and Molecular Docking Simulations**

**ABSTRACT:** In this study, 4-(5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-7-yloxy) phthalonitrile (coded as MTPPN) was chosen as the phthalonitrile compound and the quantum chemical and in-silico studies have been done. First, the basis set of the time dependent density functional theory (TD-DFT) method was used and the boundary orbital energies and band gap calculations of the molecule were performed. Analysis of atoms in molecules (AIM) theoretical calculations is presented to learn about electron density and bond critical point. In addition, absorption, distribution, metabolism, and excretion analyzes (ADME) were performed for the drug potential of the compound. On some enzymes effect of MTPPN compound was examined. The docking score was obtained for AChE, BChE,  $\alpha$ -GLY proteins -7.864, -6.848, and -5.511 kcal/mol, respectively. MTPPN gave a good inhibitory performance in an in-silico study as a drug candidate.

**Keywords:** Phthalonitrile, molecular docking, ADME, TD-DFT, AIM

<sup>1</sup> Kenan ALTUN ([Orcid ID: 0000-0001-7736-5700](#)), Ümit YILDIKO ([Orcid ID: 0000-0001-8627-9038](#)), Kafkas Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Kars, Türkiye

<sup>2</sup> Aslıhan Aycan TANRIVERDİ ([Orcid ID: 0000-0001-5811-8253](#)), Ahmet Turan TEKEŞ ([Orcid ID: 0000-0002-9942-7367](#)), Ahmet Çağrı ATA ([Orcid ID: 0000-0002-2296-2265](#)), İsmail ÇAKMAK ([Orcid ID: 0000-0002-3191-7570](#)), Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye

<sup>3</sup>Barış KARTAL ([Orcid ID: 0000-0002-7227-4647](#)), Adıyaman Üniversitesi, Gölbaşı Meslek Yüksekokulu, Madenlerde İş Güvenliği ve İşçi Sağlığı, Adıyaman, Türkiye

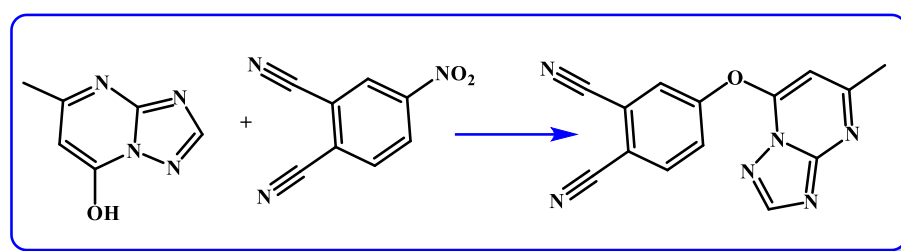
\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Aslıhan Aycan TANRIVERDİ, e-mail: t.aslihanaycan@gmail.com

Bu çalışma Kenan ALTUN'un Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## INTRODUCTION

Phthalonitrile compounds are versatile 4-macrocylic compounds that use as precursors for phthalocyanine and other pigments, fluorescent brighteners, and photographic sensitizers (Nemykin et al., 2010). These composites and materials offer important properties for applications in many fields such as industry, electronic material quality improvement, aviation, and maritime. Synthesis of symmetrical or unsymmetrical MPCs by modification of phthalonitriles has been used in many studies (Pathak et al., 2021; Priya Madhuri et al., 2022). Phthalonitriles are used to prepare composite materials and improve material properties. These studies include the addition of polymer matrix, doping of flame retardant, fluorescent sensing, and photosensitizing properties (Madakbaş et al., 2013; Ilyas et al., 2021; Yang et al., 2021).

NLO-type materials are classified as semiconductor structures or inorganic compounds. These structures have certain nonlinear optical properties because they can be hyperpolarized (LEDOUX et al., 1994; HASHIMOTO et al., 2001; Mendiratta et al., 2015). Optoelectronics is a rapidly growing technology, especially in the communication sector, and its importance in our lives is increasing day by day (Liu et al., 2021). Some application areas where optoelectronics have entered our lives and changed our way of life have become important in many areas such as barcode readers, the entertainment industry, magnetic recording media, defense industry, communication industry, and the health sector (Oida 2006). Density functional theory (DFT) and time dependent density functional theory (TD-DFT) excels in theoretical modeling. With this technique, it is used to determine the interaction properties of molecules in biological and chemical systems and to calculate many important chemical and physical properties (van Mourik et al., 2014; Zangwill 2014). The synthesis of phthalonitrile is given Figure 1 (Ağirtaş et al., 2017).



**Figure 1.** Synthetic route to the compound (Ağirtaş et al., 2017)

In this study, the electronic structure of the molecule, energy levels, and various chemical parameters were calculated by DFT analysis. Some thermodynamic parameters, potential energy maps, HOMO-LUMO energy levels, and Fukui function of the title compound were calculated. The chemical bonds are characterized as theoretical via AIM analysis and enzyme inhibitor properties were carried out as drug candidates with the pharmacokinetic analysis.

## MATERIALS AND METHODS

### Computational Methods

#### Molecular quantum chemical and drug potential studies

The MTPPN molecule was calculated with the DFT/B3LYP method via the TD-DFT/LanL2DZ and 6-311G (d,p) basis set in the Gaussian 09 program (Frisch and et al., 2016). The topology analysis was carried out in the AIMAll program (Pendás and Gatti, 2021). Online servers just as SwissADME were used for ADME analysis (Daina and et al., 2017). Molecular docking study for ligand-enzyme interactions and the compound's potential to bind to protein as an inhibitor was performed with Schrödinger's Maestro Molecular Modeling (version 11.8) platform (Madhavi and et al., 2013). The

crystal structures of human acetylcholinesterase (AChE) (PDB code:4M0E), butyrylcholinesterase (BChE) (PDB code:6SAM) and alpha-glucosidase ( $\alpha$ -GLY) (PDB code:3A4A) enzymes were downloaded from PDB database (Altun and et al., 2021; Dong and et al., 2021; Tekes and et al., 2021). Preparation and ligand docking placement studies were carried out using ligprep module, protein prep, and receptor grid box modules. Inhibition performance, docking score, and binding conformations were determined. Docking study results were envisioned (Visualizer 2005) with the Discovery Studio 2016 client (BIOVIA Discovery Studio, 2016).

## RESULTS AND DISCUSSION

### TD-DFT and DFT Studies

#### Frontier molecular orbitals of MTPPN

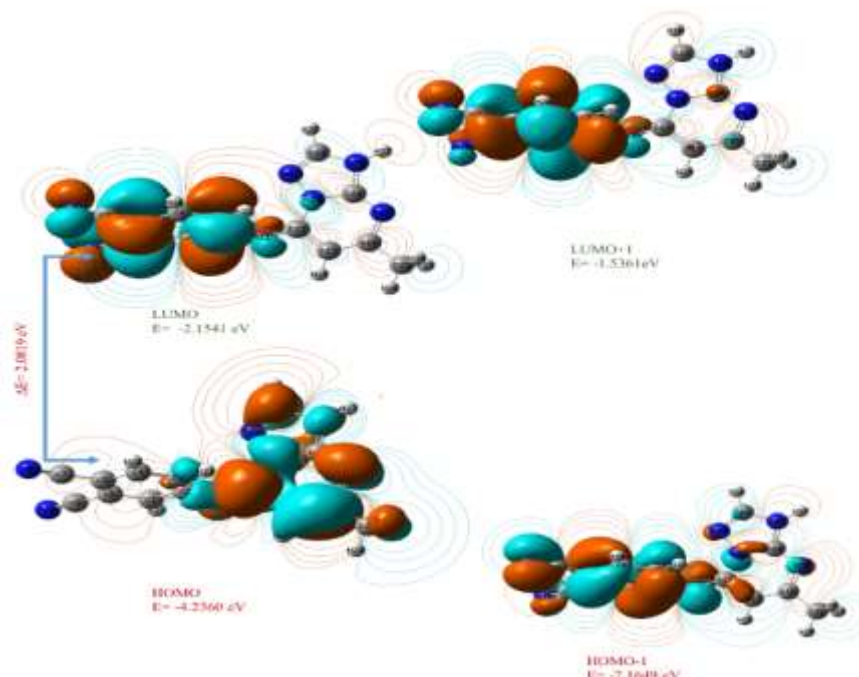
For electrical parameters formed by electrons in a molecule and presented by molecular orbitals, HOMO and LUMO and energy are the band gaps (De Lile et al., 2020). The outermost orbitals filled with electrons are HOMO and the vacant orbitals that can receive electrons in intramolecular electron transfer, while the LUMO orbitals state the interplay of the molecule with other sorts (Yankova et al., 2016). The volume orbit of HOMO and LUMO for molecules is shown in Figure 2. In addition, LUMO + 1 and HOMO-1 graphs of the compound were taken. From Table 1, HOMO -4.236 eV—LUMO -2.154 eV was found in the calculation by DFT/ B3LYP/ 6-311G (d,p) basis set for the MTPPN compound, and HOMO -4.208 eV—LUMO -2.106 eV in the calculation made by the TD-DFT/LanL2DZ/6-311G level. Band Gap ( $\Delta$ ) =  $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$  calculated by DFT and TD-DFT method, values of 2.082 eV and 2.102 eV were obtained, respectively. Therefore, HOMO-LUMO energy values and Band Gap values are quite close to each other. This is because the energies contribute to the same electronic region. In this case, as a result of the calculation of the HOMO-LUMO energies and other parameters, the electronic properties of the MTPPN compound were determined by the small group approach. With the energy maps of the molecular structure, the kinetic equilibrium and chemical reactivity values of the molecule in chemical reactions or intramolecular interactions can be calculated from the orbitals. The chemical softness of the molecule will allow it to be excited with lower energies. Other parameters obtained in the calculations are given in Table 1. It is thought that the obtained parameter for the obtained phthalonitrile is a soft molecule and can easily be polarized.

**Table 1.** Energy parameters for MTPPN

Molecular Energy	DFT	TD-DFT
$E_{\text{LUMO}}$	-2.154	-2.106
$E_{\text{HOMO}}$	-4.236	-4.208
$E_{\text{LUMO}+1}$	-1.536	-1.471
$E_{\text{HOMO}-1}$	-7.165	-7.359
Band Gap $\Delta =  E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} $	2.082	2.102
Ionization Potential ( $I = -E_{\text{HOMO}}$ )	4.236	4.208
Electron Affinity ( $A = -E_{\text{LUMO}}$ )	2.154	2.106
Chemical hardness ( $\eta = (I - A)/2$ )	1.041	1.051
Chemical softness ( $s = 1/2\eta$ )	0.48	0.475
Chemical potential ( $\mu = -(I + A)/2$ )	-3.195	-3.155
Electronegativity ( $\chi = (I + A)/2$ )	3.195	3.155
Electrophilicity index ( $\omega = \mu^2/2\eta$ )	4.903	4.735

Herein, the HOMO, which can be like the outer orbital containing electrons, tends to donate these electrons as electron donors, and hence the ionization potential is directly related to the energy of the HOMO. On the other hand, LUMO can accept electrons and LUMO energy is directly related to electron

affinity. Two important molecular orbitals were investigated for MTPPN, HOMO and LUMO, given in Figure 2.



**Figure 2.** Frontier orbital energy maps for MTPPN with DFT in the UV-Visible region

### Fukui function

Fukui functions were calculated to predict attack sites in the compounds. The cation position and anion position of the compound are considered as the Fukui function, provided that the attack sites have an optimized and maximum condensed structure (Bulat et al., 2004) by the DFT technique. This function indicates the tendency and tendency of the electronic density to deform at an appropriate position on the accepting or donating phenomenon of the molecule's electrons. Fukui functions are explained with the following expression (Demircioğlu et al., 2015),

$$\text{Electrophilic attack; } f_j^- = q_{j,N0} - q_{j(N-1)}$$

$$\text{Nucleophilic attack; } f_j^+ = q_{j(N+1)} - q_{j,N0}$$

$$\text{Radical attack; } f_j^0 = (q_{j(N+1)} - q_{j(N-1)}) / 2$$

$$\text{Dual descriptor; } \Delta f(r) = f_j^+ - f_j^-$$

Mulliken atomic charges are denoted by cationic ( $N-1$ ), anionic ( $N+1$ ), and neutral ( $N$ ) chemical species in the atomic region. Here, sprawl with the radical, electrophilic and nucleophilic signs "0", "+", and "-", respectively. Table 2 presents the values of the MTPPN Fukui function calculated parameters  $f_j^+$ ,  $f_{j0}$ , and  $f_j^-$  at the level of DFT theory with the B3LYP/6-311G basis set. When  $\Delta f(r)$  is negative, the atom is electrophilic and when  $\Delta f(r)$  is positive, the atom is nucleophilic. In the following order, the duplicate identifier for electrophilic attack is N21> N19> O7> N15> C2> C3> C9> C6> C13. Pairs that allow nucleophilic attack and are negative are listed as 8 N>16 C>12 C>1 C>20 C>14 C>18 C>4 C>5 C>17 N>11 C.

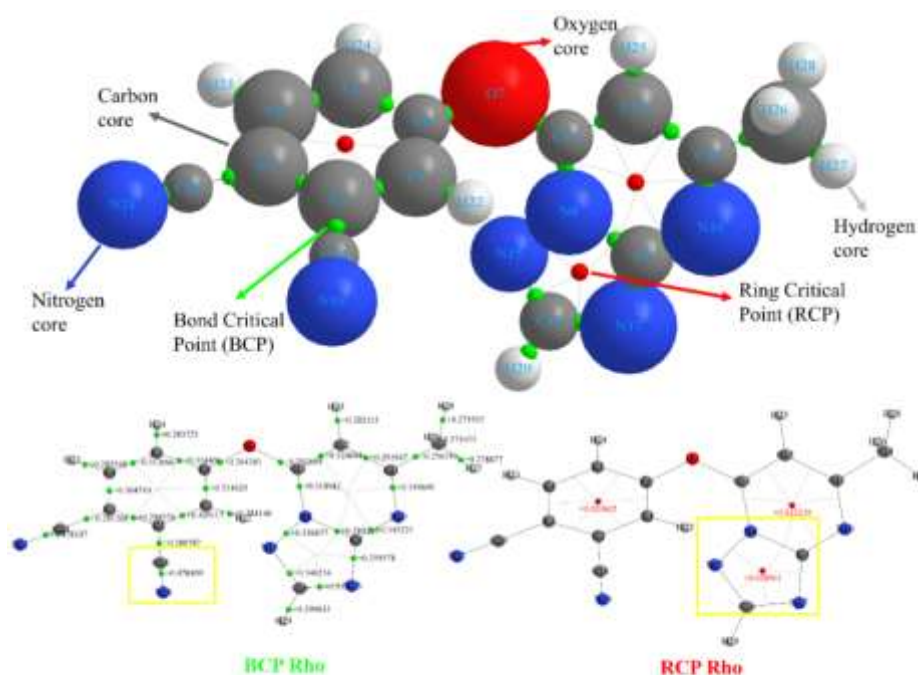
### AIM analysis of MTPPN

Atoms in molecules (AIM) characterize chemical bonds. In this theory, the critical point (CP) and the bond path (BP) between atoms attached to chemical bonds are always accompanied. Each bond path critical point (BCP) contains well-done chemical information that fully describes the form of the chemical bond.

**Table 2.** Fukui function for the MTPPN

Atoms	Mulliken atomic charges			Fukui functions			
	$q^{(N+1)}$	$q^{N0}$	$q^{(N-1)}$	$f_{i+}$	$f_{i-}$	$f_{i0}$	$\Delta f(r)$
1 C	0.235	0.137	0.103	0.098	0.034	0.066	0.064
2 C	0.037	0.027	-0.049	0.01	0.076	0.043	-0.066
3 C	0.016	0.031	-0.064	-0.015	0.095	0.04	-0.11
4 C	0.203	0.099	0.049	0.104	0.05	0.077	0.054
5 C	0.177	0.078	0.028	0.099	0.05	0.0745	0.049
6 C	0.094	0.157	0.061	-0.063	0.096	0.0165	-0.159
7 O	-0.314	-0.333	-0.372	0.019	0.039	0.029	-0.02
8 N	-0.211	-0.34	-0.243	0.129	-0.097	0.016	0.226
9 C	0.427	0.46	0.342	-0.033	0.118	0.0425	-0.151
10 N	-0.279	-0.321	-0.363	0.042	0.042	0.042	0
11 C	0.117	0.087	0.07	0.03	0.017	0.0235	0.013
12 C	0.032	-0.076	-0.115	0.108	0.039	0.0735	0.069
13 C	0.367	0.48	0.34	-0.113	0.14	0.0135	-0.253
14 C	0.252	0.133	0.07	0.119	0.063	0.091	0.056
15 N	-0.211	-0.204	-0.242	-0.007	0.038	0.0155	-0.045
16 C	0.39	0.241	0.232	0.149	0.009	0.079	0.14
17 N	-0.26	-0.319	-0.348	0.059	0.029	0.044	0.03
18 C	0.086	0.022	0.014	0.064	0.008	0.036	0.056
19 N	-0.121	-0.188	-0.262	0.067	0.074	0.0705	-0.007
20 C	0.086	0.02	0.013	0.066	0.007	0.0365	0.059
21 N	-0.123	-0.192	-0.263	0.069	0.071	0.07	-0.002

The potential energy density ( $V_{BCP}$ ), electronic energy density ( $H_{BCP}$ ), kinetic energy density ( $G_{BCP}$ ), the electron density ( $\rho_{BCP}$ ), Laplacian of electron density ( $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ), and ellipticity ( $\delta$ ) are parameters (Weinhold 2012; Yildiko et al., 2021). Molecular graphs of the MTPPN compound are shown in Figure 3. MTPPN compound was analyzed in the program and reported in Table 3.

**Figure 3.** Molecular graphs of MTPPN compound

**Table 3.** The parameters of the MTPPN compound (all in a.u.)

Contact	$\rho_{BCP}$	$\nabla^2 \rho_{BCP}$	$G_{BCP}$	$V_{BCP}$	$H_{BCP}$	$\delta$
C1 - C2	0.305	-0.837	0.1	-0.409	0.309	0.23
C2 - C3	0.299	-0.804	0.094	-0.388	0.295	0.234
C3 - C4	0.305	-0.841	0.098	-0.405	0.308	0.213
C6 - O7	0.264	-0.282	0.292	-0.655	0.363	0.034
N8 - C13	0.319	-0.870	0.231	-0.68	0.449	0.237
N8 - C9	0.289	-0.722	0.197	-0.575	0.378	0.154
C9 - N10	0.345	-1.086	0.19	-0.652	0.462	0.152
C12 - C13	0.325	-0.94	0.128	-0.491	0.363	0.332
N10 - C11	0.350	-0.961	0.274	-0.789	0.515	0.135
O7 - C13	0.293	-0.428	0.312	-0.732	0.419	0.054
N8 - N15	0.357	-0.627	0.197	-0.551	0.354	0.103
C16 - N17	0.338	-1.016	0.206	-0.665	0.460	0.144
C9 - N17	0.36	-1.125	0.207	-0.696	0.488	0.216
N15 - C16	0.346	-0.94	0.275	-0.785	0.510	0.213
C2 - C18	0.281	-0.769	0.079	-0.351	0.272	0.071
C18 - N19	0.478	-0.25	0.8	-1.664	0.863	0.023
C20 - N21	0.478	-0.26	0.797	-1.659	0.862	0.023
C3 - C20	0.281	-0.769	0.081	-0.354	0.273	0.080
C1 - H22	0.284	-0.987	0.037	-0.320	0.284	0.020
C4 - H23	0.286	-1.00	0.035	-0.321	0.285	0.015

It has been pointed out that the bond critical point property  $\rho_{BCP}$  and ring critical point property  $\rho_{RCP}$  values of the MTPPN compound are higher in the regions where the nitrogen core are attached. As a result of the analysis, it was determined that nitrogen atoms have a high electron density. In this case, the bond interactions in these regions of the molecule are expected to be strong.

### ADME analysis of MTPPN

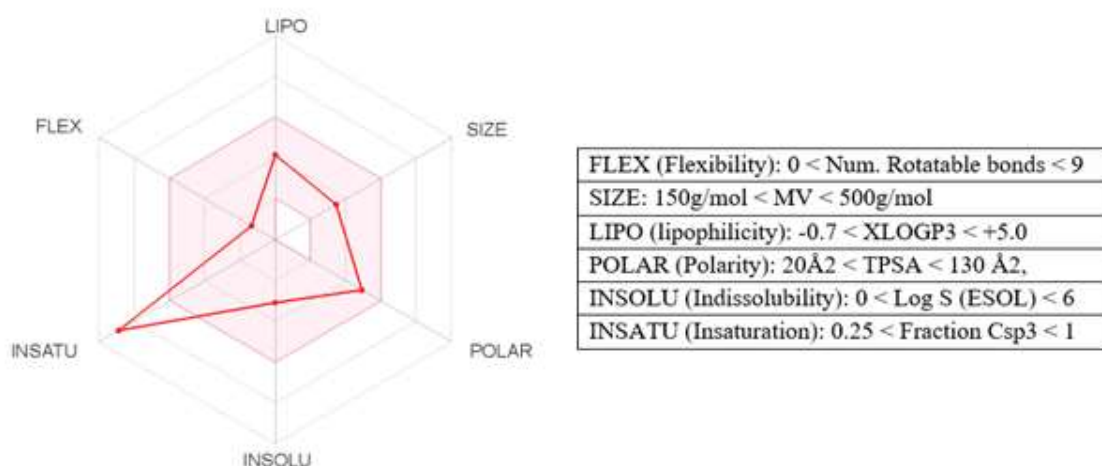
The absorption, distribution, metabolism, and excretion of a compound in the human body are related to its ADME properties. ADME, which forms the pharmacological profile of a drug molecule, is very significant in the assessment of its pharmacological activities. Today, many online tools and offline software programs are existing that help us predict this drug candidate behavior (Nisha et al., 2016). ADME studies are used in drug production in order to select the right promising compounds and to minimize the risk of new-term drugs as much as possible. There should be a harmonious balance between pharmacokinetic and pharmacodynamic properties to be predicted in these studies (Abdelhady et al., 2019). Referring to Lipinski's rule of 5, the LogP and molecular weight of an existing orally selected drug should be greater than 5 and 500, respectively. It should be capable of accepting less than 10 hydrogen bonds and donating less than 5 hydrogen bonds (Lin et al., 2003). Online servers such as SwissADME (<http://www.swissadme.ch/index.php>) were used. Check the chemo-informatics and biological properties of these ligand molecules.

PSA value is  $99.89 < 140$  (Topological),  $A^2$  ABS is between 74.54-82.42% (Figure 4 and Table 4). Among all values, the compound seems to have preferable permeability to the other molecule.

### Molecular docking simulations of MTPPN

Molecular docking is useful for studying the ligand-receptor binding mechanism and for understanding the interaction of binding modes (Bernetti et al., 2017).

**Structural and Spectral Properties of 4-(5-methyl-[1, 2, 4] triazolo [1, 5-a] pyrimidine-7-yloxy) phthalonitrile:  
Analysis by TD-DFT Method, ADME Analysis, and Molecular Docking Simulations**



**Figure 4.** Color regions and pharmacological parameters of MTPPN

**Table 4.** Potansiyel drug parameters of the title molecules

Molecule	Lipophilicity con. logP	Physicochemical properties								
		MR <sup>a</sup>	% ABS <sup>b</sup>	TPSA <sup>c</sup> (Å <sup>2</sup> )	H-bond don.	H- bond acc.	Rot. bond	MW <sup>d</sup> g/mol	Aromatic heavy atoms	Heavy atoms
MTPPN	1.54	71.69	74.54	99.89	0	6	2	276.25	15	21

<sup>a</sup>MR, molar refractivity; <sup>b</sup>%ABS: percentage of absorption (%ABS = 109-[0.345 × TPSA]); <sup>c</sup>MW, molecular weight; <sup>d</sup>TPSA, topological polar surface area;

Crystallographic structures of enzymes obtain from the Research Collaboratory for Structural Bioinformatics (RCSB) protein database (PDB) (see [http // www.rcsb.org/pdb](http://www.rcsb.org/pdb)). Here, molecular docking was performed to acquire preferential binding sites of ligands with the receptor and to largely approve the empirical investigation. As a result of this study, which included a compound and 3 sets of enzymes, 3 good docking results were reached (see Table 5). These ligands placed in the catalytic active area of the enzyme were analyzed based on binding affinity and docking results in interaction mode. However, the best binding affinity score in terms of molecular structure was observed in AChE and BChE enzymes.

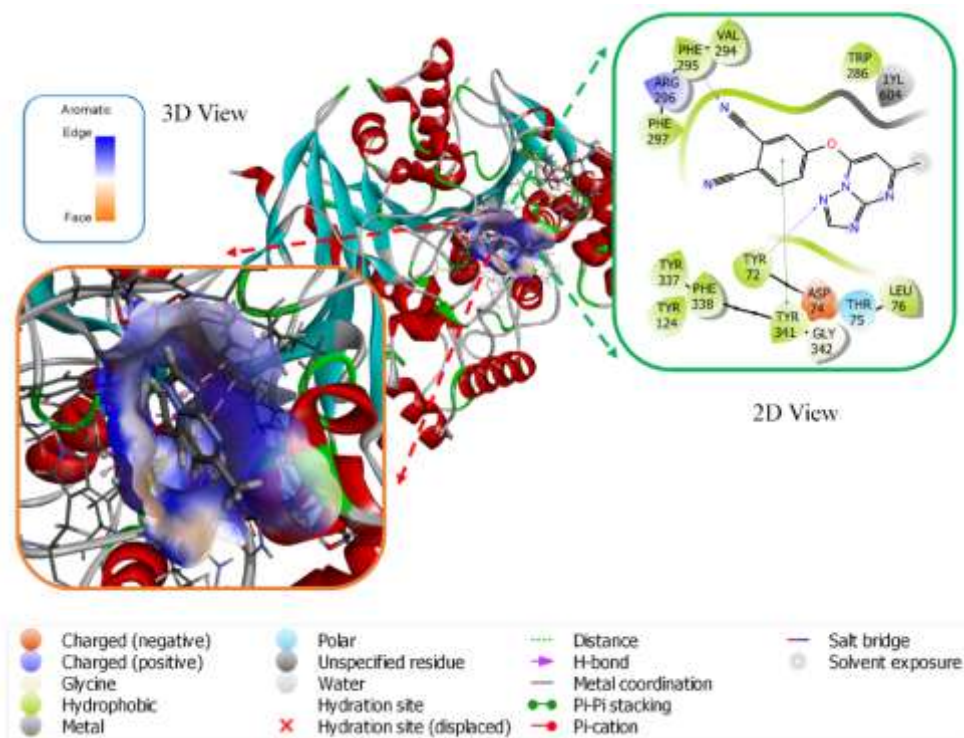
**Table 5.** The best binding affinity scores (kcal/mol) of compounds in the catalytic sites of enzymes

Code	Docking Score		
	AChE (PDB: 4M0E)	BChE (PDB:6SAM)	α-GLY (PDB:3A4A)
MTPPN	-7.864	-6.848	-5.511

The structural similarity of the protein structure to the native ligand increases this value. Protein dynamics play an important role in creating the conditions for how proteins interact with certain derivatives to create complexes that can improve or inhibit their biological functions. Since AChE is in the binding internal area of proteins, sophisticated proximity was obtained compared to other enzymes.

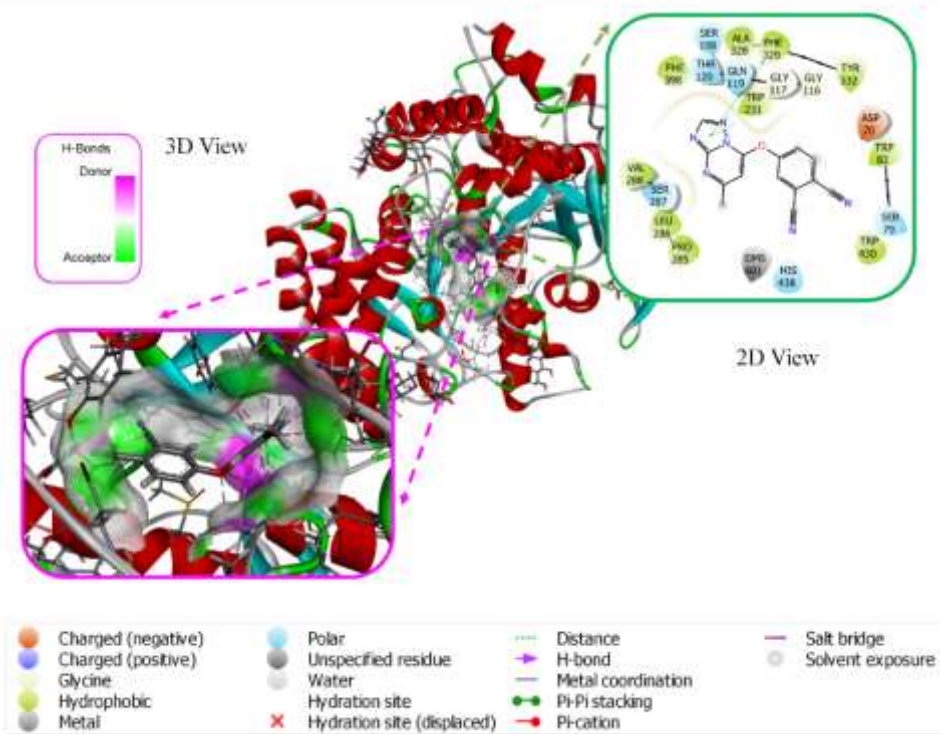
After catching the optimal distance pose in the whole ligand-enzyme insertion study, the binding modes were investigated to figure out the inhibition mechanisms. The proximity number for binding proximity was calculated docking scores.

## Structural and Spectral Properties of 4-(5-methyl-[1, 2, 4] triazolo [1, 5-a] pyrimidine-7-yloxy) phthalonitrile: Analysis by TD-DFT Method, ADME Analysis, and Molecular Docking Simulations



**Figure 5.** 2D view of MTPPN - AChE enzyme interactions and 3D view of the aromatic surface on the receptor

Figures 5-7 show the 3D and 2D interaction of 4-((5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)oxy)phthalonitrile (MTPPN) – AChE, MTPPN – BchE and MTPPN -  $\alpha$ -GLY insertion study (see Table 6).



**Figure 6.** 2D view of MTPPN - BChE enzyme interactions and 3D view of hydrogen bond donor/acceptor surface on the receptor



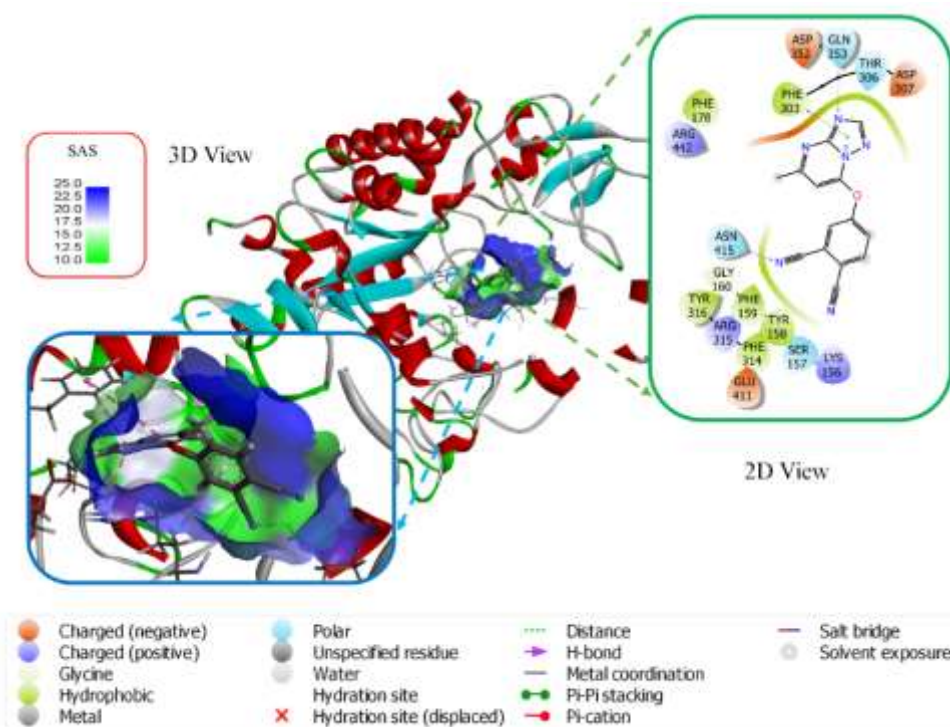


Figure 7. 2D view of MTPPN -  $\alpha$ -GLY enzyme interactions and 3D view of the SAS surface on the receptor

Table 6. Bonding mechanisms of MTPPN - AChE, MTPPN - BChE and MTPPN -  $\alpha$ -GLY

Enzymes	Codes	Bonds length (Å)	Types of bonding	Bonding points
AChE	PHE-295	1.84	Conventional Hydrogen Bond	Nitrogen
	TYR-72	2.08		Nitrogen of pyrazole
	VAL-294	2.66	Carbon Hydrogen Bond	Nitrogen of phthalonitrile
	LEU-76	4.52	$\pi$ -alkyl attached	Center of pyrazole ring
	LEU-76	5.40		Center of pyrimidine ring
	TYR-341	3.99	$\pi$ - $\pi$ stacking attached	Center of benzene ring
	TRP-286	5.95		Center of benzene ring
	TYR-341	5.56	$\pi$ - $\pi$ T-shaped	Center of pyrimidine ring
BChE	TYR-341	5.63		Center of pyrazole ring
	TYR-124	5.67		Center of benzene ring
	SER-198	2.70	Conventional Hydrogen Bond	Nitrogen of pyrazole
	LEU-286	2.59	Carbon Hydrogen Bond	Nitrogen of pyrimidine
	GLY-116	2.71		Bridge oxygen
	GLY-116	4.21	Amid- $\pi$ stacking attached	Center of pyrimidine ring
	GLY-116	4.59		Center of pyrazole ring
	LEU-286	5.47	$\pi$ -alkyl attached	Center of pyrazole ring
$\alpha$ -GLY	TRP-231	5.30	$\pi$ - $\pi$ stacking	Center of pyrazole ring
	TYR-341	5.56		Center of pyrimidine ring
	PHE-329	5.26		Center of pyrimidine ring
	PHE-329	5.69	$\pi$ - $\pi$ T-shaped	Center of pyrimidine ring
	GLN-353	2.13	Conventional Hydrogen Bond	Nitrogen of pyrazole
	ASN-415	2.25		Nitrogen of phthalonitrile
	ASP-307	2.46	Carbon Hydrogen Bond	Hydrogen of pyrazole ring
	ARG-315	3.82	$\pi$ -cation attached	Center of pyrazole ring
$\alpha$ -GLY	ARG-315	5.04	$\pi$ -alkyl attached	Center of benzene ring
	PHE-303	4.13	$\pi$ - $\pi$ stacking	Center of pyrazole ring
	PHE-303	5.18		Center of pyrimidine ring

## CONCLUSION

As molecular modeling techniques have become essential components of chemical, physical and biological study, the aim here is to describe the basic methodology behind three commonly used techniques. Theoretical studies with DFT calculations (HOMO-LUMO, and Fukui function) were made for each structure. It has been pointed out that the bond critical point property  $\rho_{BCP}$  and ring critical point property  $\rho_{RCP}$  values of the MTPPN compound are higher in the regions where the nitrogen core is attached as a result of AIM analysis. In addition, ADME analysis was applied to the special compound belonging to the phthalonitrile group, and its color regions and all values were presented. Finally, molecular docking studies were executed on three different enzymes (AChE, BChE,  $\alpha$ -GLY) for this particular compound. Docking scores and receptor models are presented one by one. Here, it was seen that BChE and MTPPN had the highest scores with AChE.

## 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

- Abdelhady AM, Yin H, Rodriguez Lorenc K, Ji Y, 2019. Clinical Pharmacokinetics (ADME). Clinical Pharmacology in Drug Development 8 (S1): 1-101.
- Agirtas MS, Ondes MY, Ozdemir S and Okumus V, 2017. DNA cleavage properties and synthesis of metallophthalocyanines with 5-methyl-[1, 2, 4] triazolo [1, 5-a] pyrimidin-7-oxy substituents. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 47 (7): 1097-1102.
- Altun K, Yildiko U, Tanriverdi AA, Cakmak I, 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, 5 (2):147-155.
- Bernetti M, Cavalli A and Mollica L, 2017. In Medchemcomm pp. 534-550.
- Bulat FA, Chamorro E, Fuentealba P and Toro-Labbé A, 2004. Condensation of Frontier Molecular Orbital Fukui Functions. The Journal of Physical Chemistry A, 108 (2): 342-349.
- BIOVIA Discovery Studio D. SYSTÈMES BIOVIA Corporate Europe 2016, BIOVIA 334 Cambridge Science Park Cambridge CB4 0WN, England <http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-discovery-studio/>
- De Lile JR, Kang SG, Son YA and Lee SG, 2020. Do HOMO–LUMO Energy Levels and Band Gaps Provide Sufficient Understanding of Dye-Sensitizer Activity Trends for Water Purification? ACS Omega, 5 (25): 15052-15062.
- Demircioglu Z, Kastan CA and Buyukgungor O, 2015. Theoretical analysis (NBO, NPA, Mulliken Population Method) and molecular orbital studies (hardness, chemical potential, electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino)methyl)-3-methoxyphenol. Journal of Molecular Structure, 1091 (5): 183-195.
- Daina A, Michielin O, Zoete V, 2017. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. Scientific Reports, 7: 42717.
- Dong Q, Hu N, Yue H, Wang H, 2021. Inhibitory Activity and Mechanism Investigation of Hypericin as a Novel  $\alpha$ -Glucosidase Inhibitor. Molecules, 26 (15) :4566.

- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Petersson GA, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich AV, Bloino J, Janesko BG, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian HP, Ortiz JV, Izmaylov AF, Sonnenberg JL, Williams, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Peng B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski VG, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery Jr. JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark MJ, Heyd JJ, Brothers EN, Kudin KN, Staroverov VN, Keith TA, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell AP, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Millam JM, Klene M, Adamo C, Cammi R, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Farkas O, Foresman JB, Fox DJ, 2016. Gaussian 16 Rev. C.01, Wallingford, CT.
- Hashimoto H, Hattori K, Yamada T and Kobayashi T, 2001. Electro-Absorption Spectroscopy And Semi-Empirical Molecular Orbital Calculations Of Polar Retinoid Analogues. *International Journal of Modern Physics B*, 15 (28n30): 3773-3776.
- Ilyas RA, Sapuan SM, Asyraf MRM, Dayana DAZN, Amelia JJN, Rani MSA, Norraahim MN, Nurazzi NM, Aisyah HA, Sharma S, Ishak MR, Rafidah M and Razman MR, 2021. Polymer Composites Filled with Metal Derivatives: A Review of Flame Retardants. *Polymers*, 13 (11): 1701.
- Ledoux I and Zyss J, 1994. Nonlinear Organic Molecules And Materials For Optoelectronic Devices. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 03 (03): 287-316.
- Lin J, Sahakian DC, de Morais SM, Xu JJ, Polzer RJ and Winter SM, 2003. The role of absorption, distribution, metabolism, excretion and toxicity in drug discovery. *Current topics in medicinal chemistry*, 3 (10): 1125-1154.
- Liu H, Zhang H, Xu X and Zhang L, 2021. The Opto-Electronic Functional Devices Based on Three-Dimensional Lead Halide Perovskites. *Applied Sciences*, 11 (4) 1453.
- Madakbaş S, Çakmakçı E and Kahraman MV, 2013. Preparation and thermal properties of polyacrylonitrile/hexagonal boron nitride composites. *Thermochimica Acta*, 552: 1-4.
- Madhavi Sastry G, Adzhigirey M, Day T, Annabhimoju R, Sherman W, 2013. Protein and ligand preparation: parameters, protocols, and influence on virtual screening enrichments. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 27: 221-234.
- Mendiratta S, Lee C-H, Usman M and Lu K-L, 2015. Metal-organic frameworks for electronics: emerging second order nonlinear optical and dielectric materials. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16 (5): 054204-054204.
- Nemykin VN and Lukyanets EA, 2010. Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC*, 2010 (1): 136-208.
- Nisha CM, Kumar A, Nair P, Gupta N, Silakari C, Tripathi T and Kumar A, 2016. Molecular Docking and *In Silico* ADMET Study Reveals Acylguanidine 7a as a Potential Inhibitor of  $\beta$ -Secretase. *Advances in Bioinformatics*, 2016: 9258578.
- Oida, 2006. In *Optica Industry Report*. Optica, 2006 pp. 3.
- Pathak S, Saha GC, Abdul Hadi MB and Jain NK, 2021. Engineered Nanomaterials for Aviation Industry in COVID-19 Context: A Time-Sensitive Review. *Coatings*, 11 (4): 382.
- Pendás ÁM, Gatti C, 2021. 3 Quantum theory of atoms in molecules and the AIMAll software. *Complementary Bonding Analysis*, 43. <https://doi.org/10.1515/9783110660074-003>
- Priya Madhuri K and John NS, 2022. In *Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials*, ed. S. Thomas, N. Kalarikkal and A.R. Abraham. Elsevier, pp. 401-448.

- Tan M, Temel S, 2012. Alternative Feed Crops. Ataturk University Agricultural Faculty Course Publications No: 246, pp. 195-207, Erzurum-Turkey.
- Tekes AT, Ata AC, Tanriverdi AA, Cakmak I, 2021. Insilico Molecular Docking Studies of THBF Compound: TD-DFT Simulations and Drug Design. Journal of the Institute of Science and Technology, 11 (4): 2955-2966.
- Van Mourik T, Buhl M and Gageot MP, 2014. Density functional theory across chemistry, physics and biology. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 372 (2011): 20120488-20120488.
- Weinhold F, 2012. Natural bond critical point analysis: Quantitative relationships between natural bond orbital-based and QTAIM-based topological descriptors of chemical bonding. Journal of Computational Chemistry, 33 (30): 2440-2449.
- Yang Y, Díaz Palencia JL, Wang N, Jiang Y and Wang DY, 2021. Nanocarbon-Based Flame Retardant Polymer Nanocomposites. Molecules (Basel, Switzerland), 26 (15): 4670.
- Yankova R, Genieva S, Halachev N and Dimitrova G, 2016. Molecular structure, vibrational spectra, MEP, HOMO-LUMO and NBO analysis of Hf(SeO<sub>3</sub>)(SeO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. Journal of Molecular Structure, 1106: 82-88.
- Yildiko U and Tanriverdi AA, 2021. Synthesis and characterization of pyromellitic dianhydride based sulfonated polyimide: Survey of structure properties with DFT and QTAIM. Journal of Polymer Research, 29 (1): 19.
- Zangwill A, 2014. The education of Walter Kohn and the creation of density functional theory. Archive for History of Exact Sciences, 68 (6): 775-848.

**Atıf İçin:** Yüksel F, Temel Y, 2022. Glutasyon S-transferaz: Koyun Dalak Dokusundan Saflaştırılması ve Karakterizasyonu. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2352 - 2363.

**To Cite:** Yüksel F, Temel Y, 2022. Glutathione S-transferase: Purification and Characterization from Sheep Spleen Tissue. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2352 - 2363.

### Glutasyon S-transferaz: Koyun Dalak Dokusundan Saflaştırılması ve Karakterizasyonu

Fatih YÜKSEL<sup>1</sup>, Yusuf TEMEL<sup>2\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, hücre içi majör antioksidan sistem olan glutasyon antioksidan sisteminin önemli enzimlerinden glutasyon S-transferaz (GST; EC 2.5.1.18) sitozolik enzimi koyun dalak dokusundan homojenat hazırlanması, *salting out* (amonyum sülfat tuzu ile çöktürme yöntemi) ve afinite kromatografisi (glutasyon-agaroz) olmak üzere üç adımda 3.67 EÜ mg<sup>-1</sup> protein değeri (spesifik aktivite) ve %3.73 verim ile 122.3 kat saflaştırıldı. Koyun dalak dokusundan saflaştırılan GST enziminin saflık derecesini belirlemek ve doğal alt birim molekül kütlelerinin tespitinde sodyum dodesil sülfat poliakrilamid jel elektroforez (SDS-PAGE) metodu kullanıldı. Koyun dalak dokusu GST enziminin alt birimlerine ait molekül kütlesi yaklaşık olarak 26.36 kDa hesaplandı. Koyun dalak dokusundan saflaştırılan GST enziminin karakterizasyonu için gerçekleştirilen çalışmalarda; optimum pH, K-fosfat tamponu pH=8.0, optimum aktivite gösterdiği iyonik şiddet, K-fosfat tampon çözeltisi 1.0 M, stabil pH, K-fosfat tampon çözeltisi pH = 7.0 ve optimum sıcaklığı 60 °C olarak bulundu. Koyun dalak dokusundan saflaştırılan GST enzime ait K<sub>M</sub> ve V<sub>max</sub> değerlerini belirlemek için yapılan kinetik çalışmalarda Lineweaver-Burk grafiklerinden yararlanıldı. Enzimin substratları olan indirgenmiş glutasyon (GSH) ve 1-kloro-2,4-dinitrobenzen (CDNB) için yürütülen kinetik çalışmalarda; GSH için K<sub>M</sub> değeri 0.629 mM, V<sub>max</sub> değeri 0.056 EÜ mL<sup>-1</sup>; CDNB için K<sub>M</sub> değeri 0.321 mM, V<sub>max</sub> değeri 0.129 EÜ mL<sup>-1</sup> olarak belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** GST, saflaştırma, karakterizasyon, koyun, dalak

### Glutathione S-transferase: Purification and Characterization from Sheep Spleen Tissue

**ABSTRACT:** In this study, glutathione S-transferase (GST; EC 2.5.1.18), which is the important enzyme of the glutathione antioxidant system, which is the main intracellular antioxidant system, was purified in three steps from sheep spleen tissue; using homogenate preparation, ammonium sulfate precipitation method and affinity chromatography (glutathione-agarose) with a specific activity value of 3.67 EU mg<sup>-1</sup>, 122.3 protein fold and 3.73% yield. SDS-PAGE method was used to determine the purity level and to determine the natural molecular mass of subunits of the GST enzyme, purified from sheep spleen tissue. The molecular mass of the subunits of the sheep spleen tissue GST enzyme was calculated as approximately 26.36 kDa. In the studies carried out for the characterization of the GST enzyme purified from sheep spleen tissue; optimum pH, K-phosphate buffer pH=8.0, optimum ionic strength, K-phosphate buffer 1.0 M, stable pH, K-phosphate buffer pH = 7.0 and optimum temperature 60 °C. Lineweaver-Burk graphs were used in kinetic studies to determine the K<sub>M</sub> and V<sub>max</sub> values of the GST enzyme purified from sheep spleen tissue. In the kinetic studies carried out for reduced glutathione (GSH) and 1-chloro-2,4-dinitrobenzene (CDNB), which are the substrates of the GST Enzyme; for GSH the K<sub>M</sub> value 0.629 mM, the V<sub>max</sub> value 0.056 EU mL<sup>-1</sup>, for CDNB the K<sub>M</sub> value 0.321 mM, and the V<sub>max</sub> value 0.129 EU mL<sup>-1</sup> were determined.

**Keywords:** GST, purification, characterization, sheep, spleen

<sup>1</sup> Fatih YÜKSEL ([Orcid ID: 0000-0003-0022-4170](https://orcid.org/0000-0003-0022-4170)), Bingöl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bingöl, Türkiye

<sup>2</sup> Yusuf TEMEL ([Orcid ID: 0000-0001-8148-3718](https://orcid.org/0000-0001-8148-3718)), Bingöl Üniversitesi, Solhan Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Bingöl, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yusuf TEMEL, e-mail: ytemel@bingol.edu.tr

Bu çalışma Fatih YÜKSEL'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Reaktif oksijen türleri (ROS), hem oksijen radikallerini hem de oksitleyici ajanlar olan veya kolayca radikallere dönüştürülen ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) bazı radikal olmayan türleri kapsayan genel bir terimdir. Reaktif nitrojen türleri (RNS) nitrik oksit ve nitrojen dioksit radikallerinin yanı sıra  $\text{HNO}_2$  ve  $\text{N}_2\text{O}_4$  gibi radikal olmayan türleri kapsayan genel bir terimdir. ROS ve RNS normal fizyolojik olaylar sırasında ve çeşitli dış kaynakların etkisiyle sürekli olarak üretilir ve membran lipidlerinin peroksidasyonunu başlatarak lipid peroksitlerin birikmesine yol açabilir. Ayrıca DNA, RNA lipidler, proteinler, çoklu doymamış yağ asitleri, karbonhidratlar gibi önemli makromolekül ve biyomoleküllere zarar verebilir, mutasyonlara yol açabilecek DNA hasarına neden olabilirler. Yapılan araştırmalar, ROS ve RNS oluşumunun, gıda ürünlerinin oksidatif bozulmasının yanı sıra ateroskleroz, diabetes mellitus, kronik inflamasyon, nörodejeneratif bozukluklar ve belirli kanser türleri gibi çeşitli insan hastalıklarının patogeneğinde yer aldığını göstermektedir (De Koning ve De Koning, 2005; Gülçin, 2010, 2012; Shahıdı, 2015; Kopustinskiene ve ark., 2020). Antioksidanlar, diğer moleküllerin oksidasyonunu inhibe edebilen moleküllerdir. Antioksidanlar, gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında ve farmasötik ürünlerin bozulmasının ana sebeplerinde biri olan lipid peroksidasyonunu geciktirerek serbest radikalleri temizleyebilir ve raf ömrünü uzatabilir. Antioksidanlar insan vücudunu serbest radikallerden ve ROS etkilerinden koruyabilir. Lipid peroksidasyonunun yanı sıra birçok kronik hastalığın ilerlemesini geciktirirler (Kuchibhotla ve Rao, 1995). Fizyolojik olarak üretilen ROS ve RNS normal olarak glutasyon (GSH), tiyoredoksin (Trx), süperoksit dismutaz (SOD), katalaz ve peroksidazlar gibi enzimatik ve enzimatik olmayan anti-oksidize edici ajanlar tarafından azaltılır. Redoks durumundaki bir dengesizlik hücrel oksidatif strese yol açar. Oksidatif stres hücrel antioksidan ajanlar tarafından detoksifiye edilmeyen daha yüksek ROS seviyelerine maruz kalmaktan kaynaklanır (Wang ve Yi, 2008).

İndirgenmiş glutasyon (GSH,  $\gamma$ -glutamil-sisteinil-glisin), hemen hemen tüm hücrelerde bulunan doğal bir tripeptiddir. Glutasyon oldukça reaktiftir ve genellikle sülfhidril kısmı aracılığıyla diğer moleküllerle konjugasyon yapar. Antioksidasyon, redoks durumunun korunması, bağışıklık tepkisinin modülasyonu ve ksenobiyotiklerin detoksifikasyonu dahil olmak üzere bir hücre içinde hayati roller oynar (Balendiran ve ark., 2004). Glutasyon S-transferazlar, geleneksel olarak faz II hücrel detoksifikasyon sistemi enzimleri olarak tanınan, bir dizi katalitik ve katalitik olmayan işlemlerde yer alan çok işlevli enzimlerdir. Çok çeşitli polar olmayan eksojen (kimyasal kanserojenler, çevresel kirleticiler ve hatta antitümör ajanları) ve endojen bileşiklere nükleofilik glutasyonun (GSH) bağlanmasını katalize ederler. Böylece suda daha fazla çözünür ürünler oluştururlar ve dolayısıyla bunların ortadan kaldırılmasını sağlarlar (Pljesa-Ercegovac ve ark., 2018). Ayrıca hidrofobik bileşiklerin hücre içi bağlanması ve taşınması, ksenobiyotiklerin ve endojen bileşiklerin metabolizması, lökotrienlerin, prostaglandinlerin ve steroid hormonları sentezindeki temel adımların katalizi, tirozinin bozulması, oksidatif stres yan ürünlerinin inaktivasyonu ve hücre sinyalleşmenin düzenlenmesi (protein-protein etkileşimleri) gibi pek çok hücre içi reaksiyonda görev alırlar (Pljesa-Ercegovac ve ark., 2018; Ulusu, 2005).

Yapılan literatür taramalarında, GST enziminin birçok dokudan saflaştırılarak karakterizasyonunun yapıldığı, bazı ilaç ve kimyasalların GST enzim aktivitesi üzerine inhibisyon çalışmalarının gerçekleştirildiği (Akkemik ve ark., 2012a; Aksoy ve ark., 2016; Özaslan ve ark., 2018a, 2018b; Temel ve ark., 2018; Taysi ve Temel, 2021; Türkan ve ark., 2019, 2020), fakat bu enzimin koyun dalak dokusundan saflaştırılmadığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada metabolizmadaki önemi vurgulanan GST enziminin koyun dalak dokusundan saflaştırılması ve karakterizasyon özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

## MATERYAL ve METOT

### Materyal

SDS-PAGE protein standartları Applied Biological Materials Inc (Richmond, BC, Canada), glutasyon-agaroz afinite jeli, CDNB, GSSG (yükseltgenmiş glutasyon), GSH, TEMED, EDTA (Etilendiamintetraasedik asid), elektroforez kimyasalları, ve diğer kimyasal ve numuneler Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO) veya Merck'den (Darmstadt, Germany) temin edilmiştir.

### Homojenat Hazırlama

Bu çalışmada kullanılan koyun dalağı Bingöl İli Et ve Süt Kurumundan temin edilmiştir. Koyun dalak dokusundan homojenat hazırlamak amacıyla 5 gram alınarak küçük parçalara ayrılmıştır. Homojenizasyonu sağlamak için 15 mL 1 mM DTT (Ditiyotretol), 1 mM PMSF (proteaz inhibitörü), 1 mM EDTA ihtiva eden 50 mM Tris-HCl çözeltisi (pH: 7,2) üzerine ilave edilerek, bu doku ultraturaks ile süspanse işlemi yapılmıştır. Elde edilen süspanسیون 10.000 xg de 1 saat süreyle santrifüj edilerek süpernatant ayrılarak çökelek atılmıştır. Ayrılan süpernatant homojenat olarak kullanılmıştır. (Taysi ve Temel, 2021; Temel ve ark., 2017; Temel ve Kocayigit, 2017b) .

### GST Enzim Aktivitesi Ölçümü

GST enziminin aktivite ölçümü, CDNB substratının GSH ile reaksiyonu sonucu ortamda elde edilen DNB-SG (yükseltgenmiş, dinitrobenzen S-glutasyon) ürününün 340 nanometre dalga boyunda absorpsiyon göstermesi esasına dayanır. Bu çalışmada GST enziminin aktivite ölçümü 340 nm dalga boyundaki absorbans artışından yararlanılarak spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir (Habig ve ark., 1974). Enzim ünitesi hesaplanırken aşağıdaki formül kullanıldı.

$$E\ddot{U} = (\Delta OD / 9,6) \times (V_T / V_E) \times SF$$

E $\ddot{U}$  : 1 mL'deki enzim ünitesi;  $\Delta OD$  : Spektrofotometrik analizde bir dakikada meydana gelen absorbans değişimi; 9,6 : Molar ekstinksiyon katsayısı;  $V_T$  : Ölçümün yapıldığı küvetin toplam hacmi

$V_E$  : Ölçüm yapılan küvete ilave edilen enzim numunesinin hacmi; SF : Seyreltme faktörü

### Amonyum Sülfat Çöktürmesi ve Diyaliz

GST enziminin koyun dalağından saflaştırılması amacıyla homojenat hazırlanması sonrası amonyum sülfat tuzu ile çöktürme işlemi salting-out metodu esas alınarak yapılmıştır. GST enzimi için en uygun çöktürme aralığının tespiti için % 0-20, %30, %40, %50, %60, %70, %80 doyunlukta amonyum sülfat çöktürmesi işlemleri yapılmıştır. En uygun çöktürme aralığı %50-70 olarak tespit edilmiş ve tüm işlemler +4 °C'de gerçekleştirilmiştir (Keha ve Küfrevioğlu, 2010).

### Afinite Kromatografisi Yöntemiyle GST Enziminin Saflaştırılması

Amonyum sülfat çöktürmesiyle kısmen saflaştırılan (semi-purification) GST enzimi için glutasyon-agaroz afinite kromatografisi kolonu kullanılarak saflaştırma işlemleri yapılmıştır. Amonyum sülfat çöktürmesi ve diyaliz işlemleri (homojenat tamponu 10 kat seyreltilerek elde edilen diyaliz tamponuyla 2 saat boyunca gerçekleştirildi) sonrasında elde edilen numune saatteki akış hızı 20 mL olan peristaltik pompa vasıtasıyla ayarlanan glutasyon-agaroz afinite kromatografisi kolonuna yüklenmiştir. Glutasyon-agaroz afinite kromatografisi kolonu 10 mM K-fosfat ve 0,1M KCl çözeltisi (pH=8) içeren tampon ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işlemi spektrofotometre ile takip edildi. Yıkama işlemi fraksiyonlardaki absorbans değerlerinin kör olarak kullanılan yıkama tamponuna karşı 0,05 olmasıyla tamamlandı. Glutasyon-agaroz afinite kromatografisi kolonuna 10 mM K-fosfat ve 0,1M KCl, (pH=8) tamponu kullanılarak dengeleme işlemi yapıldı. Dengeleme işlemi sonrası gradientli elüsyon işlemi yapılarak GST enzimi saflaştırıldı. Elüsyon tamponları için 50 mM Tris-HCl çözeltisi ve 1-10 mM GSH çözeltisi (pH=9) içeren gradient oluşturuldu. Elde edilen elüatlar 1.5 mL hacminde eppendorf

tüplerde toplanarak 340 nm dalga boyunda her biri için ayrı ayrı aktivite ölçümü gerçekleştirildi (Toribio ve ark., 1996).

### **SDS-PAGE**

Enzimlerin saf olarak elde edilip edilmediğinin kontrolü için kesikli (akrilamid yoğunluğu yığma jelinde %3, ayırma jelinde %8) SDS-PAGE metodundan yararlanıldı (Laemmli, 1970).

### **Kantitatif Protein Tayini**

Saflaştırmanın her aşamasında elde edilen numunelerdeki proteinlerin kantitatif miktarı Bradford metodu kullanılarak belirlendi. Bu yöntemde boya olarak kullanılan Coomassie brilliant blue G-250 reaktifinin proteine bağlanması ve oluşan protein-boya kompleksinin 595 nm'de maksimum derecede absorbans göstermesi esas alındı. Homojenatta ve tüm saflaştırma işlemleri sonucu elde edilen numunelerde ayrı ayrı protein tayini gerçekleştirildi. Standart olarak sığır serum albümini (BSA) kullanıldı (Bradford, 1976).

### **Optimum pH Belirlenmesi**

Koyun dalak dokusundan saflaştırılan GST enzim aktivitesinin optimum pH değerini belirlemek için 7.5-9.0 pH aralığında 1 M Tris-HCl tampon çözeltileri ve 5.5-8.0 pH aralığında 1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tampon çözeltileri kullanıldı. GST enziminin her pH'da gösterdiği aktiviteler spektrofotometrik olarak tespit edildi.

### **Optimum İyonik Şiddetin Belirlenmesi**

Koyun dalak dokularından saflaştırılan GST enzim aktivitesinin optimum olduğu iyonik şiddeti belirlemek için 1mM EDTA içeren 0.5-1.6 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH 8.0) tamponları kullanıldı.

### **Stabil pH belirlenmesi**

Koyun dalak GST enziminin aktivitesinin en stabil olduğu pH değerinin tespiti için 7.5, 8.0, 8.5, ve 9.0 pH değerlerinde 1 M Tris-HCl tampon çözeltileri ve 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0 pH değerlerinde değişen 1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tampon çözeltilerinden yararlanıldı. Bu pH'larda hazırlanan tampon çözeltileri 2/1 hacim oranında enzim çözeltileri ile karıştırılarak 3 gün süre ve 12 saat arayla yapılan aktivite ölçümünde enzim aktivitesinin stabil olduğu pH değeri belirlendi. Enzim numuneleri +4°C'de muhafaza edildi.

### **Optimum sıcaklığın belirlenmesi**

Koyun dalak GST enziminin maksimum aktivite gösterdiği sıcaklığın belirlenmesi amacıyla 0°C ile 90°C aralığında her 10 °C'de bir saf GST enzime ait aktivite spektrofotometrik yöntemle tespit edildi. Enzimin optimum aktivite gösterdiği sıcaklık belirlendi.

### **Molekül ağırlığının belirlenmesi**

Koyun dalak dokusundan saflaştırılan GST enzime ait alt birimlerin molekül kütleleri SDS-PAGE metodu kullanılarak belirlendi (Laemmli, 1970). Kullanılan standart proteinlerin molekül kütleleri 14-130 kDa aralığında değişmektedir.

### **Kinetik çalışmalar**

Koyun dalak GST sitozolik enzimi için gerçekleştirilen kinetik çalışmalarda enzimin substratları olan CDNB ve GSH için  $K_M$  ve  $V_{max}$  değerleri belirlendi. GSH substratına ait  $K_M$  ve  $V_{max}$  kinetik değerlerinin tespit edilmesi amacıyla sabit CDNB substrat konsantrasyonunda GSH'ın 5 farklı konsantrasyon değeri hazırlanarak aktivite ölçümleri yapıldı. Elde edilen aktivite değerleriyle Lineweaver-Burk grafiği oluşturuldu. Bu grafik esas alınarak GSH substratı için  $K_M$  ve  $V_{max}$  kinetik değerleri ayrı ayrı tespit edildi. Benzer biçimde GSH substratına ait konsantrasyon değeri sabit tutularak CDNB'nin 5 farklı konsantrasyon değeri ile aktiviteler ölçülerek Lineweaver-Burk grafiği hazırlandı.



CDNB substratına ait  $K_M$  ve  $V_{max}$  kinetik değerleri ayrı ayrı elde edildi. Aktivite ölçümleri optimum şartlar altında gerçekleştirildi (Lineweaver ve Burk, 1934).

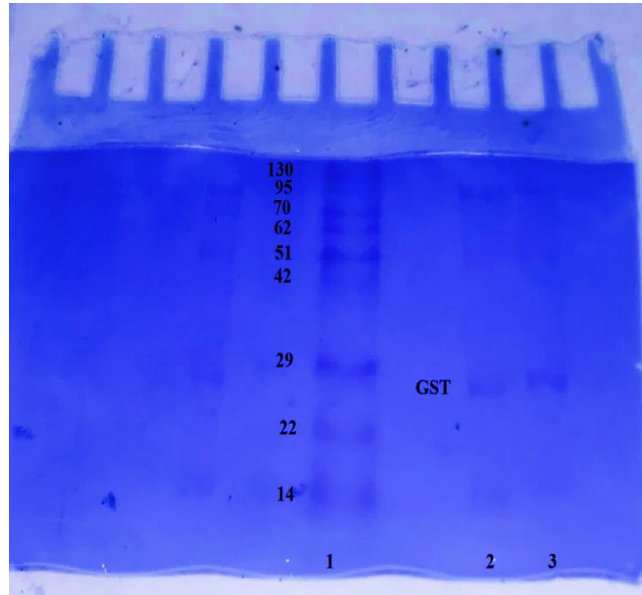
## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada glutasyon S-transferaz enzimi koyun dalak dokularından, hemolizat hazırlanması, *salting out* (amonyum sülfat çöktürme metodu) ve afinite kromatografisi (glutasyon agaroz) yöntemleri vasıtasıyla  $3.67 \text{ EU mg}^{-1}$  spesifik aktivite ve %3.73 verim ile 122.3 kat saflaştırılmıştır. Kullanılan yöntemlerle kısa zamanda ve saflık derecesi yüksek GST enzimi elde edilmiştir. Sonuçlar çizelge 1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.** Koyun dalak dokusu GST enziminin saflaştırma basamakları.

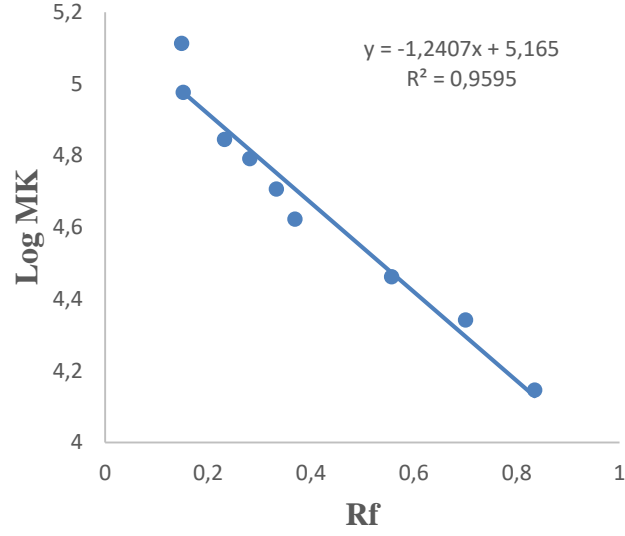
Numune Türü	Toplam Hacim (mL)	Aktivite ( $\text{EU mL}^{-1}$ )	Protein ( $\text{mg mL}^{-1}$ )	Toplam Protein (mg)	Toplam Aktivite (EU)	Spesifik Aktivite ( $\text{EU mg}^{-1}$ )	% Verim	Saflaştırma Kat Sayısı
Homojenat	17.50	1.27	39.64	693.70	22.23	0.03	100.00	1.00
Amonyum sülfat çöktürmesi sonrası	2.00	0.62	0.54	1.08	1.24	1.15	5.58	35.83
Afinite Kromatografisi sonrası	1.50	0.55	0.15	0.23	0.83	3.67	3.73	122.30

Enzimin saflık derecesi SDS-PAGE yöntemiyle kontrol edilerek SDS-PAGE fotoğrafı Şekil 1'de gösterilmiştir.

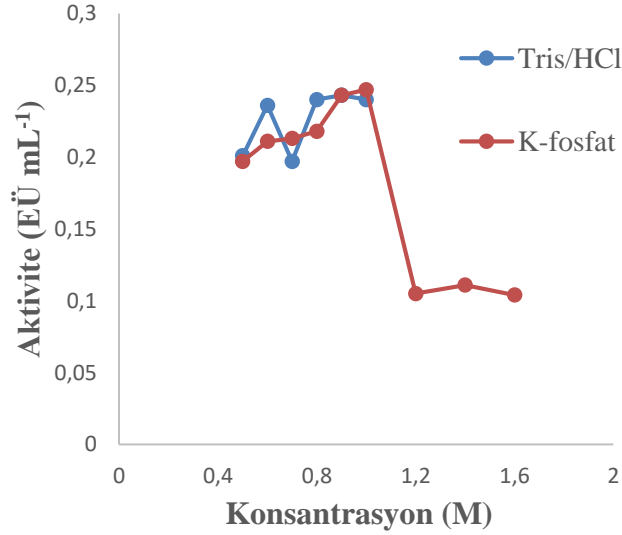
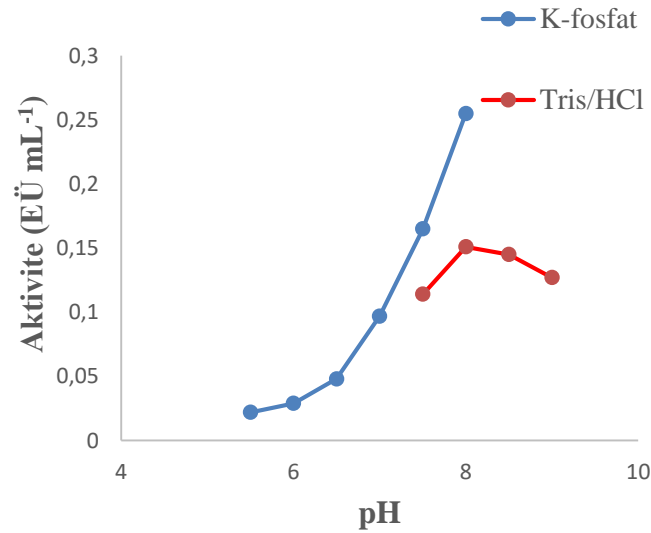


**Şekil 1.** 1. kuyu: standart proteinler (14kDa - 130 kDa), 2. ve 3. kuyu: glutasyon agaroz afinite kolonundan elde edilen saf GST enzimi

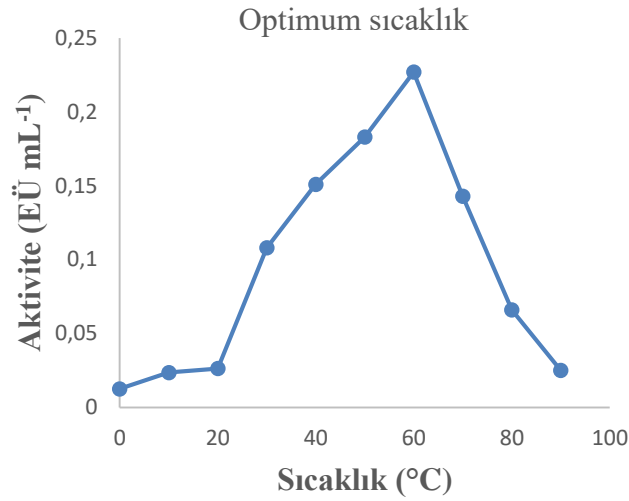
Enzimin alt birimlerine ait molekül kütlesi değerinin hesaplanması için SDS-PAGE görüntüsünden faydalanılmıştır. Elektroforezde kullanılan her bir standart protein ve koyun dalak dokusundan saflaştırılan GST enzimi için Rf değerleri bulunarak Log MK-Rf grafiği oluşturulmuştur. Bu grafikten yararlanılarak Laemmli (SDS-PAGE) metoduna göre koyun dalağı GST enzimine ait alt birimlerinin molekül kütlesi değeri yaklaşık 26.36 kDa olarak bulundu (Şekil 2). Koyun dalak dokusu GST enziminin en iyi aktivite gösterdiği iyonik şiddet 1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tamponu olarak belirlendi (Şekil 3).



Şekil 2. SDS-PAGE sonucu elde edilen LogMK-Rf grafiği

Şekil 3. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ve Tris/HCl tampon çözeltileri kullanılarak elde edilen iyonik şiddet grafiği

Şekil 4. GST enzimi için oluşturulan optimum pH grafiği

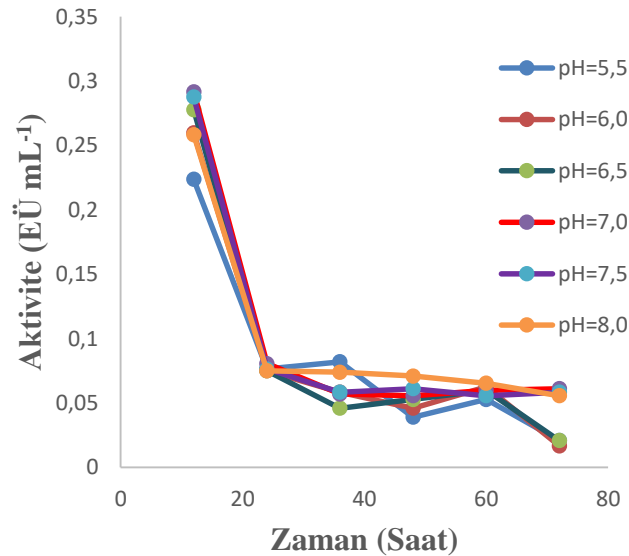


Şekil 5. GST enziminin optimum sıcaklığının tespiti için oluşturulan sıcaklık-aktivite grafiği

Koyun dalak dokusu GST enzimi için optimum pH, 1 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> tampon çözeltisi pH=8.0 (Şekil 4), optimum aktivite gösterdiği sıcaklık 60 °C (Şekil 5) olarak belirlendi.

Koyun dalak GST enzimi için stabil pH, 1 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> tampon çözeltisi pH 7.0 (Şekil 6) olarak belirlendi.

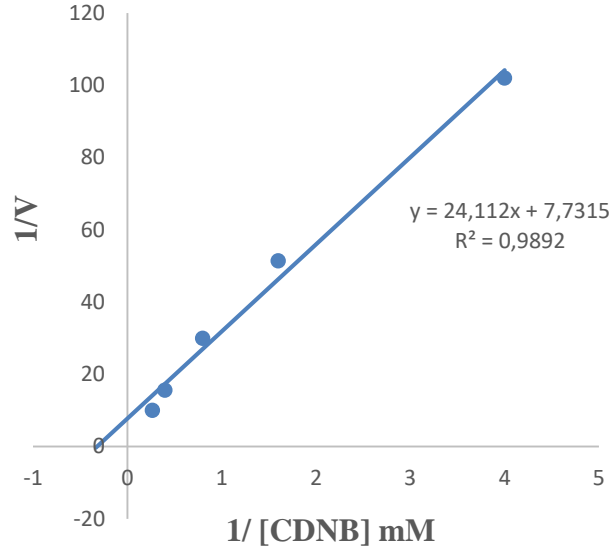
Koyun dalak dokusundan üç adımda saf olarak elde edilen GST enzimi üzerine yürütülen *in vitro* kinetik çalışmalarda CDNB ve GSH substratları için K<sub>M</sub> ve V<sub>max</sub> kinetik değerleri Lineweaver- Burk grafiklerinden elde edilmiştir. GSH substratı için K<sub>M</sub> ve V<sub>max</sub> sırasıyla 0.629 mM, 0.056 EÜ mL<sup>-1</sup>; CDNB substratı için K<sub>M</sub> ve V<sub>max</sub> sırasıyla 0.321 mM, 0.129 EU mL<sup>-1</sup> olarak hesaplandı (Şekil 7 ve 8).



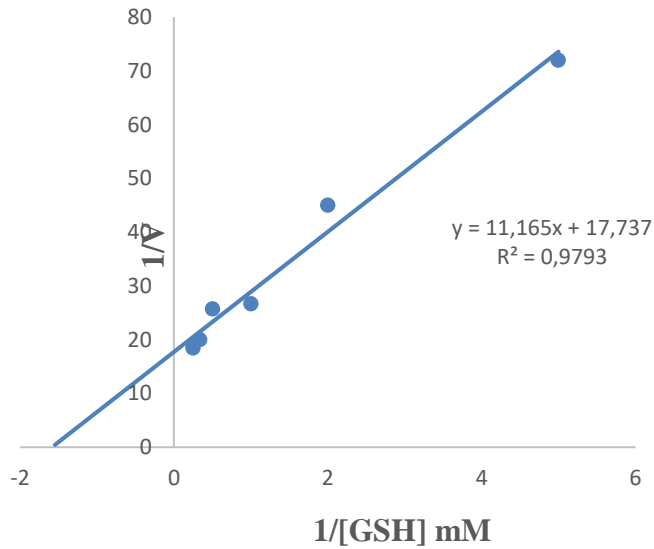
Şekil 6. Koyun dalak GST enzimi için farklı pH'lardaki 1 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> tampon çözeltileri kullanılarak elde edilen stabil pH grafiği

GSSG (GSH'nin oksitlenmiş formu), glutasyon redüktaz enzimi tarafından rejenere edilir. GSSG pentoz fosfat yolunda üretilen NADPH tarafından indirgenir (Adem ve Ciftci, 2012; Akkemik ve ark., 2011; Temel ve ark., 2017a; Temel ve ark., 2017b; Temel ve Kocyigit, 2017; Karaman ve ark., 2020; Temel ve ark., 2020). GSH ve GSH'ye bağlı enzim sistemleri hücreleri iç ve dış toksik maddelere, ilaçlara, reaktif oksijen türlerine ve ksenobiyotiklere karşı korur ( Liao ve ark., 1964; Orhan ve Şahin, 1995; Akkemik ve ark., 2012a; Özasan ve ark., 2018; Temel ve Taysi, 2019; Aybek ve ark., 2020;

Türkan ve ark., 2020). GST tarafından katalize edilen reaksiyonlarda, GSH endojen ve eksojen hidrofobik elektrofilleri bağlar. GST enziminin işlev görebilmesi için reaksiyon ortamında GSH bulunmalıdır (Gulçin ve ark., 2018; Balcı ve ark., 2019; Balcı ve ark., 2021; Çetin ve ark., 2021).



Şekil 7. CDNB substratı için  $K_M$  ve  $V_{max}$ 'ın hesaplanması için oluşturulan grafik



Şekil 8. GSH substratı için  $K_M$  ve  $V_{max}$ 'ın hesaplanması için oluşturulan grafik için oluşturulan grafik

Metabolizmadaki öneminden dolayı, GST enzimi 1961 yılında keşfedilmesinden itibaren çeşitli bitkisel, hayvansal ve insan dokularından saflaştırılarak karakterize edilmiştir. İlk olarak sıçan karaciğerinden saflaştırılan GST enzimi sonraki yıllarda insan karaciğeri (Simons ve Wander, 1977), insan trombositleri (Loscalzo ve Freedman, 1986), sığır karaciğeri (Asaoka, 1984), insan karaciğeri (Jagt, 1985), *E Coli* ekstraktından (Izuka ve ark.,1989), Atlantik somunu ve kahverengi alabalık karaciğer ve böbrek dokularından (Novoa ve Valinas, 2001), kefal balığı karaciğerinden (Martinez ve Lara, 1997), maruldan (*Lactuca sativa*'dan) (Hee ve Joong, 2005), insan eritrositlerinden (Erat ve Şakiroğlu, 2012), tümörsüz ve tümörlü insan mide dokusundan (Demirdağ ve ark.,2013), Van Gölü Balıklarının solungaç dokusundan (Zariç ve ark., 2019), bildırcın karaciğerinden (Taysi ve Temel, 2021) saflaştırılmıştır. Bu saflaştırma işlemlerinde, amonyum sülfat çöktürmesi, anyon değişim kromatografisi (DEAE-selüloz), katyon değişim kromatografisi (CM-selüloz kromatografisi), hidroksilepatit kolon kromatografisi, jel filtrasyon kromatografisi, orange-A agaroz afinite kromotografisi, epoksi

kullanılarak aktive edilen Sepheroz-6B'ye bağlanmış GSH afinite kolon kromatografisi, GSH-sepharose afinite kromatografisi gibi metodlar kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan glutasyon-agaroz afinite kromatografisi önceki yöntemlere göre hem ekonomik olması hem de kısa sürede yüksek saflıkta enzim elde edilmesi dolayısıyla daha etkili ve avantajlıdır.

Önceki çalışmalarda GST enziminin at birimlerinin molekül kütlelerinin 22-45 kDa aralığında olduğu rapor edilmiştir (Simons ve Wander, 1977; Iizuka ve ark.,1989; Novoa ve Valinas, 2001; Martinez ve Lara, 1997; Hee ve Joong, 2005; Erat ve Şakiroğlu, 2012; Taysi ve Temel, 2021). Bu çalışmada koyun dalağında saflaştırılan GST enzimine ait alt birimlerin molekül kütlesi SDS-PAGE metodu ile yaklaşık olarak 26.36 kDa olarak bulunmuştur. Bu değer daha önceki çalışmalarda belirlenen değerlerle uyumludur. Önceki çalışmalarda GST enzimi için optimum pH 5.5-8.5 aralığında olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada koyun dalak dokusu GST enzimine ait optimum pH,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tamponu pH 8.0 olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu değer literatürde belirlenen değer aralığındadır. Önceki çalışmalarda farklı kaynaklardan saflaştırılan GST enzimine ait optimum iyonik şiddetin 2-140 mM aralığında olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada koyun dalak GST enziminin için en uygun iyonik şiddet 1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tamponu olarak belirlendi. Belirlenen bu değer önceki çalışmalara göre farklılık arz etmektedir. Bu farklılığın doku farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Önceki çalışmalarda farklı kaynaklardan saflaştırılan GST enzimi için stabil pH'nın 5-11 olmak üzere geniş bir aralıkta olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada koyun dalak dokusu GST enzimi için stabil pH, 1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tamponu pH 7.0 olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu değer literatürde belirlenen değerlerle uyum arz etmektedir. Önceki çalışmalarda farklı kaynaklardan saflaştırılan GST enzimine ait optimum sıcaklığın 35-55 °C arasında olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada koyun dalak GST enzimine ait optimum sıcaklık 60 °C olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu değer daha önceki optimum sıcaklık değerlerine yakındır. Bu çalışmada koyun dalak dokusu GST enzimi için yapılan kinetik çalışmalar sonucu GST enzimine ait  $K_M$  ve  $V_{max}$  kinetik değerleri Lineweaver-Burk grafikleri kullanılarak hesaplanmıştır. GSH substratına ait  $K_M$  ve  $V_{max}$  sırasıyla 0.629 mM, 0.056 EÜ  $\text{mL}^{-1}$ ; CDNB substratına ait  $K_M$  ve  $V_{max}$  değerleri sırasıyla 0.321 mM, 0.129 EÜ  $\text{mL}^{-1}$  olarak hesaplandı. Sonuçlar değerlendirildiğinde GST enzimin GSH substratına olan afinitesinin CDNB substratına olan afinitesinden daha az olduğu belirlendi.

## SONUÇ

Bu çalışmada, eksojen kaynaklardan hücreye alınan ya da hücre içerisinde normal fizyolojik reaksiyonlar sonucu oluşan ROS ve RNS gibi ürünlerin zararsız hale getirilmesi, nükleik asitler ve bazı proteinlerin sentezi, ksenobiyotiklerin, bazı antineoplastik ilaç ve kimyasalların detoksifiye edilmesi, bazı aminoasitlerin transportu, hücrede sistein deposu olarak bulunması gibi hayati görevleri yerine getiren GSH metabolizmasının önemli enzimi olan GST enzimi koyun dalak dokusu sitozolünden saflaştırılarak karakterizasyon özellikleri belirlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan saflaştırma yöntemi birçok kez uygulanabilir oluşu, düşük maliyetli oluşu ve önemli ölçüde az zaman alması bakımından önemlidir. Bu çalışma sonuçları, GST enziminin farklı kaynaklardan saflaştırılması, yeni saflaştırma yöntemlerinin geliştirilmesi ve insan ve hayvan hekimliğinde GST enzimi üzerine yapılacak sonraki çalışmalar için yol gösterici olacaktır.

## 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.
- Akkemik E, Şentürk M, Özgeriş FB, Taşer P, Çiftci M, 2011. *In vitro* effects of some drugs on human erythrocyte glutathione reductase 41(2): 235–241.
- Akkemik E, Taser P, Bayindir A, Budak H, Ciftci M, 2012a. Purification and characterization of glutathione S-transferase from turkey liver and inhibition effects of. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 34(3): 888–894.
- Akkemik E, Taser P, Bayindir A, Budak H, Ciftci M, 2012b. Purification and characterization of glutathione S-transferase from turkey liver and inhibition effects of some metal ions on enzyme activity. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 34(3): 888–894.
- Aksoy M, Ozaslan MS, Kufrevioglu OI, 2016. Purification of glutathione S-transferase from Van Lake fish (*Chalcalburnus tarichii* Pallas) muscle and investigation of some metal ions effect on enzyme activity. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* 31(4): 546–550.
- Aybek H, Temel Y, Ahmed BM, Ağca CA, Çiftci M, 2020. Deciphering of The Effect of Chemotherapeutic Agents on Human Glutathione S-Transferase Enzyme and MCF-7 Cell Line. *Protein and Peptide Letters* 27(9): 888–894.
- Balcı N, Türkan F, Şakiroğlu H, Aygün A, Şen F, 2019. Purification and characterization of glutathione S-transferase from blueberry fruits (*Vaccinium arctostaphylos* L.) and investigated of some pesticide inhibition effects on enzyme activity. *Heliyon*, 5(4): e01422.
- Balcı N, Şakiroğlu H, Türkan F, Bursal E, 2021. *In vitro* and *in silico* enzyme inhibition effects of some metal ions and compounds on glutathione S-transferase enzyme purified from *Vaccinium arctostaphylos* L. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1-7.
- Balendiran GK, Dabur R, Fraser D, 2004. The role of glutathione in cancer. *Cell Biochemistry and Function*, 22(6): 343–352.
- 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(1-2): 248-254.
- Çetin A, Bursal E, Türkan F, 2021, 2-methylindole analogs as cholinesterases and glutathione S-transferase inhibitors: Synthesis, biological evaluation, molecular docking, and pharmacokinetic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(12): 103449.
- De Koning AJ, De Koning CB, De Koning PD, 2005. Antioxidants. *Handbook of food science, Technology, and Engineering - 4* : 1653–1662.
- Demirdag R, Yerlikaya E, Kufrevioglu O.I, Gundogdu C, 2013. Purification of glutathione S-transferase isoenzymes from tumour and nontumour human stomach and inhibitory effects of some heavy metals on enzymes activities. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 28(5): 911-915.
- Gülçin I, 2010. Antioxidant properties of resveratrol: A structure-activity insight. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11(1): 210–218.
- Gülçin I, 2012. Antioxidant activity of food constituents: An overview. *Archives of Toxicology*, 86(3): 345–391.

- Gülçin İ, Taslimi P, Aygün A, Sadeghian N, Bastem E, Kufrevioğlu Oİ, Şen F, 2018. Antidiabetic and antiparasitic potentials: Inhibition effects of some natural antioxidant compounds on  $\alpha$ -glycosidase,  $\alpha$ -amylase and human glutathione S-transferase enzymes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 119: 741–746.
- Orhan H, Şahin G, 1995. Glutasyon S-Transferazların klinik ve toksikolojik önemi. *Türkiye Klinikleri Tıp Bilimleri*, 15: 303-15.
- Habig WH, Pabst MJ, Jakoby WB, 1974. Glutathione S-transferases: the first enzymatic step in mercapturic acid formation. *Journal of biological Chemistry* 249(22): 7130-7139.
- 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.
- Kopustinskiene DM, Jakstas V, Savickas A, Bernatoniene J, 2020. Flavonoids as anticancer agents. *Nutrients*, 12(2): 1–25.
- Kuchibhotla P, Rao BD, 1995. A methodology for fast scheduling of partitioned systolic algorithms. *Journal of VLSI Signal Processing*, 10(2): 111–126.
- Laemmli UK, 1970. 1970 Nature Publishing Group. Nature Publishing Group, 228, 1979.
- Liao S, Williams-Ashman HG, 1964. Glutathione reductase. *Enzyme*, 13(1955): 888–894.
- Lineweaver H, Burk D, 1934. The Determination of enzyme dissociation constants. *Journal of the American Chemical Society*, 56(3): 658–666.
- Loscalzo J, Freedman J, 1986. Purification and characterization of human platelet glutathione-S-transferase. *Blood* 67(6): 1595–1599.
- Özaslan MS, Demir Y, Aksoy M., Küfrevioğlu Öİ, Beydemir Ş, 2018. Inhibition effects of pesticides on glutathione-S-transferase enzyme activity of Van Lake fish liver. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 32(9): e22196
- Özaslan MS, Demir Y, Aslan HE, Beydemir Ş, Küfrevioğlu Öİ, 2018. Evaluation of chalcones as inhibitors of glutathione S-transferase. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 32(5): 1–6.
- Pljesa-Ercegovac M, Savic-Radojevic A, Matic M, Coric V, Djukic T, Radic T, Simic T, 2018. Glutathione transferases: Potential targets to overcome chemoresistance in solid tumors. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(12): 3785
- Shahidi F, 2015. Fereidoon (ed.). *Handbook of antioxidants for food preservation*. Woodhead Publishing,
- Sayın Y, 2022. Kaz Karaciğer Dokusundan Glutasyon S-Transferaz Enziminin Saflaştırılması, Karakterizasyonu ve Bazı Kimyasalların Enzim Aktivitesi Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Taysi MŞ, Temel Y, 2021. Glutathione S-transferase: Purification and characterization from quail (*Coturnix coturnix japonica*) liver and the impact of some metal ions on enzyme activity. *BioNanoScience*, 11(1): 91–98.
- Temel Y, Koçyigit UM, Taysı MŞ, Gökalp F, Gürdere MB, Budak Y, Çiftci M, 2018. Purification of glutathione S-transferase enzyme from quail liver tissue and inhibition effects of (3aR, 4S, 7R, 7aS)-2-(4-((E)-3-(aryl) acryloyl) phenyl)-3a, 4, 7, 7a-tetrahydro-1H-4, 7-methanoisindole-1, 3 (2H)-dione derivatives on the enzyme activity. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 32(3): e22034.

- Temel Y, Kufrevioğlu ÖI, Çiftci M, 2017. 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, Bozkuş T, Karagözoğlu Y, Çiftci M, 2017a. Glutasyon redüktaz (GR) enziminin japon bildircin (*Coturnix coturnix japonica*) eritrositlerinden saflaştırılması ve karakterizasyonu *Journal of the Institute of Science and Technology*, 7(3): 143-150.
- Temel Y, Ciftci M, Akkoyun HT, Akkoyun M, 2017b. 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, Kocyigit UM, 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, 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.
- Toribio F, Martínez-Lara E, Pascual P, López-Barea J, 1996. Methods for purification of glutathione peroxide and related enzymes. *Journal of Chromatography B: Biomedical Applications*, 684(1-2): 77-97.
- Türkan F, Huyut Z, Demir Y, Ertaş F, Beydemir Ş, 2019. The effects of some cephalosporins on acetylcholinesterase and glutathione S-transferase: an *in vivo* and *in vitro* study. *Archives of Physiology and Biochemistry*, 125(3): 235-243.
- Türkan F, Huyut Z, Taslimi P, Huyut MT, Gülçin İ, 2020. Investigation of the effects of cephalosporin antibiotics on glutathione S-transferase activity in different tissues of rats *in vivo* conditions in order to drug development research. *Drug and Chemical Toxicology*, 43(4): 423-428.
- Ulus G, 2005. Purification and characterization of glutathione reductase from sheep liver. *Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences*, 29(5): 1109-1117.
- Wang J, Yi J, 2008. Cancer cell killing via ROS: To increase or decrease, that is a question. *Cancer Biology and Therapy*, 7(12): 1875-1884.
- Zaric Y, Yerlikaya E, Demirdag R, 2019. Purification, Characterization of Glutathione S-Transferase from the Gill Tissue of Lake Van Fish and Inhibition Effects of Some Metal Ions and Pesticides. *Fresenius Environmental Bulletin*, 28: 9004-9010.



**Atf İçin:** Aslanoğlu F, 2022. Seryum Amonyum Nitrat Varlığında Yeni 3-Oksobutanohidrazid Türevlerinin Sentezi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2364 - 2374.

**To Cite:** Aslanoğlu F, 2022. Synthesis of Novel 3-Oxobutanohydrazide Derivatives in the Presence of Cerium Ammonium Nitrate. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2364 - 2374.

## Seryum Amonyum Nitrat Varlığında Yeni 3-Oksobutanohidrazid Türevlerinin Sentezi

Furgan ASLANOĞLU

**ÖZET:** Bu çalışmada, yeni 3-oksobutanohidrazid türevleri için yeni bir sentetik yöntem geliştirilmiştir. Bu sentetik yöntem iki adımdan oluşmaktadır. İlk aşamada aldehit fenil hidrazon türevleri sentezlendi. Daha sonra, bu bileşikler 2,2,6-trimetil-4H-1,3-dioksin-4-on (TMD) bileşiği ile katalitik miktarda seryum amonyum nitrat varlığında reaksiyona sokularak hedef moleküller olan 3-oksobutanohidrazid türevleri sentezlendi. Sentezlenen 3-oksobutanohidrazid türevlerinin yapıları <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR ile karakterize edildi.

**Anahtar Kelimeler:** 3-Oksobutanohidrazid, seryum amonyum nitrat, asetil keten

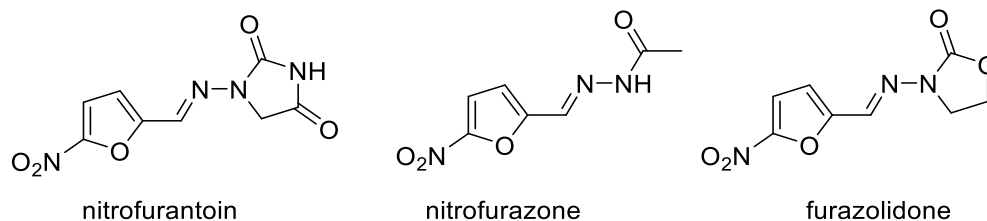
### Synthesis of Novel 3-Oxobutanohydrazide Derivatives in the Presence of Cerium Ammonium Nitrate

**ABSTRACT:** In this study, a new synthetic method was developed for new 3-oxobutanohydrazide derivatives. This synthetic method consists of two steps. In the first step, aldehyde phenyl hydrazone derivatives were synthesized. Then, these compounds were reacted with 2,2,6-trimethyl-4H-1,3-dioxin-4-one (TMD) compound in the presence of the catalytic amount of cerium ammonium nitrate and 3-oxobutanohydrazide derivatives, which are new target molecules, were synthesized. The structures of the synthesized 3-oxobutanohydrazide derivatives were characterized by <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR.

**Keywords:** 3-Oxobutanohydrazide, cerium ammonium nitrate, acetylketene

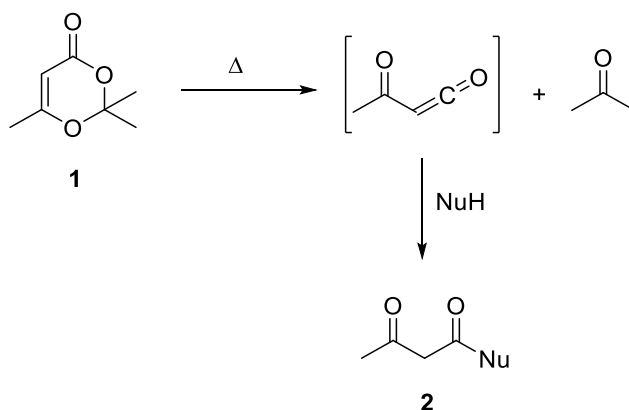
## INTRODUCTION

Organic compounds containing nitrogen atoms have attracted the attention of synthetic organic chemists in recent years due to their important biological activities. Organic compounds containing the hydrazide structure have significant biological activity such as antiviral (Şenkardes et al., 2016), antiinflammatory (Kumar et al., 2015), anticancer (Kumar et al., 2012), and anticonvulsant (Çakır et al., 2001). In addition, nitrofurantoin (Munoz-Davila, 2014), nitrofurazone (McCalla et al., 1970), and furazolidone (Ali, 1983), which are used as chemotherapeutic agents, contain the hydrazide skeleton (Figure 1).



**Figure 1.** Chemotherapeutic agents containing the hydrazide skeleton

In this study, a new synthetic method was developed for novel hydrazide derivatives by acetoacetylating the synthesized hydrazones. As an acetoacetylating agent, 2,2,6-trimethyl-4H-1,3-dioxin-4-one (TMD) (1) was utilized. This compound is thermolysis above 100°C and turns into acetylketene intermediate. Since the acetylketene intermediate is unstable, they react very quickly with the -OH, -SH, and -NH groups in the medium and the acetoacetylation reaction occurs easily (Annibale et al. 1996) (Figure 2). Two publications have been published this year by us and studies have been still going on (Aslanoglu, 2022).



**Figure 2.** Decomposition and reaction of TMD (1)

One of the most popular uses of cerium ammonium nitrate (CAN) is as a one-electron oxidant (Ho, 1973). Ce (IV) is a one-electron oxidant that may form carbon-carbon bonds by generating radicals on carbon bound to acidic hydrogen (Heiba et al. 1971). Furthermore, by using catalytic amounts in synthetic organic chemistry, CAN promotes the development of synthetic methodologies.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

All commercially accessible solvents and compounds in the analytical grade were bought from Abcr, Acros, and Alfa Aesar. With the appropriate agents, The solutions were distilled and dried with the appropriate agents The melting points were obtained using the Electrothermal Gallenkamp equipment. The 1D NMR spectra were obtained using a 400 MHz Agilent and the internal standard TMS

(tetramethylsilane). TLC was used to monitor the conversion process of each experiment using a Camag TLC lamp (254/366 nm) and DC Alufolien Kieselgel 60 F254

## Experimental procedure

### General Procedure aldehyde phenylhydrazone (5)

The benzaldehyde derivative (1 eq) (3) was dissolved in 20 ml of ethanol. Afterward, phenylhydrazine (1 eq) (4) was added slowly and solid formation was observed when mixed slowly. The compound mixture was taken and heated at 80 °C for 30 minutes. TLC was used to monitor the conversion process once it was completed. The solvent was evaporated and then the residue was recrystallized in ethanol. Hydrazone derivatives (5) were filtrated and dried (Chandrika et al. 2021).

### General Procedure hydrazide-hydrazone derivatives

Cerium ammonium nitrate (25 mg, 5 mmol %) was added to a stirred solution of TMD (142 mg, 1 mmol) in toluene (15 mL). The hydrazone compound (1 mmol) (5) was then added, and the final mixture was heated in a nitrogen environment for 3 hours at the reflux temperature. The reaction mixture was filtered and evaporated after full conversion (as indicated by TLC). The crude product was purified over silica gel eluting with hexane/EtOAc to give hydrazide derivatives (6).

#### 6a. *N*-Benzylidene-*N'*-[1-(phenyl)methylidene]-3-oxobutanohydrazide

A colorless oil, yield: 92 %,  $R_f = 0.5$  (hexane/ethyl acetate, 2:1)  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.60-7.55 (m, Aryl-H, 3H), 7.53-7.48 (m, Aryl-H, 3H), 7.38-7.34 (m, Aryl-H and =C-H, 3H), 7.24-7.21 (m, Aryl-H, 2H), 4.09 (s,  $-\text{CH}_2$ , 2H), 2.36 (s,  $-\text{CH}_3$ , 3H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  201.72, 169.10, 142.69, 135.20, 133.82, 130.34, 130.18, 129.64, 129.17, 128.77, 127.26, 50.87, 30.03.

FA-174 1H

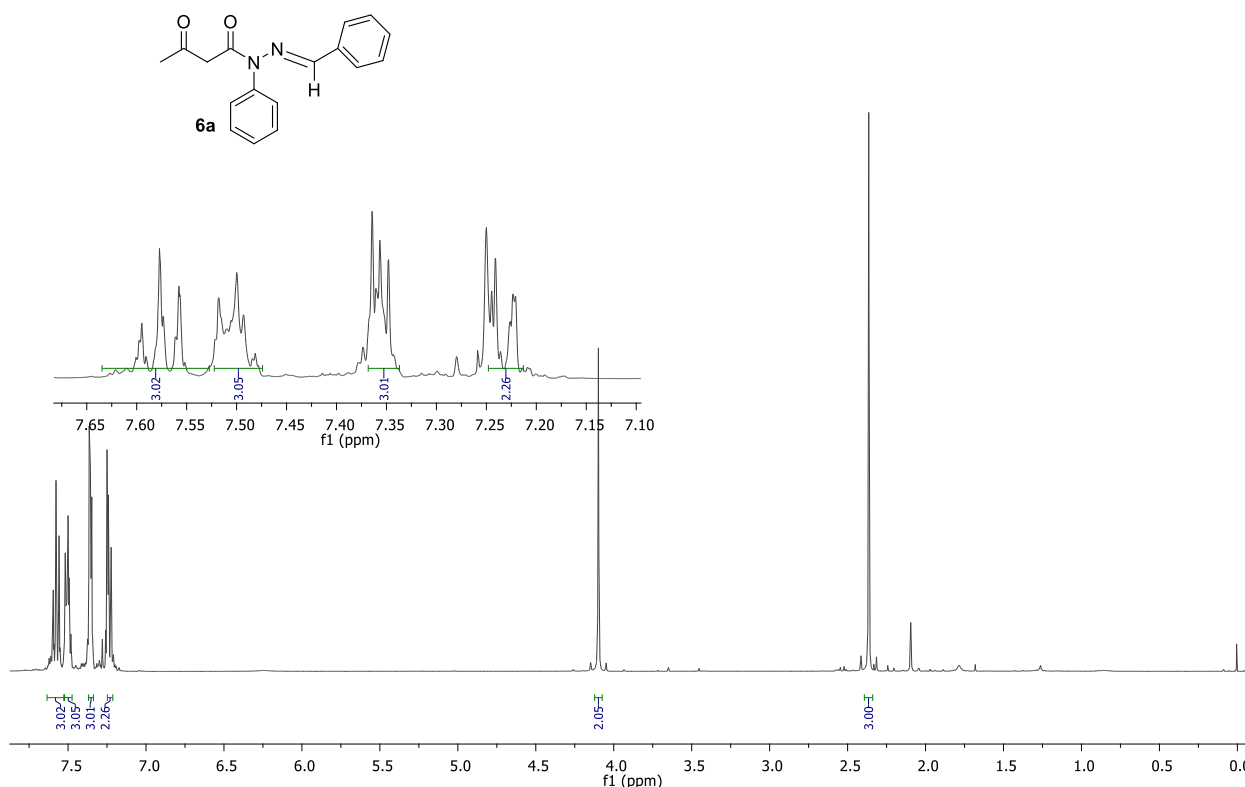


Figure 3.  $^1\text{H NMR}$  Spectrum of Compound 6a in  $\text{CDCl}_3$

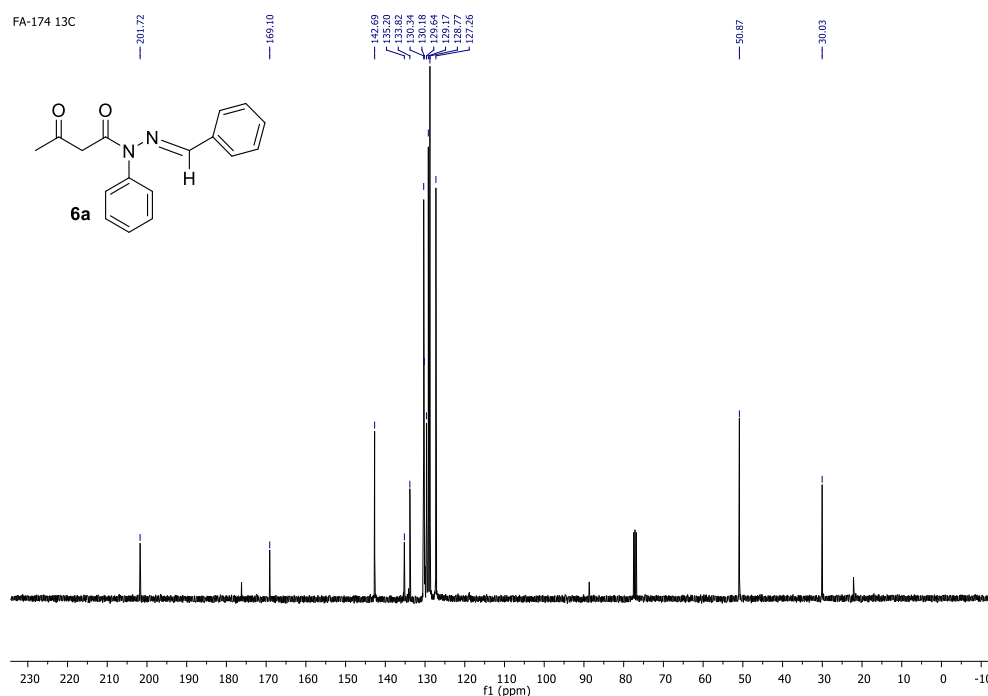


Figure 4.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum of Compound 6a in  $\text{CDCl}_3$

#### 6b. *N*-Benzylidene-*N'*-[1-(4-methyl phenyl)methylidene]-3-oxobutanohydrazide

A colorless oil, yield: 89 %,  $R_f = 0.4$  (hexane/ethyl acetate, 2:1.)  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.60-7.54 (m, Aryl-H, 2H), 7.52-7.47 (m, Aryl-H, 1H), 7.42-7.37 (A-part of AA'BB'-system, Aryl-H, 2H), 7.24-7.20 (m, Aryl-H and =C-H, 3H), 7.18-7.14 (B-part of AA'BB'-system, Aryl-H, 2H), 4.07 (s, - $\text{CH}_2$ , 2H), 2.36 (s, - $\text{CH}_3$ , 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  201.76, 169.01, 142.76, 140.49, 135.26, 131.08, 129.54, 129.47, 129.40, 129.19, 127.21, 50.85, 29.98, 21.46.

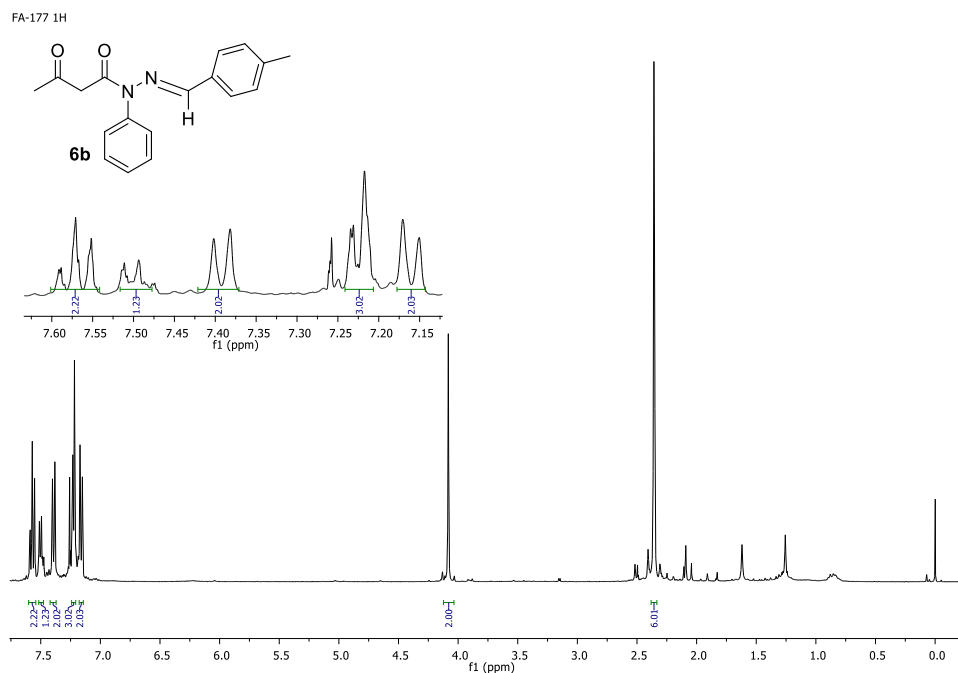


Figure 5.  $^1\text{H}$  NMR Spectrum of Compound 6b in  $\text{CDCl}_3$



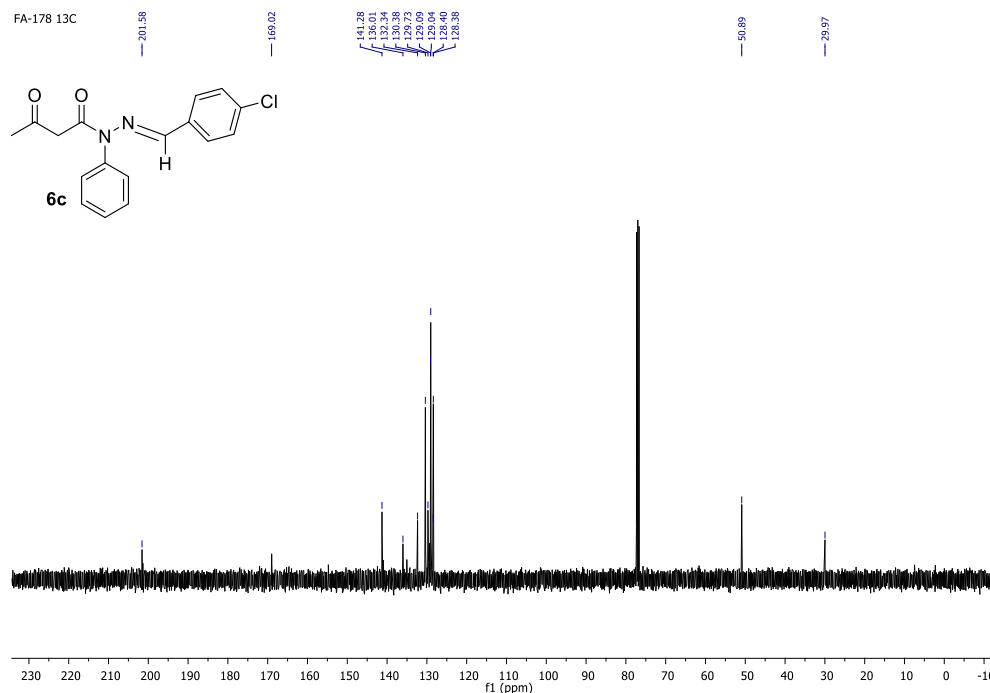


Figure 8.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum of Compound **6c** in  $\text{CDCl}_3$

#### 6d. *N*-Benzylidene-*N'*-[1-(thiophene)methylidene]-3-oxobutanohydrazide

A colorless oil, yield: 83 %,  $R_f = 0.5$  (hexane/ethyl acetate, 2:1.)  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.60-7.54 (m, Aryl-H, 2H), 7.53-7.48 (m, Aryl-H, 1H), 7.36 (d,  $J = 1.93$  Hz, =C-H, 1H), 7.32 (bd,  $J = 7.87$  Hz, =C-H, 1H), 7.24-7.21 (m, Aryl-H, 2H), 7.02 (bs, =C-H, 1H), 6.99 (m, =C-H, 1H), 4.04 (s, - $\text{CH}_2$ , 2H), 2.39 (s, - $\text{CH}_3$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  201.75, 168.86, 139.03, 136.79, 135.10, 130.35, 130.11, 129.67, 129.16, 127.94, 127.55, 50.55, 30.27.

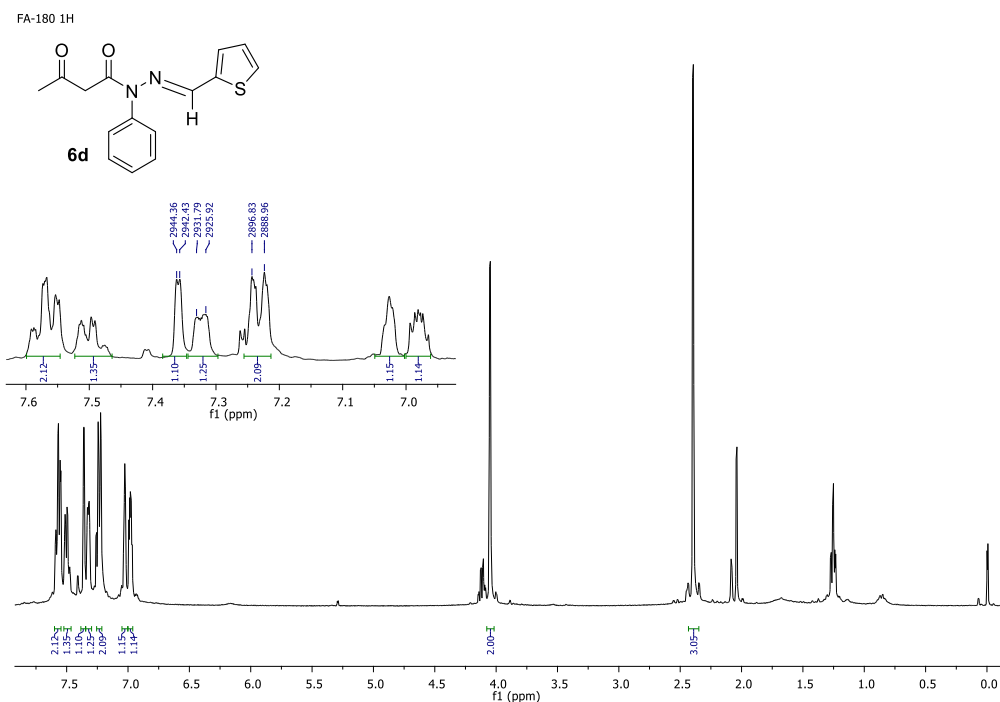


Figure 9.  $^1\text{H}$  NMR Spectrum of Compound **6d** in  $\text{CDCl}_3$

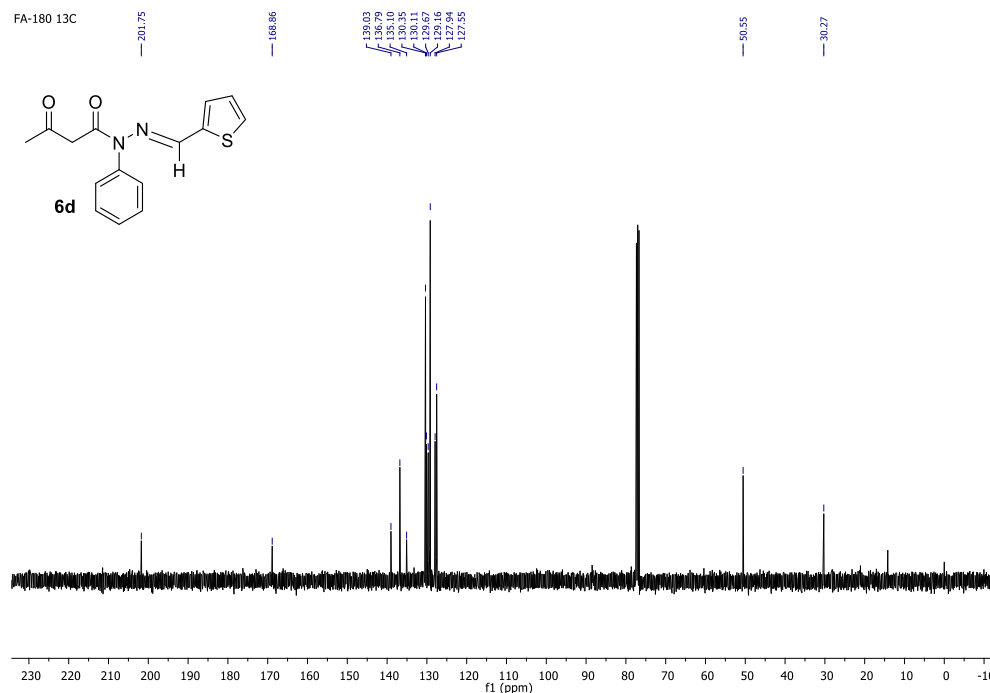


Figure 10.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum of Compound 6d in  $\text{CDCl}_3$

#### 6e. *N*-Benzylidene-*N'*-[1-(4-(trifluoromethyl)methylidene)-3-oxobutanohydrazide]

A colorless oil, yield: 85 %,  $R_f = 0.4$  (hexane/ethyl acetate, 2:1.)  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.61 (s, Aryl-H, 4H), 7.60-7.57 (m, Aryl-H, 2H), 7.55-7.49 (m, Aryl-H, 1H), 7.25-7.20 (m, Aryl-H and =C-H, 3H), 4.11 (s,  $-\text{CH}_2$ , 2H), 2.36 (s,  $-\text{CH}_3$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  201.42, 169.09, 140.72, 137.18, 134.92, 130.45, 129.86, 129.25, 129.03, 127.37, 12.71, 50.84, 29.98.

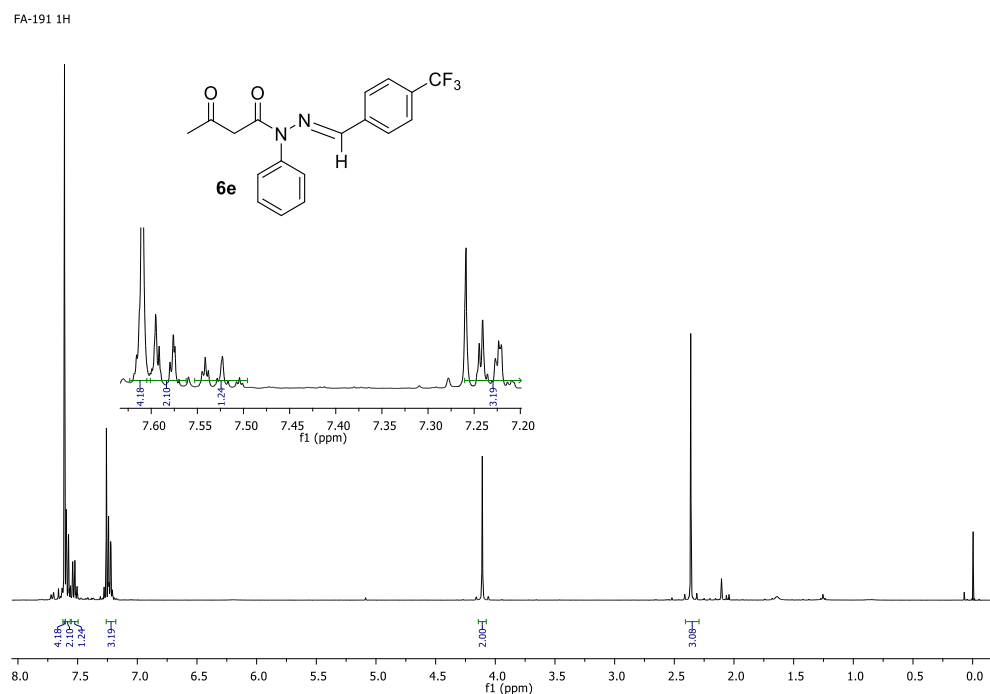


Figure 11.  $^1\text{H}$  NMR Spectrum of Compound 6e in  $\text{CDCl}_3$

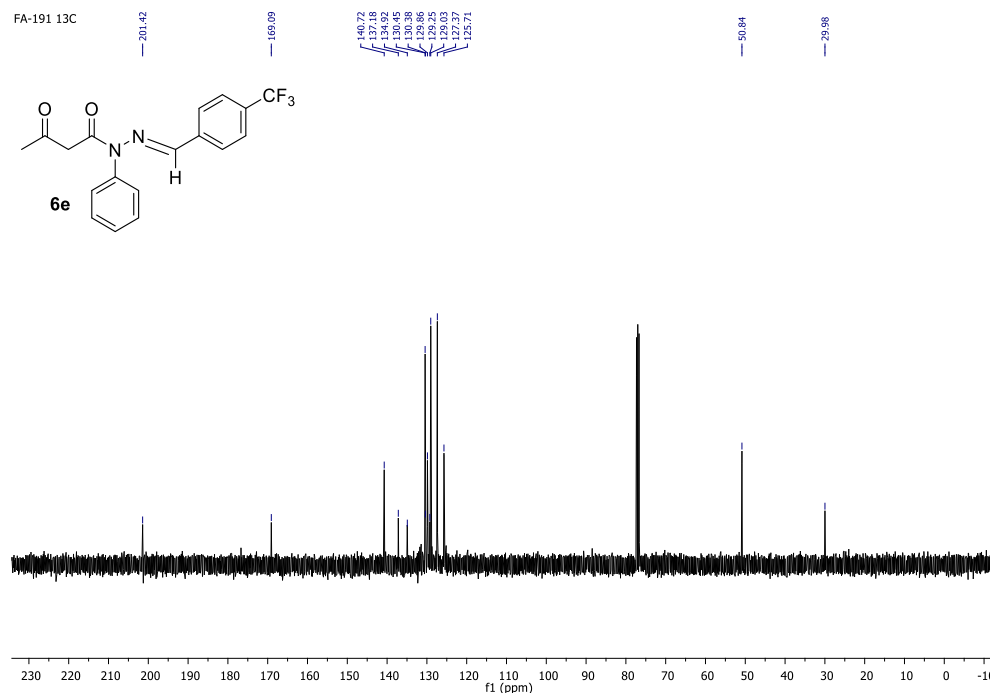


Figure 12.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum of Compound 6e in  $\text{CDCl}_3$

#### 6f. *N*-Benzylidene-*N'*-[1-(2-(chlorophenyl)methylidene)]-3-oxobutanohydrazide

A colorless oil, yield: 79 %,  $R_f = 0.5$  (hexane/ethyl acetate, 2:1.)  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.69 (s, =C-H, 1H), 7.62-7.547 (m, Aryl-H, 4H), 7.54-7.48 (m, Aryl-H, 1H), 7.32-7.28 (m, Aryl-H, 3H), 7.24-7.22 (m, Aryl-H, 2H), 4.10 (s,  $-\text{CH}_2$ , 2H), 2.35 (s,  $-\text{CH}_3$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  201.60, 169.08, 139.62, 135.05, 134.51, 131.36, 130.95, 130.40, 129.90, 129.78, 128.91, 127.07, 126.96, 50.87, 30.01.

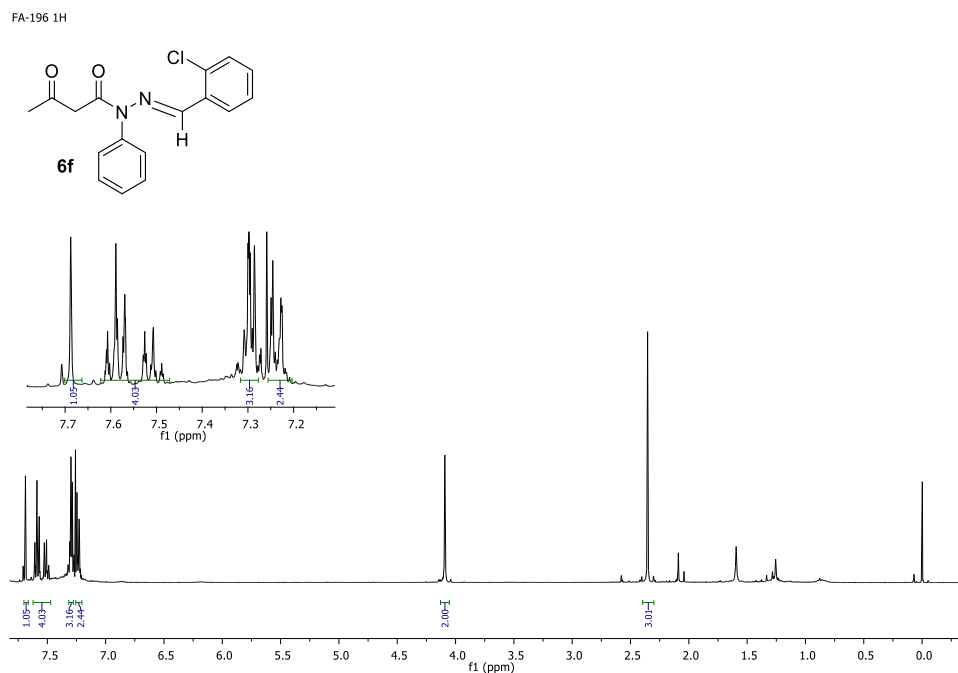


Figure 13.  $^1\text{H}$  NMR Spectrum of Compound 6f in  $\text{CDCl}_3$



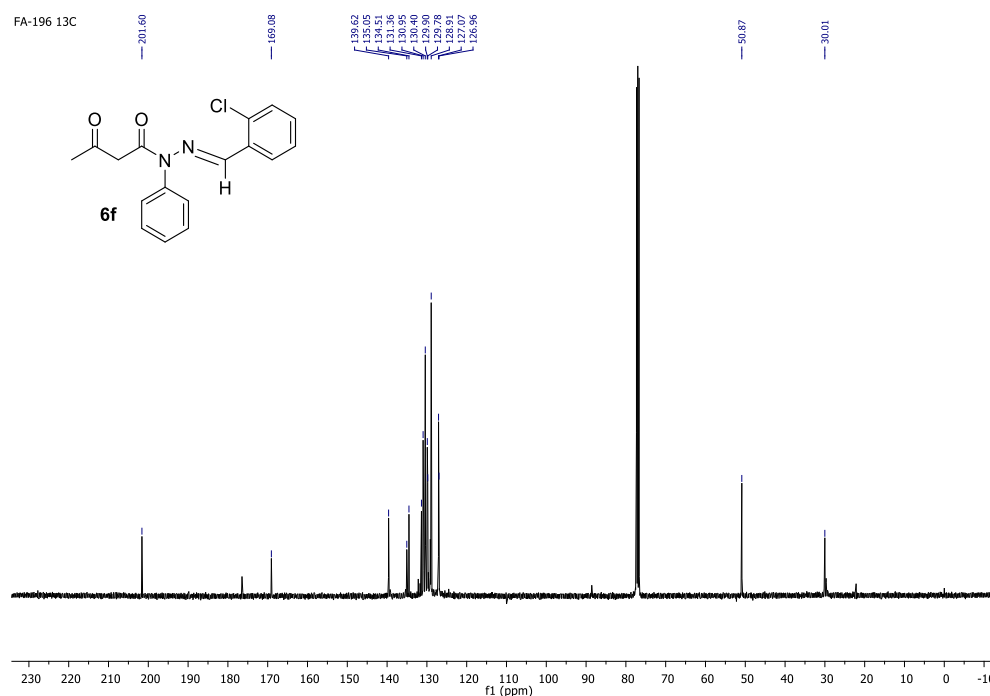


Figure 14.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum of Compound **6f** in  $\text{CDCl}_3$

## RESULTS AND DISCUSSION

To synthesize new hydrazide derivatives, it was necessary to synthesize various hydrazone derivatives (**5**) in the first step of the study. Because of this, various aldehyde derivatives were reacted with phenylhydrazine (**4**) and different hydrazone derivatives (**5**) were synthesized. Hydrazone derivatives (**5**) were prepared by first dissolving aldehyde derivatives in ethyl alcohol, then adding phenylhydrazine (**4**) dropwise and refluxing for 0.5 hours. (Chandrika et al. 2021) (Figure 15).

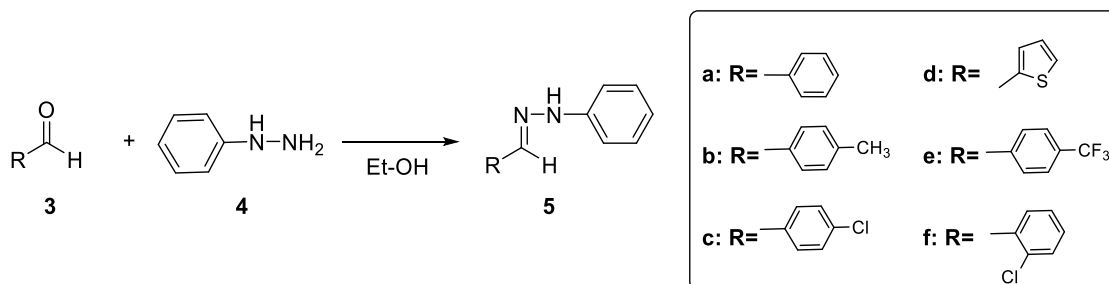
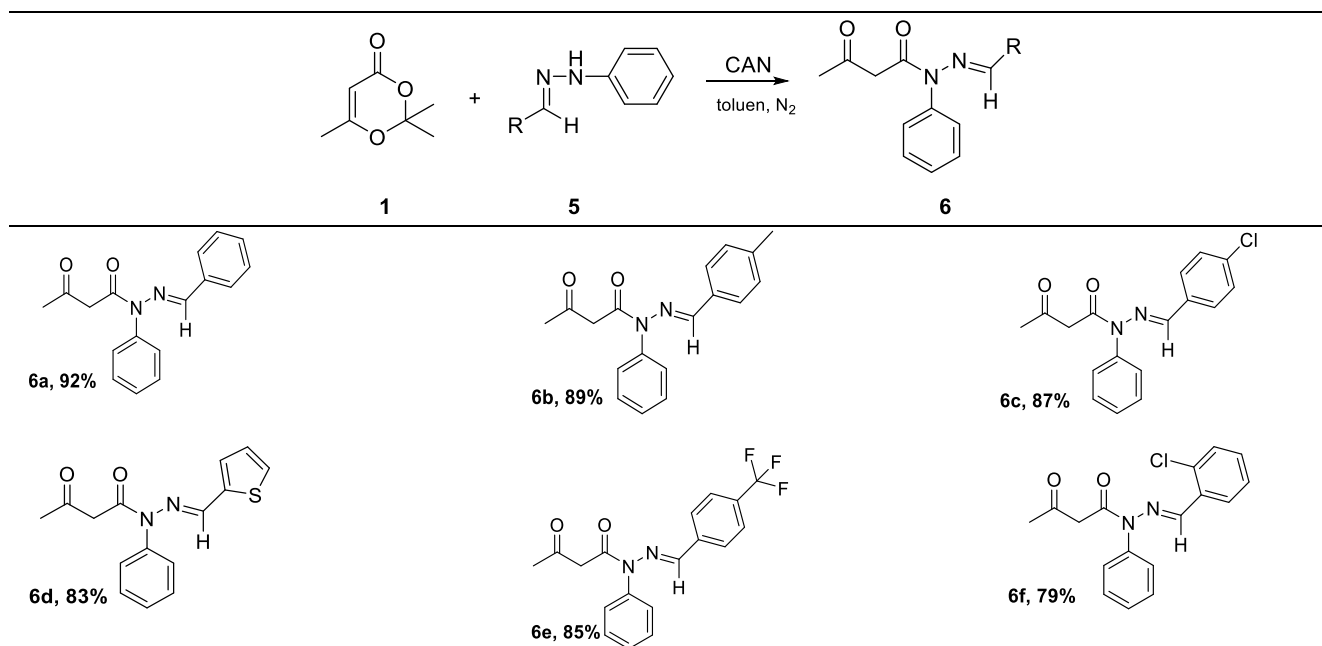


Figure 15. Synthesis of aldehyde phenylhydrazone

The direct reaction of TMD (**1**) with hydrazone is not known in the literature. The formation of hydrazide with TMD is very limited. Yavari et al. synthesized hydrazide derivatives with one pot reaction using microwave irradiation using a compound of aldehyde, methyl hydrazine, or 4-methylphenylhydrazine hydrochloride and TMD (**1**). However, in the same literature, when the same reaction was carried out with phenylhydrazine, the hydrazide did not form and the reaction resulted in the formation of the cyclization product.

Synthesizing with novel hydrazide derivatives by reacting phenylhydrazine-derived hydrazones with the chemical TMD (**1**) may fill the gap in the literature. The reaction did not occur on the first try when TMD (**1**) and hydrazone (**5**) were reacted without the use of a catalyst. Following that, the same reaction was repeated, based on the literature, with the catalytic amount of cerium ammonium nitrate (CAN) and the reaction occurred at a very high yield.

**Table 1.** Synthesis of hydrazide derivative (**6**)

TMD (**1**) (1eq), hydrazone derivatives (**5**) (1 eq), Cerium Ammonium Nitrate (CAN) (5 mmol %)

The structure of hydrazide compounds was identified via 1D NMR spectroscopic data **6**. For instance, the presence of a singlet peak in the  $^1\text{H}$  NMR spectra of compound **6a** at 4.09 ppm existing -CH<sub>2</sub> and 2.36 ppm existing -CH<sub>3</sub> demonstrated the acetoxylation event took place. However, novel carbon signals showed in the  $^{13}\text{C}$  NMR of **6a**, including 201.72 ppm and 169.10 ppm (Aceto acetate carbonyl carbons), 50.87 ppm (-CH<sub>2</sub>), and 30.03 ppm (-CH<sub>3</sub>). NMR spectra of compound **6b-f** are also in agreement with the proposed structures.

It was observed that no product was formed when phenylhydrazone was reacted with TMD without using any catalyst. When the catalytic amount of cerium ammonium nitrate was applied in the same process, however, the reaction occurred in high yields. It is thought that cerium ammonium nitrate, which is used in a catalytic amount in this reaction, increases the electrophilicity of the carbonyl group by being coordinated with the carbonyl group of intermediate (Goswami et al. 2000). Following that, the hydrazone's NH group is expected to attack the carbonyl group and produce the hydrazide compound (Goswami et al. 2000).

## CONCLUSION

In this work, a novel method for acetylacetylation of phenylhydrazone was developed that had not before been published. According to this methodology the reaction, which did not occur with catalytic-free conditions, occurred when a catalytic amount of cerium ammonium nitrate was used. The reaction obtained significant yields of 3-oxobutanohydrazide derivatives that had not previously been reported in the literature.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Van Yüzüncü Yil University for financial support (Grant number: FBA-2019-8435).

## REFERENCES

Ali BH, 1983. Some Pharmacological and Toxicological Properties of Furazolidone. Veterinary Research Communications, 6 (1): 1-11.

- Annibale AD, Pesce A, Resta S, Trogolo C, 1996. Reaction of 2,2,6-Trimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-one with imines: an Easy Route to Enamides. *Tetrahedron Letters*, 41 (79): 7429-7432.
- Aslanoglu F, 2022. Synthesis of 2-Methyl-pyran-4-ones through Reaction of Acetylketene with Terminal Acetylenes in Presence of Gold (I). *ChemistrySelect*, 7 (26): 1-4.
- Aslanoglu F, 2022. Design of 1-(2-pyrrolidinone)-butane-1,3-dione Derivatives and Acetoxylation of These Compound's Methylene via Hypervalent Iodine (III). *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 59 (9): 1660-1663.
- Chandrika NT, Dennis EK, Brubaker KR, Kwiatkowski S, Watt DS, Tsodikova SG, 2021. Broad-Spectrum Antifungal Agents: Fluorinated Aryl- and Heteroaryl-Substituted Hydrazones. *ChemMedChem*, 16 (1): 124-133.
- Çakır B, Dağ Ö, Yıldırım E, Erol K, Şahin MF, 2001. Synthesis and Anticonvulsant Activity of Some Hydrazones of 2-[(3*H*)-oxobenzoxazolin-3-yl-aceto] Hydrazide. *Journal of Faculty of Pharmacy of Gazi University*, 18: 99-106.
- Heiba EI, Dessau RM, 1971, Oxidation by Metal Salts. VIII. Decomposition of Ceric Carboxylates in the Presence of Olefins and Aromatic Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 93 (4): 995-999.
- Ho T. L. 1973. Ceric Ion Oxidation in Organic Chemistry. *Synthesis*, 6, 347-354.
- Goswami P, Chowdhury P, 2000, Ceric Ammonium Nitrate (CAN) a Useful Catalyst for The Rapid and High-yield Esterification of Carboxylic Acids and Alcohols with Special Reference to Steroid and Other Multi-functional Natural Products. *New Journal of Chemistry*, 24: 955-957.
- Kumar D, Kumar NM, Ghosh S, Shah K, 2012. Novel Bis(indolyl)hydrazide-Hydrazones as Potent Cytotoxic Agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 22 (1): 212-215.
- Kumar V, Basavarajaswamy G, Rai MV, Poojary B, Pai VR, Shruthi N, Bhat M, 2015. Rapid 'one-pot' Synthesis of a Novel Benzimidazole-5-Carboxylate and Its Hydrazone Derivatives as Potential Anti-inflammatory and Antimicrobial Agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25 (7): 1420-1426.
- McCalla DR, Reuvers A, Kaiser C, 1970. Mode of Action of Nitrofurazone. *Journal of Bacteriology*, 104 (3): 1126-1134.
- Munoz-Davila MJ, 2014. Role of Old Antibiotics in the Era of Antibiotic Resistance. Highlighted Nitrofurantoin for the Treatment of Lower Urinary Tract Infections. *Antibiotics*, 10 (3): 39-48.
- Şenkardes S, Kaushik-Basu N, Durmaz İ, Manvar D, Basu A, Atalay R, Küçükgülzel ŞG, 2016. Synthesis of Novel Diflunisal Hydrazide-Hydrazones as Hnti-hepatitis C Virus Agents and Hepatocellular Carcinoma İnhibitors. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 108: 301-308.
- Yavari I, Bayat MJ, Skoulıka S, 2013. A Diastereoselective Synthesis of Functionalized 3-Pyrazolidinones from Hydrazines, Aromatic Aldehydes, and Acylketene. *Synlett*, 24 (19): 2591-2595.

**Antioxidant Properties, Total Phenolic Content and LC-MS/MS Analysis of *Mentha Pulegium*, *Lepidium Draba* and *Centaurea Solstitialis***

Adem NECİP<sup>1\*</sup>, Mustafa DURGUN<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** The *Mentha pulegium*, *Lepidium draba* and *Centaurea solstitialis* have traditionally been used in different cultures for the treatment of various diseases. We investigated the total phenolic content analysis, chemical compositions and antioxidant activities of different solvent extracts such as acetone, methanol and n-hexane obtained from the aerial parts of *Mentha pulegium*, *Lepidium draba* and *Centaurea*. The amount of total phenolic substance was determined as gallic acid equivalent determine. Also, the LC-MS/MS technique was used to determine the phenolic profiles of each extract. Finally, antioxidant activities of three extracts were determined by DPPH and ABTS methods. The highest total phenolic content for acetone, n-hexane and methanol extracts was found as 99 507, 46 305, and 18 227 µg GAE mL<sup>-1</sup> in *Centaurea solstitialis* plant, respectively. While the major component rosmarinic acid amount in the acetone extract of *Mentha pulegium* was 128 195 µg analyte g<sup>-1</sup> extract, this amount was determined as 780 383 µg analyte g<sup>-1</sup> extract in the methanolic extract. The highest DPPH radical scavenging activity was found in the acetone and methanolic extracts of *Mentha pulegium* as 77% and 79%, respectively. ABTS radical scavenging activity was also found to be 98% and 94% for *Mentha pulegium* in acetone and methanol extracts, respectively. The antioxidant capacity of the extracts is related to the total amount of phenolic substances.

**Keywords:** *Mentha pulegium*, *Lepidium draba*, *Centaurea solstitialis*, antioxidant, LC-MS/MS, total phenolic

<sup>1</sup>Adem NECİP (Orcid ID: 0000-0002-2092-7829), Harran University, Department of Pharmacy Services, Vocational School of Health Services, Şanlıurfa, Turkey

<sup>2</sup> Mustafa DURGUN (Orcid ID: 0000-0003-3012-7582), Harran University, Faculty of Art and Science, Department of Chemistry, Şanlıurfa, Turkey

\*Corresponding Author: Adem NECİP, e-mail: ademnecip@harran.edu.tr

## INTRODUCTION

The use of plants for therapeutic purposes dates back to ancient times. The therapeutic properties of plants (root, stem, seed, flower, leaf and fruit) have survived from the past to the present. Thus, scientists accepted traditional medicine treatment and started to use it in modern treatment. As a means of treatment, it is recommended to use natural and herbal products, pure compounds due to their chemical diversity, or standard plant extracts as supplementary food along with modern treatment. In recent years, the demand for natural remedies for the treatment and prevention of diseases has been increasing globally (Petrovska, 2012; Boutemak et al., 2015; Benahmed-Bouhafsoun et al., 2015). In many countries, including Türkiye, the search for alternative medicine has been the focus of attention of scientists. In addition to the treatments used by modern medicine, many patients prefer natural, harmless, inexpensive, herbal remedies with little or no side effects (Begaa et al., 2021).

*Lepidium draba*, belonging to the *Brassicaceae* family, is commonly known as bleached cress and kinkneer, and has traditionally been used to treat diseases in different cultures (Roughani et al., 2018). *Lepidium draba* can be used fresh or as an ingredient in soups and salads. Secondary metabolites such as flavonoids, phenolics, glucosinolates, and alkaloids in *Lepidium draba* have been reported in previous studies (Frécharde et al., 2002; Senatore et al., 2003; Mahomoodally et al., 2018). Different biological activities of *Lepidium draba* extracts have also been reported (Sharifi-Rad et al., 2015; Kaya et al., 2015; Ouissem et al., 2018; Seebaluck-sandoram et al., 2019; Naser et al., 2019).

Most of the genus *Centaurea* is endemic in Turkey. It commonly contains secondary metabolites such as steroids, flavonoids, fatty acids, volatile compounds, and sesquiterpene lactones in *Centaurea* species. According to the literature, *Centaurea* species are known to contain antioxidant properties (Sham'yanov et al., 1998; Sezik et al. 2001).

*Mentha* (*Lamiaceae* family), one of the most widely grown spice plants in the world, is used in the food, pharmaceutical industry and traditional medicine treatment due to its chemical diversity (Brahmi et al., 2016; Benomari et al., 2018). It has been reported in studies that extracts from *Mentha pulegium* show antioxidant properties (Stagos et al., 2012; Sarikurkcu et al., 2012; Mozaffari et al., 2012; El Aanachi et al., 2021). It is known that *M. pulegium*, which has been used as a snack and a beverage similar to coffee from past to present, has biological activity due to flavonoid and phenolic contents in its chemical composition (Teixeira et al., 2012).

The discovery and isolation of biologically active compounds from plants, the production of plant-derived drugs and their use as supplements have attracted great interest of scientists. Therefore, in this study, we investigated the total phenolic content analysis, chemical compositions and antioxidant activities of different solvent extracts such as acetone, methanol and n-hexane obtained from the aerial parts of *Mentha pulegium*, *Lepidium draba* and *Centaurea*. The amount of total phenolic substance was determined as gallic acid equivalent determined. Also, the LC-MS/MS technique was used to determine the phenolic profile of each extract. Finally, antioxidant activities of acetone, methanol and n-hexane extracts were determined by ABTS and DPPH methods.

## MATERIALS AND METHODS

### General Procedure

The aerial parts of plant materials were collected from Şanlıurfa in Türkiye. After the plants were collected, they were dried under suitable conditions. It was pulverized with a laboratory mixer to be used in the analysis of antioxidant and phenolic content. It was maintained at +4 degrees.

### Herbal material and extraction procedure

Plant materials were shade-dried for about two weeks and ground into powder with a laboratory mixer. All plants (10.00 g) were extracted separately with acetone, methanol and n-hexane (100 mL) at room temperature for 24 hours. Then, filtration was carried out with ordinary filter paper. All extracts were stored at -20°C until further experiments.

### Phenolic component analysis

The phenolic component analysis was carried out by making a few modifications to the method used by Necip and Işık (2019). In order to create the gallic acid calibration graphic, 1 mL of ethyl alcohol was added to 1 mg of gallic acid weighed on a precision balance, so that a standard gallic acid solution was formed. 5, 10, 15, 20 and 25 µl of standard gallic acid solution were taken and prepared in different concentrations and absorbance values were measured at 760 nm. A linear graph was determined by plotting the concentration versus absorbance graph, and the R<sup>2</sup> value was calculated (Figure 1). Total polyphenols were calculated using a gallic acid calibration graphic at different concentrations. The total amount of phenolic substance was determined as microgram gallic acid equivalent per millilitre (µg GAE mL<sup>-1</sup>).

The phenolic component analysis was completed by making a few modifications to the method used by Necip and Işık (2019). For experiment, 50 µl of the plant extracts prepared as standard was taken, after adding 1 150 µl of distilled water, 25 µl of Folin-Ciocalteu's reagent was added to each sample and mixed to ensure homogeneity. After 3 minutes, 75 µl of prepared sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) was added to the samples and vortexed and kept in the dark at room temperature for two hours. Then, absorbance values were measured by adjusting the wavelength to 760 nm in the UV Spectrophotometer. The equivalent amount of gallic acid corresponding to the measured absorbance value was calculated. Results are given as µg GAE mL<sup>-1</sup>.

### Identification and quantification of phenolic compounds by LC-MS/MS mass spectrometer and chromatograph conditions

Total phenolic content and LC-MS/MS analysis were performed to determine the bioactive components of the plants used in the study. LC-MS/MS analysis was performed by M. Abdullah Yılmaz. The analytical method validation parameters of the LC-MS/MS method are given in determined according to the method developed by Yılmaz (2020). The difference in mass spectrometry and chromatography conditions is that the binary pumps are also model LC-30AD.

### DPPH and ABTS radical scavenging activity

The analysis of DPPH and ABTS radical scavenging activity were performed according to the literature method (Necip and Işık 2019; Durgun et al.,2020; Necip et al., 2021).

## RESULTS AND DISCUSSION

Phenolic compounds are important in reducing the risk of disease and supporting medical treatment. In order to determine the total phenolic substance, gallic acid calibration graph was drawn by making a few minor changes in the Necip and Işık (2019) method (Figure 1). The R<sup>2</sup> value was found to be 0.9955 in the absorbance graph of gallic acid read against different concentrations. In this study, extracts of *Mentha pulegium*, *Lepidium draba* and *Centaurea solstitialis* plants were prepared in acetone, n-hexane and methanol solvents, and total phenolic substance amounts are given in Table 1 as µg gallic acid equivalent (GAE) per in mL.

According to the data in the table 1, the total phenolic of *Centaurea solstitialis* in acetone, n-hexane and methanol solvents was found to be 46 305, 18 227 and 99 507 µg GAE mL<sup>-1</sup> respectively.

The total phenolic of *Mentha pulegium* in acetone, n-hexane and methanol solvents was found to be 7 389, 2 463 and 13 793  $\mu\text{g GAE mL}^{-1}$ , respectively. The total phenolic of *Lepidium draba* in acetone, n-hexane and methanol solvents was found to be 26 601, 30 and 12 808  $\mu\text{g GAE mL}^{-1}$  respectively. According to these results, the highest total phenolic content was found in *Centaurea solstitialis* extract with n-hexane and methanol, *Mentha pulegium* extract with methanol and *Lepidium draba* extract with acetone.

In a study by Taştan et al., *C. iberica*, *C. urvillei* ssp. *hayekiana*, and *C. urvillei* ssp. (Elazığ, Türkiye). The total phenolic substance amounts in the methanol extract of *Centaurea* species are 182 460, 40 2080 and 24 3910  $\mu\text{g GAE g}^{-1}$  dry matter respectively (Taştan et al., 2022). In the study conducted by Alper et al., they found the total amount of phenolic substance in the ethanolic extract of *Centaurea solstitialis* as 52 310  $\mu\text{g GAE g}^{-1}$  extract (Alper et al., 2021).

In the study of Younes et al., both the leaf part and the root part of *Lepidium draba* were examined. Dichloromethane, water and ethyl alcohol were used as solvents. Total phenolic content was found to be 19 620, 57 790 and 41 820  $\mu\text{g GAE g}^{-1}$  herb for the leaf part, and 12 230, 30 410 and 19 310  $\mu\text{g GAE/g}$  herb for the stem part, respectively (Younes et al., 2015). In the study by Eruygur et al., different parts of *Lepidium draba* (flower, stem, root and leaf) were used as ethanol, methanol and aqueous solvent. Total phenolic substance amounts are 40 040, 34 160 and 64 320  $\mu\text{g GAE g}^{-1}$  plant for the flower part, 13 820, 12 860 and 20 360  $\mu\text{g GAE g}^{-1}$  plant for stem, 17 990, 20 670 and 29 840  $\mu\text{g GAE g}^{-1}$  plant for root part and for the leaf part, these values were found as 21 890, 24 920, and 21 420  $\mu\text{g GAE g}^{-1}$  plant, respectively (Eruygur et al., 2022).

In the study conducted by Mohammed Messaoudi et al., they found the total amount of phenolic substance in the methanolic extract of *Mentha pulegium* as 18 770  $\mu\text{g GAE g}^{-1}$  extract (Messaoudi et al., 2021).

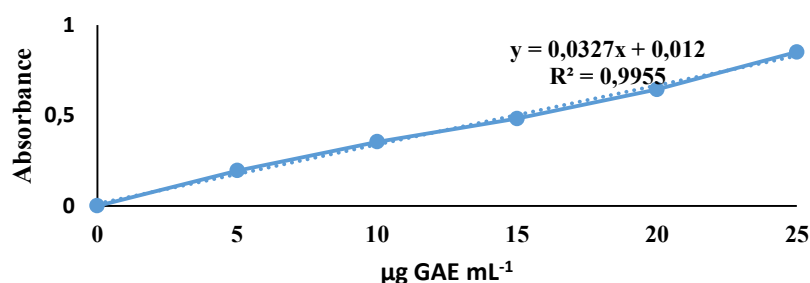


Figure 1. Gallic acid calibration graphic

Table 1. Total amount of phenolic substance

Solvent	Plant	Total amount of phenolic substance ( $\mu\text{g GAE mL}^{-1}$ )
Acetone	<i>Mentha pulegium</i>	7389
	<i>Lepidium draba</i>	26 601
	<i>Centaurea solstitialis</i>	46 305
n-hexane	<i>Mentha pulegium</i>	2 463
	<i>Lepidium draba</i>	30
	<i>Centaurea solstitialis</i>	18 227
Methanol	<i>Mentha pulegium</i>	13 793
	<i>Lepidium draba</i>	12 808
	<i>Centaurea solstitialis</i>	99 507

Free radical scavenging activity studies to determine the antioxidant capacity of plants, DPPH and ABTS were performed according to the literature method (Necip and Işık 2019; Durgun et al., 2020; Necip et al., 2021). The percent scavenging activity results of ABTS and DPPH at different

concentrations are given in Figures 2 and 3. The highest DPPH radical scavenging activity was found in the acetone and methanolic extracts of *Mentha pulegium* as 77% and 79%, respectively.

In this study, DPPH scavenging activity was found to be 77% and 79% for *Mentha pulegium* and 13% and 69% for *Lepidium draba* in acetone and methanol extracts respectively (Figure 2). In a study, ethanolic and aqueous extracts of both leaves and stems of *Lepidium draba* were obtained. The DPPH radical scavenging activity in the extract obtained from the leaf parts was found to be 86.85% and 92.48%, respectively. In the ethanolic extract obtained by using the stem parts, this value was found to be 90.61% by Younes et al., (2015). Eruygur et al., (2022) who examined the methanolic, ethanolic and aqueous extracts of the flower, stem, root and leaf parts of *Lepidium draba*, determined the DPPH radical scavenging activities as IC<sub>50</sub> were found 1.57, 2.02 and 1.27 mg mL<sup>-1</sup> for the flower, 6.51, 9.04 and 11.14 mg mL<sup>-1</sup> for stem, 8.30, 6.14 and 2.39 mg mL<sup>-1</sup> for the root portion and 3.11, 3.12 and 5.27 mg mL<sup>-1</sup> for the leaves respectively. Ouissem et al. (2018) reported the DPPH radical scavenging activity as IC<sub>50</sub> of 305.69 µg mL<sup>-1</sup> for the ethyl acetate extract of *Lepidium draba*. In a study by Gülçin et al., DPPH radical scavenging IC<sub>50</sub> values of *Mentha pulegium* were found to be 16.92 µg/mL for methanolic extract and 18.52 µg mL<sup>-1</sup> for aqueous extract (Gülçin et al., 2020). Taştan et al., (2022) reported DPPH radical scavenging activities in methanolic extract of three different *Centaurea* species as IC<sub>50</sub> of 55.82, 17.18 and 36.71 µg mL<sup>-1</sup>, respectively. In a study by Alper et al., (2021) DPPH radical scavenging IC<sub>50</sub> values of *Centaurea solstitialis* were found to be 55.04 mg trolox equivalents g<sup>-1</sup> for ethanolic extract.

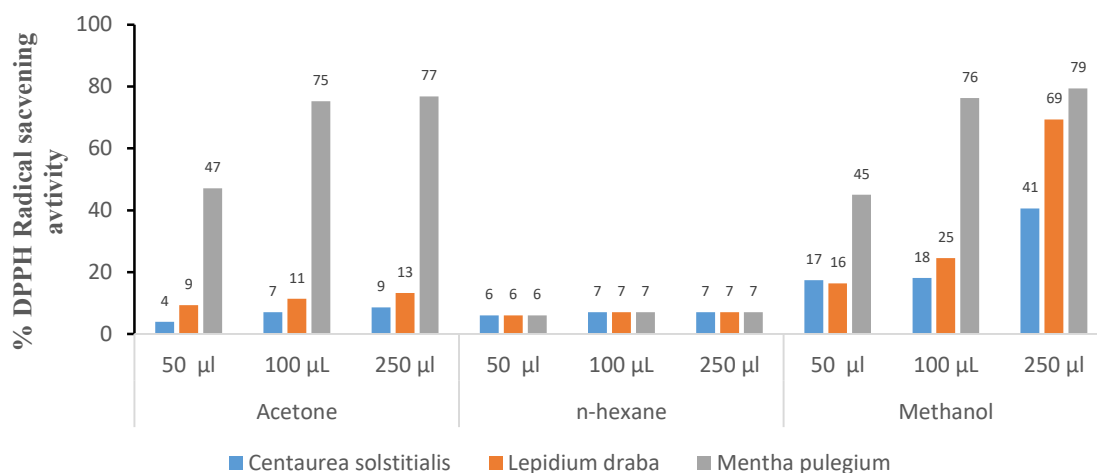


Figure 2. DPPH radical scavenging activity

In this study, ABTS scavenging activity was found to be 97%, 26% and 94% for *Centaurea solstitialis*, 98%, 76% and 94% for *Mentha pulegium* and 98%, 41% and 94% for *Lepidium draba* in acetone, n-hexane and methanol extracts respectively (Figure 3). Eruygur et al., (2022) who examined the methanolic, ethanolic and aqueous extracts of the flower, stem, root and leaf parts of *Lepidium draba*, determined the ABTS radical scavenging activities as IC<sub>50</sub> were found 0.51, 0.45 and 0.30 mg mL<sup>-1</sup> for the flower, 0.62, 0.68 and 0.74 mg mL<sup>-1</sup> for stem, 0.07, 0.56 and 0.43 mg mL<sup>-1</sup> for the root portion and 0.48, 0.87 and 0.44 mg mL<sup>-1</sup> for the leaves respectively. In a study by Gülçin et al., (2020) ABTS radical scavenging IC<sub>50</sub> values of *Mentha pulegium* were found as 7.92 µg mL<sup>-1</sup> for methanolic extract and 9.37 µg mL<sup>-1</sup> for aqueous extract. In a study by Taştan et al., (2022) ABTS radical scavenging IC<sub>50</sub> values for three different *Centaurea* species were found as 50.13, 98.43 and 75.04 µg mL<sup>-1</sup> for methanolic extract. In a study by Ouissem et al., (2018) ABTS radical scavenging IC<sub>50</sub> values for *Lepidium draba* was found 39.42 µg mL<sup>-1</sup> for ethyl acetate extract.



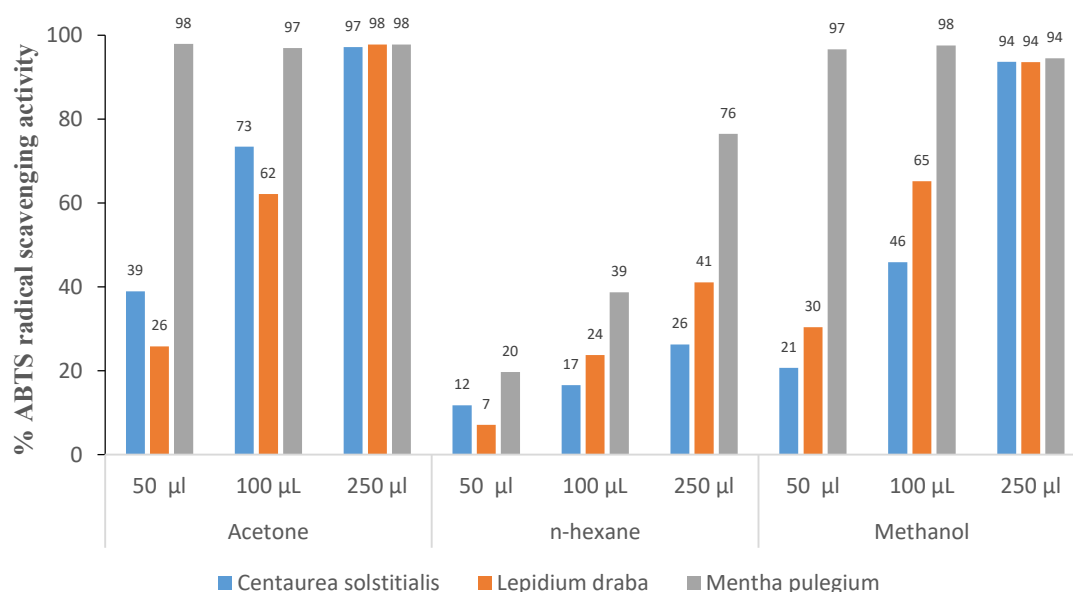


Figure 3. ABTS radical scavenging activity

Herein, LC-MS/MS analyses of acetone and methanol extracts for the quantification and identification of 53 phenolic compounds and three non-phenolic organic acids (ferulic acid-D3-IS, quercetin-D3-IS and rutin-D3-IS) were performed as outlined in the references (Yılmaz, 2020). Quercetin D3, rutin D3, and ferulic acid D3 were used to increase the reliability of the results. LC-MS/MS chromatograms of standard compounds are given in Figure 4.

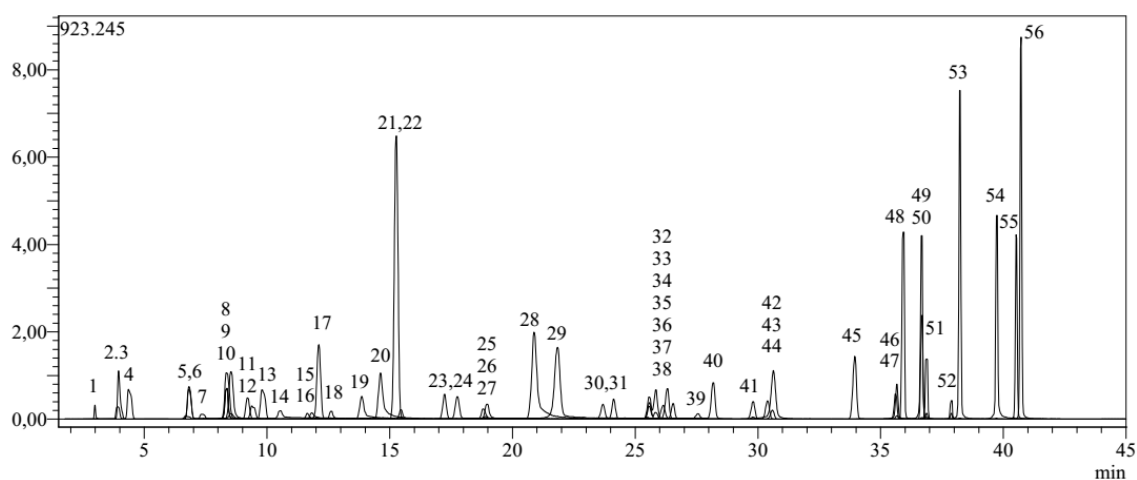


Figure 4. LC-MS/MS chromatograms standard mix

According to LC-MS/MS results, methanolic extract is very rich in phenolic components. The main phenolic components in the extract are quinic acid, protocatechic acid, chlorogenic acid, protocatechic aldehyde, 4-OH benzoic acid, caffeic acid, *p*-coumaric acid, cyanoside, rutin, isocercitrin, hesperidin, rosmarinic acid, cosmosin, astragaloside and acacetin. The mg amounts of these phenolics per gram were found to be 44.129, 0.491, 16.994, 0.377, 1.338, 1.591, 0.146, 0.805, 0.861, 0.795, 40.123, 780.383, 0.854, 0.800 and 3.031, respectively (Table 2).

In the acetone extract of *Centaurea solstitialis* quinic acid, protocatechic acid, chlorogenic acid, 4-OH benzoic acid, protocatechuic aldehyde, vanillin, caffeic acid, *p*-coumaric acid, coumarin, salicylic acid, apigenin, astragaloside, naringenin, luteolin, chrysin and acacetin components were found. The substance amounts of the phenolic components are given in Table 2 as mg/g. The highest phenolic quinic acid and 4-OH benzoic acid were found 0.265 mg g<sup>-1</sup> and 0.331 mg g<sup>-1</sup>, respectively. In the

methanolic extract of *Centaurea solstitialis* quinic acid, fumaric acid, gallic acid, protocatechic acid, gentisic acid, chlorogenic acid, protocatechuic aldehyde, 4-OH benzoic acid, caffeic acid, vanillin, *p*-coumaric acid, ferulic acid, coumarin, salicylic acid, cyanoside, cosmosiin, astragalol, naringenin, luteolin, apigenin, chrysin and acacetin components were found. The substance amounts of the phenolic components are given in Table 2 as  $\text{mg g}^{-1}$ . The highest phenolics quinic acid, chlorogenic acid and 4-OH benzoic acid were found to be 44.029, 16.994  $\text{mg g}^{-1}$  and 1.338  $\text{mg g}^{-1}$ , respectively.

According to the LC-MS/MS results for *Lepidium draba*, the highest detected phenolic compounds for acetone solvent were found hesperidin and acacetin as 0.408 and 0.136  $\text{mg g}^{-1}$  extract, respectively. The quinic acid, hesperidin and rosmarinic acid were found 14.438, 3.966 and 27.173  $\text{mg g}^{-1}$  extract, respectively for methanol solvent. Other components detected and their amounts are given in Table 2.

According to the LC-MS/MS results for *Mentha pulegium*, the phenolic compounds with the highest amount were found hesperidin (5.863  $\text{mg g}^{-1}$ ), Rosmarinic acid (128.195  $\text{mg g}^{-1}$ ) and Acacetin (3.031  $\text{mg g}^{-1}$ ) for acetone solvent, *o*-Coumaric acid (40.123  $\text{mg g}^{-1}$ ) and Rosmarinic acid (780.383  $\text{mg g}^{-1}$ ) for the methanol solvent. Other components detected and their amounts are given in Table 2. Considering all the results it can be said that the highest phenolic substance of the methanolic extract of *Mentha pulegium*, contains rosmarinic acid (780.383  $\text{mg g}^{-1}$ ), hesperidin (40.123  $\text{mg g}^{-1}$ ), and the acetone extract of *Mentha pulegium* contains rosmarinic acid (128.195  $\text{mg g}^{-1}$ ). Considering both solvents and extracts together, the dominant phenolics are protocatechic acid (0.024 - 0.491  $\text{mg g}^{-1}$ ), protocatechin aldehyde (0.009 - 0.377  $\text{mg g}^{-1}$ ), caffeic acid (0.013 - 1.591  $\text{mg g}^{-1}$ ), astragalol (0.025 - 0.674  $\text{mg g}^{-1}$ ), naringenin (0.010 - 0.066  $\text{mg g}^{-1}$ ), chrysin (0.009 - 0.025  $\text{mg g}^{-1}$ ) and acacetin (0.030 - 3.031  $\text{mg g}^{-1}$ ).

In the study of Gülçin et al. (2020), the phenolic compounds in the methanolic extract of *Mentha pulegium* were found gallic acid, epicatechin, ascorbic acid, apigenin, caffeic acid, chlorogenic acid, ellagic acid, salvigenin, fumaric acid, pyrogallol, luteolin, isorhamnetin, quercetagenin. 3, 6-dimethylether, kaempferol, 3-O-rutinoside, and rutin (1.04, 8.45, 6.51, 8.89, 6.81, 27.42, 9.75, 5.97, 41.15, 2.04, 6.27, 4.22, 63.29, 209.02, and 15.49  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectively) have reported that. In the extraction of *Lepidium draba* with ethyl acetate by Ouissem and et al., (2018) the phenolic contents of chlorogenic acid, caffeic acid, rutin, hesperidin, rosmarinic acid, 4-OH benzoic acid, *p*-coumaric acid and salicylic acid are as 2.50, 819.90, 10.80, 7.11, 4 040.00, 3 880.50, 0.90 and 24.20  $\text{mg kg}^{-1}$  plants respectively. In our study, unlike the study of Ouissem et al., quinic acid, protocatechuic acid, chlorogenic acid, protocatechuic aldehyde, coumarin, cyanoside, isoquercitrin, hesperidin, cosmosiin, astragalol and naringenin were found 14,438, 0.063, 0.06, 0.02, 0.00.795, 0.055, 3.966, 0.028, 0.674 and 0.01  $\text{mg g}^{-1}$  extract respectively.

In the study by Alper et al., (2021) phenolic components in the ethanolic extract of *Centaurea solstitialis* gallic acid, 4-hydroxybenzoic acid, chlorogenic acid, caffeic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid and naringin were found as 92.59, 2 077.33, 52.16, 24 078.00, 41.00, 127.21 and 120.62  $\mu\text{g g}^{-1}$  extract respectively. In our study, unlike the study of Alper et al., quinic acid, fumaric acid, protocatechuic acid, chlorogenic acid, protocatechuic aldehyde, vanillin, ferulic acid, coumarin, salicylic acid, cyanoside, cosmosiin, astragalol, luteolin, apigenin, chrysin and acacetin were found as 44.029, 0.267, 0.491, 16.994, 0.024, 0.048, 0.151, 0.05, 0.036, 0.805, 0.854, 0.8, 0.003, 0.157, 0.025 and 0.086  $\text{mg g}^{-1}$  extract respectively.

In our study, the presence of phenolic components in acetone and methanol extracts increases antioxidant activity. Such studies in the literature have shown results that support us.

Table 2. Quantitative Results (mg analyte/g extract)

		Acetone			Methanol		
		<i>Centaurea solstitialis</i>	<i>Lepidium draba</i>	<i>Mentha pulegium</i>	<i>Centaurea solstitialis</i>	<i>Lepidium draba</i>	<i>Mentha pulegium</i>
1	Quinic acid	0.265	-	0.157	44.029	14.438	4.785
2	Fumaric acid	-	-	-	0.267	-	-
3	Aconitic acid	-	-	-	-	-	-
4	Gallic acid	-	-	-	0.118	-	0.018
5	Epigallocatechin	-	-	-	-	-	-
6	Protocatechuic acid	0.058	0.024	0.343	0.491	0.063	0.315
7	Catechin	-	-	-	-	-	-
8	Gentisic acid	-	-	-	0.02	-	-
9	Chlorogenic acid	0.163	-	0.046	16.994	0.062	1.144
10	Protocatechuic aldehyde	0.009	0.01	0.377	0.024	0.022	0.205
11	Tannic acid	-	-	-	-	-	-
12	Epigallocatechin gallate	-	-	-	-	-	-
13	1,5-dicaffeoylquinic acid	-	-	-	-	-	-
14	4-OH Benzoic acid	0.331	-	-	1.338	0.219	-
15	Epicatechin	-	-	-	-	-	-
16	Vanilic acid	-	-	-	-	-	-
17	Caffeic acid	0.014	0.013	0.794	0.335	0.102	1.591
18	Syringic acid	-	-	-	-	-	-
19	Vanillin	0.035	-	0.033	0.048	-	-
20	Syringic aldehyde	-	-	-	-	-	-
21	Daidzin	-	-	-	-	-	-
22	Epicatechin gallate	-	-	-	-	-	-
23	Piceid	-	-	-	-	-	0.033
24	<i>p</i> -Coumaric acid	0.038	-	0.077	0.146	0.131	0.179
25	Ferulic acid-D3-IS	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
26	Ferulic acid	-	-	-	0.151	-	-
27	Sinapic acid	-	-	-	-	-	-
28	Coumarin	0.05	-	-	0.044	0.019	0.031
29	Salicylic acid	0.007	-	0.009	0.036	0.009	0.016
30	Cyanoside	-	-	0.127	0.805	0.055	0.209
31	Miquelianin	-	-	-	-	-	-
32	Rutin-D3-IS	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
33	Rutin	-	-	0.285	-	0.03	0.861
34	isoquercitrin	-	0.018	0.255	-	0.795	0.546
35	Hesperidin	-	0.408	5.863	-	3.966	40.123
36	<i>O</i> -Coumaric acid	-	-	-	-	-	-
37	Genistin	-	-	-	-	-	-
38	Rosmarinic acid	-	0.083	128.195	-	27.173	780.383
39	Ellagic acid	-	-	-	-	-	-
40	Cosmosiin	-	0.011	0.158	0.854	0.028	0.319
41	Quercitrin	-	-	-	-	-	-
42	Astragalın	0.025	0.03	0.033	0.8	0.674	0.052
43	Nicotiflorin	-	-	-	-	-	-
44	Fisetin	-	-	-	-	-	-
45	Daidzein	-	-	-	-	-	-
46	Quercetin-D3-IS	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
47	Quercetin	-	-	-	-	-	-
48	Naringenin	0.018	0.01	0.066	0.018	0.008	0.019
49	Hesperetin	-	0.005	0.059	-	0.01	0.091
50	Luteolin	0.003	-	0.022	0.05	-	0.013
51	Genistein	-	-	-	-	-	-
52	Kaempferol	-	-	-	-	-	-
53	Apigenin	0.061	0.005	0.018	0.157	-	0.01
54	Amentoflavone	-	-	-	-	-	-
55	Chrysin	0.025	0.02	0.012	0.015	0.009	0.009
56	Acacetin	0.086	0.136	3.031	0.052	0.072	0.617

- : Not detected. N.A.: Not applicable and IS: Internal standard

## CONCLUSION

Herein, extracts of the aerial parts of *Mentha pulegium*, *Lepidium draba* and *Centaurea solstitialis* plants collected from Şanlıurfa in three different solvents (acetone, n-hexane and methanol) were prepared. Total phenolic content analysis of these extracts, phenolic content analysis using LC-MS/MS technique and free radical scavenging activities were investigated. According to these results, the extract with the highest total phenolic content is the methanolic plant extract of *Centaurea Solstitialis* (99 507 mg GAE mL<sup>-1</sup>). In the phenolic content analyzes using LC-MS/MS technique, rosmarinic acid (780 383 µg analyte g<sup>-1</sup>) was found in the methanolic extract of *Mentha pulegium* the most. The highest DPPH radical scavenging activity was found in the methanolic extracts of *Mentha pulegium* as 79%. ABTS radical scavenging activity was found to be 97% for *Centaurea solstitialis*, 98% for *Mentha pulegium* and 98% for *Lepidium draba* in acetone extracts. The antioxidant capacity of the extracts is related to the total amount of phenolic substances. It has been determined that acetone and methanol extracts are effective in both DPPH and ABTS radical scavenging activity.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thanks to Hasan Akan and Ömer Faruk Kaya, faculty members of the Department of Biology at Harran University, for the identification of plant materials. Also, the authors thanks to Mustafa Abdullah Yılmaz for identification and quantification of Phenolic Compounds by LC-MS/MS.

## 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

- Alper M, Özay C, Güneş H, Mammadov R, 2021. Assessment of Antioxidant and Cytotoxic Activities and Identification of Phenolic Compounds of *Centaurea Solstitialis* and *Urospermum Picroides* From Turkey. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 64.
- Begaa S, Messaoudi M, Benarfa A, 2021. Statistical Approach and Neutron Activation Analysis for Determining Essential and Toxic Elements in Two Kinds of Algerian *Artemisia* Plant. *Biological Trace Element Research*, 199(6): 2399-2405.
- Benahmed-Bouhafsoun A, Djebbar H, Kaid-Harche M, 2015. Determination of Polyphenolic Compounds of *Washingtonia robusta* H. Wendl Extracts. *Acta Physica Polonica A*, 128(2B): B-465.
- Benomari FZ, Andreu V, Kotarba J, Dib MEA, Bertrand C, Muselli A, Costa J, Djabou N, 2018. Essential Oils From Algerian Species of *Mentha* as New Bio-Control Agents Against Phytopathogen Strains. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(30): 29889-29900.
- Blois MS, 1958. Antioxidant Determinations by The Use of A Stable Free Radical. *Nature*, 181(4617):1199-1200.
- Boutemak K, Safta B, Ayachi N, 2015. Study of the Anti-Inflammatory Activity of Flavonic Extract of *Globularia alypum* L. *Acta Physica Polonica A*, 128(2B): B-239.
- Brahmi F, Abdenour A, Bruno M, Silvia P, Alessandra P, Danilo F, Brahmi F, Abdenour A, Bruno M, Silvia P, Alessandra P, Danilo F, Drifa YG, Fahmi EM, Khodir M, Mohamed C, 2016. Chemical Composition and In Vitro Antimicrobial, Insecticidal and Antioxidant Activities of the Essential Oils of *Mentha pulegium* L. and *Mentha rotundifolia* (L.) Huds growing in Algeria. *Industrial Crops and Products*, 88: 96-105.

- Durgun M, Türkeş C, Işık M, Demir Y, Saklı A, Kuru A, Güzel A, Beydemir Ş, Akocak S, Osman SM, Al Othman Z, Supuran CT, 2020. Synthesis, Characterisation, Biological Evaluation and In Silico Studies of Sulphonamide Schiff Bases. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 35(1): 950-962.
- El Aanachi S, Gali L, Rammali S, Bensouici C, Aassila H, Dari K, 2021. In Vitro Study of The Antioxidant, Photoprotective, Anti-Tyrosinase, And Anti-Urease Effects of Methanolic Extracts From Leaves of Six Moroccan Lamiaceae. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 15(2): 1785-1795.
- Eruygur N, Ayaz F, Bağcı Y, Güler E, Maltas Çağıl E, 2022. Phenolic Composition, In-vitro Antioxidant and Enzyme Inhibition Activities of *Cardaria draba* Different Parts. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (35): 424-431.
- Frécharde A, Fabre N, Hannedouche S, Fourasté I, 2002. Glucosinolates from *Cardaria draba*. *Fitoterapia*, 73(2): 177-178.
- Gülçin İ, Gören AC, Taslimi P, Alwasel SH, Kılıc O, Bursal E, 2020. Anticholinergic, Antidiabetic and Antioxidant Activities of Anatolian Pennyroyal (*Mentha pulegium*)-Analysis of Its Polyphenol Contents by LC-MS/MS. *Biocatalysis and agricultural biotechnology*, 23: 101441.
- Kaya Y, Aksakal O, Sunar S, Erturk FA, Bozari S, Agar G, Erez ME, Battal P, 2015. Phytotoxic Effect of *Lepidium draba* L. Extracts on The Germination and Growth of Monocot (*Zea mays* L.) and Dicot (*Amaranthus retroflexus* L.) Seeds. *Toxicology and Industrial Health*, 31(3): 247-254.
- Mahomoodally MF, Zengin G, Aumeeruddy MZ, Sezgin M, Aktumsek A, 2018. Phytochemical Profile and Antioxidant Properties of Two Brassicaceae Species: *Cardaria Draba* Subsp. *Draba* and *Descurainia Sophia*. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 16: 453-458.
- Messaoudi M, Rebiai A, Sawicka B, Atanassova M, Ouakouak H, Larkem I, Egbuna C, Awuchi CG, Boubekour S, Ferhat MA, Begaa S, 2021. Effect of Extraction Methods on Polyphenols, Flavonoids, Mineral Elements, and Biological Activities of Essential Oil and Extracts of *Mentha pulegium* L. *Molecules*, 27(1):11.
- Mozaffari F, Abbasipour H, Garjan AS, Saboori AR, Mahmoudvand M, 2012. Various Effects of Ethanolic Extract of *Mentha Pulegium* on The Two-Spotted Spider Mite, *Tetranychus Urticae* (Tetranychidae). *Archives of Phytopathology and Plant Protection*, 45(11): 1347-1355.
- Naser EH, Khth MFA, Abed SA, 2019. Phytochemistry and Therapeutic Uses of *Cardaria Draba* L.: A Review. *Plant Arch*, 19: 118-125.
- Necip A, Isik M, 2019. Bioactivities of *Hypericum Perforatum* L and *Equisetum Arvense* L Fractions Obtained with Different Solvents. *International Journal of Life Sciences and Biotechnology*, 2(3): 221-230.
- Necip A, Isik M, Güzel A, Takım K, Kaygısız F, 2021. LC-MS/MS Analysis, Antioxidant Properties and Inhibition Effect on Some Important Metabolic Enzymes of *Nicotiana rustica* L. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 24(5): 930-938.
- Ouissem BS, Sabrina B, Lotfi B, Khellaf R, Chawki B, Ibrahim D., Samir B, Fadila B, 2018. HPLC Analysis and Antioxidant Properties of Algerian *Lepidium Draba* Ethyl Acetate Extract. *Journal of Biologically Active Products from Nature*, 8(4): 265-271.
- Petrovska BB, 2012. Historical Review of Medicinal Plants' Usage. *Pharmacognosy Review*, 6 (11): 1-5.
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C, 1999. Antioxidant Activity Applying an Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26(9-10): 1231-1237.
- Roughani A, Miri SM, Hassandokht MR, Moradi P, Abdossi V, 2018. Morphological Variation of Some *Lepidium Draba* and *L. Latifolium* Populations. *Taiwania*, 63(1): 41-48
- Sarikurkcü C, Eryigit F, Cengiz M, Tepe B, Cakir A, Mete E. 2012. Screening of the antioxidant activity of the essential oil and methanol extract of *Mentha pulegium* L. from Turkey. *Spectroscopy Letters*, 45(5): 352-358.

- Seebaluck-Sandoram R, Lall N, Fibrich B, van Staden AB, Saleem H, Mahomoodally MF, 2019. Antimicrobial, Antioxidant and Cytotoxic Evaluation of Two Underutilised Food Plants: *Averrhoa Bilimbi* L. (Oxalidaceae) and *Phyllanthus Acidus* L. Skeels (Phyllanthaceae). *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 18: 100998.
- Senatore F, Rigano D, Grassia A, Randazzo A, 2003. 4-hydroxybenzyl Glucosinolate from *Cardaria Draba* (Cruciferae). *Biochemical Systematics and Ecology*, 10(31): 1205-1207.
- Sezik E, Yeşilada E, Honda G, Takaishi Y, Takeda Y, Tanaka T, 2001. Traditional Medicine in Turkey X. Folk Medicine in Central Anatolia. *Journal of Ethnopharmacology*, 75(2-3): 95-115.
- Sham'yanov ID, Saidkhodzhaev AI, Akhmedov UA, 1998. Sesquiterpene Lactones and Other Components of *Centaurea Iberica*. *Chemistry of Natural Compounds*, 34(3): 339-340.
- Sharifi-Rad J, Hoseini-Alfatemi SM, Sharifi-Rad M, da Silva JAT, Rokni M, Sharifi-Rad M, 2015. Evaluation of Biological Activity and Phenolic Compounds of *Cardaria Draba* (L.) Extracts. *J. Biol. Today's World*, 4(9): 180-189.
- Stagos D, Portesis N, Spanou C, Mossialos D, Aligiannis N, Chaita E, Panagoulis C, Reri E, Skaltsounis L, Tsatsakis AM, Kouretas D, 2012. Correlation of Total Polyphenolic Content with Antioxidant and Antibacterial Activity of 24 Extracts From Greek domestic Lamiaceae species. *Food and Chemical Toxicology*, 50(11): 4115-4124.
- Taştan P, Tüzün B, Kırçak B, Fafal T, 2022. Fatty Acids and Antioxidant Capacities of Three *Centaurea* L. Species. *Journal of Research in Pharmacy*, 26(1): 174-179.
- Teixeira B, Marques A, Ramos C, Batista I, Serrano C, Matos O, Neng NR, Nogueira JM, Saraiva JA, Nunes ML, 2012. European Pennyroyal (*Mentha pulegium*) From Portugal: Chemical Composition of Essential Oil and Antioxidant and antimicrobial Properties of Extracts and Essential Oil. *Industrial Crops and Products*, 36(1): 81-87.
- Yilmaz MA, 2020. Simultaneous Quantitative Screening of 53 Phytochemicals in 33 Species of Medicinal and Aromatic Plants: A Detailed, Robust and Comprehensive LC-MS/MS Method Validation. *Industrial Crops and Products*, 149: 112347.
- Younes K, Merghache S, Djabou N, Selles C, Muselli A, Tabti B, Costa J, 2015. Chemical Composition and Free Radical Scavenging Activity of Essential Oils and Extracts of Algerian *Cardaria Draba* (L.) Desv. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 18(6): 1448-1458.

**Atıf İçin:** Demir Z, Türkan F, 2022. Asetilkolinesteraz ve Bütirilkolinesteraz Enzimlerinin Alzheimer Hastalığı ile İlişkisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2386 - 2395.

**To Cite:** Demir Z, Türkan F, 2022. Association of Acetylcholinesterase and Butyrylcholinesterase Enzymes with Alzheimer's Disease Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2386 - 2395.

## Asetilkolinesteraz ve Bütirilkolinesteraz Enzimlerinin Alzheimer Hastalığı ile İlişkisi

Zahide DEMİR<sup>1</sup>, Fikret TÜRKAN<sup>2</sup>

**ÖZET:** Alzheimer hastalığı (AH) daha çok yaşlı popülasyonda görülen, klinik olarak hafıza ve bilişsel bozukluklar ile karakterize olan, geri dönüşümü olmayan nöron hücrelerinin hasarına yol açan bir nörodejeneratif hastalıktır. Hastalığının sebeplerinin tam olarak bilinmemesi, yaşama süresinin artmasıyla birlikte hasta sayısının gittikçe artması, hastalığın yaşam kalitesini çok fazla düşürmesi, tedavi maliyetinin çok yüksek olması gibi birçok neden hastalığın önemini artırmış ve araştırmacıların bu alana yönlendirmiştir. Hastalığın etiolojisinin aydınlatılmamasına rağmen bazı hipotezlerle hastalığın nedeni açıklamaya çalışılmaktadır. Bunlar kolinerjik hipotez, amiloid hipotezi, tau hipotezi ve oksidatif stres hipotezidir. Kolinerjik hipotezi Alzheimer hastalığını nedenini açıklayan ve halen kabul gören tek hipotezdir. Kolinerjik hipoteze göre sinir sisteminde öğrenme ve kolinerjik aktiviteyi artıran önemli bir nörotransmitter olan asetilkolin miktarının azalması Alzheimer'e sebep olmaktadır. Asetilkolin sinir sisteminde kolinasetiltransferaz (ChAT) enzimi tarafından sentezlenir, Asetilkolinesteraz (AChE) ve Bütirilkolinesteraz (BChE) enzimi tarafından hidroliz edilir. Bu çalışmada AChE ve BChE kolinesteraz enzimlerinin Alzheimer hastalığı ile ilişkisi değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Alzheimer hastalığı, asetilkolin, AChE, BChE, inhibitörler

### Association of Acetylcholinesterase and Butyrylcholinesterase Enzymes with Alzheimer's Disease

**ABSTRACT:** Alzheimer's disease (AD) is a neurodegenerative disease that is mostly seen in the elderly population, is clinically characterized by memory and cognitive disorders, and causes irreversible damage to neuron cells. Many reasons such as the unknown causes of the disease, the increase in the number of patients with the increase in life expectancy, the decrease in the quality of life of the disease, and the high cost of treatment have increased the importance of the disease and directed researchers to this field. Although the etiology of the disease is not clarified, some hypotheses try to explain the cause of the disease. These are the cholinergic hypothesis, the amyloid hypothesis, the tau hypothesis, and the oxidative stress hypothesis. The cholinergic hypothesis is the only hypothesis that explains the cause of Alzheimer's disease and is still accepted. According to the cholinergic hypothesis, the decrease in the amount of acetylcholine, an important neurotransmitter that increases learning and cholinergic activity in the nervous system, causes Alzheimer's disease. Acetylcholine is synthesized by the cholineacetyltransferase (ChAT) enzyme in the nervous system, and hydrolyzed by Acetylcholinesterase (AChE) and Butyrylcholinesterase (BChE) enzymes. In this study, the association of AChE and BChE cholinesterase enzymes with Alzheimer's disease was evaluated.

**Keywords:** Alzheimer's disease, acetylcholine AChE, BChE, inhibitors

<sup>1</sup> Zahide DEMİR (Orcid ID: 0000-0003-0052-9601), İğdır Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyokimya Ana Bilim Dalı, İğdir, Türkiye

<sup>2</sup> Fikret TÜRKAN (Orcid ID: 0000-0002-0538-3157), İğdir Üniversitesi, Diş Hekimliği Fakültesi, Temel Bilimler Bölümü, Temel Bilimler Anabilim Dalı, İğdir, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Zahide DEMİR, e-mail: zahidedemir002@gmail.com

## GİRİŞ

Nörodejeneratif bir hastalık olan Alzheimer doktor Alois ALZHEIMER tarafında ilk olarak 1907 yılında tanımlanmıştır. Hastalık bu doktorun soyadından ismini almıştır. Alzheimer hastalığı; hafıza kayıpları, konuşma bozuklukları, yönünü bulma problemleri, insanları tanıyamama, olayları çözmede zorluklar çekme, gibi hafıza sal işlevlerin zamanla zayıfladığı, günlük öz bakım işleri yerine getirme yetilerinin azaldığı hatta zamanla tamamen unutulduğu ilerleyici geri dönüşümsüz ölümcül bir sinir sistemi hastalığıdır (Xie ve ark, 2000). Bu hastalıkta ilk olarak yakın hafıza ile ilgili olaylar unutulurken eski yaşantılarla ilgili olan hafıza bir süre korunmaktadır. Hastalığın ilerleyen süreçlerinde, hastanın günlük eşyalarını kullanmakta zorluk yaşadığı, hatta kendi başına beslenemediği gözlenmektedir. Bu zihin ve hafıza kayıpları hastaları bakıma muhtaç hale getirmektedir. Bu süreçte hareketlerinin azalmasına bağlı olarak ortaya çıkan zatürre, damar içi pıhtılaşmaları (özellikle akciğerde) gibi çeşitli hastalıklardan hasta 6-10 yıl içinde kaybedildiği görülmektedir (Gaugler ve ark, 2019). Dünya çapında günümüzde yaklaşık olarak 35 milyon kişinin AH den etkilendiği ve bu sayının 2030'da 65 milyona, 2050 yılına gelinildiğinde bu sayının 115 milyona ulaşacağı ön görülmektedir (Rafii ve Aisen, 2015). Ülkemizde Devlet İstatistik Enstitüsü' nün belirttiği verilere göre yaklaşık olarak 250.000 Alzheimer hastası bulunmaktadır. Bu rakamlar bize etkili bir tedavi geliştirmenin önemini vurgulamaktadır.

Alzheimer kronik bir hastalık olduğundan tedavi sürecini de uzatmaktadır. Bu da onu kardiyovasküler ve kanserden sonra tedavi maliyeti bakımından en yüksek hastalıklar arasına sokmaktadır. Özellikle gelişmiş ülkelerde, sağlık sektörü hizmetlerinin ve yaşam kalitesinin artmasına paralel olarak yaş ortalamasında artırmaktadır. Bu da Alzheimer hastalığını çağımızda önemli bir yere sahip olmasına sebep olmaktadır (Berman ve ark, 1980)

Günümüzde Alzheimer hastalığına sebep olan etkenler tam bilinemediğinden belirli bir tedavisi de bulunmamaktadır. Alzheimer hastalığının temelinde sinir hücreleri olan nöron kaybı ve kolinerjik sistemlerdeki azalmadır. Nöronlar bölünemediğinden nöron kayıpları yerine koyulamamaktadır. Fakat kolinerjik etki artırılarak hem hastanın yaşam kalitesi artırılmakta hem de hastalığın seyri yavaşlatılmaktadır (Berman ve ark, 1980).

Alzheimer hastalığının patolojik özelliklerine bakıldığında  $\beta$ -amiloid ( $A\beta$ ) hücreler arası plakların oluşması, tau proteininin oluşturduğu hücre içi nörofibriller yumaklar, ön beyinde kolinerjik nöron kayıpları, bir nörotransmitter olan asetilkolinin azalması ve hücrelerde oluşan oksidatif stres gibi etkenler gösterilmektedir (Wimo ve ark, 2013; Hardy ve ark, 2014)

Alzheimer hastalığında kolinerjik aktivitenin azalması hastalarda zihinsel, işlevsel ve davranışsal bozuklukların ortaya çıktığı bilinmektedir. Kolinerjik hipotez olarak bilinen bu olay beyindeki sinapslarda azalan asetilkolin nörotransmitter miktarını artırılarak aşılmaya çalışılmaktadır. Kolinesteraz enzimleri sinaptik bölgede asetilkolin nörotransmitteri hidroliz eden enzimlerdir. Bu kolinesteraz enzimleri olan AChE ve BChE enzimlerinin inhibisyonu, asetilkolin miktarını artırmakta buda kolinerjik aktiviteyi artırmaktadır (Akasofu ve ark, 2008) Genellikle tedaviler ya reseptör agonisti ya da kolinesteraz enzimleri inhibitörleri (ChEI) kullanılarak kolinerjik sistemin aktivitesinin arttırmaya yönelik olarak yapılmaktadır (Holzgrave ve ark, 2007) Alzheimer hastalığın tedavisinde günümüzde asetilkolinesteraz (AChE) inhibitörleri olarak kullanılan takrin, donepezil, rivastigmin ve galantamin bileşikleri FDA tarafından onaylanmıştır. Bu inhibitörler günümüzde kullanılan tek onaylı ilaçlardır (Contestabile, 2011).

## Alzheimer Hastalığı



Alzheimer hastalığı (AH) 20. yüzyılın başlarında tanımlanan bir sinir sistemi hastalığıdır. AH, dünya genelinde yaklaşık 35 milyon kişiyi etkilemektedir. Gelecekte dünya nüfusunda yaşlı sayısının artmasıyla bu sayının önemli bir miktarda artacağı ön görülmektedir. Hastalığın yaşa göre dağılım oranı 65 yaş insanlarda %2, 85 yaş insanlarda yaklaşık %25 oranlarında görülmektedir (Irmak, 2021). Hastalık özellikle beynin korteks ve hipokampus denilen hafıza ve yön bulmada etkili olan bölgeleri daha çok etkiler. Alzheimer beyinlerde anormallikler genelde önce uç beynin frontal ve temporal loblarında ortaya çıkmakta, hastalığın ilerleme oranı kişiden kişiye değişmekle birlikte ağır ağır izokortex ve beynin diğer bölgelerine yayılmaktadır (Irmak, 2021).

Alzheimer hastalığı insanda belirti şiddetine göre erken evre, orta evre ve ileri evre olmak üzere üç aşamada incelenmektedir. Erken evre döneminde hastalığın ilk 2-4 yılını içerir. Sık yakın bellek sorunları, yeni bir bilginin öğrenilmesinde güçlükler, kendini ifade etmekte hafif zorluklar, yeni becerilerin öğrenilememesi, hastalığını inkâr etmesi ilk göze çarpan bulgular arasındadır. Bu evrede konuşmaların tekrarlanması, isim unutkanlıkları, konuşma esnasında kelime bulmada zorluk yaşaması, eşyaların yerlerini bulamama ve unutmak, karmaşık kullanıma sahip cihazların kullanımının öğrenilememesi gibi güçlükler görülen temel özelliklerdir. Orta evre döneminde ise 2-10 yıllık dönemi kapsar. Yeni bir bilgi öğrenme artık mümkün olmamaktadır. Problemlerle başa çıkmada zorluklar yaşar. Kaybolma riski artar. Davranışsal bozuklar belirginleşir. Erken evredeki belirtiler ağırlaşır, günlük yaşamda birçok işlevi ve aktiviteleri kendisi gerçekleştiremez. İleri evre dönemi ise son 1-3 yılı temsil eder. Hastalar temel günlük yaşamlarını devam ettirmek için bile bir başkasının yardımına muhtaç duruma gelmişlerdir. Yemek yeme, banyo, giyinme gibi temel ihtiyaçları bakımından tamamen bağımlı hale gelinmiştir. Yutma sorunları yaşayabilir. Zihinsel işlevler en alt düzeye inmiş, tutarlı bir sohbeti sürdüremeyecek duruma gelinmiştir. Psikiyatrik semptomlar daha belirgindir. İleri evre döneminde hastalarda oluşan yatak yarası enfeksiyonları, akciğer enfeksiyonu ve embolisi, üriner enfeksiyon, beslenmeye bağlı bozuklukların oluşturduğu komplikasyonlar ölüm nedenleri arasında sayıla bilinir (Pratiko, 2008; Alzheimer derneği, 2019).

AH nı tetikleyen mekanizma net olmamasına rağmen hastalığı tetikleyen bazı risk faktörleri belirlenmiştir. Genetik faktörler ve kalıtım, hastalığın oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır (Terry, 1963). Kalp damar hastalıkları, darbe sonucu beyin hasarı, travma, depresyon, düşük eğitim düzeyi, sigara kullanımı, düşük folat ve vitamin B12 düzeyleri, plazmada yüksek kolesterol, tip 2 diyabet, yüksek tansiyon, fiziksel aktivite eksikliği ve obezite Alzheimer hastalığının risk faktörleri arasında sayılmaktadır (Clarke ve ark, 1998; Whitmer ve ark, 2008).

### **Alzheimer hastalığının patogenezi**

Alzheimer hastalığı patogenezinin bakıldığında birçok farklı nedenin bir araya gelmesiyle oluştuğu görülür. AH in etiolojisinin tam olarak aydınlatılamamış olmasına rağmen geliştirilen bazı hipotezler vardır. Bu hipotezler şu şekildedir: kolinerjik hipotez, amiloid hipotezi, tau hipotezi ve oksidatif stres hipotezi (Sağlık, 2019).

Alzheimer hastalarının ölümden sonra merkezi sinir sisteminin üzerinde yapılan çalışmalara dayandırılarak Alzheimer hastalığının fizyopatolojik sonuçlarından elde edilen durumları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

### **Asetilkolinesteraz (AChE) enziminin çok salgılanması (Kolinerjik hipotez)**

AChE, özellikle korteks beyinde nöronlar arasında uyarı geçişinde görev alan Asetikolini “asetat” ve “kolin” e parçalayarak uyarının post-sinaptik nörona geçişini engelleyen bir enzimdir. AChE enzimi Alzheimer hastalarının beyinlerinde seviyesinin arttığı görülmüştür. Buna bağlı olarak ACh miktarı azaldığı tespit edilmiştir (Singh ve ark, 2013).

### **Amiloid $\beta$ ( $A\beta$ ) proteinin, beyinde hücreler arasında amiloid plaklar oluşturması (Amiloid Hipotez)**

APP in proteolitik yıkımı sonucunda oluşan anormal amiloid  $\beta$  proteinleri beyinde hücreler arasında birikerek amiloid plaklara dönüşür buda nöron kayıplarına sebep olduğu görülmüştür (Singh ve ark, 2013).

### **Hücrede aşırı fosforile tau (p-tau) proteinlerinin birikimi**

Nörofibril yumakların temel bileşeni tau proteinleridir. Tau proteinleri nöronlarda mikrotübüllerin stabilizasyonu, hücre iskeletinin bütünlüğü koruma ve aksonal transportta gibi önemli görevleri vardır. Alzheimer hastalarında hiperaktif kinaz ve hipoaktif fosfataz enzimleri tau proteinlerinin aşırı fosforilasyonuna sebep olarak mikrotübüllere bağlanma özelliğini bozar. Bağlanamamış tau proteinleri zamanla hücre içi nörofibril yumaklar (NFY) oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu yumaklar hücre bütünlüğünü bozarak nöron ölümlerine sebep olduğu saptanmıştır (Öztürk ve Karan, 2009).

### **İnflamasyon oluşumu**

Alzheimer hastaların beyinlerinde nörofibril yumakların birikmesi, amiloid plakların oluşması astroglial ve mikroglial aktivasyonunu artırarak plakların çevresinde akut faz proteinleri, sitokinler gibi elemanlarının nöro inflamasyona sebep olduğu kanıtlanmıştır. Bu da AH de inflamatuvar sürecinin etkili olduğunu göstermektedir (Singh ve ark, 2013).

### **Hücrenin apoptoza (Hücre ölümü) sürüklenmesi**

Alzheimer hastaların beyinleri incelendiğinde beyinlerinin belirli bölgelerinde oksidatif strese ve daha birçok nedene bağlı sinaps ve sinir hücresi kaybı, apoptozise sebep olduğu tespit edilmiştir (Singh ve ark, 2013).

### **Kolinerjik Hipotez**

Günümüzde Alzheimer hastalığının oluşumunu açıklayan, kullanılan ilaçların mekanizmasının dayandırıldığı hipotez kolinerjik hipotezdir (Raji ve ark. 2010; Anstey ve ark, 2007).

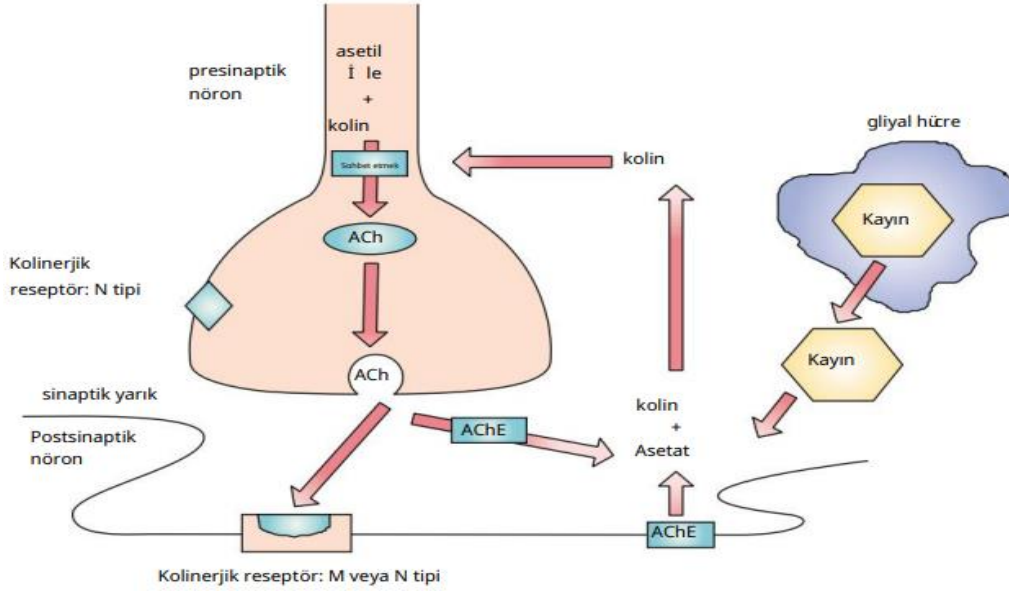
Merkezi sinir sisteminde öğrenme ve hafızada önemli olan asetilkolin (ACh) nörotransmiteri, kolin asetiltransferaz (ChAT) enzimi sayesinde presinaptik nöronlarda kolin ve asetil Co A moleküllerin birleşmesiyle oluşur. Presinaptik nöronların aksonlarında salgılanan asetilkolin postsinaptik nöronların dentritlerinde bulunan muskarinik ve nikotinik kolinerjik reseptörlere bağlanarak uyarıyı bir nörondan diğer nörona iletmış olur. Asetilkolinin işlevi bittikten sonra iki nöron arası olan sinaptik boşlukta asetilkolinesteraz (AChE) ve bütirikolinesteraz (BChE) enzimleri sayesinde kolin ve asetata hidroliz edilir (Scheltems ve ark, 2003).

Kolinerjik hipoteze göre; merkezi sinir sisteminde asetilkolin (ACh) nörotransmitterin azalması, 1-Asetilkolinesteraz (AChE) enziminin aktivitesinin artmasına bağlı asetilkolin azalması, 2-Asetilkolin (ACh) sentezinden sorumlu kolinasetiltransferaz (ChAT) enziminin aktivitesinin azalması,

3-Sinaptik yarıktaki oluşan kolinin yeterince presinaptik nörona geri alınamaması

4-Nükleus basalisteki kolinerjik perikaryal kayıpları durumlarından kaynaklanmaktadır (Arce ve ark, 2009).

Bu veriler asetilkolinin (ACh) öğrenme, hafıza bellek ve zekâ ile ilgili işlevleri birleştirildiğinde AH in patolojisinde “kolinerjik hipotez” ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

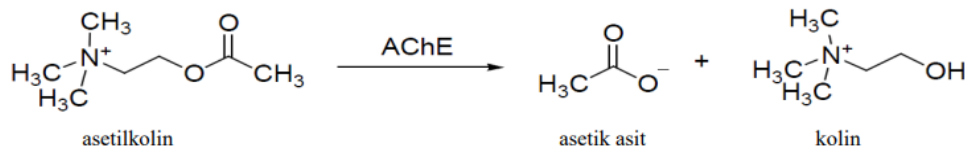


**Şekil 1.** Kolinergik sistemin fonksiyonel özellikleri. ACh=asetilkolin; AChE=asetilkolinesteraz; BuChE=bütirilkolinesteraz; ChAT=kolin asetiltransferaz; CoA = koenzim (Scheltems ve ark, 2003)

Bartus ve diğerleri tarafından tüm bu verilerin ve bilgilerinin yayınlanması kolinerjik teoriyi başlatmıştır (Bartus ve ark, 1982). ACh miktarının azalmasının kolinerjik aktivitenin bozulmasına ve bundan dolayı da bilişsel yeteneklerin azalmasına neden olduğunu rapor edilmiştir. Sonuç olarak bu hipotez, kolinerjik aktivitede artışın Alzheimer hastalarında bilişsel becerileri artıracakını öne sürmektedir (Sing ve ark, 2013). İlk denemeler ACh in yıkımından sorumlu AChE in inhibisyonu üzerine yoğunlaşmıştır (Sing ve ark, 2013). Günümüzde AH in tedavisinde kullanılan takrin, donepezil, rivastigmin ve galantamin bileşikler FDA tarafından onaylanan kolinesteraz inhibitörleridir.

### Kolinesteraz enzimleri

Omurgalılarda kolin esterlerini hidroliz eden asetilkolinesteraz (AChE; asetilkolin hidrolaz) ve bütirilkolinesteraz (BChE; açilkolin açilhidrolaz) olmak üzere iki tip kolinesteraz enzimi bulunmaktadır (Cummings, 2000). İki enzimde asetilkolin hidrolizini katalize etmektedir. AChE enzimi asetilkolini BChE enzime göre daha hızlı hidroliz ettiği saptanmıştır. AChE ile BChE yapıları birbirine oldukça bezerdir. Substrat özgünlüğü, dokulardaki dağılımı ve inhibitörlere duyarlılıkları bakımından farklılıkları bulunmaktadır (Miller ve ark, 2006). Kolin esterleri içinde en hızlı asetilkolini AChE enzimi parçalar. BChE enzimi ise en hızlı parçaladığı kolin esteri bütirilkolindir. Bundan dolayı bu enzime bütirilkolinesteraz (BChE) ismi verilmiştir. Bütirilkolinesteraz merkezi sinir sisteminin sinapslarında pek bulunmaz ve bu sinapslardaki asetilkolin parçalanmasına etkisi yoktur (Imramoysky ve ark, 2013).

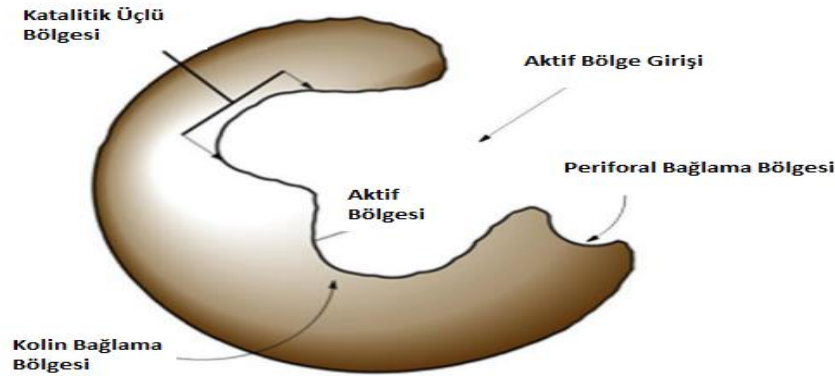


**Şekil 2:** Asetilkolinin hidrolizi (Koçancı ve Aslım, 2016)

### AH tedavisi için en umut verici hedef: asetilkolinesteraz

Asetilkolinesteraz (EC 3.1.1.7; AChE), a/b hidrolaz protein süper ailesine ait bir enzimdir. Fیزیyolojik görevleri, sinaps ve miyonöral kavşakta asetilkolinin çok hızlı hidroliz etmektir, bu da sinir impulsunun sonlanmasına neden olur. Asetilkolinesteraz (AChE) enzimi, bir saniyede 250,000 asetilkolin molekülünü parçalama özelliğine sahip ve 537 amino asit içeren bir polipeptit monomerdır. AChE'nin üç boyutlu yapısı ilk olarak 1991 yılında Torpedo Californica'da (Tc) çeşitli bileşenlerin detaylı analizi ile belirlenmiştir (Sing ve ark, 2013).

Asetilkolinesteraz (AChE) enziminin aktif olarak substrata bağlandığı alt ünitelerden iki tane bulunmaktadır. Bu ünitelerden ilkinde Katalitik anyonik site veya CAS şeklimde isimlendirilir. Bu aktif bölgede Serin200, Histidin440 ve Glutamik asit327'den meydana gelen katalitik bir üçlü bulunur. CAS bölgesinde bulunan bu üçlü ACh deki ester bağlarının hidrolizini gerçekleştirerek asetilkolinin parçalanması sağlanır. Katalitik anyonik sitenin (CAS) anyonik alt ünitesinde Triptofan84, Tirozin130, Glisin199, Histidin441 ve Histidin444 aminoasitlerinden oluşan bir bölgedir. Triptofan 84'ün indol yan zinciri asetikolin kuaterner amino grubu ile bir katyon- $\pi$  etkileşim içindedir (Ma ve Dougherty, 1997). Diğer bir amino asit olan Phe330, ligandların tanınmasında işlev yapar. AChE in ikinci bağlanma alt birimi ise periferik anyonik site (PAS) olarak isimlendirilir. Bu bölgenin en büyük bileşeni Triptofan279'dir. Bu bölgede Tirozin70, Aspartik asit72, Tirozin121, Triptofan279 ve Tirozin334 aminoasitlerini içerdiği gözlenmektedir. Glisin118, Glisin119, Alanin201 aminoasitlerin peptit amino gruplarıyla oluşturduğu oksianyon deliği esteratik alt ünite, enzimin bir başka işlevsel birimidir (Koçancı ve Aslım, 2016).



Şekil 3. Kolinesterazın aktif bölgesinin şematik gösterimi. (Sing ve ark, 2013)

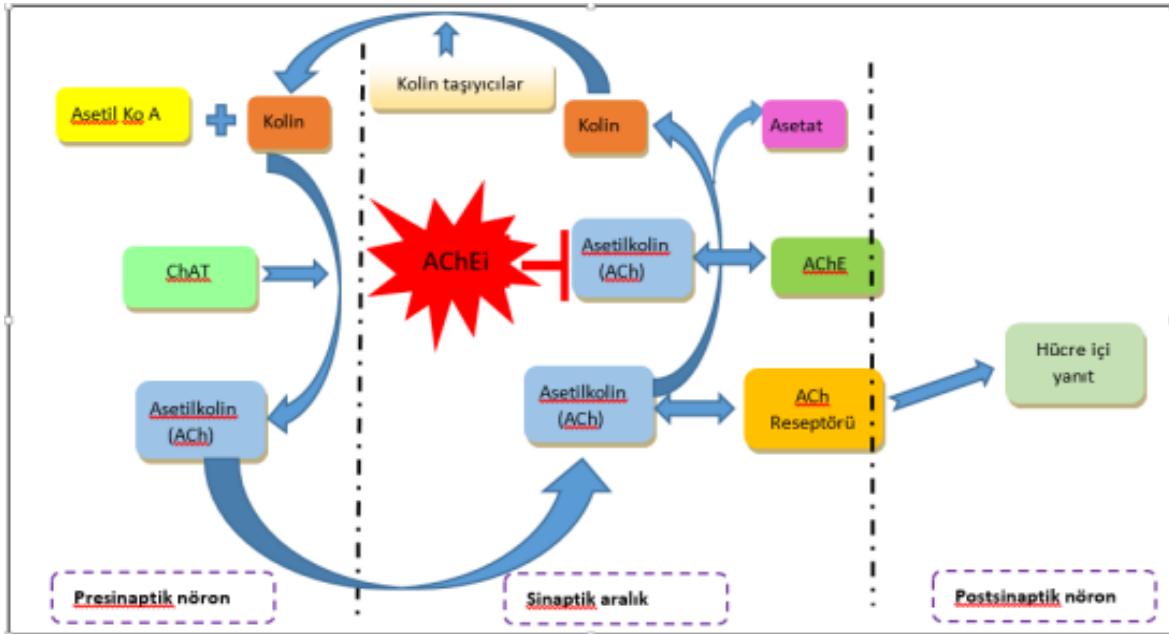
AChE sinapslarda, nöromusküler kavşaklar ve kas tendon bağlantılarında, serebrospinal sıvılarda, merkezi sinir sistemi nöron hücre gövdelerinde ve aksonlarında, iskelet ve düz kaslarda bulunmaktadır. AChE ler aynı zamanda, eritrositlerde, megakaryositlerde, lenfosit ve plateletlerde de bulunmaktadır (Cummings JL. 2000). AChE in biyolojik görevi bu bölgelerdeki sinaptik boşluklarda serbest kalan asetilkolini hidroliz ederek oluşan sinirsel impulsu hızlıca sonlamasını sağlamaktır. Böylelikle impuls sona erer (Koçancı ve Aslım, 2016). Gereksiz uyarılmaların önüne geçilmiş olunur.

### Alzheimer hastalığında AChE inhibitörlerinin önleyici etkisi

Özellikle beyin korteksinde kolinerjik aktivite sistemlerinin bozulması bunun sonucunda zekâ, hafıza, bellek problemleri ile ilişkiye ve AChE nin Alzheimer hastalığının diğer belirtileri ile bağlantılı olduğunu gösteren bulguları göz önüne alındığında AChE inhibitörleri ve antikolinesterazlar, Alzheimer hastalığının tedavisinde günümüzde etkisi en yüksek ilaç grubu olarak kullanılmaktadırlar.

Antikolinesteraz olarak kullanılan ilaç grupları (AChE) Asetilkolin esterazı geri dönüşümlü ya da dönüşümsüz olarak inhibe edebilir. Beyin ve omuriliğimizin değerli bir nörotransmiteri olan ACh in hidrolizi engellenmiş ve postsinaptik nörondaki reseptörlerde yüksek bir etkinin meydana çıkmasına olanak verir (şekil 4) (Jeger, 2013). Bunun sonucunda beyinde kolinerjik aktivite artırılarak hastalığın seyri yavaşlatıla bilinmektedir.

Hastalığın tedavisinde kullanılan asetilkolinesteraz (AChE) inhibitörlerinin tau-protein birikimini önleyerek nörofibril oluşumunu ve apoptozu azda olsa baskıladığı bilinmektedir (Toiber ve ark, 2008). AChE inhibitörü olan moleküllerin, nöron hücrelerinde oksidatif strese neden olan  $H_2O_2$ 'in neden olduğu sitotoksik mekanizmaya karşı koruyucu olduğu, beyinde nöron ölümlerinin oranını azalttığı tespit edilmiştir (Zhank ve Tang, 2000). Kolinesteraz enzimlerinin  $\beta$ -amiloid plakların birikiminde, tau fosforilasyonu ile nörofibriler yumakların oluşumunda görev aldığı bulunması bu inhibitörlerin önemini artırmış ve söz konusu hastalık etkenlerini de önleyebileceği bildirilmiştir (Baurne ve ark, 1999). Bu ilaçlar, büyüme faktörlerinin sentezini artırdığı ve sinir hücrelerinin dejenerasyonunun önüne geçildiği de bulunmuştur (Baurne ve ark, 1999).



Şekil 4. AChE inhibitörlerinin fonksiyonları (Jeger, 2013)

Günümüzde Amerikan İlaç Dairesi (FDA) tarafından onaylanmış ve her biri asetilkolin esteraz inhibitörleri olan Rivastigmi, Takrinin, Donepezil ve Galantamin ilaçlar mevcuttur. Bu ilaçlar AH ın tedavisinde kullanılmaktadır. Bu inhibitör ilaçlardan rivastigmin ile galantamin bitkisel kaynaklıdır; takrinin ile donepezil ise sentetik ilaç grubundadırlar. (Koçancı ve Aslım, 2016).

### Takrin

Bir aminoasidin türevi olan takrin hem AChE hem de BuChE enzimlerini güçlü bir şekilde inhibe edebilmektedir. Takrin ile periferik kolinesterazlar da inhibe edildiğinden, çoğunlukla gastrointestinal rahatsızlıkların ortaya çıkmasına sebep vermektedir. Takrinin en önemli yan etkisi, karaciğerde hasara sebep olmasıdır. Bu ciddi yan etkisinden ötürü onaylandıktan kısa bir süre sonra piyasadan kaldırılmıştır (Blackard ve ark, 1998).

### Galantamin

Bitkisel kaynaklı olan galantamin hafif-orta şiddetli AH tedavisinde kullanılmak üzere 2001 yılında onaylanmıştır, merkezi sinir sistemine etki eden, selektif, reversibl ve kompetitif bir AChE

inhibitörüdür (Lilienfeld, S. 2002). Galantamin diğer AChE inhibitörleriyle göre daha zayıf bir AChE inhibitörüdür. Buna karşın takrine kıyasla daha az toksisite göstermektedir. Vücuttaki yan etkileri daha azdır. Ayrıca A $\beta$  tarafından indüklenen hücre ölümünü de önlediği rapor edilmiştir (Arias ve ark, 2004).

### **Rivastigmin**

Rivastigmin AChE ve BChE enzimlerini geri dönüşümsüz inhibe özelliğine sahip ve kolaylıkla kan beyin bariyerini geçebilen küçük bir moleküldür. 2000 yılında hafif-orta şiddetli Alzheimer hastalığının tedavisinde kullanılmak üzere onaylanmıştır (Singh, 2013).

### **Donepezil**

Perifidin sınıfında bulunan AChE inhibe eden bir ilaçtır. 1996 yılında hafif-orta şiddetli AH tedavisinde kullanılmak üzere onaylanmıştır. Non-kompetitif olarak AChE i BChE den daha fazla inhibe etmektedir (Misson ve Kendall, 1997). Donepezil kan beyin bariyerini kolayca geçmekte ve beyin kolinesterazını güçlü ve seçici bir şekilde inhibe etmektedir biyoyararlanım oranı yüksektir. Donepezil, hafif ve orta şiddetli AH de bilişsel işlevleri geliştirir ve hepatotoksisite meydana getirmeden çok iyi tolere edilmektedir (Sugimoto ve ark, 2002). Karaciğer yetmezliği olan ve ciddi böbrek fonksiyon bozuklukları bulunan hastalarda da güvenlidir ve iyi tolere edilmektedir yan etkileri rivastigmine göre daha azdır (Reyes ve ark, 2004).

### **Bitkisel Tedavi**

AH in tedavisinde şu anda kullanılan ilaçlar hastalığın tedavisinde ve semptomların giderilmesinde çok başarılı olamamaktadır. Bu kullanılan ilaçları birçok yan etkileri bulunmakta ve bu ilaç kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Günümüzde tıbbi bitkilerden elde edilen maddeler kullanılarak yan etkileri en aza indirme hedeflenmektedir. Bu bitkisel ürünler daha çok AChE ve BChE inhibitörü ve oksidatif stresi azaltıcı olarak kullanılması tasarlanmaktadır. Alzheimer hastalığının tedavi edici mekanizmaların güçlendirilmek istenmekte ve hastalık semptomların azaltılarak hastanın rahatlatılması amaçlanmaktadır.

### **SONUÇ**

Yapılan çalışmalarda Alzheimer hastalığının tek bir faktöre bağlı olmadığını göstermektedir. Hastalığın oluşmasında yaşlanmaya bağlı olarak beyinde oluşan nöronal ve santral vasküler bozukluklar önemli bir yeri vardır. Bunun yanında genetiksel faktörler, kafa travmaları, viral enfeksiyonları metabolik bozukluklar hastalığın riskini artırmaktadır (Öztürk ve Karan, 2009).

Günümüzde Alzheimer hastalığı için kullanılan ilaçların AChE ve BChE inhibitörleri olması bu enzimlerinin hastalıkla olan ilişkisinin önemini belirtmektedir.

Şimdiye kadar elde edilmiş asetilkolinesteraz inhibitörleri Alzheimer hastalığının tedavisinde tam bir koruma sağlayamamaktadır. Fakat hastalık belirtilerini yavaşlatmakta ve hastalığın ileri safhalara gelmesini geciktirilebilmektedir. Bu nedenle, son dönemlerde Alzheimer hastalığının metabolizmasının incelenmesi ve özellikle bu metabolizmanın üzerinde etkili olabilecek koruma amaçlı ve tedavi edici özelliğine sahip olan yeni ve doğal kaynaklardan elde edilmiş, hastalar için yan etkileri olmayan asetilkolinesteraz inhibitörlerinin (AChEi) tespitine yönelik çalışmalar önemli bir yere sahiptir.

### **Çıkar Çatışması**

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

**Yazar Katkısı**

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

**KAYNAKLAR**

- Akasofu S, Kimura M, Kosasa T, Sawada K, Ogura H, 2008. Study of Neuroprotection of Donepezil a Therapy for Alzheimer's Disease. *Chemico-Biological Interactions*, 175(1-3): 222-226.
- Alzheimer Derneği. 2019. 2019 Alzheimer Hastalığı Gerçekleri ve Rakamları. *Alzheimer ve Demans*, 15 (3): 321-387.
- Anstey K, J. von Sanden, C, Salim A, O'Kearney R, 2007. Smoking as a Risk Factor For Dementia and Cognitive Decline: a Meta-Analysis of Prospective Studies. *American Journal of Epidemiology*, 166(4): 367-378.
- Arce MP, Rodríguez-Franco MI, Gonzalez-Munoz, GC, Pérez C, López B, Villarroya M, Conde S, 2009. Neuroprotective and Cholinergic Properties of Multifunctional Glutamic Acid Derivatives For the Treatment of Alzheimer's Disease. *Journal of Medicinal Chemistry*, 52(22): 7249-7257.
- Bartus R T, Dean III R L, Beer B, & Lippa A S, (1982). The Cholinergic Hypothesis of Geriatric Memory Dysfunction. *Science*, 217(4558): 408-414.
- Berman H A, Yguerabide J, Taylor P, 1980. Fluorescence Energy Transfer on Acetylcholinesterase: Spatial Relationship Between Beripheral Site and Active Center. *Biochemistry*, 19(10): 2226-2235.
- Blackard Jr WG, Sood GK, Crowe, DR, Fallon MB, 1998. Tacrine: a Cause of Fatal Hepatotoxicity? *Journal of Clinical Gastroenterology*, 26(1): 57-59.
- Bourne Y, Taylor P, Bougis P E, Marchot P, 1999. Crystal Structure of Mouse Acetylcholinesterase: a Peripheral Site-Occluding Loop in a Tetrameric Assembly. *Journal of Biological Chemistry*, 274(5): 2963-2970.
- Clarke R, Smith AD, Jobst K A, Refsum H, Sutton L, Ueland P M, 1998. Folate, Vitamin B1, and Serum Total Homocysteine Eevels in Confirmed Alzheimer Disease. *Archives of Neurology*, 55(11): 1449-1455
- Contestabile A, 2011. The History of the Oholinergic Hypothesis. *Behavioural Brain Research*, 221(2): 334-340.
- Cummings J L, 2000. Cholinesterase İnhibitors: a New Class of Psychotropic Compounds. *American Journal of Psychiatry*, 157(1): 4-15.
- Gaugler J, James B, Johnson T, Marin A, Weuve J, 2019. Alzheimer's Disease Facts and Figures. *Alzheimers Dement* 2019, 15(3): 321-87.
- Hardy J, Bogdanovic N, Winblad B, Portelius E, Andreasen N, Cedazo-Minguez A, Zetterberg H, 2014. Pathways to Alzheimer's Disease. *Journal of Internal Medicine*, 275(3): 296-303.
- Holzgrave U, Kapková P, Alptüzün V, Scheiber J Kugelmann E, 2007. Targeting Acetylcholinesterase to Treat Neurodegeneration. *Expert Opinion on Therapeutic Targets*, 11(2): 161-179
- Irmak Ş, 2021. Yeni Kumarin Türevlerinin SH-SY5Y Hücre Hattı Üzerinde Anti-Alzheimer Etkilerinin Araştırılması (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Imramovský A, Pejchal V, Štěpánková Š, Vorčáková K, Jampílek J, Vančo J, Trejtnar F, 2013. Synthesis and İn Vitro Evaluation of New Derivatives of 2-substituted-6-fluorobenzo [d] Thiazoles as Cholinesterase İnhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 21(7): 1735-1748.
- Jeger R V, 2013. Mens sana in Corpore Sano Revisited. *European Heart İournal*, 34(33): 2580-2581.
- Kocancı FG, Aslım B, 2016. Asetilkolinesterazın Yapısı ve İşlevleri ve Bitkilerin Asetilkolinesteraz İnhibitör Aktivitesi. *Manas Ziraat Veterinerlik ve Yaşam Bilimleri Dergisi*, 6 (1): 19-35.
- Lilienfeld S, 2002. Galantamine—a novel cholinergic drug with a unique dual mode of action for the treatment of patients with Alzheimer's disease. *CNS drug reviews*, 8(2), 159-176.
- Ma J C, Dougherty D A, 1997. The cation  $\pi$  İnteraction. *Chemical Reviews*, 97(5): 1303-1324.
- Miller L M, Wang Q, Telivala T P, Smith R J, Lanzirotti A, Miklossy J, 2006. Synchrotron-Based İnfrared and X-ray İmaging Şhows Focalized Accumulation of Cu and Zn Co-Localized With  $\beta$ -Amyloid Deposits in Alzheimer's Disease. *Journal of Structural Biology*, 155(1): 30-37.

- Misson J, Kendall M J, 1997. Therapeutic Advances: Donepezil For the Treatment of Alzheimer's Disease. *Journal of Clinical Pharmacy and Therapeutics*, 22(4): 251-255.
- Öztürk G B, Karan M A, 2009. Alzheimer Hastalığının Fizyopatolojisi. *Klinik Gelişim*, 22(3): 36-45.
- Pratico D, 2008. Oxidative Stress Hypothesis in Alzheimer's Disease: a Reappraisal. *Trends in Pharmacological Sciences*, 29(12): 609-615.
- Reyes JF, Vargas R., Kumar D, Cullen EI, Perdomo CA, Pratt RD, 2004. Steady-State Pharmacokinetics, Pharmacodynamics and Tolerability of Donepezil Hydrochloride in Hepatically Impaired Patients. *British Journal of Clinical Pharmacology*, 58: 9-17.
- Rafii MS, Aisen PS, 2015. Advances in Alzheimer's Disease Drug Development. *BMC Medicine*, 13(1), 1-7.
- Raji CA, Ho AJ, Parikshak NN, Becker JT, Lopez OL, Kuller H, Thompson P M, 2010. Brain Structure and Obesity. *Human Brain Mapping*, 31(3): 353-364.
- Sağlık BN, 2019. Alzheimer Hastalığı Tedavisinde Kullanılacak Yeni Bileşiklerin Tasarımı, Sentezi ve Biyolojik Aktivite Çalışmaları.
- Schelterns P, Feldman H, 2003. Treatment of Alzheimer's Disease; Current Status and New Perspectives. *The Lancet Neurology*, 2(9): 539-547.
- Singh M, Kaur M, Kukreja H, Chugh R, Silakari O, Singh D, 2013. Acetylcholinesterase İnhibitors as Alzheimer Therapy: From Nerve Toxins to Neuroprotection. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 70: 165-188.
- Sugimoto H, Ogura H, Arai Y, Iimura Y, Yamanishi Y, 2002. Research and Development of Donepezil Hydrochloride, a New Type of Acetylcholinesterase İnhibitor. *The Japanese Journal of Pharmacology*, 89(1): 7-20
- Terry RD, 1963. The Fine Structure of Neurofibrillary Tangles in Alzheimer's Disease.
- Toiber D, Berson A, Greenberg D, Melamed-Book N, Diamant S, Soreq H, 2008. N-Acetylcholinesterase-İnduced Apoptosis in Alzheimer's Disease. *Plos One*, 3(9), e3108.
- Whitmer R A, Gustafson DR, Barrett-Connor E, Haan MN, Gunderson E P, Yaffe K, 2008. Central Obesity and İncurred Risk of Dementia More Than Three Decades Later. *Neurology*, 71(14): 1057-1064.
- Wimo A, Jönsson L, Bond J, Prince M, Winblad B, International AD, 2013. The Worldwide Economic İmpact of Dementia 2010. *Alzheimer's & Dementia*, 9(1): 1-11.
- Xie W, Stribley JA, Chatonnet A, Wilder PJ, Rizzino A, McComb RD, Lockridge O, 2000. Postnatal Developmental Delay and Supersensitivity to Organophosphate in Gene-Targeted Mice Lacking Acetylcholinesterase. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 293(3): 896-902.
- Zhang HY, Tang XC, 2000. Huperzin B, a Novel Acetylcholinesterase İnhibitor, Attenuates Hydrogen Peroxide İnduced İnjury in PC12 Cells. *Neuroscience Letters*, 292(1): 41-44.



**Atf İçin:** Efe Şükran, 2022. Günümüzün Sürdürülebilir Enerjisi Kentsel Katı Atıklar ve Türkiye Potansiyeli. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2396 - 2407.

**To Cite:** Efe Sukran, 2022. Today's Sustainable Energy, Municipal Solid Wastes, and Turkey Potential. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2396 - 2407.

## **Günümüzün Sürdürülebilir Enerjisi Kentsel Katı Atıklar ve Türkiye Potansiyeli**

Şükran EFE

**ÖZET:** Organik katı atıklar, biyolojik olarak bozunmakta ve bozunma sonucunda depo gazı olarak da tanımlanan %45-60 oranında metan, %40-60 oranında karbondioksitten oluşan gaz karışımı meydana getirmektedirler. Atıkların ana sebebi olan insanoğlu doğada var olduğu sürece, kentsel katı atıklar da yüksek potansiyelli sürdürülebilir enerji niteliğini taşımakta ve bu çalışmaya konu olmaktadır. Çalışmada kentsel katı atıkların biyolojik bozunma süreçleri, bu süreçlere etki eden parametreler incelenmiş ve 7 farklı bölgeye, 81 şehire sahip olan Türkiye'nin, güncel katı atık potansiyeli 2020 yılı verileri kullanılarak araştırılmıştır. 78.2 milyon nüfusa sahip Türkiye'de, kişi başı günlük ortalama 1.13 kg atık üretildiği ve Belediyeler tarafından bir yılda toplam 32.3 milyon ton yıllık kentsel katı atık toplandığı tespit edilmiştir. Bölgesel dağılımlar incelendiğinde nüfus yoğunluğu en fazla olan Marmara Bölgesinin katı atık miktarının diğer bölgeler arasında en fazla olduğu ve kişi başı ortalama katı atık tüketim oranının da Türkiye ortalamasının üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Türkiye nüfusunun %19.7'sini oluşturan ve en büyük şehir olan İstanbul'da kişi başı günlük ortalama atık miktarının ülke ortalamasının üzerindedir. %45-60 oranında metan gazı içeren depo gazının Türkiye gibi enerjisi dışa bağımlı olan ülkelerde ekonomiye kazandırılması hem enerji kazanımı hem de depo gazlarının doğaya salınımı engellemek açısından önem arz etmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Depo gazı, Kentsel katı atıklar, Sürdürülebilir enerji

## **Today's Sustainable Energy, Municipal Solid Wastes, and Turkey Potential**

**ABSTRACT:** Organic solid wastes are biodegradable then they form a gas mixture consisting of 45-60% methane and 40-60% carbon dioxide, which is also defined as landfill gas. As long as humans, the main cause of waste, exist in nature, municipal solid wastes also carry the quality of high potential sustainable energy and are the subject of this study. In the study, the bio-degradation processes, and the parameters that affect these processes of municipal solid wastes are examined, and the current solid waste potential of Turkey which has 7 different regions and 81 cities, is determined using 2020 data. Turkey, with a population of 78.2 million, has 1.13 kg per person per day average waste and is collected 32.3 million tons of annually municipal solid waste by the Municipalities. Also, the regional distributions are examined. It has been determined that the solid waste amount of the Marmara Region, which has the highest population density, is the highest among other regions and the average solid waste consumption rate per capita is above the average of Turkey. In Istanbul, which is the largest city and constitutes 19.7% of Turkey's population, the average daily waste amount per person is above the country average. Bringing landfill gas containing 45-60% methane gas to the economy in countries like Turkey whose energy is dependent on foreign sources is important in terms of both energy gain and preventing the release of landfill gases to nature.

**Keywords:** Landfill gas, Municipal solid waste, Sustainable energy

Şükran EFE (**Orcid ID:** 0000-0002-4033-6786), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Şükran EFE, e-mail: sukran.efe@ataturk.edu.tr

Makale 28-29 Mayıs 2022 tarihlerinde Ankara'da düzenlenen "5<sup>th</sup> International Symposium on Innovative Approaches in Smart Technologies" sözlü olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

Atık; üreticisi veya kullanıcısı tarafından çevreye atılan veya bırakılan, kullanılabilir veya kullanılamaz durumdaki, katı, sıvı veya gaz formundaki madde olarak tanımlanmaktadır (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2019). Atık kelimesi Türkiye’de ilk defa 1983 yılında 2872 sayılı Çevre Kanunu ile mevzuata girmiştir (Çevre Kanunu, 1983; Gündüzalp ve Güven, 2016). Kentlerde oluşan atık miktarları nüfus yoğunluğu kadar, bölgesel tüketim alışkanlıklarına da bağlıdır. Literatürde atıklar ile ilgili yürütülen bütün çalışmalarda oluşan atık miktarlarının iklim, nüfus, teknolojik gelişim, bölgesel kalkınma (zenginlik), yaşam stili ve tüketim alışkanlıklarına bağlı olduğu gösterilmiştir (Olisa, et al., 2016; Wowrzeczka, 2021). İçerisinde sıvı ve gaz atıkların bulunmadığı katı atıklar, yapıdaki kimyasallara göre zararlı ve zararsız katı atıklar olarak sınıflandırılırken, atık çeşidine göre; evsel katı atıklar, tıbbi katı atıklar, endüstriyel katı atıklar ve özel katı atıklar olacak şekilde dört ana kategoride incelemek mümkündür (Yılmaz ve Bozkurt, 2010). Endüstriyel atıkları içermeyen kentsel katı atıklar; evsel atıkları, ticari-kurumsal atıkları ve inşaat atıklarını kapsamaktadır (Bilgili, 2020). Kentsel katı atıklar, iyi bir katı atık yönetimi ile kontrol altında tutulabilir (Gündüzalp ve Güven, 2016).

Atık yönetiminin amacı; atıkların çevre ve insan sağlığına zarar vermelerini engellemek, atıkların ülke ekonomisine kazanımını sağlamak, iş istihdamı oluşturmak ve sürdürülebilirliktir (Bilgili, 2020; Brito et al., 2021). En genel olarak tanımlanan atık yönetim piramidinde; önleme, azaltma, tekrar kullanım, geri dönüşüm, enerji geri kazanımı ve atıkların bertaraf edilmesi kademeleri bulunmaktadır (Andriani and Atmaja, 2019; Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2022a; Tezel, 2020). Atık yönetiminin başarılı bir şekilde yürütülebilmesi ve atık maddelerin bozunması sonucu oluşan koku, sera gazı, görüntü kirliliği gibi olumsuz çevresel faktörlerin bertaraf edilebilmesi amacıyla atıkların düzenli depolama alanlarında depolanması gerekmektedir. Düzenli depolama; atıkların bozunmasıyla oluşan gazın ve atık sızıntı sularının atık alanından uzaklaştırılması ve uygun alanlarda depolanmasını kontrollü bir şekilde sağlayan, özel olarak tasarlanmış bölgelerdeki depolama işlemleridir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2010). Düzensiz depolama ise gelişmemiş veya gelişmekte olan ülkelerde uygulanan, çevre ve insan sağlığı açısından çok tehlikeli bir depolama metodu olup, atıkların kontrolsüz bir şekilde rastgele doğaya bırakılmasıdır. Çevre kirliliği, görüntü kirliliği, salgın hastalıklar, böcek-haşere oluşumu düzensiz depolamanın kaçınılmaz sonuçlarıdır (Özel, 2018).

Katı atık yönetiminde, atıkların bertaraf edilmesi amacıyla kompostlaştırma, termal sistem ve biyometanizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Kompostlaştırma metodu, biyolojik ayrışabilen organik atıkların biyolojik kararlı maddeye dönüştürülmesidir. Termal sistem, yanabilen katı atıkların yakılarak kısmen yok edilmesidir. Termal sistem ile bertaraf etmede atıklardan geriye kül ve cüruf kalmakta, proses sonucunda enerji elde edilmektedir. Biyometanizasyon ise atıkların yapısındaki metan gazının kontrollü bir şekilde açığa çıkarılması ve enerji kaynağı olarak kullanılmasıdır (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2014; Gupta, et al., 2018; Altuntaş, 2021; Kemirtlek, 2022).

Depolama alanlarında oluşan bozunma; atıkların fiziksel, kimyasal ve biyolojik bozunmalarından kaynaklanmaktadır. Fiziksel bozunma, maddenin yapısındaki sıvının süzülerek yapıdan ayrılması ve geriye kalan katının özelliğinin değişmesidir. Kimyasal bozunma, çökelme-çözünme, hidroliz, iyon değişimi vb. proseslerin sonucunda oluşmaktadır. Biyolojik bozunma ise maddenin yapısında bulunan mikroorganizmaların etkisiyle oluşan oldukça karmaşık bir prosestir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2022b). Farklı organik maddeler, mikrobiyolojik bakteriler sayesinde bozunarak metan (CH<sub>4</sub>) ve karbondioksit (CO<sub>2</sub>)’e dönüşür. Bu dönüşüm esnasında oluşan gaz miktarları ve oranları Çizelge 1’de gösterilmektedir (Çelikkaya, 2016; Öztürk, 2017).

**Çizelge 1.** Organik maddelerin bozunmasıyla oluşan gaz miktarları ve oranları

Organik Madde	Spesifik Gaz Üretimi (l kg <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
Karbon hidratlar	790	50	50
Lipitler	1 250	68	32
Proteinler	700	71	29

Organik katı atıklar, çeşitli bakterilerin etkisiyle biyolojik olarak çözünmesi sonucunda yapısında %45-60 oranında CH<sub>4</sub> gazı içeren, depo gazı, çöp gazı veya deponi gazı olarak isimlendirilen bir gaz oluşturmaktadır. Depo gazını büyük çoğunluğunu CH<sub>4</sub> ile CO<sub>2</sub>, geriye kalan eser miktarını ise diğer gazlar olarak tanımlanan azot (N<sub>2</sub>), oksijen (O<sub>2</sub>), amonyak (NH<sub>3</sub>), sülfür (S<sub>2</sub>) gibi gazlar oluşturmaktadır. Depo gazının bileşenleri ve özellikleri Çizelge 2’de sunulmuştur (Akpınar, 2006). Dünyada depo gazından enerji elde etmek amacıyla yapılan projelendirme çalışmalarına 1970’li yılların sonlarında başlanılmış ve çalışmalar 1990’lı yıllara kadar artarak devam etmiştir (EPA, 2020).

**Çizelge 2.** Depo gazı içeriği ve özellikleri

Bileşen Cinsi	%*	Özellik	Değer
CH <sub>4</sub> (%)	45-60	Sıcaklık (°C)	68-88
CO <sub>2</sub> (%)	40-60	Özgül ağırlık (havaya göre)	1.02-1.06
N <sub>2</sub> (%)	2-5	Nem içeriği	Doygun
O <sub>2</sub> (%)	0.1-1.0	Isı değeri (kJ m <sup>-3</sup> )	14 900-20 500
S <sub>2</sub> (%)	0-1.0		
NH <sub>3</sub> (%)	0.1-1.0		
H <sub>2</sub> (%)	0-0.2		
Karbon monoksit (%)	0-0.2		
Diğer bileşenler (%)	0.01-0.6		

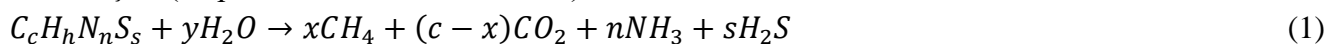
\*: Gerçek yüzde dağılımı depolama sahası yaşı ile değişmektedir

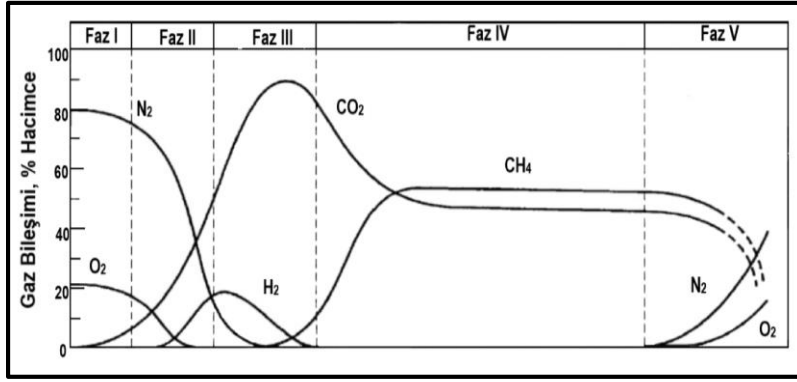
Depo gazı içinde yüksek miktarda bulunan CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub>, güneş ışığını 28 kat daha fazla absorbe etme kabiliyetine sahip oldukları için küresel ısınmada sorumlu sera gazlar arasındadırlar. CH<sub>4</sub> renksiz, kokusuz, zehirli ve patlayıcı etkisi olan bir sera gazıdır. %5-%15 oranında oksijen ile reaksiyona girdiğinde yanma (patlama) tehlikesi vardır. Yapısındaki hidrojen nedeniyle enerji potansiyeli yüksektir ve enerji kaynağı olarak kullanımına yönelik çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Atık alanlarında doğal fermantasyon sonucu oluşan CH<sub>4</sub>, ortama hava girmesi durumunda O<sub>2</sub> ile karışarak yangın oluşturabildiği için atık alanlarında kontrol altında tutulması gerekmektedir (Şengüler ve Yılmaz, 1994; Öztürk, 2018).

Günümüzde kentsel atıklar belediyeler tarafından toplanarak, çoğunluğu düzenli depolama yapılan alanlarda muhafaza edilmektedir. Bu çalışmada, 2020 Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verileri kullanılarak Türkiye’de her geçen gün artan kentsel katı atıkların güncel potansiyeli incelenmiştir. Katı atıkların bölgesel dağılımı, nüfus ve sanayi gelişmişliği arasındaki ilişki de ele alınmıştır.

## MATERYAL ve METOT

Atıkların bozunma işlemi ortamda oksijenin bulunması durumuna göre aerobik ve anaerobik olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşmektedir. Kademeli bir şekilde birbirini takip eden ve birçok ara reaksiyonun gerçekleştiği fazlar ile bozunma tamamlanmaktadır. Bozunmanın temel reaksiyon denklemi “Eşitlik 1.” ile tanımlanmış (Koçar vd., 2010) ve reaksiyonun gerçekleştiği fazlar Şekil 1’de sunulmuştur (Akpınar, 2006; Yıldırım, 2020).





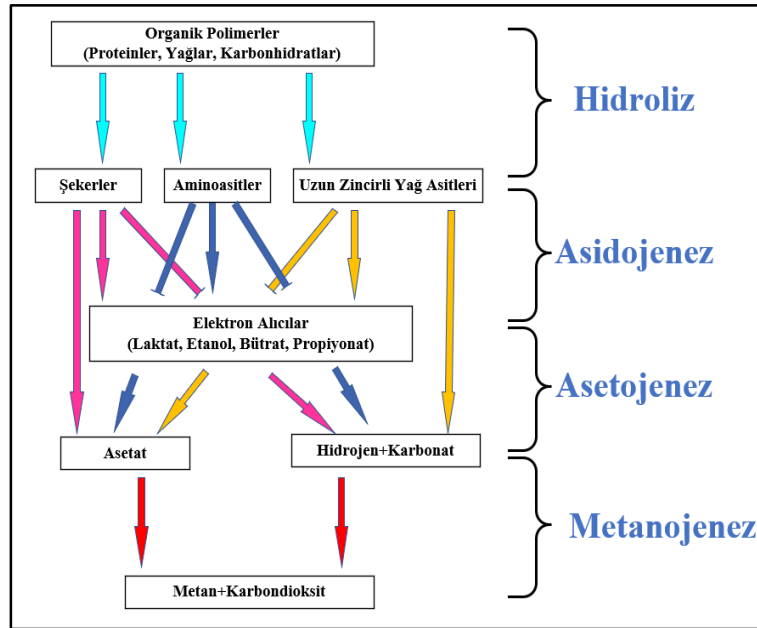
Şekil 1. Atıkların bozunma fazları

### Aerobik Bozunma

Depolama esnasında, atıkların içinde ve/veya boşluklarında hapsolan  $O_2$  de atıklar ile birlikte depolanmaktadır. Atığın yapısında bulunan aerobik bakteriler ortamdaki bu oksijeni bitene kadar kullanarak, suda çözünebilir yapıdaki organik maddelerin bozunmasını sağlamaktadır. Bu proses; organik maddelerin ayrışmasına,  $O_2$ 'nin  $CO_2$ 'e dönüşmesine, depolamadaki ürünlerden suyun süzülmesine ve süzüntü suyunun artmasına neden olmaktadır. Bu aşamada basit şekerler hızla parçalanır, doğal polimerler (lignin, tannin vb.) biyolojik olarak ayrışır, sonuçta  $CO_2$ ,  $NH_3$  ve suyun bulunduğu bir karışım elde edilir. Ortam ısısı hızla artarak  $60-70^\circ C$  kadar ulaşır (Özkaya, 2005).

### Anaerobik bozunma

Ortamda oksijen bulunmaması durumunda gerçekleşen bozunma tipidir. Oksijensiz bozunma, organik maddelerin kademeli bir şekilde bozunarak,  $CH_4$  eldesine kadar devam eden hidroliz fazı, asit fazı ve metan oluşum fazı olmak üzere üç farklı fazda gerçekleşmektedir. Buradaki fazları oluşumu ve süresi; atık içeriğine, depolama şartlarına, tane boyutuna göre farklılıklar göstermektedir. Anaerobik bozunmada gerçekleşen fazların detayları Şekil 2'de gösterilmektedir (Tankılıç ve Topal, 2015).



Şekil 2. Anaerobik faz kademeleri

Hidroliz fazı; bakteriler aracılığıyla uzun zincirli kompleks organik maddelerin (yağ, protein, karbonhidrat, selüloz vb.) daha kısa zincirli küçük maddelere (peptid, aminoasitler, oligosakkaritler, 6C'lu basit şekerler, gliserol, yağ asitleri, pürün, pirimidin vb.) ayrıştırıldığı fazdır. Hidroliz enzimler (proteaz, lipaz, selülaz vb.) diğer enzimlerden farklı olarak koenzimlere ihtiyaç duymazlar. Bu nedenle

sadece sıcaklık ve karıştırma hızının artmasıyla aktiviteleri artmaktadır. Karbonhidratların parçalanması birkaç saat içinde olurken, proteinlerin ve yağların hidrolizi birkaç gün sürmektedir. Hidroliz fazının süresi, metan oluşum süresini direk etkilediği için bu süre ne kadar uzun olursa metan üretimi de o kadar geç olur (Koçar vd., 2010).

Asit fazı; asidojenez ve asetojenez olmak üzere iki farklı alt fazdan oluşmaktadır. Bazı araştırmacılar bu iki fazı birleştirerek tek asit fazı olarak değerlendiriyor olmasına rağmen, ayrı metabolik reaksiyonlar gerçekleştiği için farklı fazlar altında incelemek daha doğrudur. Anaerobik yıkım reaksiyonlarının en hızlı fazı asidojenezdir. Asidojenez de oluşan metabolitler, sonraki adım olan asetojenez veya doğrudan metanojenez fazı için kullanılırlar. Hidroliz fazında oluşan yağ asidi ve alkoller asetat, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gibi ara metabolitlere fermente olmaktadır. Asidojenez bakterileri için optimum sıcaklık 30°C olmasına rağmen 3-70°C de hızlı bir şekilde üreyebilirler. Ortamda çözünmüş veya bağlı bulunan oksijeni kullandıkları için metanojenik bakterilere uygun ortam hazırlarlar. Asetojenez fazı ise, metan oluşumun gerçekleştiği metanojenez fazı için gerekli substratların oluşumunu sağlar. Bu nedenle önemli bir fazdır. Bu fazda asetat üretilirken H<sub>2</sub>, aminoasitler, organik asitler, alkoller, şekerler kullanılır. Asetojenik bakteriler, genel olarak fermantasyon adımından oluşan ara metabolitleri (etanoli laktat, bütirat, benzoat, suksinat ve propiyonat) asetik asit ile H<sub>2</sub>'ye çevirir (Bilgili, 2006; Koçar vd., 2010).

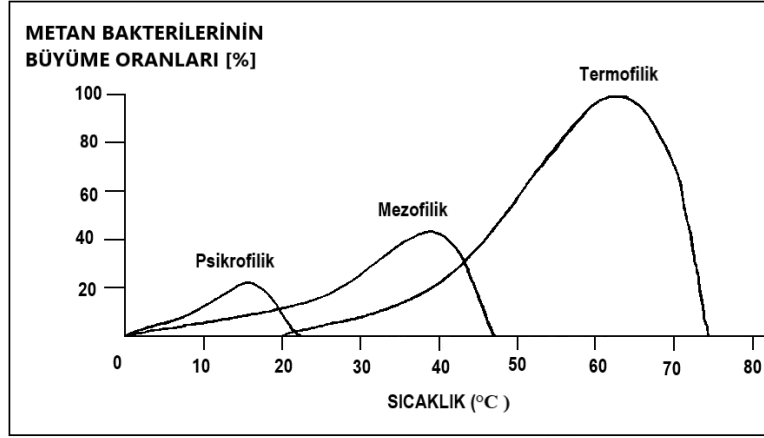
Metajenez olarak da bilinen metan oluşturma fazı; ortamdaki metan bakterilerinin etkisiyle %40-70 oranında metan, %30-60 oranında CO<sub>2</sub> gazının üretildiği, kararlı fazdır. Bu fazda CH<sub>4</sub> üretim hızı zamanla azalmasına rağmen, üretim yaklaşık ortalama 10-20 yıl içinde tamamlanır (Öztürk, 2018). Metanojenik bakteriler, yerüstünde ve sulu ortamlarda, doğal olarak çürümüş organik malzemelerde, derin denizlerdeki volkanik yarıklarda, derin tortularda, gayzerlerde, bataklık ve göllerin kara çamurlarında, hayvan ve insan sindirim ürünlerinde, geviş getiren hayvanların rumenlerinde ve geviş getirmeyen hayvalarında kalın bağırsaklarında bulunur (Koçar vd., 2010).

### **Depo gazı oluşumuna etki eden faktörler**

Depo gazının oluşumuna etki eden birçok parametre olmakla birlikte özellikle sıcaklık, pH, alkalinite, nem miktarı, iklim şartları, depolama şartları, atık yoğunluğu, atık karakterizasyonu, atık yaşı ve atık tane boyutu gazın oluşum hızı ve miktarı üzerinde daha etkin özelliklerdir (Majdinasab et al., 2017).

Metabolik faaliyetlerin sağlanması ve büyümenin gerçekleşmesi için farklı sıcaklıklar gerekmekte olup, sıcaklık metabolik faaliyetlerde görevli olan mikroorganizmalar ve enzimler için çok önemlidir. Anaerobik fermantasyonda optimum gaz miktarı için sıcaklık 3-70°C aralığındadır. Depo gazı oluşumunda sıcaklığın etkisi, metan oluşum fazında (asit oluşum fazına göre) daha etkilidir. Sıcaklık arttıkça gaz oluşum süresi azalmaktadır. Fermantasyon sıcaklığına göre oluşan gaz oranları Şekil 3'de görülmektedir. Fermantasyon sıcaklığına bağlı olarak, fermantasyon süresi de değişmektedir. Psikrofilik, mezofilik ve termofilik reaksiyonlar sırasıyla; 3-20°C arasında, 20-40°C arasında, 40-70°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşirken, 100-300 gün, 20-40 gün ve bir iki hafta gibi çok daha kısa sürelerde gaz üretimi olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda biyogaz içerisindeki metan miktarı daha fazla olmasına rağmen psikrofilik bölge çok düşük yükleme hızları hariç, çok tercih edilen bir çalışma alanı değildir. Yaygın olarak mezofilik bölge tercih edilir. Mezofilik bölge için en optimum sıcaklık 35-37°C'dir. Termofilik bölge, mezofilik bölgeye daha fazla miktarda (1.5-2.5 kat) depo gazı üretir, daha kısa sürede üretir, daha küçük sistem ekipmanlarına (%30) ihtiyaç duyar, yabancı ot-tohum giderimi daha iyidir ancak yüksek miktarda enerji gereksinimi ihtiyaç olması, sistem kontrolünün zorluğu, sistemlerin işletme ve kurulum maliyetlerinin yüksek olması, daha fazla miktarda H<sub>2</sub>S üretimi

ve atık gübre kalitesinin düşmesi gibi önemli nedenlerden dolayı fazla tercih edilmez (Koçar vd., 2010).



Şekil 3. Psikrofilik, mezofilik ve termofilik metan bakterilerinin büyüme oranları

pH değeri ortamda bulunan çözülmüş hidrojen iyonu değerini gösterirken, alkanite değeri karışımın pH değerini 4 yapmak için gereken asit miktarını göstermektedir. Mikroorganizmaların davranışları, substratların çözüne bilirliliği ve enzim aktiviteleri pH değerinden önemli miktarda etkilenmektedir. Her bakteri grubu farklı değerdeki pH için optimumdur. Gaz üretimi pH değeri 6.6-7.6 arasında olmasına rağmen metan bakterileri için en uygun pH değeri 6.8-7.2 aralığıdır. pH değerinin 6.2 olması durumunda toksik etki oluşmakta ve 4.5-5.0 aralığında asit bakterileri üretim yapabilmektedir. (Saltabaş ve Yalçın, 2004; Koçar vd., 2010).

Hammaddenin çürüme depolarında veya alanlarında kaldığı zaman, bekleme süresi olarak tanımlanmaktadır. Süre uzadıkça üretilen gaz miktarı da artmaktadır. Atıklardan ilk 2 yılda oluşan gazların yüzdesel dağılımı Çizelge 3’de görülmektedir (Şengüler ve Yılmaz, 1994).

Çizelge 3. Depo gazının aylara göre dönüşüm oranı (%)

Süre (Ay)	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
0-3	5	88	5.2
3-6	21	76	3.8
6-12	29	65	0.4
12-18	40	52	1.1
18-24	47	53	0.4
24-30	48	52	0.2
30-36	51	46	1.3
36-42	47	50	0.9
42-48	48	51	0.4

Depo gazı oluşumu anaerobik fazda gerçekleşir. Ortamda bulunan fazla miktardaki oksijen, aerobik fazın uzamasına ve anaerobik fazın (gaz oluşumunun) gecikmesine neden olacağı için depolama alanlarındaki atıkların üzeri toprak ile kaplanarak gaz oluşumu kontrol altında tutulur.

Depolama alanlarına getirilen katı atıklarda %30-40 oranında nem bulunmaktadır. Nem içeriği fazla olan atıklarda, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> üretimi daha fazla olacağı için hem kimyasal reaksiyonların tamamlanabilmesi hem de yüksek miktarda depo gazı elde edebilmek amacıyla gerekirse sızıntı suyu depolama alanından, ortama nem ilave edilmelidir (Koçar vd., 2010).

Depolanan atıkların tane boyutunun küçük olması yüzey alanını artıracığı için bakterilerin fermantasyon işlemlerini hızlandırarak gaz çıkış hızını artırmaktadır. Atık boyutunun 250 mm’den

10 mm'ye düşürülmesiyle gaz üretiminin yaklaşık 4.4 kat arttığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Altuntaş, 2021).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Atıklardan elde edilen depo gazının yakıt özelliklerinin, doğalgaz ve kanalizasyon gazı ile karşılaştırılması Çizelge 4'de sunulmuştur (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2014). Depo gazının ısı değerinin, doğalgaz ve kanalizasyon gazının ısı değerinden daha düşük olmasına rağmen, kentsel katı atıkların doğal çözünmesinin sonucunda her halükarda oluşuyor olması, enerji kaynağı olarak önemini ön plana çıkarmaktadır.

**Çizelge 4.** Metan gazı içeren yakıtların karşılaştırılması

Gaz Bileşimi	Depo Gazı	Doğalgaz	Kanalizasyon Gazı
Metan (CH <sub>4</sub> )	%55*	%90	%65
Karbondioksit (CO <sub>2</sub> )	%45	%0	%35
Azot (N <sub>2</sub> )	%5	%5	%0
Etan (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	%0	%5	%0
Metan Numarası	136	85	134
<b>Isıl değeri (MJ m<sup>-3</sup>)</b>	<b>21</b>	<b>34</b>	<b>25</b>

\* Ortamın nem miktarına göre değişir

1 m<sup>3</sup> depo gazının diğer yakıtlara göre enerji eşleniği Çizelge 5'de sunulmuştur (Koçar vd. 2010). Fosil kökenli ve/veya yenilenebilirliği düşük olan bu yakıtlar arasında, depo gazı ön plana çıkmaktadır.

**Çizelge 5.** Depo gazının 1 m<sup>3</sup> eşlenik değeri

Yakıt Cinsi	1 m <sup>3</sup> Eşlenik Değeri
Motorin	0.66 l
Benzin	0.75 l
Elektrik	4.70 kWh
Gaz yağı	0.62 l
Odun kömürü	1.46 kg
Odun	3.47 kg
Bütan	0.43 kg

Bir sonraki rapor tarihi 2023 yılı olarak belirlenen Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre; sektörler bazında tanımlanan atık miktarlarının 2018 ve 2020 yılları karşılaştırmalı dağılımı Çizelge 6'da sunulmuştur. 2020 yılında oluşan atık miktarı 2018 yılına göre %10.5 artarak 104.8 milyon ton değerine ulaşmıştır. 2020 yılındaki toplam miktardaki artışa rağmen, teknolojik gelişimin sürekli arttığı Organize Sanayi Bölgelerinde %2.5 ve Termik Santrallerde %6.9 azalma görülmektedir (TÜİK, 2020).

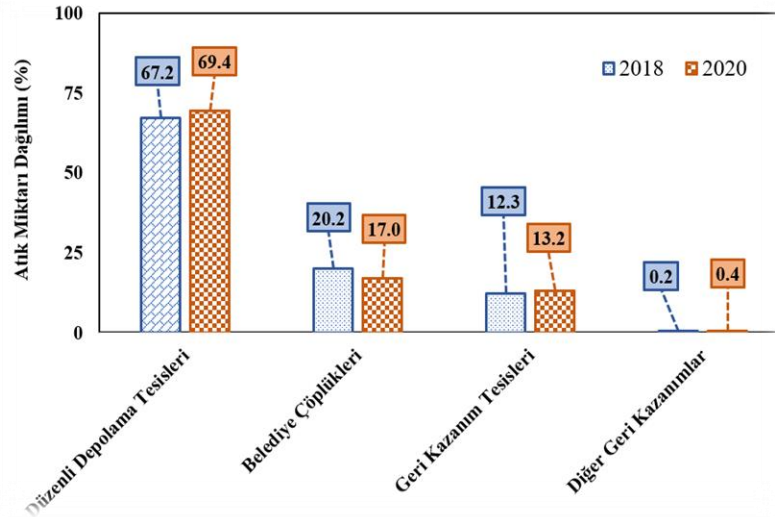
**Çizelge 6.** Atık miktarlarının 2018 ve 2020 yılları karşılaştırmalı dağılımı

Sektör	Tehlikeli Atık Miktarı		Tehlikesiz Atık Miktarı		Toplam Atık Miktarı	
	2018	2020	2018	2020	2018	2020
İmalat sanayi işyerleri	3 677 320	4 597 274	19 203 824	19 270 593	22 881 144	23 867 866
Termik Santraller	13 805	10 012	26 113 329	24 365 343	26 127 134	24 375 356
Maden İşletmeleri	11 176 581	26 044 730	6 210 448	1 537 144	17 387 029	27 581 875
Org. Sanayi Bölgeleri	111 733	116 720	175 110	162 347	286 843	279 067
Sağlık Kuruluşları	86 916	106 570	2 538	3 113	89 454	109 683
Hane halkı	12 218	1 352	28 086 996	28 633 665	28 099 214	28 635 018
<b>TOPLAM</b>	<b>15 078 573</b>	<b>30 876 658</b>	<b>79 792 245</b>	<b>73 972 206</b>	<b>94 870 818</b>	<b>104 848 864</b>

Not: Toplam değerdeki farklılık yuvarlamadan kaynaklanmaktadır.

Belediye atıklarının bertaraf edilme veya geri kazanım durumuna göre 2018 ve 2020 yıllarının karşılaştırmalı dağılımı Şekil 4'de gösterilmektedir. Türkiye'de 1 387 belediye tarafından toplanan

32.3 milyon ton atığın; %69.4'ü düzenli depolama tesislerinde %17'si belediye çöplüklerinde, %13.2'si geri kazanım tesislerinde ve %0.4'ü ise açıkta yakılarak, gömülerek, dereye veya araziye dökülerek bertaraf edilmektedir (TUİK, 2020).



Şekil 4. Bertaraf etme ve geri kazanım amaçlı toplanan belediye atıklarının yüzdesel dağılımı

Türkiye’de atık bertaraf etme ve geri kazanım tesislerine ait veriler Çizelge 7’de sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde; bertaraf etme ve geri kazanım tesislerinde işlem gören 127.4 milyon ton atığın 78.3 milyon tonu bertaraf edilmiş ve 49.1 milyon tonu geri kazandırılmıştır. Türkiye’de 174 adet bulunan düzenli depolama tesisin toplam kapasitesi 1.2 milyar m<sup>3</sup> değerinde olup, toplam 77.8 milyon ton atık bertaraf etmiştir (TUİK, 2020).

Çizelge 7. Atık bertaraf etme ve geri kazanım tesis bilgileri

	Tesis Tipi	Tesis Sayısı	İşlem Gören Atık Mik. (Ton)
Bertaraf Etme Tesisleri	Düzenli Depolama Tesisleri	174	77 762 423
	Yakma Tesisleri	10	570 980
	<b>Toplam</b>	<b>184</b>	<b>78 333 403</b>
Geri Kazanım Tesisleri	Kompost Tesisi	9	127 046
	Beraber Yakma (ko-insinerason) Tes.	50	1 298 579
	Diğer Geri Kazanım Tesisleri	2 509	47 642 204
	<b>Toplam</b>	<b>2 568</b>	<b>49 067 829</b>
<b>TOPLAM</b>		<b>2 752</b>	<b>127 401 232</b>

Türkiye’nin 2020 yılı kişi başı günlük ortalama atık miktarı 1.13 kg’dır. Belediyeler tarafından toplanan, toplam yıllık atık miktarları Çizelge 8’de sunulmuştur (TUİK, 2022). Atık miktarına göre sıralanan bölgelerin hem nüfus hem de sanayi açısından gelişmişliği söz konusu sıralamada en önemli etken olduğu değerlendirilmektedir.

Belediyelerin toplam atık miktarı en fazla olan 10 şehir için atık verileri Çizelge 9’da sunulmuştur (TUİK, 2022). Şehir sıralamasında toplam atık miktarı ile nüfus miktarının orantılı olmayışının (Ankara ve Bursa ‘da kişi başı atık miktarları daha düşük olması), atık miktarı üzerinde nüfus kadar sanayi gelişimi, bölgesel tüketim alışkanlıkları ve tüketimde eğitim bilincinin etkisini açıkça göstermektedir.

Çizelge 8. Bölgelere göre belediyelerin atık verileri



Bölge	Toplanan Atık Mik. (Ton Yıl <sup>-1</sup> )	Atık Hizmeti Verilen Nüfus	Kişi Başı Ort. Atık Mik. (Kg (Kişi-Gün) <sup>-1</sup> )
Türkiye	32 324 472	78 204 213	1.13
Marmara	11 459 056	26 718 887	1.17
Ege	4 990 629	10 267 426	1.33
Akdeniz	4 475 641	10 424 269	1.18
İç Anadolu	4 424 265	11 631 798	1.04
Güneydoğu Anadolu	2 945 470	8 390 691	0.96
Karadeniz	2 102 056	5 881 150	0.98
Doğu Anadolu	1 927 356	4 889 993	1.08

Çizelge 9. Toplam belediye atık miktarı en yüksek 10 şehir sıralaması

Şehir (Bölgesi)	Toplanan Atık Mik. (Ton Yıl <sup>-1</sup> )	Atık Hizmeti Verilen Nüfus	Kişi Başı Ort. Atık Mik. (Kg (Kişi-Gün) <sup>-1</sup> )
İstanbul (Marmara)	6 959 481	15 462 452	1.23
İzmir (Ege)	2 336 954	4 390 284	1.46
Ankara (İç Anadolu)	2 126 019	5 650 525	1.03
Antalya (Akdeniz)	1 318 612	2 527 272	1.43
Bursa (Marmara)	1 167 046	3 101 833	1.03
Konya (İç Anadolu)	920 552	2 235 322	1.13
Mersin (Akdeniz)	818 541	1 855 166	1.21
Adana (Akdeniz)	799 951	2 244 736	0.98
Hatay (Akdeniz)	771 139	1 642 892	1.29
Kocaeli (Marmara)	713 431	1 997 258	0.98

Kişi başı ortalama atık miktarı en yüksek olan 10 şehir için ait verileri Çizelge 10'da sunulmuştur. 81 şehirdeki kişi başı ortalama atık miktarları incelendiğinde, 35 şehirdeki ortalama kişi başı atık miktarının Türkiye ortalamasının (1.13) üstünde olduğu fakat 45 şehirde ise ortalamanın altında olduğu tespit edilmiştir (TUİK, 2022). Çizelge 10'da bulunan en yüksek kişi başı ortalama atık miktarına sahip olan Bartın Şehri, Karadeniz Bölgesinde yer alan, denize kıyısı bulunan küçük bir şehirdir. Sanayisi gelişmiş daha refah şehirlerde ki kişi başı ortalama atık miktarlarının, Çizelge 10'da bulunan bütün şehirlerden daha düşük olması, yaşam standartları ile tüketim bilinci arasında doğru orantılı olmadığını göstermektedir.

Çizelge 10. Kişi başı ortalama atık miktarı en yüksek 10 şehir sıralaması

Şehir	Kişi Başı Ort. Atık Mik. (Kg (Kişi-Gün) <sup>-1</sup> )	Toplanan Atık Mik. (Ton Yıl <sup>-1</sup> )
Bartın	2.06	77 523
Kilis	1.99	79 403
Kars	1.89	99 666
Muğla	1.86	676 811
Çanakkale	1.85	256 573
Ardahan	1.78	26 596
Burdur	1.75	122 906
Ağrı	1.51	176 084
Şırnak	1.49	211 676
Artvin	1.49	58 062

## SONUÇ

Gelişen teknolojinin sonuçlarından biri olan üretim miktarındaki artışlar yüksek dünya nüfusu ile birleşince, her geçen gün artan kişi başı tüketim miktarına ve beraberinde de büyük atık miktarlarına neden olmaktadır. Oluşan atıkların yaşam alanlarından uzaklaştırılması kadar önemli olan diğer hususta bu atıkların çevre ve kişi sağlığı açısından uygun bir şekilde bertaraf edilmesidir. Günümüzde

gelişmiş ülkelerde kullanılan atık yönetim sistemleri ile atıklar yok edilirken, ekonomiye de kazandırılabilen ve çevresel zararları engellenmektedir.

Bu çalışmada; Toplam 174 düzenli depolama tesisine sahip olan Türkiye’de hem yüksek nüfus hem de yüksek tüketim alışkanlıkları nedeniyle fazla olan kentsel katı atıkların potansiyelinin belirlenmesi, bu potansiyelin bölgesel dağılımı ve bu dağılım ile nüfus arasındaki ilişki incelenmiştir. Çalışma Türkiye İstatistik Kurumu’na ait 2020 yılı verileri kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

✓ “Türkiye’de yıllık toplam 127 401 232 ton atığın %61.5’i bertaraf tesislerinde, geri kalan %38.5 miktar ise atık geri kazanım tesislerinde işlem görmektedir.

✓ 81 şehir ve 922 ilçesi bulunan Türkiye’de toplam 2 752 adet atık tesisinin 184 adedi atık bertaraf amacıyla ve 2 568 adedi atıkların geri kazanımı amacıyla hizmet vermektedir.

✓ Türkiye’de belediyeler tarafından atık hizmeti gören nüfus 78 204 213, yıllık toplanan atık miktarı 32 324 472 ton ve kişi başı günlük ortalama atık miktarı 1.13 kg’dır.

✓ Coğrafi konumu nedeniyle 7 farklı bölgeden oluşan Türkiye’de, sahil şehirlerinin daha fazla gelişmiş ve kalabalık olmasından dolayı, en kalabalık bölgesinin Marmara Bölgesi olup toplam nüfusun yaklaşık %34.1’ine sahiptir. Bu bölgede yıllık atık miktarı (11 459 056) diğer bölgeler arasında en fazladır. Engebeli arazisi nedeniyle en küçük nüfusa sahip bölge Doğu Anadolu Bölgesidir ve en az yıllık atık miktarı da bu bölgede oluşmaktadır.

✓ Marmara Bölgesi, en kalabalık bölge olmasına rağmen, günlük kişi başı atık miktarı en yüksek olan bölge değildir. Günlük kişi başı atık miktarı en yüksek olan bölge, 1.33 kg ile Ege Bölgesidir. Bu farklılık, bölge halkının tüketim bilinci ve alışkanlıklarından kaynaklanmaktadır.

✓ Türkiye’nin en büyük şehri, toplam nüfusun yaklaşık %19.7’sine sahip olan İstanbul’dur. Sanayinin de geliştiği bu şehirde, toplam atık miktarı, Türkiye’nin toplam atık miktarının %21.4’üne sahiptir. İstanbul günlük kişi başı atık miktarı 1.23 olup, Türkiye ortalamasının üzerindedir.

✓ Türkiye atık istatistikleri incelendiğinde, kişi başı günlük atık miktarının 45 şehirde ülke ortalamasının altında olduğu buna rağmen 35 şehirde ise üstünde olduğu görülmektedir. Bu durum söz konusu 35 şehir için kişi başı tüketim miktarlarında iyileştirme yapılması gerektiğini göstermektedir.

✓ Kentsel katı atıklardan düzenli depolama alanlarında elde edilen depo gazının miktarı, iklim koşullarına, atmosfer şartlarına, bölgesel tüketim alışkanlıklarına, atıkların organik yapısına bağlı olarak değişmektedir. Atıklardan depo gazı oluşum miktarı 2 yıl boyunca giderek artmakta ve 2 yıldan sonra azalarak toplam 25 yıllık bir sürede tamamlanmaktadır. Oluşan gaz miktarı, atık merkezlerine sürekli yeni atıkların getiriliyor olması nedeniyle süreklilik sağlamak ve depo gazının sürdürülebilir bir enerji kaynağı haline getirmektedir.

✓ Depolama alanlarından elde edilecek depo gazının miktarını; gaz üretiminin lineer olmayışına, atık merkezlerine sürekli yeni atıkların getiriliyor olmasına, atık içeriklerinin homojen olmayışına, atıklarının bölgesel olarak çeşitlilik göstermesine, iklim şartlarına, atmosfer basıncına vb. birçok parametreye büyük oranda bağlı olarak değiştiği için net bir şekilde hesaplamak mümkün değildir. Ancak literatürde birçok farklı yaklaşık hesap metodu ile yaklaşık olarak hesaplanabilir. Seçilen metodun, söz konusu şartlara en yakın örneklem kümesinden oluşturularak elde edilmiş olmasına dikkat edilmelidir.

✓ Atıkların depolanması sonucu yapılarındaki organik bileşenlerin doğal olarak bozunmaları ile %45-60 oranında CH<sub>4</sub>, %40-60 oranında CO<sub>2</sub> gazı içeren depo gazı oluşmaktadır. Sera etkisi yüksek olan bu gazların, hem doğaya salınımını engelleyerek sera gazlarının etkisini azaltmak hem de metanın enerji potansiyelini kullanarak enerji elde etmek amacıyla, atıkların uygun bir şekilde bertaraf edilmesi ve enerjisi kazandırılması ülkelerin ekonomileri için hayati önem arz etmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Akpınar, N. (2006). Kentsel Katı Atıklardan Enerji Üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Altuntaş, E. (2021). Düzenli Depolama Sahalarında Depo Gazı (Lfg) Yöntemi Kullanılarak Enerji Eldesi Ve Edirne Uygulamaları. Edirne: Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Andriani, D., Atmaja, T. D. (2019). The potentials of landfill gas production: a review on municipal solid waste management in Indonesia. *Journal of Material Cycles and Waste Management*(21), 1572–1586. doi:<https://doi.org/10.1007/s10163-019-00895-5>
- Bilgili, M. S. (2006). Katı Atık Düzenli Depo Sahalarında Atıkların Aerobik Ve Anaerobik Ayrışması Üzerine Sızıntı Suyu Geri Devrinin Etkileri. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi. (Basılmış).
- Bilgili, M. Y. (2020). Katı Atık Yönetiminde Kullanılan Bazı Kavramlar ve Açıklamalar. *Avrasya Terim Dergisi*, 2(8), 88-97.
- Brito, R. C., Barros, R. M., Santos, I. F., Filho, G. L., Silva, S. P. (2021). Municipal solid waste management and economic feasibility for electricity generation from landfill gas and anaerobic reactors in a Brazilian state. *Environmental Technology & Innovation* (22). doi:<https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101453>
- Çelikkaya, H. (2016). Biyogaz. Fırat Kalkınma Ajansı. [https://fka.gov.tr/sharepoint/userfiles/Icerik\\_Dosya\\_Ekleri/FKA\\_ARASTIRMA\\_RAPORLARI/B%C4%B0YOGAZ.pdf](https://fka.gov.tr/sharepoint/userfiles/Icerik_Dosya_Ekleri/FKA_ARASTIRMA_RAPORLARI/B%C4%B0YOGAZ.pdf) adresinden alındı
- Çevre Kanunu. (1983, Ağustos 11). T.C. Resmi Gazete. Ankara: T.C. <https://www.resmigazete.gov.tr/arsiv/18132.pdf> adresinden alındı
- Çevre ve Orman Bakanlığı. (2010). Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik. Ankara. <https://www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/yonetmelik/7.5.13887.doc> adresinden alındı
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2014). Düzenli Depolama Tesisleri Saha Yönetimi Ve İşletme Kılavuzu. Ankara: Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü. [https://webdosya.csb.gov.tr/db/destek/editordosya/Duzenli\\_Depolama\\_Tesis\\_Saha\\_Yon\\_ve\\_isletme\\_kilavuzu.pdf](https://webdosya.csb.gov.tr/db/destek/editordosya/Duzenli_Depolama_Tesis_Saha_Yon_ve_isletme_kilavuzu.pdf) adresinden alındı
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2019). Sıfır Atık Yönetmeliği. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2019/07/20190712-9.htm> adresinden alındı
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2022a). Atıklar. <https://webdosya.csb.gov.tr/db/bolu/icerikler/atiklar-20180222082452.pdf> adresinden alındı
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2022b). Biyogaz Kılavuzu Üretimden Kullanıma. <https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/biyogaz%20kilavuzu%20pdf.pdf> adresinden alındı.
- EPA. (2020). LFG Energy Project Development Handbook. The Landfill Methane Outreach Program. Retrieved from [https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-11/documents/pdh\\_full.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-11/documents/pdh_full.pdf)
- Gupta, M., Srivastava, M., Agrahari, S. K., Detwal, P. (2018). Waste to energy technologies in India: A review. *Journal of Energy and Environmental Sustainability*(6), 29-35.
- Gündüzalp, A. A., Güven, S. (2016). Atık, Çeşitleri, Atık Yönetimi, Geri Dönüşüm ve Tüketici: Çankaya Belediyesi ve Semt Tüketicileri Örneği. *Hacettepe Üniversitesi Sosyolojik Araştırmalar E-Dergisi*, 2-15.

- Kemirtlek, A. (2022). Entegre Katı Atık Yönetimi. İstanbul. <https://istac.istanbul/tr/cevre-egitim-merkezi/cevre-makaleleri> adresinden alındı
- Koçar, G., Eryaşar, A., Ersöz, Ö., Arıcı, Ş., Durmuş, A. (2010). Biyogaz Teknolojileri. İzmir: Ege Üniversitesi Basımevi.
- Majdinasab, A., Zhang, Z., Yuan, Q. (2017). Modelling of landfill gas generation: a review. *Rev Environ Sci Biotechnol*(16), 361-380. doi:DOI 10.1007/s11157-017-9425-2
- Olisa, E., Sapari, N., Malakahmad, A., Ezechi, E. H., Riah, A. (2016). Enhancing Lanfill Gas Recovery-A review. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*(78:5-2 ), 105-109. Retrieved from ISSN 2180-3722
- Özel, S. (2018). Türkiye’de Deponi Alanlarının Sürdürülebilir Çevre Koruma ve Çevresel Etkilerine İlişkin Bir Değerlendirme. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*(13), 31-38. doi:10.31590/ejosat.394890
- Özkaya, B. (2005). Katı Atık Depo Sahalarında Sızıntı Suyu Geri Devrinin Depo Gazı Bileşenleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi. *S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg.*, 20(1). <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/216046> adresinden alındı
- Öztürk, M. (2017). Hayvan Gübresinden Biyogaz Üretimi. Ankara: Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. [http://www.cevreshirkutuphanesi.com/assets/files/slider\\_pdf/UWDntXjXQmfS.pdf](http://www.cevreshirkutuphanesi.com/assets/files/slider_pdf/UWDntXjXQmfS.pdf) adresinden alındı
- Öztürk, M. (2018). Katı Atık Depolama Alanında Depo Gazı Oluşumu. Ankara: Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
- Saltabaş, F., Yalçın, M. A. (2004). Depo Gazından Enerji Üretimi. *SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8(1), 44-47.
- Şengüler, İ., Yılmaz, B. (1994). Çöp Depolama Alanlarında Oluşan Gazın (Deponi Gazı) Çevresel Etkileri Ve Ekonomik Potansiyeli. *Türkiye Jeoloji Mühendisleri Odası Yayını*(44-45), s. 62-66. Türkiye Jeoloji Mühendisleri Odası: [https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/ccab9bd9e0b69c4\\_ek.pdf?dergi..](https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/ccab9bd9e0b69c4_ek.pdf?dergi..) adresinden alındı
- Tankılıç, T., & Topal, H. (2015). Belediye Atıklarından Düzenli Depolama Sahalarında Biyogaz ve Enerji Üretimi. *Mühendis ve Makina*, 56(669), 58-69.
- Tezel, Ö. (2020). Sürdürülebilir Atık Yönetimi Uygulamalarında Dünya Ve Türkiye Karşılaştırması: Edikab Örneği. *Social Sciences Research Journal (SSRJ)*, 2(9), 35-48.
- TUİK. (2020). Atık İstatistikleri, 2020. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Atik-Istatistikleri-2020-37198#:~:text=At%C4%B1k%20bertaraf%20ve%20geri%20kazan%C4%B1m%20tesislerinde%20i%C5%9Flenen%20127%2C4%20milyon,m3%20olarak%20tespit%20edildi.> adresinden alındı
- TUİK. (2022). Merkezi Dağıtım Sistemi: <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?locale=tr> adresinden alındı
- Wowrzeczka, B. (2021). City of Waste—Importance of Scale. *Sustainability*, 13(3909), 1-14. doi:<https://doi.org/10.3390/su13073909>
- Yıldırım, B. (2020). Depo Gazından Enerji Üretimi ve Bir Örnek Uygulama. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi (Basılmış)
- Yılmaz, A., Bozkurt, Y. (2010). Türkiye’de Kentsel Katı Atık Yönetimi Uygulamaları ve Kütahya Katı Atık Birliği (KÜKAB) Örneği. *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 15(1), 11-28.

**To Cite:** Şensoy A T, 2022. Finite Element Analysis-Based Evaluation of the Patient-Specific Spinal Rods for a Reduced Risk of Adjacent Segment Disease. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2408 - 2415.

### Finite Element Analysis-Based Evaluation of the Patient-Specific Spinal Rods for a Reduced Risk of Adjacent Segment Disease

Abdullah Tahir ŞENSOY

**ABSTRACT:** Adjacent Segment Disease (ASD) is a postoperative drawback of spinal fusion surgery which yields an increase in the range of motion in the adjacent spinal level. Therefore, the main aim of this study is to investigate the optimum mechanical properties of the spinal rod allowing a reduced rigidity in the spinal fixation level for decreasing the displacement of the adjacent segment. In this study, the spinal fixation system was modelled and attached to L3-L4 level. The elasticity modulus of the rods and the follower load were parametrically defined in order to investigate their optimum values under physiological loading conditions of extension. The maximum displacement value determined for the upper adjacent intervertebral disc was defined as the output parameter. Thereafter, the biomechanical response of the spinal bone-implant complex was simulated using Finite Element Analysis (FEA). Using the parametric FEA results, a polynomial mathematical model was constructed and Response Surface Method (RSM) was used to plot the relationship between input and output parameters. According to the results of the study, the optimum elasticity modulus of the rods and the suggested follower load have been determined as 80.8 GPa and 303.84 N, respectively. The maximum principal strain values obtained in the pedicle screws were 746  $\mu\epsilon$ , 1563  $\mu\epsilon$ , 3037  $\mu\epsilon$  and 2937  $\mu\epsilon$ , respectively. However, since the results are strongly associated with anatomical and biomechanical differences, the proposed patient-specific approach may enhance the accuracy for a more successful spinal fusion surgery operation in terms of minimizing the risk of ASD.

**Keywords:** Adjacent segment disease, spinal implants, finite element analysis, response surface method

Abdullah Tahir ŞENSOY ([Orcid ID: 0000-0002-9371-8307](https://orcid.org/0000-0002-9371-8307)), Samsun University, Faculty of Engineering, Department of Biomedical Engineering, Samsun, Türkiye.

**Corresponding Author:** Abdullah Tahir ŞENSOY, e-mail: tahir.sensoy@samsun.edu.tr

## INTRODUCTION

Fusion surgery has been a widely used spinal fixation technique to improve functional outcomes in patients with various degenerative lumbar disorders (Carreon, Glassman et al. 2008, Lingutla, Pollock et al. 2015). This procedure aims to eliminate the symptoms regarding the destabilization of vertebrae. For this reason, pedicle screws are used to fix the unstable spinal level. However, over-rigid fixation may cause some significant postoperative problems such as proximal junctional kyphosis (PJK), disc degeneration, increased range of motion (ROM) and intradiscal pressure (IDP) (Shen, Fogel, et al. 2019, Wu, Meng et al. 2019, Zhu, Zang, et al. 2019). Adjacent Segment Disease (ASD) is one of the most encountered problems in long-term follow-up, and its solutions are still questionable (Ghiselli, Wang et al. 2004, Metzger, Robinson, et al. 2017). Finite Element Analysis is a common method to estimate the mechanical behavior of the spine under complex loading conditions (Goel and Nyman 2016). Even though one can not exactly simulate the real biomechanical behavior of the spine using this method, the controlled comparative studies give valuable information about the factors affecting the investigated outcome (Mackiewicz, Banach, et al. 2016).

The clinical observations have shown that the rigid fixation of one spinal level leads to an increase in the range of motion at the upper adjacent level (Kumar, Baklanov, et al. 2001, Ghiselli, Wang, et al. 2004), resulting in ASD. Therefore, previous studies have suggested some special dynamic stabilization methods such as anterior dynamic stabilization (ADS), K-rod dynamic stabilization system (KDSS) as well as flexible rod device (FRD) for stability in the lumbar spine (Rana, Biswas et al. 2020, Rana, Roy et al. 2020). It has been claimed in the literature that posterior dynamic stabilization (PSD) offers a better treatment in terms of preventing ASD (Kaner, Sasani, et al. 2010, Zhu, Liu, et al. 2015, Perez-Orribo, Zucherman, et al. 2016). For this reason, various PSD approaches such as "Dynamic Rod-Dynamic Screw", "Dynamic Rod-Rigid Screw" and "Topping-Off" have been developed to get better clinical results. However, the ideal dynamic rod has not yet been introduced (Kaner, Sasani, et al. 2010).

Therefore, the research question of the current study is "What should be the optimum value of elasticity modulus of spinal rods as well as the force value applied in terms of decreasing the displacement in adjacent level". Since each patient has specific tissue characteristics, the rigidity of the rod should be determined considering patient-specific data. Therefore, this study aims to investigate the optimum Patient-Specific Elasticity Modulus (E) value of rods targeting the minimization of the displacement at an upper adjacent level for the 'Dynamic Rod-Dynamic Screw' fusion surgery technique using parametric Finite Element Analysis (FEA), and to introduce a patient-specific posterior spinal fixation system to minimize the risk of ASD.

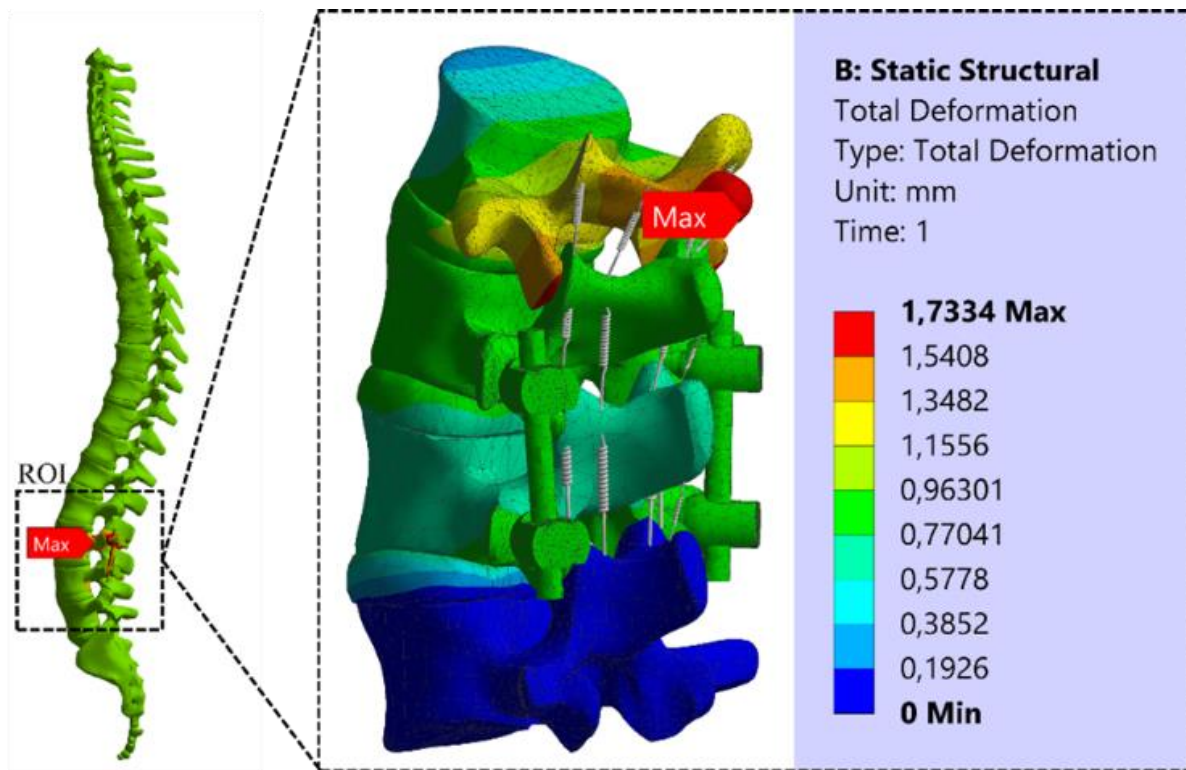
## MATERIALS AND METHODS

A previously created Computer-Aided Design (CAD) of virtual spinal surgery model was used for the FEA studies conducted within the scope of the current study (Sensoy et al. 2015). After assigning appropriate material properties (Table 1.) to the spinal structures and the pedicle screw system an appropriate arbitrary value of 50 N static load was applied from the upper surface of the C-3 vertebrae. Thus, the general stress distribution in the spinal column was obtained and the critical area was determined for model reduction (Fig. 1).

The corpus surfaces of the vertebrae are restricted in directions perpendicular to the spinal axis considering their restriction by ligaments. Another boundary condition is the fixation of the bottom surface of the L5 vertebrae.

**Table 1.** Material properties used for FEA(Zhong, Wei, et al. 2006)

Structure	Elasticity Modulus [GPa]	Poisson's Ratio
Cortical bone	12	0.3
Disc	$4.2 \times 10^{-3}$	0.45
Pedicle screws (Ti-6Al-4V)	114	0.33
Spinal rods (Ti-6Al-4V)	114	0.33

**Figure 1.** Full vertebral column and ROI (spinal levels of L2-L5)

However, considering the complexity of the model and the number of elements; the boundary conditions were redefined by reducing the number of parts and focusing on the most critical Region of Interest (ROI). In order to obtain a more realistic model, posterior and anterior ligaments were attached to the ROI as spring elements (Fig.1) with their stiffness values used in the literature (Zhong, Wei, et al. 2006, Zahari, Latif, et al. 2017). Thereafter, mesh convergence analysis was performed to validate the FE model. For the validation, the intact model was taken into account due to decrease the computational cost. Both stress and displacement-based convergence analysis were done. Iterations were completed in 5 steps with the allowable change of 5%. While the initial FE model consists of 80339 10-node tetrahedral elements, the converged model has 847942 volumetric elements.

The lower surface of the L5 vertebrae was fixed (Erbulut and Erbulut 2014) and compression force was applied using the follower load approach (Patwardhan, Havey, et al. 1999). Compression force value was parametrically defined between 300 N and 600 N considering different values used in the literature (Rohlmann, Neller, et al. 2002, Zhong, Hung, et al. 2013, Erbulut, Zafarparandeh, et al. 2015). For each force level, it was assumed that the compressive follower load was tangential to the lumbar spine curve. Additionally, a pure bending moment of 10 Nm (Erbulut, Zafarparandeh, et al. 2015) was applied to simulate the extension case. On the other hand, the maximum displacement of the disk between L2 and L3 (the upper adjacent segment) was defined as an output parameter to investigate the

mechanical behavior of the adjacent segment. The elasticity modulus (E) of the rods was also parametrically defined to find out its optimum value.

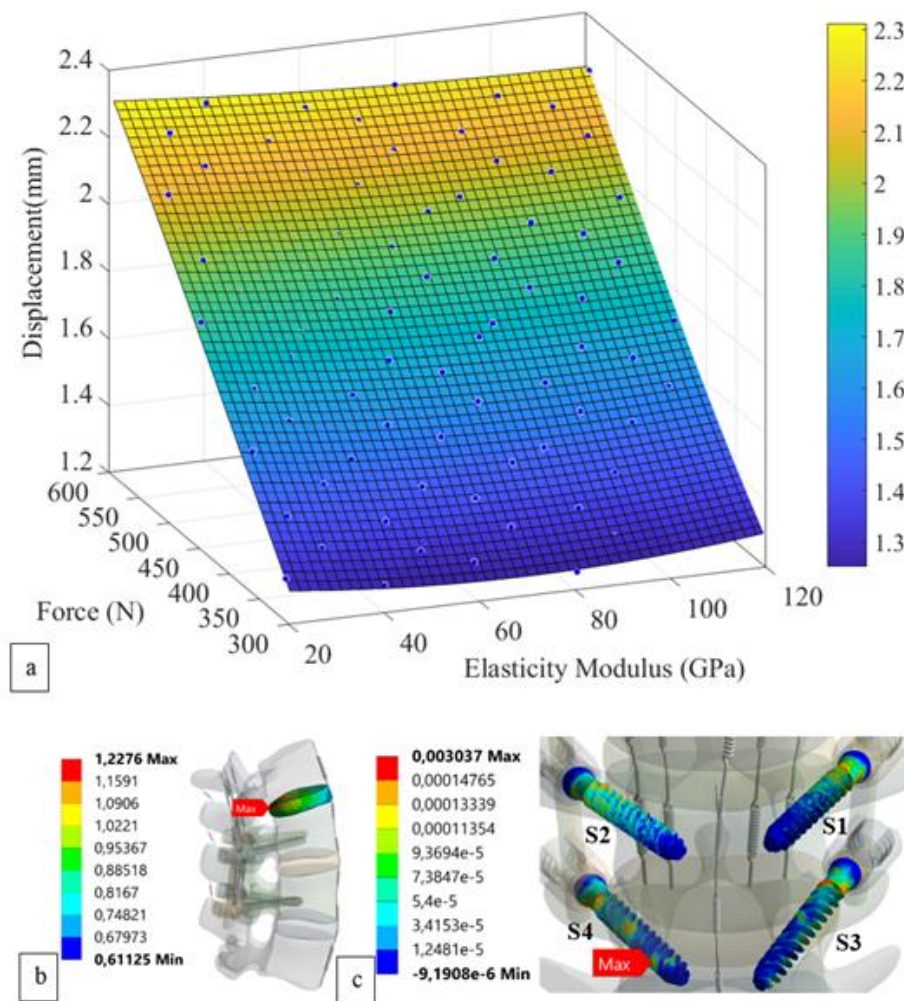
**RESULTS AND DISCUSSION**

**Numerical Results**

In this study, the optimal stiffness value for spinal rods requiring the most effective physiological operation was examined. Since dynamic loading conditions strongly affect the deformations that occurred in adjacent segment discs, a multiobjective optimization process was preferred in this study. The optimum results obtained for the specific case considered in this study were determined as 80.88 GPa for the Elasticity modulus of the rod and 303,84 N for the force applied. However, it is no wonder that these values will change according to anatomical differences and loading conditions. Using the parametric FEA results, a polynomial mathematical model was conducted as follows;

$$F_{disp} = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3(x_1)^2 + \beta_4x_1x_2 + \beta_5(x_1)^3 + \beta_6(x_1)^2x_2 \dots\dots\dots (1)$$

where,  $x_1$  denotes the elasticity modulus of the rods,  $x_2$  is the compression force value and  $F_{disp}$  is the max displacement value determined for L2-L3 intervertebral disk.  $\beta_i$  values represent the coefficient terms and are as 0.2307,  $-2.016 \times 10^{-3}$ ,  $3.664 \times 10^{-3}$ ,  $2.963 \times 10^{-5}$ ,  $-3.993 \times 10^{-6}$ ,  $1.303 \times 10^{-7}$ ,  $1.763 \times 10^{-8}$ , respectively. Using Eq. (1), a response surface plot was obtained (Fig.2)



**Figure 2.** (a) Response surface plot of the design points (b)Maximum displacement determined in L2-L3 disk (c) Maximum Principle Strain determined in pedicle screws



When the results are examined, it can be said that decrement or increment from the optimum elasticity modulus value of the rods (80.8 Gpa) resulted in an increased displacement in the adjacent segment. As expected, the increased force also yielded increased mobility of the adjacent segment. The maximum principal strain values obtained in the pedicle screws were 746  $\mu\epsilon$ , 1563  $\mu\epsilon$ , 3037  $\mu\epsilon$  and 2937  $\mu\epsilon$  for S1, S2, S3, and S4, respectively. It was reported in the literature that high levels of strain ( $>4000 \mu\epsilon$ ) may cause screw loosening risk under cyclical loading. The assessment of the present study indicates that the operation holds no risk of fatigue failure since all strains determined for screws are lower than the screw loosening strain limit (Ramos, Duarte, et al. 2015). Maximum displacement was determined as 1.22 mm in the posterior upper surface of the L2-L3 disc. This result evidences the pain of patients with lumbar hernia in case of extension motion. Since the spinal cord is located on the posterior side of the vertebral column, the pressure of bulged lumbar intervertebral disc on nerves results in pain. To avoid this, the patient should be more careful, especially in case of motion.

It should be mentioned that soft tissues such as muscles and nerves are missing in the model. Many researchers argued in previous studies that, especially muscle tissue has a considerable effect on spine biomechanics (Rohlmann, Nabil Boustani et al. 2010, Han, Zander, et al. 2012, Caprara, Moschini, et al. 2020). Previous researchers had presented an inverse dynamics approach to estimate the muscle forces (Buchanan, Lloyd, et al. 2005). However, these studies also have some limitations regarding the nature of the method (Buchanan, Lloyd, et al. 2004). On the other hand, it is pretty difficult to define the material properties of these tissues and to process the images because of their highly anisotropic and viscoelastic behaviors. Another limitation that should be mentioned is the contact formulations defined. Even though the assumption of frictional contact between bone-implant interface is more common, it was defined as bonded due to the computational expense of the parametrization. Additionally, since this study focused just on two parameters which are the pure compression load and elasticity modulus of the rods, response surface plots may differ when complex loading conditions are taken into account.

For future studies, flexion, lateral bending and rotation cases can also be defined as moments to investigate the optimum mechanical properties of the rods under complex loading conditions (Niemeyer, Wilke, et al. 2012). Additionally, thanks to the sub-modeling FEA approach, model size can be reduced, therefore more realistic contact definitions at the bone-screw interface may be done. Moreover, using the aforementioned parametric FEA, various spinal surgery techniques such as ‘Dynamic Rod-Dynamic Screw’, ‘Dynamic Rod-Rigid Screw’ and ‘Topping-off’ can be compared in terms of ASD risk.

Another point that should be discussed is the method for adjusting the elasticity modulus of the rods for each patient. As well known, the elastic modulus is a material property. Therefore, the mechanical behavior of all bulk isotropic rods manufactured from the same material should be the same. However, by adjusting the porosity level of the geometry using advanced manufacturing methods such as selective laser melting, the effective elastic modulus of the spinal rods may be adjusted for patient-specific purposes.

## CONCLUSION

The findings of this paper demonstrate that lumbar spinal fixation using pedicle screws yields an increase in the range of motion at the adjacent segment. The results of the present study also have shown that the use of appropriate flexible rods for lumbar spinal implants may minimize the risk of ASD. Therefore, the elasticity modulus value of the rods used for lumbar spinal fixation should be determined for each patient individually to get better results in terms of postoperative undesired outcomes. Moreover, considering the optimum force value determined and as shown in Fig. 2a, it should be

recommended to overweight patients that they reach their ideal weights before the operation. For further studies, the scope of the study may be extended by considering other spinal regions such as thoracic and cervical levels in order to generalize the concept for multi-level spinal surgery.

## REFERENCES

- Buchanan TS, Lloyd DG, Manal K, Besier TF, 2004. Neuromusculoskeletal Modeling: Estimation of Muscle Forces and Joint Moments and Movements from Measurements of Neural Command. *Journal of Applied Biomechanics*, 20(4): 367-395. doi: 10.1123/jab.20.4.367
- Buchanan TS, Lloyd DG, Manal K, Besier TF, 2005. Estimation of Muscle Forces and Joint Moments Using a Forward-Inverse Dynamics Model. *Medicine & Science in Sports & Exercise*, 37(11): 1911-1916. doi: 10.1249/01.mss.0000176684.24008.6f
- Caprara S, Moschini G, Snedeker J, Farshad M, Senteler M, 2020. Spinal Sagittal Alignment Goals based on Statistical Modelling and Musculoskeletal Simulations. *Journal of Biomechanics*, 102:109621. doi: 10.1016/j.jbiomech.2020.109621
- Carreon LY, Glassman SD, Howard J, 2008. Fusion and Nonsurgical Treatment for Symptomatic Lumbar Degenerative Disease: A Systematic Review Of Oswestry Disability Index and MOS Short Form-36 Outcomes. *Spine Journal*, 8(5): 747-755. doi: 10.1016/j.spinee.2007.06.013
- Erbulut D, Erbulut D, 2014. Biomechanical Effect of Graded Facetectomy on Asymmetrical Finite Element Lumbar Spine. *Turkish Neurosurgery*, 24(6): 923-928. doi: 10.5137/1019-5149.jtn.11984-14.2
- Erbulut DU, Zafarparandeh I, Hassan CR, Lazoglu I, Ozer AF, 2015. Determination of The Biomechanical Effect of an Interspinous Process Device on Implanted and Adjacent Lumbar Spinal Segments Using a Hybrid Testing Protocol: A Finite-Element Study. 23(2): 200-208. doi: 10.3171/2014.12.spine14419
- Ghiselli G, Wang JC, Bhatia NN, Hsu WK, Dawson EG, 2004. Adjacent Segment Degeneration in the Lumbar Spine. *Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume*, 86a(7): 1497-1503.
- Goel VK, Nyman E, 2016. Computational Modeling and Finite Element Analysis. *Spine*, 41(7). doi: 10.1097/BRS.0000000000001421. PMID: 27015076.
- Han KS, Zander T, Taylor WR, Rohlmann A, 2012. An Enhanced and Validated Generic Thoraco-Lumbar Spine Model for Prediction of Muscle Forces. *Medical Engineering & Physics*, 34(6): 709-716. doi: 10.1016/j.medengphy.2011.09.014
- Kaner T, Sasani M, Oktenoglu T, Ozer AF, 2010. Dynamic Stabilization of the Spine: A New Classification System. *Turkish Neurosurgery*, 20(2): 205-215.
- Kumar MN, Baklanov A, Chopin D, 2001. Correlation Between Sagittal Plane Changes and Adjacent Segment Degeneration Following Lumbar Spine Fusion. *European Spine Journal*, 10(4): 314-319. doi: 10.1007/s005860000239
- Lingutla KK, Pollock R, Benomran E, Purushothaman B, Kasis A, Bhatia CK, Friesem T, 2015. Outcome of Lumbar Spinal Fusion Surgery in Obese Patients: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Bone & Joint Journal*, 97b(10): 1395-1404. doi: 10.1302/0301-620x.97b10.35724
- Mackiewicz A, Banach M, Denisiewicz A, Bedzinski R 2016. Comparative Studies of Cervical Spine Anterior Stabilization Systems - Finite Element Analysis. *Clinical Biomechanics*, (32):72-79. doi: 10.1016/j.clinbiomech.2015.11.016

- Metzger MF, Robinson ST, Maldonado RC, Rawlinson J, Liu J, Acosta FL 2017. Biomechanical Analysis of Lateral Interbody Fusion Strategies for Adjacent Segment Degeneration in the Lumbar Spine. *Spine Journal*, 17(7), 1004-1011. doi: 10.1016/j.spinee.2017.03.005
- Niemeyer F, Wilke HJ, Schmidt H, 2012. Geometry Strongly Influences the Response of Numerical Models of The Lumbar Spine--A Probabilistic Finite Element Analysis. *Journal of Biomechanics*, 45(8): 1414-1423. doi: 10.1016/j.jbiomech.2012.02.021
- Patwardhan AG, Havey RM, Meade KP, Lee B, Dunlap B, 1999. A Follower Load Increases the Load-Carrying Capacity of The Lumbar Spine in Compression. *Spine*, 24(10): 1003-1009. doi:10.1097/00007632-199905150-00014
- Perez-Orribo L, Zucherman JF, Hsu KY, Reyes PM, Rodriguez-Martinez NG, Crawford NR, 2016. Biomechanics of a Posterior Lumbar Motion Stabilizing Device In Vitro Comparison to Intact and Fused Conditions. *Spine*, 41(2): 55-63. doi: 10.1097/Brs.0000000000001148
- Ramos A, Duarte RJ, Mesnard M, 2015. Prediction at Long-Term Condyle Screw Fixation of Temporomandibular Joint Implant: A Numerical Study. *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, 43(4): 469-474. doi:10.1016/j.jcms.2015.02.013
- Rana, M., J. K. Biswas, S. Roy, P. Biswas, S. K. Karmakar and A. Roychowdhury (2020). "Motion analysis of lumbar vertebrae for different rod materials and flexible rod device – An experimental and finite element study." *Biocybernetics and Biomedical Engineering* 40(1): 415-425.
- Rana, M., S. Roy, P. Biswas, S. K. Biswas and J. K. Biswas (2020). "Design and development of a novel expanding flexible rod device (FRD) for stability in the lumbar spine: A finite-element study." *The International Journal of Artificial Organs* 43(12): 803-810.
- Rohlmann A, Nabil Boustani H, Bergmann G, Zander T, 2010. Effect Of A Pedicle-Screw-Based Motion Preservation System on Lumbar Spine Biomechanics: A Probabilistic Finite Element Study with Subsequent Sensitivity Analysis. *Journal of Biomechanics*, 43(15): 2963-2969. doi: 10.1016/j.jbiomech.2010.07.018
- Rohlmann A, Neller S, Claes L, Bergmann G, Wilke, H, 2002. Influence of a Follower Load on Intradiscal Pressure and Intersegmental Rotation of the Lumbar Spine. *Spine*, (26): 557-561. doi: 10.1097/00007632-200112150-00014
- Sensoy AT, Kaymaz I, Alsan A 2015. İnsan Omurgasına Sanal Cerrahi ile Yerleştirilen Mikroçatlaklı Pedikül Vidalardaki Mekanik Davranışın Sonlu Elemanlar Yöntemiyle İncelenmesi. *Mühendislikte Yeni Teknolojiler Sempozyumu*, 22-23 Ekim 2015, Bayburt. doi: 10.13140/RG.2.2.10569.34404
- Shen HK, Fogel GR, Zhu J, Liao ZH, Liu WQ, 2019. Biomechanical Analysis of Different Lumbar Interspinous Process Devices: A Finite Element Study. *World Neurosurgery*, (127): 1112-1119. doi: 10.1016/j.wneu.2019.04.051
- Wu TK, Meng Y, Wang BY, Rong X, Hong Y, Ding C, Liu H, 2019. Biomechanics Following Skip-Level Cervical Disc Arthroplasty Versus Skip-Level Cervical Discectomy and Fusion: A Finite Element-Based Study. *Bmc Musculoskeletal Disorders*, 20(49). doi:10.1186/s12891-019-2425-3
- Zahari SN, Latif MJA, Rahim NRA, Kadir MRA, Kamarul T, 2017. The Effects of Physiological Biomechanical Loading on Intradiscal Pressure and Annulus Stress in Lumbar Spine: A Finite Element Analysis. *Journal of Healthcare Engineering*, 9618940. doi: 10.1155/2017/9618940

- Zhong ZC, Hung C, Lin HM, Wang YH, Huang CH, Chen CS 2013. The Influence of Different Magnitudes and Methods of Applying Preload on Fusion and Disc Replacement Constructs in The Lumbar Spine: A Finite Element Analysis. *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering*, 16(9): 943-953. doi: 10.1080/10255842.2011.645226
- Zhong ZC, Wei SH, Wang JP, Feng CK, Chen CS, Yu CH, 2006. Finite Element Analysis of the Lumbar Spine with A New Cage Using A Topology Optimization Method. *Medical Engineering & Physics*, 28(1): 90-98. doi: 10.1016/j.medengphy.2005.03.007
- Zhu WY, Zang L, Li J, Guan L, Hai Y, 2019. A Biomechanical Study on Proximal Junctional Kyphosis Following Long-Segment Posterior Spinal Fusion. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 52(5). doi: 10.1590/1414-431X20197748
- Zhu ZQ, Liu CJ, Wang KF, Zhou J, Wang JF, Zhu Y, Liu HY, 2015. Topping-Off Technique Prevents Aggravation of Degeneration of Adjacent Segment Fusion Revealed by Retrospective and Finite Element Biomechanical Analysis. *Journal of Orthopaedic Surgery and Research*, 10(10). doi:10.1186/s13018-014-0142-z

## Asymptotic Expressions of Fourth Order Sturm-Liouville Operator with Conjugate Conditions

Olgun Cabri

**ABSTRACT:** In this paper, it is studied the asymptotic expression of fourth order differential operator with periodic boundary conditions. For this operator, it is also considered conjugate boundary conditions at  $x=0$  which shows discontinuity. For this purpose, firstly asymptotic expression of solutions are obtained. Then by using the asymptotic formulas of fundamental solutions, asymptotic expression of eigenvalues and eigenfunctions are presented. It is also dealt with the asymptotic expression of same operator with antiperiodic boundary conditions and conjugate conditions

**Keywords:** Periodic boundary conditions, fourth order problem, eigenvalues, eigenfunctions

## INTRODUCTION

The eigenvalue problem arises during the solution of many problems of mathematical physics. When Fourier method or another method is applied to boundary value problems, it is important to examine the spectral properties of problem such as the forms of eigenvalue and eigenfunctions, orthogonality of eigenfunctions, expansion properties according to eigenfunctions (Tikhonov and Samarski, 1963). In this study, it is analyzed similar properties for a fourth order differential equation.

Fourth order eigenvalue problem modelling the deformations of elastic beam is studied by many scholars with different boundary conditions (Agarwal, 1989; Yao, 2004; Bonanno and Bella, 2008; Gupta, 1988; Mamedov, 1996) and references there in.

Consider the differential operator

$$l(y) = \begin{cases} l_1(y), x \in (-1,0) \\ l_2(y), x \in (0,1) \end{cases} \quad (1)$$

generated by fourth order differential expression

$$l_1(y_1) = y_1^{(4)} + q_1(x)y_1, \quad l_2(y_2) = y_2^{(4)} + q_2(x)y_2, \quad (2)$$

where  $q_1(x) \in C^4[-1,0]$  and  $q_2(x) \in C^4(0,1]$  complex valued functions. We consider boundary conditions of the operator (1) are with periodic

$$U_k(y) := U_{k,-1}(y) + U_{k,+1}(y) = y^{(k)}(-1) - y^{(k)}(+1) = 0, \quad k = 0,1,2,3 \quad (3)$$

and conjugate boundary conditions at zero

$$V_k(y) := V_{k,0-}(y) + U_{k,0+}(y) = y^{(k)}(-0) - y^{(k)}(+0) = 0, \quad k = 0,1,2,3. \quad (4)$$

It is known that periodic (antiperiodic) boundary conditions (2) are not strongly regular boundary conditions. (see: Naimark, 1967). In general, spectral properties of second order boundary value problems with periodic and antiperiodic boundary conditions are investigated in the studies (Naimark, 1967, Dunford and Schwartz, 1970; Marchenko, 1977; Levitan and Sargsyan, 1991; Coskun, 2003; Nabiev, 2007; Gasymov et al, 1990). Spectral properties in nonselfadjoint case are given by authors (Makin, 2006; Djakov and Mityagin, 2006; Gesztesy and Tkachenko, 2012; Baskakov and Polyakov, 2017; Baranets'kyi et al, 2018). Basis properties studied in the works (Mamedov, 1996; Kerimov and Mamedov, 1998; Mamedov and Menken, 2008; Mamedov, 2010; Kurbanov, 2006; Menken, 2010; Jwamer and Hawsar, 2015).

Linear differential operator order  $n$  with strongly regular boundary conditions and conjugate conditions is firstly investigated by (Muravei, 1967). For second order boundary value problem with periodic (antiperiodic) and conjugate conditions are studied in several works (Cabri, 2019, Cabri and Mamedov, 2020; Cabri and Mamedov, 2020).

The existence and uniqueness of solutions of the fourth order boundary value problems with periodic boundary conditions is studied by (Gupta, 1988). Asymptotic expressions of eigenvalues and eigenfunctions of fourth order differential operator obtained by (Menken, 2010). Spectral properties of differential operators with integrable coefficients and a constant weight function is given by (Mitrokhin, 2010).

Our goal is to examine the spectral properties of the problem  $l(y) = \lambda y$  with periodic boundary conditions (3) and (4). Moreover, we consider  $l(y) = \lambda y$  with antiperiodic boundary conditions

$$U_k(y) := U_{k,-1}(y) + U_{k,+1}(y) = y^{(k)}(-1) + y^{(k)}(+1) = 0, \quad k = 0,1,2,3 \quad (5)$$

and conjugate boundary conditions for  $k = 0,1,2,3$

$$V_k(y) := V_{k,0-}(y) + U_{k,0+}(y) = y^{(k)}(-0) - y^{(k)}(+0) = 0. \quad k = 0,1,2,3 \quad (6)$$

Here  $q_1(x) \in C^4[-1,0]$  and  $q_2(x) \in C^4(0,1]$  complex valued functions.

Without loss of generality, we assume that

$$\int_{-1}^0 q_1(x)dx = 0, \int_0^1 q_2(x)dx = 0. \tag{7}$$

**MATERIALS AND METHODS**

**Asymptotic Expression of Fundamental Solutions**

It is known from (Naimark, 1967) that fourth order differential operator (2) have four linearly independent solutions  $y_n(x; s)$ , ( $n = 1,2,3,4$ ) in the both interval  $(-1,0)$  and  $(0,1)$  by

$$y_n(x, s) = e^{w_j s x} \left( \sum_{m=0}^7 \frac{u_{m,n}(x)}{s^m} \right), \tag{8}$$

where  $u_{m,n}(x)$  satisfy differential equation

$$4u'_{m,k}(x) + 6w_k^3 u''_{m-1,k}(x) + 4w_k^2 u_{m-2,k}(x) + w_k u_{m-3,k}^{(4)}(x) + w_k q(x)u_{m-3,k}(x) = 0.$$

where the numbers  $\omega_k$  are the fourth roots of unity.

By using Equation (8) and (Menken,2010)  $u_{m,n}(x)$  are obtained as follows in both interval. In the interval  $(-1,0)$ ,  $u_{m,n}^1(x)$  functions of  $y_n^1(x, s)$  become

$$\begin{aligned} u_{0,n}^1(x) &= 1, & u_{1,n}^1(x) &= u_{2,n}^1(x) = 0, & u_{3,n}^1(x) &= -\frac{1}{\omega_n^3} \int_0^{-1} q_1(t)dt, \\ u_{4,n}^1(x) &= \frac{3}{8}(q_1(x) - q_1(-0)), & u_{5,n}^1(x) &= -\frac{5}{16}(q_1'(x) - q_1'(-0)), \\ u_{6,n}^1(x) &= \frac{3\omega_n^2}{8}(q_1''(x) - q_1''(-0)) + \frac{\omega_n^2}{32} \left( \int_0^{-1} q_1(t)dt \right)^2, \\ u_{7,k}^1(x) &= \frac{-\omega_n}{64}(q_1'''(x) - q_1'''(-0)) + \frac{-3\omega_n}{64}(q_1(x) - q_1(-0)) \int_0^{-1} q_1(t)dt \\ &\quad - \frac{3\omega_n}{32} \left( \int_0^{-1} q_1^2(t)dt \right). \end{aligned} \tag{9}$$

In the interval  $(0,1)$ ,  $u_{m,n}^2(x)$  functions of  $y_n^2(x, s)$  become

$$\begin{aligned} u_{0,n}^2(x) &= 1, u_{1,n}^2(x) = u_{2,n}^2(x) = 0, u_{3,n}^2(x) = -\frac{1}{\omega_n^3} \int_0^1 q_2(t)dt, \\ u_{4,n}^2(x) &= \frac{3}{8}(q_2(x) - q_2(+0)), & u_{5,n}^2(x) &= -\frac{5}{16}(q_2'(x) - q_2'(+0)), \\ u_{6,n}^2(x) &= \frac{3\omega_n^2}{8}(q_2''(x) - q_2''(+0)) + \frac{\omega_n^2}{32} \left( \int_0^1 q_2(t)dt \right)^2, \\ u_{7,k}^2(x) &= \frac{-\omega_n}{64}(q_2'''(x) - q_2'''(0)) + \frac{-3\omega_n}{64}(q_2(x) - q_2(+0)) \int_0^1 q_2(t)dt \\ &\quad - \frac{3\omega_n}{32} \left( \int_0^1 q_2^2(t)dt \right). \end{aligned} \tag{10}$$

In the interval  $(-1,0)$ ,  $u_{m,n}^{(k)}(x)$  of  $y_n^1(x, s)$  obtained by

$$\begin{aligned}
 u_{0,n}^{(k)}(x) &= 1, & u_{1,n}^{(k)}(x) &= u_{2,n}^{(k)}(x) = 0, & u_{(3,n)}^{(k)}(x) &= -\frac{1}{\omega_n^3} \int_0^{-1} q_1(t) dt, \\
 u_{4,n}^{(1)}(x) &= \frac{1}{8} q_1(x) - \frac{3}{8} q_1(-0), & u_{4,n}^{(2)}(x) &= -\frac{1}{8} q_1(x) - \frac{3}{8} q_1(-0), \\
 u_{4,n}^{(3)}(x) &= -\frac{3}{8} q_1(x) - \frac{3}{8} q_1(-0), & u_{5,n}^{(1)}(x) &= \frac{\omega_n^3}{16} q_1'(x) + \frac{5\omega_n^3}{16} q_1'(-0), \\
 u_{5,n}^{(2)}(x) &= \frac{3\omega_n^3}{16} q_1'(x) + \frac{5\omega_n^3}{16} q_1'(-0), & u_{5,n}^{(3)}(x) &= \frac{\omega_n^3}{16} q_1'(x) + \frac{5\omega_n^3}{16} q_1'(-0), \\
 u_{6,n}^{(1)}(x) &= \frac{-5\omega_n^2}{32} (q_1''(x) + q_1''(-0)) + \frac{\omega_n^2}{32} \left( \int_0^{-1} q_1''(t) dt \right)^2, \\
 u_{6,n}^{(2)}(x) &= \frac{-3\omega_n^2}{32} q_1''(x) - \frac{5\omega_n^2}{32} q_1''(-0) + \frac{\omega_n^2}{32} \left( \int_0^{-1} q_1(t) dt \right)^2, \\
 u_{6,n}^{(3)}(x) &= \frac{3\omega_n^2}{32} q_1''(x) - \frac{5\omega_n^2}{32} q_1''(-0) + \frac{\omega_n^2}{32} \left( \int_0^{-1} q_1(t) dt \right)^2, \\
 u_{7,n}^{(1)}(x) &= \frac{9\omega_n}{64} q_1'''(x) + \frac{\omega_n}{64} q_1'''(-0) + \frac{-\omega_n}{64} (q_1(x) - 3q_1(-0)) \int_0^{-1} q_1(t) dt \\
 &\quad - \frac{3\omega_n}{32} \left( \int_0^{-1} q_1^2(t) dt \right), \\
 u_{7,n}^{(2)}(x) &= -\frac{\omega_n}{64} q_1'''(x) + \frac{\omega_n}{64} q_1'''(-0) + \frac{-\omega_n}{64} (q_1(x) - 3q_1(-0)) \int_0^{-1} q_1(t) dt \\
 &\quad - \frac{3\omega_n}{32} \left( \int_0^{-1} q_1^2(t) dt \right), \\
 u_{7,n}^{(3)}(x) &= -\frac{7\omega_n}{64} q_1'''(x) + \frac{\omega_n}{64} q_1'''(-0) + \frac{-\omega_n}{64} (q_1(x) - 3q_1(-0)) \int_0^{-1} q_1(t) dt \\
 &\quad - \frac{3\omega_n}{32} \left( \int_0^{-1} q_1^2(t) dt \right).
 \end{aligned} \tag{11}$$

In the interval  $(0,1)$ ,  $u_{m,n}^{(k)}(x)$  of  $y_n^2(x, s)$  are found by

$$\begin{aligned}
 u_{0,n}^{(k)}(x) &= 1, & u_{1,n}^{(k)}(x) &= u_{2,n}^{(k)}(x) = 0, & u_{(3,n)}^{(k)}(x) &= -\frac{1}{\omega_n^3} \int_0^1 q_2(t) dt, \\
 u_{4,n}^{(1)}(x) &= \frac{1}{8} q_2(x) - \frac{3}{8} q_2(+0), & u_{4,n}^{(2)}(x) &= -\frac{1}{8} q_2(+0) - \frac{3}{8} q_2(+0), \\
 u_{4,n}^{(3)}(x) &= -\frac{3}{8} q_2(+0) - \frac{3}{8} q_2(+0), & u_{5,n}^{(1)}(x) &= \frac{\omega_n^3}{16} q_2'(x) + \frac{5\omega_n^3}{16} q_2'(+0),
 \end{aligned} \tag{12}$$



$$\begin{aligned}
 u_{5,n}^{(2)}(x) &= \frac{3\omega_n^3}{16} q_2'(x) + \frac{5\omega_k^3}{16} q_2'(+0), & u_{5,n}^{(3)}(x) &= \frac{\omega_k^3}{16} q_2'(x) + \frac{5\omega_k^3}{16} q_2'(+0), \\
 u_{6,n}^{(1)}(x) &= \frac{-5\omega_n^2}{32} (q_2''(x) + q_2''(+0)) + \frac{\omega_n^2}{32} \left( \int_0^1 q_2''(t) dt \right)^2, \\
 u_{6,n}^{(2)}(x) &= \frac{-3\omega_n^2}{32} q_2''(x) - \frac{5\omega_n^2}{32} q_2''(+0) + \frac{\omega_n^2}{32} \left( \int_0^1 q_2(t) dt \right)^2, \\
 u_{6,n}^{(3)}(x) &= \frac{3\omega_n^2}{32} q_2''(x) - \frac{5\omega_n^2}{32} q_2''(-0) + \frac{\omega_n^2}{32} \left( \int_0^1 q_2(t) dt \right)^2, \\
 u_{7,n}^{(1)}(x) &= \frac{9\omega_n}{64} q_2'''(x) + \frac{\omega_n}{64} q_2'''(+0) + \frac{-\omega_n}{64} (q_2(x) - 3q_2(+0)) \int_0^1 q_2(t) dt \\
 &\quad - \frac{3\omega_n}{32} \left( \int_0^1 q_2^2(t) dt \right), \\
 u_{7,n}^{(2)}(x) &= -\frac{\omega_n}{64} q_2'''(x) + \frac{\omega_n}{64} q_2'''(+0) + \frac{-\omega_n}{64} (q_2(x) - 3q_2(+0)) \int_0^1 q_2(t) dt \\
 &\quad - \frac{3\omega_n}{32} \left( \int_0^1 q_2^2(t) dt \right), \\
 u_{7,n}^{(3)}(x) &= -\frac{7\omega_n}{64} q_2'''(x) + \frac{\omega_n}{64} q_2'''(+0) + \frac{-\omega_n}{64} (q_2(x) - 3q_2(+0)) \int_0^1 q_2(t) dt \\
 &\quad - \frac{3\omega_n}{32} \left( \int_0^1 q_2^2(t) dt \right).
 \end{aligned}$$

**RESULTS AND DISCUSSION**

**Asymptotic Expression of Eigenvalues and EigenFunctions**

**Theorem 1:** Let  $q_1(x) \in C^4[-1,0]$  and  $q_2(x) \in C^4[0,1]$ . Then, the eigenvalues of the boundary-value problem Problem (1)-(3) has two infinite sequences  $\lambda_{k,1}, \lambda_{k,2}$  ( $k = N, N + 1 \dots$ ) and have the following expressions

$$\begin{aligned}
 \lambda_{k,1} &= (k\pi)^4 + \frac{3 \int_{-1}^0 q_1^2(t) dt + \int_0^1 q_2^2(t) dt}{k^4} + O\left(\frac{1}{k^5}\right), \\
 \lambda_{k,2} &= (k\pi i)^4 + \frac{3 \int_{-1}^0 q_1^2(t) dt + \int_0^1 q_2^2(t) dt}{k^4} + O\left(\frac{1}{k^5}\right).
 \end{aligned}$$

**Proof:** By using asymptotic expression of fundamental solution (9)-(12), characteristic determinant is easily obtained as

$$\Delta(s) = \begin{vmatrix} y_{1,1}(-1) & y_{2,1}(-1) & \dots & y_{4,1}(-1) & y_{1,2}(-1) & y_{2,2}(-1) & \dots & y_{4,2}(-1) \\ y_{1,1}^{(1)}(-1) & y_{2,1}^{(1)}(-1) & \dots & y_{4,1}^{(1)}(-1) & y_{1,2}^{(1)}(-1) & y_{2,2}^{(1)}(-1) & \dots & y_{4,2}^{(1)}(-1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{1,1}^{(3)}(-1) & y_{2,1}^{(3)}(-1) & \dots & y_{4,1}^{(3)}(-1) & y_{1,2}^{(1)}(-1) & y_{2,2}^{(1)}(-1) & \dots & y_{4,2}^{(3)}(-1) \\ y_{1,1}(-0) & y_{2,1}(-0) & \dots & y_{4,1}(-0) & y_{1,2}(+0) & y_{2,2}(+0) & \dots & y_{4,2}(+0) \\ y_{1,1}^{(1)}(-0) & y_{2,1}^{(1)}(-0) & \dots & y_{4,1}^{(1)}(-0) & y_{1,2}^{(1)}(+0) & y_{2,2}^{(1)}(+0) & \dots & y_{4,2}^{(1)}(+0) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{1,1}^{(3)}(-0) & y_{2,1}^{(3)}(-0) & \dots & y_{4,1}^{(3)}(-0) & y_{1,2}^{(1)}(+0) & y_{2,2}^{(1)}(+0) & \dots & y_{4,2}^{(3)}(+0) \end{vmatrix}.$$

For simplicity let us denote  $C$  and  $M$  by

$$C = q_1(-0) + q_2(+0), \quad M = \int_{-0}^{-1} q_1^2(t)dt - \int_{+0}^1 q_2^2(t)dt.$$

Characteristic determinant can be simplified as follows

$$\begin{aligned} \frac{-\Delta(s)}{256s^9} &= \left( (e^{-2is} + e^{2is}) \left[ 1 + \frac{3iM}{32s^7} + o\left(\frac{1}{s^8}\right) \right] - 2 \left[ 1 + o\left(\frac{1}{s^8}\right) \right] \right) \times \\ &\times \\ &\left( (e^{-2s} + e^{2s}) \left[ 1 - \frac{3C}{2s^4} + \frac{3M}{32s^7} + o\left(\frac{1}{s^8}\right) \right] - 2 \left[ 1 - \frac{3C}{2s^4} + o\left(\frac{1}{s^5}\right) \right] \right). \end{aligned} \tag{13}$$

Multiplying equation (13) by

$$e^{2is} \left[ 1 - \frac{3iM}{32s^7} + o\left(\frac{1}{s^8}\right) \right] \times e^{2s} \left[ 1 + \frac{3C}{2s^4} - \frac{3M}{32s^7} + o\left(\frac{1}{s^8}\right) \right], \tag{14}$$

we get

$$\frac{\Delta(s)}{256s^9} = \left( e^{2s} - \left[ 1 - \frac{3M}{32s^7} + o\left(\frac{1}{s^8}\right) \right] \right)^2 \times \left( e^{2is} - \left[ 1 - \frac{3iM}{32s^7} + o\left(\frac{1}{s^8}\right) \right] \right)^2. \tag{15}$$

Therefore, for sufficiently large  $|s|$ , roots of  $\Delta(s) = 0$  satisfy

$$\begin{aligned} e^{2is} &= 1 + \frac{3i}{32} \frac{\int_{-1}^0 q_1^2(t)dt + \int_0^1 q_2^2(t)dt}{s^7} + o\left(\frac{1}{s^8}\right), \\ e^{2s} &= 1 + \frac{3}{32} \frac{\int_{-1}^0 q_1^2(t)dt + \int_0^1 q_2^2(t)dt}{s^7} + o\left(\frac{1}{s^8}\right). \end{aligned} \tag{16}$$

Using Rouché's theorem in (16) by writing  $s = k\pi + \varepsilon_n$  and  $s = k\pi i + \varepsilon_n$  asymptotic expression of eigenvalues are obtained by

$$\begin{aligned} \lambda_{k_1} &= (k\pi)^4 + \frac{3}{16} \frac{\int_{-1}^0 q_1^2(t)dt + \int_0^1 q_2^2(t)dt}{k^4} + o\left(\frac{1}{k^5}\right), \\ \lambda_{k_2} &= (k\pi i)^4 + \frac{3}{16} \frac{\int_{-1}^0 q_1^2(t)dt + \int_0^1 q_2^2(t)dt}{k^4} + o\left(\frac{1}{k^5}\right). \end{aligned}$$

This ends proof.

**Theorem 2:** Asymptotic expression of eigenfunctions of boundary value problem (1)-(4) are

$$\begin{aligned} y_{k_1}(x) &= \sin(k\pi x) + o\left(\frac{1}{k}\right), \quad x \in [-1,0) \cup (0,1], \\ y_{k_2}(x) &= \cos(k\pi x) + o\left(\frac{1}{k}\right), \quad x \in [-1,0) \cup (0,1]. \end{aligned} \tag{17}$$

**Proof:** If  $U_j(y_k)$  and  $V_j(y_k(x, s_{k,1}))$  ( $j = 0,1,2,3$ ) are calculated up to order  $O(s^{-5})$ , then first part  $y_{1,k}^1(x)$  of  $y_{k,1}(x)$  is obtained by

$$y_{k,1}^1(x) = \begin{vmatrix} y_{k,1}(x) & y_{k,2}(x) & \dots & y_{k,4}(x) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ y_{1,1}(-1) & y_{2,1}(-1) & \dots & y_{4,1}(-1) & y_{1,2}(+1) & y_{2,2}(+1) & \dots & y_{4,2}(+1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{1,1}^{(3)}(-1) & y_{2,1}^{(3)}(-1) & \dots & y_{4,1}^{(3)}(-1) & y_{1,2}^{(2)}(+1) & y_{2,2}^{(2)}(+1) & \dots & y_{4,2}^{(2)}(+1) \\ y_{1,1}(-0) & y_{2,1}(-0) & \dots & y_{4,1}(-0) & y_{1,2}(+0) & y_{2,2}(+0) & \dots & y_{4,2}(+0) \\ y_{1,1}^{(1)}(-0) & y_{2,1}^{(1)}(-0) & \dots & y_{4,1}^{(1)}(-0) & y_{1,2}^{(1)}(+0) & y_{2,2}^{(1)}(+0) & \dots & y_{4,2}^{(1)}(+0) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{1,1}^{(3)}(-0) & y_{2,1}^{(3)}(-0) & \dots & y_{4,1}^{(3)}(-0) & y_{1,2}^{(1)}(+0) & y_{2,2}^{(1)}(+0) & \dots & y_{4,2}^{(3)}(+0) \end{vmatrix}$$

This determinant yields

$$y_{k,1}^1(x) = \frac{16(q_1(-1) - q_1(-0)) - (q_2(1) - q_2(+0))(1 - \sinh s)}{s^5} \left( \frac{e^{isx} - e^{-isx}}{2i} \right) + O\left(\frac{1}{s^9}\right). \tag{18}$$

By normalizing the result (15), we can write eigenfunction corresponding to  $\lambda_{k_1}$

$$y_{k,1}^1(x) = \sin(k\pi x) + O\left(\frac{1}{k}\right), \quad x \in [-1,0), \tag{19}$$

Similarly, second part  $y_{k,1}^2(x)$  of  $y_{k,1}(x)$  is found by

$$y_{k,1}^2(x) = \sin(k\pi x) + O\left(\frac{1}{k}\right), \quad x \in (0,1]. \tag{20}$$

In same way first part  $y_{k,2}^1(x)$  of  $y_{k,2}(x)$  is obtained by

$$y_{k,2}^1(x) = \begin{vmatrix} y_{k,1}(x) & y_{k,2}(x) & \dots & y_{k,4}(x) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ y_{1,1}^{(1)}(-1) & y_{2,1}^{(1)}(-1) & \dots & y_{4,1}^{(1)}(-1) & y_{1,2}^{(1)}(-1) & y_{2,2}^{(1)}(-1) & \dots & y_{4,2}^{(1)}(-1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{1,1}^{(3)}(-1) & y_{2,1}^{(3)}(-1) & \dots & y_{4,1}^{(3)}(-1) & y_{1,2}^{(1)}(-1) & y_{2,2}^{(1)}(-1) & \dots & y_{4,2}^{(3)}(-1) \\ y_{1,1}(-0) & y_{2,1}(-0) & \dots & y_{4,1}(-0) & y_{1,2}(+0) & y_{2,2}(+0) & \dots & y_{4,2}(+0) \\ y_{1,1}^{(1)}(-0) & y_{2,1}^{(1)}(-0) & \dots & y_{4,1}^{(1)}(-0) & y_{1,2}^{(1)}(+0) & y_{2,2}^{(1)}(+0) & \dots & y_{4,2}^{(1)}(+0) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{1,1}^{(3)}(-0) & y_{2,1}^{(3)}(-0) & \dots & y_{4,1}^{(3)}(-0) & y_{1,2}^{(1)}(+0) & y_{2,2}^{(1)}(+0) & \dots & y_{4,2}^{(3)}(+0) \end{vmatrix}$$

This determinant gives us

$$y_{k,2}^1(x) = \frac{16(q_1(-1) - q_1(-0)) - (q_2(1) - q_2(+0))(1 - \sinh s)}{s^8} \left( \frac{e^{isx} + e^{-isx}}{2} \right) + O\left(\frac{1}{s^9}\right), \tag{21}$$

Then we can get eigenfunction corresponding to  $\lambda_{k_2}$

$$y_{k,2}^1(x) = \cos(k\pi x) + O\left(\frac{1}{k}\right), \quad x \in [-1,0) \tag{22}$$

Second part  $y_{k,2}^2(x)$  of  $y_{k,2}(x)$  is found by

$$y_{k,2}^2(x) = \cos(k\pi x) + O\left(\frac{1}{k}\right), \quad x \in (0,1]. \tag{23}$$

Thus from equations (19)-(20) and (22)-(23), proof is complete.

**Theorem 3:** Let  $q_1(x) \in C^4[-1,0]$  and  $q_2(x) \in C^4[0,1]$ . Then, the eigenvalues of the boundary-value problem (1), (2) with antiperiodic boundary conditions (5)-(6) has two infinite sequences  $\lambda_{k,1}, \lambda_{k,2}$  ( $k = N, N + 1 \dots$ ) and have the following expression

$$\lambda_{k_1} = \left(\frac{k\pi}{2}\right)^4 + 96 \frac{\int_{-1}^0 q_1^2(t)dt + \int_0^1 q_2^2(t)dt}{k^4} + o\left(\frac{1}{k^5}\right)$$

$$\lambda_{k_2} = \left(\frac{k\pi i}{2}\right)^4 + 96 \frac{\int_{-1}^0 q_1^2(t)dt + \int_0^1 q_2^2(t)dt}{k^4} + o\left(\frac{1}{k^5}\right).$$

and asymptotic expression of eigenfunctions of boundary value problem are

$$y_{k_1}(x) = \sin(k\pi x) + o\left(\frac{1}{k}\right), \quad x \in [-1,0) \cup (0,1],$$

$$y_{k_2}(x) = \cos(k\pi x) + o\left(\frac{1}{k}\right), \quad x \in [-1,0) \cup (0,1]$$

**Proof:** Proofs run as before.

## CONCLUSION

In this work, it is considered fourth order problem with periodic boundary conditions which is not strongly regular which differs from (Muravei, 1967). (Menken, 2010) obtained the asymptotic expression of eigenvalues and eigenfunctions of fourth order differential operator in continuous case. In this study, by using fundamental solutions of problem, asymptotic expression of eigenvalues and eigenfunctions are acquired in discontinuous case.

## REFERENCES

- Agarwal R.P, 1989. On fourth order boundary value problems arising in beam analysis, *Differential and Integral Equations*, 2(1):91-110.
- Bonanno G, Bella BD, 2008. A boundary value problem for fourth-order elastic beam equations, *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 343:1166-1176.
- Baranets'kyi YO, Kalenyuk PI, Kolyasa LI., 2018. Spectral Properties of Nonself-Adjoint Nonlocal - Boundary-Value Problems for the Operator of Differentiation of Even Order, *Ukrainian Mathematical Journal*, 70:851-865.
- Baskakov AG, Polyakov DM, 2017. The method of similar operators in the spectral analysis of the Hill operator with nonsmooth potential, *Matematicheskii Sbornik*, 208(1):3-47.
- Cabri O. 2019. On the Riesz basis property of the root functions of a discontinuous boundary problem, *Mathematical Methods in Applied Sciences*, 6733-6740.
- Cabri O, Mamedov KhR, 2020. Riesz basisness of root functions of a Sturm Liouville operator with conjugate conditions, *Lobachevskii Journal of Mathematics*, 41(1):1-6.
- Cabri O, Mamedov, KhR, 2020. On the Riesz Basisness of Root Functions of a Sturm-Liouville Operator with Conjugate Conditions, *Lobachevskii Journal of Mathematics*, 41(9):1784-1790.
- Coskun H, 2003. On the spectrum of a second-order periodic differential equation, *Rocky Mountain Journal of Mathematics*, 33:1261-1277
- Djakov P, Mityagin B, 2006. Instability zones of periodic one dimensional Schrödinger and Dirac operators. *Uspekhi Math.Nauk*, 61(4):663-776.
- Dunford N, Schwartz JT, 1970. *Linear Operators, Part 3 Spectral Operators*, Wiley, New York.
- Gasymov MG, Guseinov IM, Nabiev IM, 1990. An inverse problem for the Sturm-Liouville operator with nonseparable self-adjoint boundary conditions, *Siberian Mathematical Journal*, 31:910-918.

- Gesztesy F, Tkachenko VA, 2012. Schauder and Riesz basis criterion for non-self-adjoint Schrodinger operators with periodic and antiperiodic boundary conditions *Journal of Differential Equations*, 253(2):400-437.
- Gupta C, 1988. Solvability of a fourth order boundary value problem with periodic boundary conditions, *International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences*, 11(2): 275-284.
- Jwamer KH, Hawsar AH, 2015. Accurate asymptotic formulas for eigenvalues of a boundaryvalue problem of fourth order, *Mathematics and Statistics*, 3(3):71-74.
- Kerimov NB, Mamedov KhR, 1998. On the Riesz basis property of the root functions in certain regular boundary value problems, *Mathematical Notes*, 64(4):483-487.
- Kurbanov VM, 2006. A theorem on equivalent bases for a differential operator, *Doklady Akademicheskoy Nauki SSSR*, 406(1):17-20.
- Levitan BM, Sargsyan, IS, 1991. *Sturm Liouville and Dirac Operators*, Kluwer Academic Publisher, Netherlands.
- Makin AS, 2006. Convergence of expansions in the root functions of periodic boundary value problems, *Doklady Mathematics*, 73(1):71-76.
- Mamedov KhR, 1996. On spectrally of differential operator of second order, *Proceeding of Institute of Mathematics and Mechanics Acad*, 5:526-558.
- Mamedov KhR, 1996. Completeness and minimality of a half of the set of eigenfunctions for the biharmonic equation in a half-strip, *Mathematical Notes*, 60:344-396.
- Mamedov KhR, Menken H, 2008. On the basisness in  $L_2(0; 1)$  of the root functions in not strongly regular boundary value problems, *European Journal of Pure and Applied Math.*, 1(2):51-60.
- Mamedov KhR, 2010. On the Basis Property in  $L_p(0; 1)$  of the Root Functions of a Class NonSelf Adjoint Sturm-Liouville Operators, *European Journal of Pure and Applied Math.*, 3(5): 881-838.
- Marchenko VA, 1977. *Sturm-Liouville Operators and Their Applications*, Naukova Dumka, Kiev
- Menken H, 2010. Accurate asymptotic formulas for eigenvalues and eigenfunctions of a boundaryvalue problem of fourth order, *Boundary Value Problems*.
- Muravei LA, 1967. Riesz bases in  $L_2(-1; 1)$ , *Proceedings of the Steklov Institute of Mathematics*, 91:113-131.
- Mitrokhin SI, 2010. Spectral properties of a fourth-order differential operator with integrable coefficients, *Proceedings of the Steklov Institute of Mathematics*, 270:184-193.
- Nabiyev IM, 2007. The Inverse quasiperiodic problem for a diffusion operator, *Doklady Mathematics*, 76:527-529.
- Naimark MA, 1967. *Linear differential operators, Part I*. Frederick Ungar, Newyork.
- Tikhonov AN, Samarskii AA, 1963. *Equations of Mathematical Physics*, Dover Publications, New York.
- Yao Q, 2004. Positive solutions for eigenvalue problems of fourth-order elastic beam equations, *Applied Mathematics Letters*, 17: 237-243.

**To Cite:** Tuluce Demiray S, Ceren E, 2022. New Solutions for IOPM and (3+1)-Dimensional NLWE in Liquid with Gas Bubbles. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2425 - 2436.

### New Solutions for IOPM and (3+1)-Dimensional NLWE in Liquid with Gas Bubbles

Seyma TULUCE DEMIRAY<sup>1\*</sup>, Emre CEREN<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** Generalized Kudryashov method (GKM), which is one of the solution methods of nonlinear evolution equations (NLEEs), has been used to obtain some solutions of Ivancevic option pricing model (IOPM) and (3+1)-dimensional nonlinear wave equation (NLWE) in liquid with gas bubbles. Thus, some solutions of the discussed equations have been found such as dark soliton, trigonometric and hyperbolic solutions. Two dimensional (2D) and three dimensional (3D) graphics of these solutions have been drawn with the help of Wolfram Mathematica 12.

**Keywords:** GKM, Ivancevic option pricing model, (3+1)-dimensional NLWE in liquid with gas bubbles, soliton solutions

<sup>1</sup>Seyma TULUCE DEMIRAY (**Orcid ID:** 0000-0002-8027-7290), Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Faculty of Science and Literature, Department of Mathematics, Osmaniye, Turkey

<sup>2</sup>Emre CEREN (**Orcid ID:** 0000-0002-5224-1290), Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Faculty of Science and Literature, Department of Mathematics, Osmaniye, Turkey

\* **Corresponding Author:** Seyma TULUCE DEMIRAY, e-mail: seymatuluce@gmail.com

This study was produced from Emre CEREN's Master's thesis.

## INTRODUCTION

Nonlinear evolution equations (NLEEs) are tackled in quite substantial scientific fields such as physics, biophysics, mathematical physics, optical fibers, mathematical chemistry, hydrodynamics, fluid dynamics, control theory, optics, mechanics, chemical kinematics, biogenetics and so on. With the improving world, NLEEs arise as having more hard and complex solutions. Solving these equations and finding novel methods forms a very important field of study. For this aim, several solution methods have been presented to the literature by some scientists (Kara and Ünsal, 2022; Mamun et al., 2022; Eslami and Mirzazadeh, 2014; Biswas et al., 2018; Günay et al., 2021; Duarte and da Mota, 2021; Tuluçe Demiray and Bayrakci, 2021a)

Ivancevic option pricing model (IOPM) (Ivancevic, 2010; Jena et al., 2020; Ivancevic, 2011; Chen et al., 2022; González-Gaxiola et al., 2017; Chen et al., 2021) is given as:

$$i w_t = -\frac{1}{2} \sigma w_{ss} - \beta |w|^2 w, (i = \sqrt{-1}) \quad (1)$$

Where  $w(s, t)$  symbolizes the option price function at time  $t$ ,  $|w|^2$  indicates the probability density function for the option price and denotes potential field,  $\sigma$  is dispersion frequency coefficient, and it is used to represent the volatility being constant or stochastic process itself, (in this paper, it is tackled as a constant).  $\beta$  shows the Landau coefficient symbolizing the adaptive market potential (Jena et al., 2020). IOPM defines a nonlinear wave (e.g. in Bose-Einstein condensates) described by the complex-valued wave function  $w(s, t)$  of real space and time parameters. Herein, the space-like variables shows the stock (asset) price (Ivancevic, 2011). Also, Eq. (1) constitutes a connection between economy and optional pricing (Chen et al., 2022).

A lot of solutions have been procured via fractional reduced differential transform method (Jena et al., 2020), Jacobi elliptic functions (Ivancevic, 2011), rational sine-Gordon expansion method and modified exponential method (Chen et al., 2022), He's frequency amplitude formulation method (González-Gaxiola et al., 2017), and so on (Chen et al., 2021).

In the area of liquid with gas bubbles, bubble-liquid mixing equations have been improved to identify the propagation of weak nonlinear waves which are extensively observed in natural science, hydrodynamics, medical science, and engineering. Motivated by that, (3+1)-dimensional NLWE in liquid with gas bubbles is tackled as (Wang et al., 2019; Wang et al., 2020; Kumar et al., 2021; Shen et al., 2022; Liu and Zhang, 2020; Yadav and Arora, 2021; Tu et al., 2016; Liu et al., 2020),

$$\left( w_t + w w_x + \frac{1}{4} w_{xx} - w_x \right)_x + \frac{3}{4} (w_{yy} + w_{zz}) = 0 \quad (2)$$

Where  $w = w(x, y, z, t)$  is a differentiable function with space coordinates  $x, y, z$  and time coordinate  $t$  (Wang et al., 2019).  $w$  is connected with the velocity of the mixture,  $x, y, z$  and  $t$  denotes the scaled spatial and temporal coordinates, sembolizing the transverse  $y$  and  $z$  perturbation on the wave propagating in the  $x$  direction (Wang et al., 2020). Eq. (2) identifies some nonlinear physical phenomena in liquid including gas bubble (Wang et al., 2019).

Many solutions have been found via generalized exponential rational function method (Kumar et al., 2021), Hirota's bilinear method (Shen at al., 2022), extended homoclinic test method (Liu and Zhang, 2020), Lie symmetry method (Yadav and Arora, 2021), Hirota bilinear method and Bäcklund transformations (Tu et al., 2016), bilinear method and KP reduction method (Liu et al., 2020) and so on our purpose in this study is to obtain some solutions of (3+1)-dimensional NLWE in liquid with gas bubbles by using GKM (Gurefe, 2020; Tuluçe Demiray and Bayrakci, 2021b; Tuluçe Demiray and Bayrakci, 2021c). First, the basic of GKM was presented. Afterwards, GKM was implemented to the

recommended equation and some solutions were found by using the Wolfram Mathematica 12 package program.

## MATERIALS AND METHODS

Let's investigate the general form of the partial differential equation with detached variables  $x, y, z, \dots, t$  as,

$$S(w, w_x, w_y, w_z, \dots, w_t, \dots, w_{xx}, w_{xy}, w_{xz}, \dots, w_{xt}, \dots) = 0 \quad (3)$$

Step 1: We regard travelling wave solution as in the following equation;

$$w(x, y, z, \dots, t) = w(\varepsilon), \varepsilon = e_1x + e_2y + e_3z + \dots + e_p t \quad (4)$$

Using Eq. (4), Eq. (3) is transformed into an ordinary differential equation:

$$T(w, w', w'', w''', \dots) = 0 \quad (5)$$

where superscripts indicate ordinary derivatives according to  $\varepsilon$ .

Step 2. Assuming that we imagine the solutions of Eq. (5) as Eq. (6),

$$w(\varepsilon) = \frac{\sum_{k=0}^n a_k Z^k(\varepsilon)}{\sum_{l=0}^m b_l Z^l(\varepsilon)} = \frac{G[Z(\varepsilon)]}{H[Z(\varepsilon)]} \quad (6)$$

where  $Z$  is  $\frac{1}{1 \pm e^\varepsilon}$ . We must specify that  $Z$  is the solution to Eq. (7),

$$Z' = Z^2 - Z \quad (7)$$

where  $Z' = \frac{dz}{d\varepsilon}$ .

Using Eq. (6), the following derivatives are obtained,

$$w'(\varepsilon) = \frac{G'Z'H - GH'Z'}{H^2} = Z' \left[ \frac{G'H - GH'}{H^2} \right] = (Z^2 - Z) \left[ \frac{G'H - GH'}{H^2} \right] \quad (8)$$

$$w''(\varepsilon) = \frac{Z^2 - Z}{H^2} \left[ (2Z - 1)(G'H - GH') + \frac{Z^2 - Z}{H} [H(G''H - GH'') - 2H'G'H + 2G(H')^2] \right] \quad (9)$$

where  $G' = \frac{dG}{dZ}$ ,  $H' = \frac{dH}{dZ}$ ,  $G'' = \frac{d^2G}{dZ^2}$ ,  $H'' = \frac{d^2H}{dZ^2}$ .

Step 3. The solution of the nonlinear ordinary differential equation given by Eq. (5) is sought according to the GKM as follows:

$$w(\varepsilon) = \frac{a_0 + a_1Z + a_2Z^2 + \dots + a_nZ^n}{b_0 + b_1Z + b_2Z^2 + \dots + b_mZ^m} \quad (10)$$

We use the homogeneous balance principle to find the values of  $m$  and  $n$  in Eq. (5). For this purpose, we balance between the highest order derivative and the highest order nonlinear term in Eq. (5). Thus,  $m$  and  $n$  are obtained.

Step 4. Then, a zero polynomial is found with respect to  $Z$ . An algebraic equation system  $R(Z)$  is constituted by equating the coefficients to zero in the zero polynomial. If this found algebraic equation system is unfurnished by way of Mathematica 12,  $a_k (k = 0, \dots, n)$ ,  $b_l (l = 0, \dots, m)$ ,  $e_j (j = 0, \dots, p)$  terms are satisfied

### Application of GKM to the IOPM

To get some solutions of Eq. (1), we take into account the following equality:

$$w = e^{i(c_2t + k_2s)} w(\varepsilon), \varepsilon = c_1t + k_1s \quad (11)$$

Putting Eq. (11) into Eq. (1), we find the following equality

$$e^{i(tc_2 + sk_2)} \left( \frac{w''(\varepsilon)\sigma k_1^2}{2} + (i\sigma k_1 k_2 + ic_1)w'(\varepsilon) + w(\varepsilon) \left( \beta |w(\varepsilon)|^2 - \frac{\sigma k_2^2}{2} - c_2 \right) \right) = 0 \quad (12)$$

The real and imaginary parts of Eq. (12) are obtained as follows:

$$(\sigma k_1 k_2 + c_1)(w'(\varepsilon)) = 0, \quad (13)$$



$$\frac{w''(\epsilon)\sigma k_1^2}{2} + \beta w(\epsilon)|w(\epsilon)|^2 - \frac{w(\epsilon)\sigma k_2^2}{2} - w(\epsilon)c_2 = 0 \tag{14}$$

If the balance principle is applied, we obtain

$$n - m + 2 = 3n - 3m \Rightarrow n = m + 1 \tag{15}$$

If we choose  $m = 1$  and  $n = 2$ , we get

$$w(\epsilon) = \frac{a_0 + a_1 Z + a_2 Z^2}{b_0 + b_1 Z} \tag{16}$$

$$w''(\epsilon) = (Z^2 - Z) \left[ \frac{(a_1 + 2a_2 Z)(b_0 + b_1 Z) - b_1(a_0 + a_1 Z + a_2 Z^2)}{(b_0 + b_1 Z)^2} \right] \tag{17}$$

$$w''(\epsilon) = \frac{Z^2 - Z}{(b_0 + b_1 Z)^2} (2Z - 1) [(a_1 + 2a_2 Z)(b_0 + b_1 Z) - b_1(a_0 + a_1 Z + a_2 Z^2)] + \frac{(Z^2 - Z)^2}{(b_0 + b_1 Z)^3} [2a_2(b_0 + b_1 Z)^2 - 2b_1(a_1 + 2a_1 Z)(b_0 + b_1 Z) + 2b_1^2(a_0 + a_1 Z + a_2 Z^2)] \tag{18}$$

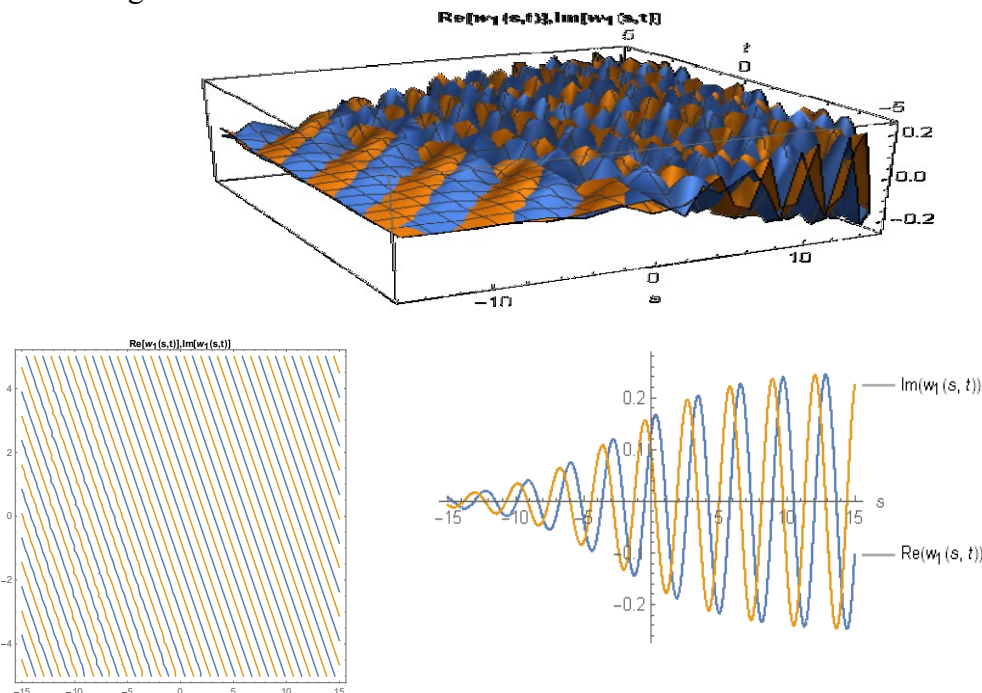
Case 1:

$$a_0 = -\frac{i\sqrt{\sigma}b_0k_1}{\sqrt{\beta}}, a_1 = -a_2 + \frac{i\sqrt{\sigma}b_0k_1}{\sqrt{\beta}}, a_2 = a_2, b_0 = b_0, b_1 = -\frac{i\sqrt{\beta}a_2}{\sqrt{\sigma}k_1}, c_1 = -\sigma k_1(3k_1 + k_2), c_2 = -\frac{1}{2}\sigma(2k_1^2 + k_2^2). \tag{19}$$

By placing Eq. (19) in Eq. (16), we get the trigonometric function solution of Eq. (1)

$$w_1(s, t) = -\frac{\sqrt{\sigma}k_1}{2\sqrt{\beta}} e^{i(sk_2 - \frac{1}{2}\sigma(2k_1^2 + k_2^2)t)} \left( i + \tan \left[ \frac{i(sk_1 - \sigma k_1(3k_1 + k_2)t)}{2} \right] \right) \tag{20}$$

2D and 3D graphs of real and imaginary parts of the solution (20) are demonstrated with contour simulations in Figure 1.



**Figure 1.** 3D, contour plots of solution (20) for  $k_1 = 0.25, k_2 = -2, \sigma = 1, \beta = 1, -15 \leq s \leq 15, -5 \leq t \leq 5$  values with  $-5 \leq t \leq 5$  range and 2D plot of solution for  $t = 2$  with these values

Case 2:

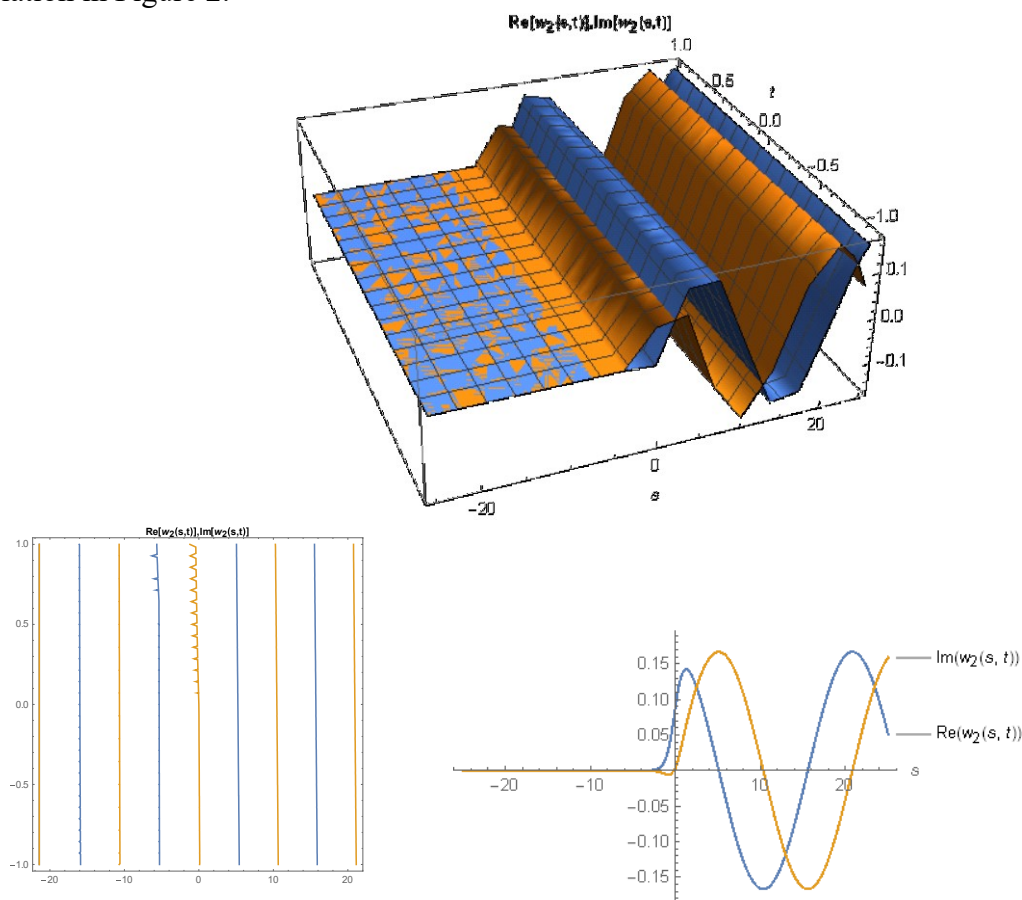
$$a_0 = -\frac{a_2 b_0}{b_1}, a_1 = a_2 \left(-1 + \frac{b_0}{b_1}\right), a_2 = a_2, b_0 = b_0, b_1 = b_1, \sigma = -\frac{\beta a_2^2}{b_1^2 k_1^2},$$

$$c_1 = \frac{\beta a_2^2 (3k_1 + k_2)}{b_1^2 k_1}, c_2 = \frac{\beta a_2^2 (2k_1^2 + k_2^2)}{2b_1^2 k_1^2}. \tag{21}$$

By placing Eq. (21) in Eq. (16), we get the dark soliton solution of Eq. (1)

$$w_2(s, t) = -\frac{a_2}{2b_1} e^{i\left(sk_2 + \frac{\beta a_2^2 (2k_1^2 + k_2^2)}{2b_1^2 k_1^2} t\right)} \left(1 + \tanh\left[\frac{1}{2}\left(sk_1 + \frac{\beta a_2^2 (3k_1 + k_2)t}{b_1^2 k_1}\right)\right]\right) \tag{22}$$

2D and 3D graphs of real and imaginary parts of the solution (22) are demonstrated with contour simulation in Figure 2.



**Figure 2.** 3D, contour plots of solution (22) for  $k_1 = 2, k_2 = 0.3, b_1 = -3, a_2 = 0.5, \beta = 2, -25 \leq s \leq 25, -1 \leq t \leq 1$  values with  $-1 \leq t \leq 1$  range and 2D plot of solution for  $t = 0.75$  with these values.

Case 3:

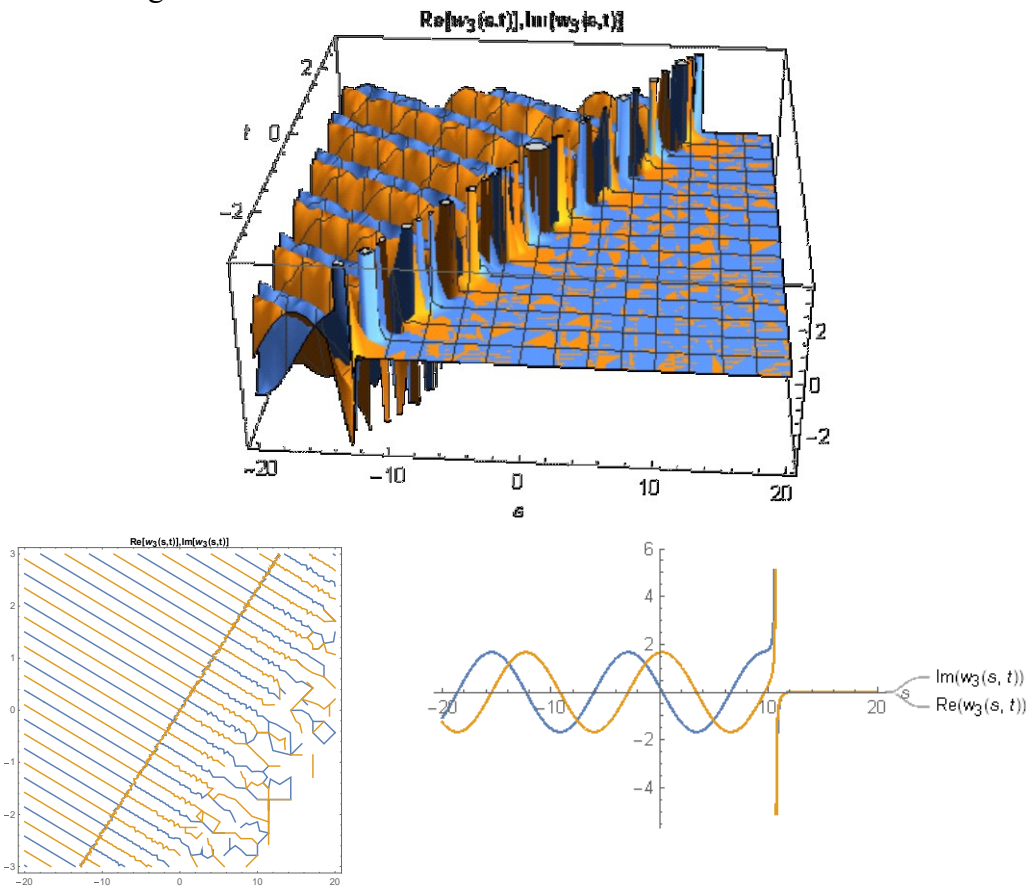
$$a_0 = a_2, a_1 = -2a_2, a_2 = a_2, b_0 = b_0, b_1 = -2b_0, k_1 = -\frac{i\sqrt{\beta}a_2}{2\sqrt{\sigma}b_0}, c_1 = \frac{3\beta a_2^2 + i\sqrt{\beta}\sigma a_2 b_0 k_2}{2b_0^2}, c_2 = \frac{\beta a_2^2}{b_0^2} - \frac{\sigma k_2^2}{2}. \tag{22}$$

By placing Eq. (22) in Eq. (16), we get the dark soliton solutions of Eq. (1)

$$w_3(s, t) = \frac{a_2}{4b_0} e^{i(sk_2 + c_2 t)} \left(2 + \coth\left[\frac{1}{2}\left(\frac{-is\sqrt{\beta}a_2}{2\sqrt{\sigma}b_0} + c_1 t\right)\right] + \tanh\left[\frac{1}{2}\left(-\frac{is\sqrt{\beta}a_2}{2\sqrt{\sigma}b_0} + c_1 t\right)\right]\right) \tag{23}$$

where  $c_1 = \frac{3\beta a_2^2 + i\sqrt{\beta}\sigma a_2 b_0 k_2}{2b_0^2}, c_2 = \frac{\beta a_2^2}{b_0^2} - \frac{\sigma k_2^2}{2}$

2D and 3D graphs of real and imaginary parts of the solution (23) are demonstrated with contour simulation in Figure 3.



**Figure 3.** 3D, contour plots of solution (23) for  $k_2 = 0.5, b_0 = 3, a_2 = 5, \sigma = -0.4, \beta = 2,$   $-20 \leq s \leq 20, -3 \leq t \leq 3$  values with  $-3 \leq t \leq 3$  range and 2D plot of solution for  $t = 2.5$  with these values.

Case 4:

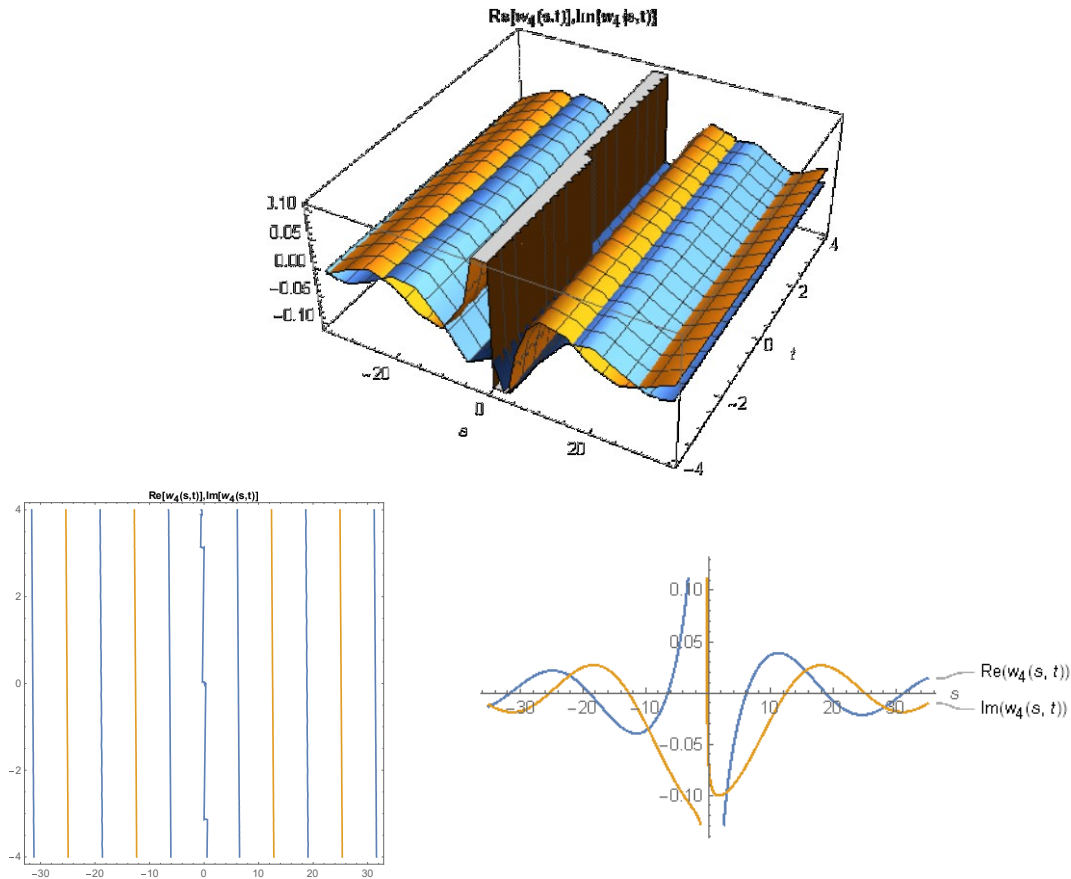
$$a_0 = a_0, a_1 = -2a_0, a_2 = 2a_0, b_0 = b_0, b_1 = -2b_0, k_1 = -\frac{i\sqrt{\beta}a_0}{\sqrt{\sigma}b_0},$$

$$c_1 = -\frac{i\sqrt{\beta}\sigma a_0 k_2}{b_0}, c_2 = \frac{\beta a_0^2}{b_0^2} - \frac{\sigma k_2^2}{2} \tag{24}$$

By placing Eq. (24) in Eq. (16), we get the trigonometric function solution of Eq. (1)

$$w_4(s, t) = \frac{ia_0}{b_0} e^{i\left( sk_2 + \left( \frac{\beta a_0^2}{b_0^2} - \frac{\sigma k_2^2}{2} \right) t \right)} \cot \left[ \frac{s\sqrt{\beta}a_0}{\sqrt{\sigma}b_0} - \frac{\sqrt{\beta}\sigma a_0 k_2 t}{b_0} \right] \tag{25}$$

2D and 3D graphs of real and imaginary parts of the solution (25) are demonstrated with contour simulation in Figure 4.



**Figure 4.** 3D, contour plots of solution (25) for  $k_2 = 0.25, b_0 = -0.7, a_0 = 0.01, \sigma = -0.4, \beta = 2,$   $-35 \leq s \leq 35, -4 \leq t \leq 4$  values with  $-4 \leq t \leq 4$  range and 2D plot of solution for  $t = 3$  with these values

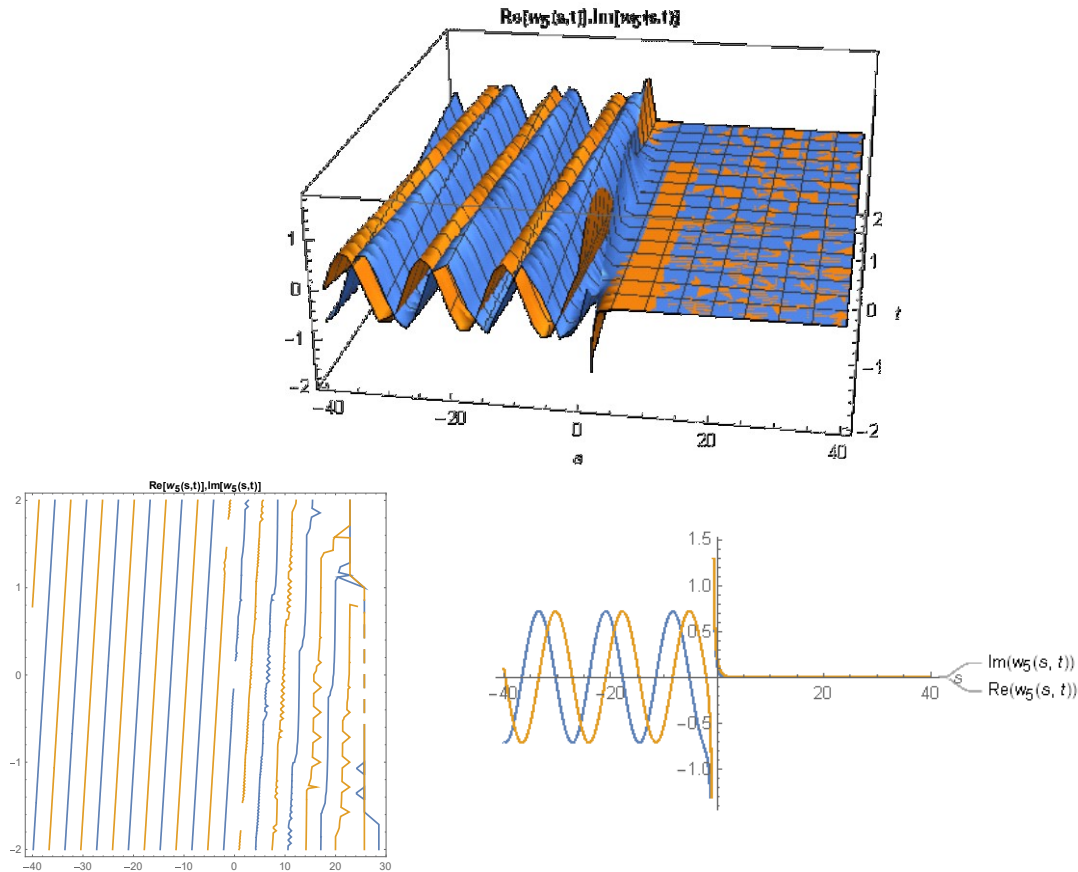
Case 5:

$$a_0 = 0, a_1 = 0, a_2 = -\frac{i\sqrt{\sigma}b_1k_1}{\sqrt{\beta}}, b_0 = -\frac{b_1}{2}, c_1 = \sigma k_1(6k_1 - k_2), c_2 = -\frac{1}{2}\sigma(8k_1^2 + k_2^2) \tag{26}$$

By placing Eq. (26) in Eq. (16), we get the dark soliton solution of Eq. (1)

$$w_5(s, t) = \frac{i\sqrt{\sigma}k_1}{\sqrt{\beta}} e^{i\left( sk_2 - \frac{1}{2}\sigma(8k_1^2 + k_2^2)t \right)} (-1 + \coth[sk_1 + \sigma k_1(6k_1 - k_2)t]) \tag{27}$$

2D and 3D graphs of real and imaginary parts of the solution (27) are demonstrated with contour simulation in Figure 5.



**Figure 5.** 3D, contour plots of solution (27) for  $k_1 = 0.8, k_2 = 0.5, \sigma = 0.2, \beta = 1,$   $-40 \leq s \leq 40, -2 \leq t \leq 2$  values with  $-2 \leq t \leq 2$  range and 2D plot of solution for  $t = 1$  with these values

Case 6:

$$a_1 = -a_0 - \frac{i\sqrt{\sigma}b_1k_1}{\sqrt{\beta}}, a_2 = \frac{i\sqrt{\sigma}b_1k_1}{\sqrt{\beta}}, b_0 = \frac{i\sqrt{\beta}a_0}{\sqrt{\sigma}k_1}, c_1 = -\sigma k_1(3k_1 + k_2), c_2 = -\frac{1}{2}\sigma(2k_1^2 + k_2^2) \tag{28}$$

By placing Eq. (28) in Eq. (16), we get the dark soliton solution of Eq. (1)

$$w_6(s, t) = -\frac{i\sqrt{\sigma}k_1}{2\sqrt{\beta}} e^{i\left( sk_2 - \frac{1}{2}\sigma(2k_1^2 + k_2^2)t \right)} \left( 1 + \tanh \left[ \frac{1}{2}(sk_1 - \sigma k_1(3k_1 + k_2))t \right] \right) \tag{29}$$

2D and 3D graphs of real and imaginary parts of the solution (29) are demonstrated with contour simulation in Figure 6.

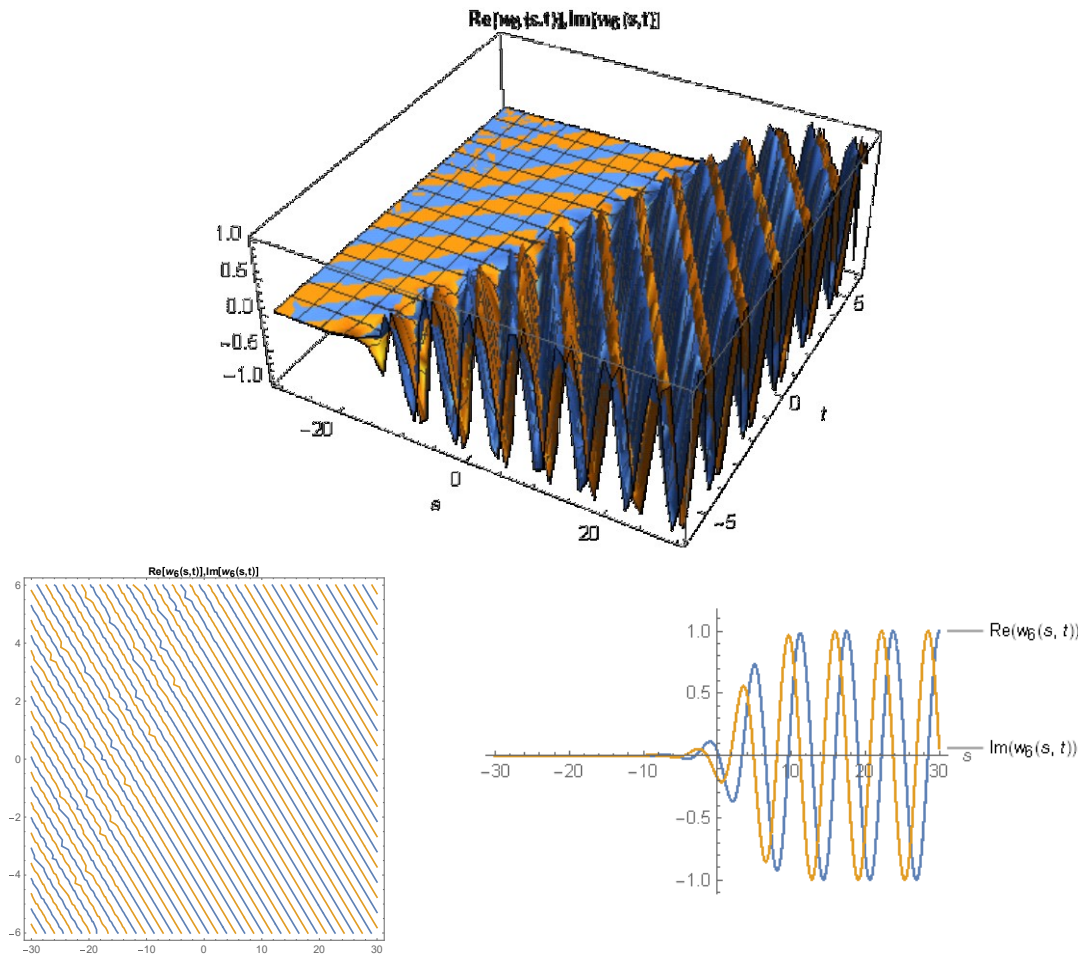


Figure 6. 3D, contour plots of solution (29) for  $k_1 = 0.5, k_2 = -1, \sigma = 4, \beta = -1, -30 \leq s \leq 30,$  values with  $-6 \leq t \leq 6$  range and 2D plot of solution for  $t = 1.5$  with these values

**Practice of GKM to the (3+1)-dimensional NLWE in liquid with gas bubbles**

To get some soliton solutions of Eq. (2), we take into account the following equality:

$$w(x, y, z, t) = w(\epsilon), \quad \epsilon = x + y + z - ct, \tag{30}$$

where  $x, y, z$  are space coordinates and  $t$  temporal coordinate.

Putting Eq. (30) into Eq. (2), we find the following

$$\left(-cw' + ww' + \frac{1}{4}w''' - w'\right)_x + \frac{3}{4}(w'' + w'') = 0 \tag{31}$$

If the integration constant of Eq. (31) is taken as zero and by integrating Eq. (31) with respect to  $\epsilon$ , we get,

$$(2 - 4c)w + 2w^2 + w'' = 0 \tag{32}$$

If the balance principle is applied between  $w^2$  and  $w''$  in Eq. (32), we obtain

$$n - m + 2 = 2n - 2m \Rightarrow n = m + 2 \tag{33}$$

If we choose  $m = 1$  and  $n = 3$ , we get,

$$w(\epsilon) = \frac{a_0 + a_1Z + a_2Z^2 + a_3Z^3}{b_0 + b_1Z}, \tag{34}$$

$$w'(\epsilon) = (Z^2 - Z) \left[ \frac{(a_1 + 2a_2Z + 3a_3Z^2)(b_0 + b_1Z) - b_1(a_0 + a_1Z + a_2Z^2 + a_3Z^3)}{(b_0 + b_1Z)^2} \right] \tag{35}$$

$$w''(\epsilon) = \frac{z^2-z}{(b_0+b_1z)^2} (2Z - 1)[(a_1 + 2a_2Z + 3a_3Z^2)(b_0 + b_1Z) - b_1(a_0 + a_1Z + a_2Z^2 + a_3Z^3)] + \frac{(z^2-z)^2}{(b_0+b_1z)^3} [(b_0 + b_1Z)^2(2a_2 + 6a_3Z) - 2b_1(b_0 + b_1Z)(a_1 + 2a_2Z + 3a_3Z^2) + 2b_1^2(a_0 + a_1Z + a_2Z^2 + a_3Z^3)] \tag{36}$$

Case 1:

$$a_0 = 0, a_1 = -\frac{b_1}{2}, a_2 = 3b_1, a_3 = -3b_1, b_0 = 0, c = \frac{1}{4} \tag{37}$$

By placing Eq. (37) in Eq. (34), we get the dark soliton solution of Eq. (2)

$$w_1(x, y, z, t) = \frac{1}{4} \left( 1 - 3 \tanh^2 \left[ \frac{1}{2} \left( -\frac{t}{4} + x + y + z \right) \right] \right) \tag{38}$$

2D and 3D graphs of the solution (38) is demonstrated with contour simulations in Figure 7.

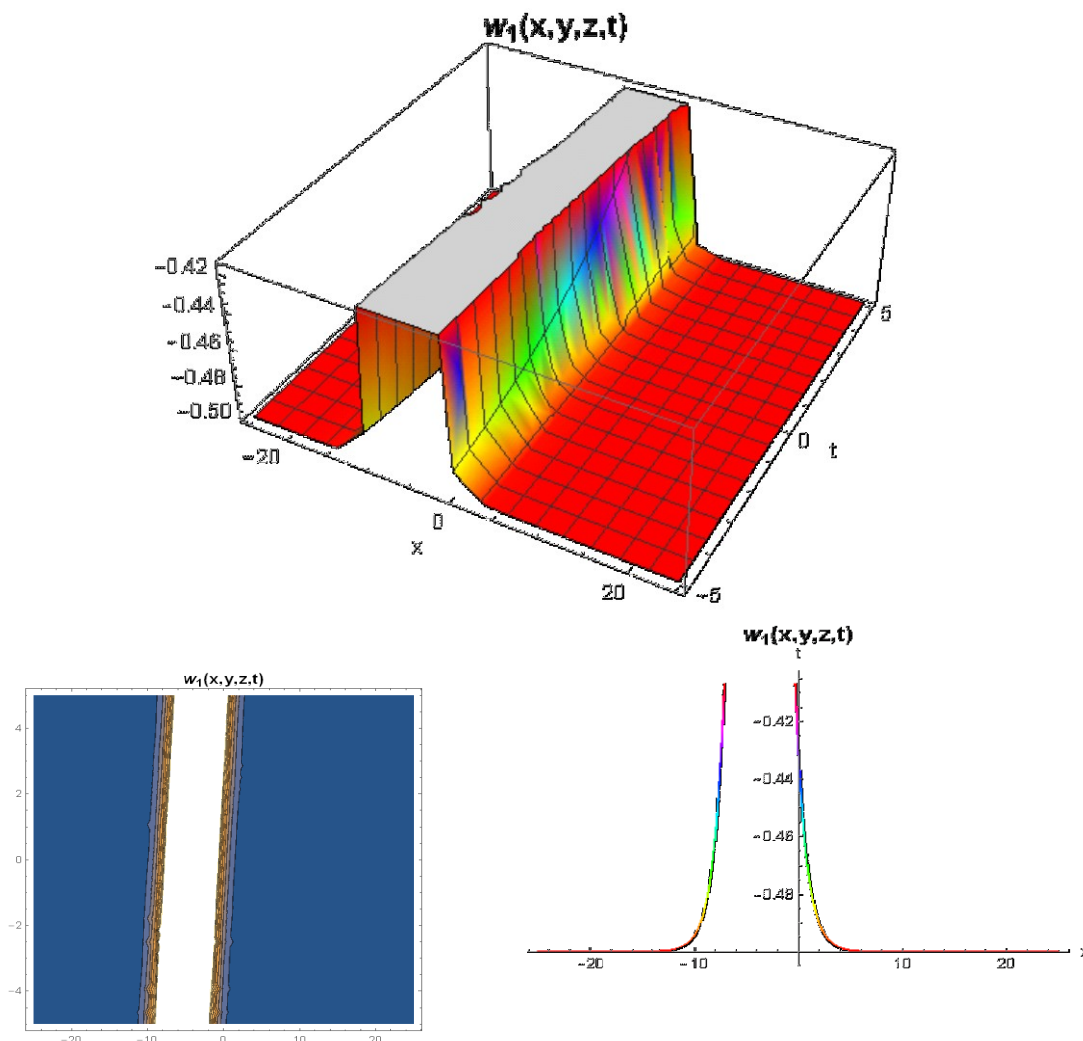


Figure 7. 3D, contour plots of solution (38) for  $y = 0.2, z = 4, -5 \leq t \leq 5, -25 \leq x \leq 25$ , values with  $-5 \leq t \leq 5$  range and 2D plot of solution for  $t = 2$  with these values

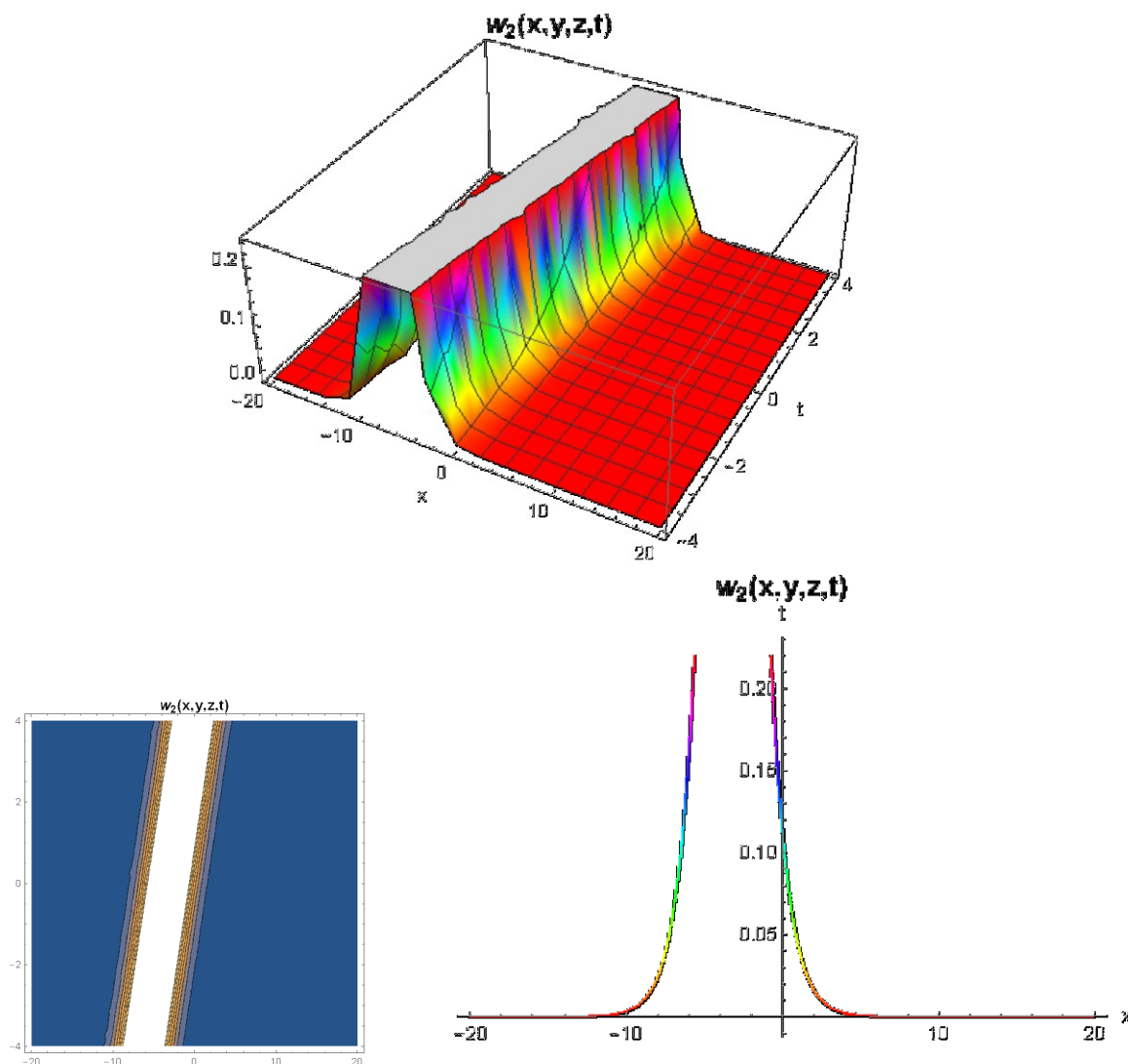
Case 2:

$$a_0 = 0, a_1 = 3b_0, a_2 = 3(-b_0 + b_1), a_3 = -3b_1, c = \frac{3}{4} \tag{39}$$

By placing Eq. (39) in Eq. (34), we get the hyperbolic function solution of Eq. (2)

$$w_2(x, y, z, t) = -\frac{3}{2+2\cosh\left[\frac{3t}{4}-x-y-z\right]} \tag{40}$$

2D and 3D graphs of the solution (40) is demonstrated in with contour simulations in Figure 8.



**Figure 8.** 3D, contour plots of solution (40) for  $y = 3, z = 0.2, -20 \leq x \leq 20, -4 \leq t \leq 4$  values with  $-4 \leq t \leq 4$  range and 2D plot of solution for  $t = 0,02$  with these values

## CONCLUSION

In this study, GKM was applied to acquire solutions of IOPM and (3+1)-dimensional NLWE in liquid with gas bubbles. Thus, solutions of these equations were procured such as dark soliton, trigonometric and hyperbolic solutions. In addition, for some certain values, 3D and 2D graphical representations of these solutions were given with contour simulations with the help of Wolfram Mathematica 12. As far as we know, GKM has not been applied to IOPM and (3+1)-dimensional NLWE in liquid with gas bubbles before. In the light of the results, we deduce that GKM is an effective method in understanding various nonlinear phenomena. In future studies, GKM can be used in research of other NLEEs.

## 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

- Biswas A, Yıldırım Y, Yaşar E, Alqahtani R T, 2018. Optical solitons for Lakshmanan–Porsezian–Daniel model with dual-dispersion by trial equation method, *Optik*, (168), 432-439.
- Chen Q, Baskonus H M, Gao W, Ilhan E, 2022. Soliton theory and modulation instability analysis: The Ivancevic option pricing model in economy. *Alexandria Engineering Journal*, 61(10):7843-7851.
- Chen Y Q, Tang Y H, Manafian J, Rezazadeh H, Osman M S, 2021. Dark wave, rogue wave and perturbation solutions of Ivancevic option pricing model. *Nonlinear Dynamics*, 105(3): 2539-2548.
- Duarte L G S, da Mota L A C P. 2021. An efficient method for computing Liouvillian first integrals of planar polynomial vector fields, *Journal of Differential Equations*, (300), 356-385.
- Eslami M, Mirzazadeh M, 2014. Exact solutions of modified Zakharov–Kuznetsov equation by the homogeneous balance method, *Ain Shams Engineering Journal*, (5), 221-225.
- González-Gaxiola O, Edeki S O, Ugbebor O O, de Chávez J R, 2017. Solving the Ivancevic Pricing Model Using the He's Frequency Amplitude Formulation. *European Journal of Pure & Applied Mathematics*, 10(4).
- Gurefe Y, 2020. The generalized Kudryashov method for the nonlinear fractional partial differential equations with the beta-derivative. *Revista Mexicana de Fisica*, 66, 6, 771-781.
- Günay B, Kuo C K, Ma W X, 2021. An application of the exponential rational function method to exact solutions to the Drinfeld–Sokolov system, *Results in Physics*, 104733, (29).
- Ivancevic V G, 2010. Adaptive-wave alternative for the black-scholes option pricing model. *Cognitive Computation*, 2(1): 17-30.
- Ivancevic V G, 2011. Adaptive wave models for sophisticated option pricing. *Journal of Mathematical Finance*, 1(03): 41.
- Jena R M, Chakraverty S, Baleanu D, 2020. A novel analytical technique for the solution of time-fractional Ivancevic option pricing model. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 550, 124380.
- Kara S, Ünsal Ö, 2022. Analytical solutions to new forms of two nonlinear partial differential equations via two variable expansion method, *Partial Differential Equations in Applied Mathematics*, 100210(5).
- Kumar S, Hamid I, Abdou M A, 2021. Specific wave profiles and closed-form soliton solutions for generalized nonlinear wave equation in (3+ 1)-dimensions with gas bubbles in hydrodynamics and fluids. *Journal of Ocean Engineering and Science*, in press.
- Liu W, Zhang Y, 2020. Resonant multiple wave solutions, complexiton solutions and rogue waves of a generalized (3+ 1)-dimensional nonlinear wave in liquid with gas bubbles. *Waves in Random and Complex Media*, 30(3): 470-480.
- Liu W, Zhang Y, Zhang H, 2020. High-order rogue waves of the generalized (3+ 1)-dimensional nonlinear wave in liquid with gas bubbles. *The European Physical Journal Plus*, 135(2): 1-11.
- Mamun A A, Ananna S N, An T, Asaduzzaman M, Miah M M, 2022. Solitary wave structures of a family of 3D fractional WBBM equation via the tanh-coth approach, *Partial Differential Equations in Applied Mathematics*, 100237(5).
- Shen G, Manafian J, Huy D T N, Nisar K S, Abotaleb M, Trung N D, 2022. Abundant soliton wave solutions and the linear superposition principle for generalized (3+ 1)-D nonlinear wave equation in liquid with gas bubbles by bilinear analysis. *Results in Physics*, 32, 105066.
- Tu J M, Tian S F, Xu M J, Song X Q, Zhang T T, 2016. Bäcklund transformation, infinite conservation laws and periodic wave solutions of a generalized (3+ 1)-dimensional nonlinear wave in liquid with gas bubbles. *Nonlinear Dynamics*, 83(3): 1199-1215.
- Tuluce Demiray S, Bayrakci U, 2021a. Construction of Soliton Solutions for Chaffee-Infante Equation, *AKU J. Sci. Eng.*, 21(5): 1046-1051.
- Tuluce Demiray S, Bayrakci U, 2021b. Soliton Solutions for space-time fractional Heisenberg ferromagnetic spin chain equation by generalized Kudryashov method and modified  $\exp(-\Omega(\eta))$ -expansion function method, *Revista Mexicana de Fisica*, 67(3): 393-402.
- Tuluce Demiray S, Bayrakci U, 2021c. Soliton Solutions of Generalized Third-Order Nonlinear Schrödinger Equation by Using GKM, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(2): 1481-1488.
- Wang H, Tian S, Zhang T, Chen Y, 2019. Lump wave and hybrid solutions of a generalized (3+ 1)-dimensional nonlinear wave equation in liquid with gas bubbles. *Frontiers of Mathematics in China*, 14(3): 631-643.
- Wang M, Tian B, Sun Y, Zhang Z, 2020. Lump, mixed lump-stripe and rogue wave-stripe solutions of a (3+ 1)-dimensional nonlinear wave equation for a liquid with gas bubbles. *Computers & Mathematics with Applications*, 79(3): 576-587.
- Yadav S, Arora R, 2021. Lie symmetry analysis, optimal system and invariant solutions of (3+ 1)-dimensional nonlinear wave equation in liquid with gas bubbles. *The European Physical Journal Plus*, 136(2): 1-25.

**Atif İçin:** Maslavi A, Ünal H, Kaştan A, 2022. Saf ve Cam Elyaf Katkılı PEEK Polimerin Sürtünme ve Aşınma Performanslarına Yük ve Kayma Hızının Etkisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2437 - 2449.

**To Cite:** Maslavi A, Ünal H, Kaştan A, 2022. The Effect of Load and Sliding Speed on Friction and Abrasion Performances of Pure and Glass Fiber Added PEEK Polymer. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2437 - 2449.

## **Saf ve Cam Elyaf Katkılı PEEK Polimerin Sürtünme ve Aşınma Performanslarına Yük ve Kayma Hızının Etkisi**

Ahmet MASLAVI<sup>1</sup>, Hüseyin ÜNAL<sup>2</sup>, Alim KAŞTAN<sup>3\*</sup>

**ÖZET:** Endüstrinin değişik sektörlerinde kullanılan makinaların bazı aksamalarında plastik esaslı burç ve yataklar kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık, korozyon, kimyasal direnç ve aşınma direnci istenen uygulamalarda doğru malzeme seçimi, makina elemanının çalışma ömrü açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmada, saf poli-eter-eter-eton (PEEK) polimeri ile ağırlık olarak %30 oranında cam elyaf (CE) takviyeli poli-eter-eter-eton (PEEK-30CE) kompozitin tribolojik performansları araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan malzemeler, ekstrüzyon yöntemiyle endüstriyel amacıyla üretilmiş çubuk formunda malzemelerdir. Tribolojik deneyler disk üzerinde pim cihazı kullanılarak oda sıcaklığında 2000 m kuru kayma şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde iki farklı yük (30 N ve 60 N) ve dört farklı hız (1, 2, 3 ve 4 m s<sup>-1</sup>) kullanılmıştır. Deneyler sonucunda saf PEEK polimer ve %30 oranında cam elyaf takviyeli PEEK kompozitinin sürtünme katsayısı, pim sıcaklığı ve spesifik aşınma oranı belirlenmiştir. Deneyler sonucunda kayma hızının artması ile hem saf PEEK hem de cam elyaf takviyeli PEEK kompozitin aşınma oranı artarken sürtünme katsayısı değerleri ise azalmıştır. Düşük yük (30 N) ve hızda (1 m s<sup>-1</sup>) PEEK kompoziti saf PEEK polimerine göre 2.46 kez daha aşınma dirençli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca optik mikroskop kullanılarak deney malzemelerinin aşınma yüzeyi mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Her iki deney malzemesi için düşük yük ve hızlarda adhezif aşınma, yüksek hız ve yüklerde ise abrazif aşınma mekanizması gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** PEEK, cam elyaf, triboloji, aşınma oranı, sürtünme katsayısı, kompozit

### **The Effect of Load and Sliding Speed on Friction and Abrasion Performances of Pure and Glass Fiber Added PEEK Polymer**

**ABSTRACT:** Plastic-based bushings and bearings are used in some parts of the machines used in different sectors of the industry. In applications where high temperature, corrosion, chemical resistance and wear resistance are required, choosing a right material is very important for the service life of the machine element. In this study, the tribological performances of pure poly-ether-ether-ketone (PEEK) polymer and 30% by weight glass fiber (GF) reinforced poly-ether-ether-ketone (PEEK-30GF) composite were investigated. The materials used in the experiments are in the form of rods produced for industrial purposes by the extrusion method. Tribological experiments were carried out 2000 m under dry sliding conditions at room temperature using a pin-on-disc wear test device. Two different loads (30 N and 60 N) and four different speeds (1, 2, 3 and 4 m s<sup>-1</sup>) were used in the experiments. As a result of the experiments, the friction coefficient, pin temperature and specific wear rate of pure PEEK polymer and 30% glass fiber reinforced PEEK composite were determined. As a result of the experiments, with the increase of the sliding speed, the wear rate of both pure PEEK and glass fiber reinforced PEEK composite increased, while the friction coefficient values decreased. At low load (30 N) and speed (1 m s<sup>-1</sup>), PEEK composite was found to be 2.46 times more wear resistant than pure PEEK polymer. In addition, microstructure examinations of the wear surface of the test materials were carried out using an optical microscope. Adhesive wear at low loads and speeds and abrasive wear mechanisms at high speeds and loads were observed for both test materials.

**Keywords:** PEEK, glass fiber, tribology, wear rate, friction coefficient, composite

<sup>1</sup> Ahmet MASLAVI (Orcid ID: 0000-0002-9571-0640), Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye

<sup>2</sup> Hüseyin ÜNAL (Orcid ID: 0000-0003-0521-6647), Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye

<sup>3</sup> Alim KAŞTAN (Orcid ID: 0000-0002-6514-3796), Düden Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, Kepez/Antalya, Türkiye  
**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Alim KAŞTAN, e-mail: kastanalim@gmail.com

## GİRİŞ

Kompozitler, farklı kimyasal yapıda olan iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelmesi sonucunda oluşur. Kompozit malzemelerde bir veya daha fazla katkı maddesi matris içerisine eklenir. Süreksiz faz katkı olarak, sürekli faz ise matris olarak adlandırılır. Matris metalik, polimerik veya seramik malzeme olabilir. Takviye malzemesi ise elyaf veya parçacık formunda ilave edilir (Sharma ve Gupta, 2012; Pihli ve Tosun, 2002; Demir ve ark., 2019). Polimerler ve polimer bazlı kompozitler genellikle otomotiv, havacılık ve tıp sektörlerinde dişliler, yataklar, burçlar ve contalar gibi çeşitli tribolojik parçalarda kullanılmaktadır. Metallerle kıyasla daha hafif, daha az gürültülü, daha ucuz, kimyasallara karşı daha dayanıklı olmalarının yanında kendi kendini yağlama özelliklerine de sahiptir (Myshkin ve ark., 2015; Gandhi ve ark., 2018; Friedrich, 2018). PEEK termoplastik polimeri, yüksek performanslı polimerler arasında yer alan yarı kristal yapıya sahip bir polimerdir. Mükemmel termal özelliklere sahip olan PEEK -60 °C ile 260 °C sıcaklıkları arasında özelliklerini kaybetmeden kullanılabilir. 260 °C sıcaklıkta 5000 saat çalışma durumunda bile mekanik özelliklerini korur. Bu sebeple bu sıcaklıkta uzun süreli çalışabilen bir polimer çeşididir. Aynı zamanda 300 °C sıcaklıklarda bile kısa süreli çalışabilir. PEEK aynı zamanda rijit ve tok bir malzeme olmasının yanında aşınma dayanımı yüksek, sürtünme katsayısı ise düşüktür. PEEK polimeri çok çeşitli organik ve inorganik sıvılara dirençli olup tüm yaygın kullanılan kimyasallara karşı dirençlidir. Aynı zamanda buhar ve sıcak sudan etkilenmez. Bundan dolayı boyutsal stabilite sağlar. Sterilizasyona uygun olup ve radyasyona karşı oldukça dirençlidir (Şafak, 2001). Bu özellikleri ile havacılık, otomotiv sektörü, elektrik/elektronik, makine, medikal, tekstil ve kimyasal proses uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. PEEK uçak sanayinden elektrik endüstrisine, takım aletlerinden pompalara, ölçme pistonlarından, sürtünmeli yatak ve burçlara, yuvarlak valf contalarından, elektrik kablo yalıtımına kadar birçok zorlu uygulamalarda tercih edilmektedir. Bunun yanında reçine olarak ta kullanılabilen PEEK rüzgâr türbin kanatlarında, batarya kılıflarında, tutuşması zor olan tekstil ürünlerinde, robotik ve otonom sistemlerde de kullanılmaktadır (Yılmaz, 2002). PEEK lif olarak monofilament, multifilament ya da stapel lifler olarak çeşitli formlarda ve yapılar da üretilip örme, dokuma, gibi temel tekstil formlarında, üç boyutlu kumaşlarda, kompozit ve membran yapılar da kullanım alanına sahiptir (Hu, 2008; Hanchi, 1997). PEEK lifleri saf bir yapıya sahip olduğundan üretimi sırasında stabilizasyon için ilave kimyasallar kullanılmamaktadır. Bundan dolayı European Economic Commission (EEC) ve Food and Drug Administration (FDA) tarafından medikal ve yiyecek sektöründe kullanılmasına onay vermiştir (Hearle, 2001; Kalaycı ve ark, 2017). On yıldan daha uzun süredir PEEK yapay kafa plakalarında, parmak ve diz eklemlerinin bileşenlerinde, omurga implantlarında, kemik vidalarında, kardiyak uygulamalarda ve nörolojik operasyonlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Schmidlin ve ark., 201; May, 1998). Matris malzeme içine ilave edilen elyaflar kompozit yapının en önemli mukavemet elemanlarıdır. Düşük yoğunluk, yüksek elastik modülü ve sertliğe sahip olan elyafların kimyasal korozyon direnci de yüksektir. Üretimde yaygın kullanılan en eski elyaflar cam elyaflardır (Ashby ve Jones, 1998). Cam elyaf takviyesi plastikten imal edilen ürünlerin hemen hemen %90'ında yer alır. Bunun nedeni cam elyafların ucuz olması ve ağırlık/mukavemet oranının iyi olmasıdır. Cam elyaf, silika, kolemanit, kireç taşı, soda, kil, alüminyum oksit ve bazı metal oksitler belirli oranlarda karıştırılıp harmanlanarak yaklaşık 1600 °C civarında fırında ısıtılarak sıvı hale getirilir. Çok ince kovanlardan geçirilen sıvı camdan, 9 ile 25 mikron arasındaki çaplarda, cam elyaf iplikler üretilir (Greene, 1999). Cam elyafların çekme mukavemeti ve özgül mukavemetinin çeliğe göre oldukça yüksek olması, kimyasal malzemelere karşı dirençli olmaları, nem absorbe etmemeleri, elektriği iletmemeleri, yanmamaları gibi özelliklerinden dolayı birçok alanda tercih edilmektedir (Özer, 2015).

Cam elyafların bu kadar geniş alanda tercih edilmesi birçok araştırmacının ilgisini çekmiş ve PEEK polimerinin özelliklerinin geliştirilmesi alanında birçok araştırma yapılmıştır. Daha önce Davim & Cardoso, 2009; Doumeng ve ark., 2019; Hamilton ve Muñoz-Escalona, 2019; Hanchi ve Eiss, 1997; Harsha ve Wasche, 2018; Hausberger ve ark., 2021; Jacobs ve ark., 2005; Jin ve ark., 2022; Li ve ark., 2013; Padhan ve ark., 2020; Song ve ark., 2017; Sümer ve ark., 2008; Tatsumi ve ark., 2018; Teng ve ark., 2018; Ünal ve Ermiş, 2021; Xie ve ark., 2011; Yamamoto ve ark., 2004; Li ve ark., 2013; bu alanda çalışmalar yaparak test parametrelerinin ve katkı maddelerinin PEEK polimerinin aşınma ve sürtünme davranışları üzerine etkisini incelemişlerdir. Hafiflik, mukavemet, rijitlik, birçok yaygın kimyasala direnç, sertlik ve yüksek termal direnç gibi özellikleri bünyesinde barındıran PEEK polimeri aşınma ve sürtünmenin olduğu birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Ancak PEEK polimerinin hangi çeşidinin aşınmaya daha dirençli olduğu konusunda yeterli bir karşılaştırma çalışması bulunmadığından, bu çalışmanın literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Malzeme ve parça tasarımcıları ile makine parça seçimi yapan ve işleyen teknik elemanlara bu konuda ışık tutabilmek için %30 oranında cam elyaf takviyeli PEEK kompoziti ile saf PEEK polimerinin sürtünme katsayısı ve aşınma oranı performansları araştırılmıştır. Rulmanlı yatak ve burç gibi parçaların üretimlerinde kullanılan PEEK esaslı malzemelerin (bakınız Şekil 1) tribolojik özelliklerine etki eden en önemli parametre olan kayma hızının etkisi incelenmiştir. Aşınma ve sürtünme deneyleri 30 N ve 60 N yüklerde ve 4 farklı hızda (1, 2, 3 ve 4 m s<sup>-1</sup>) kuru kayma şartlarında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



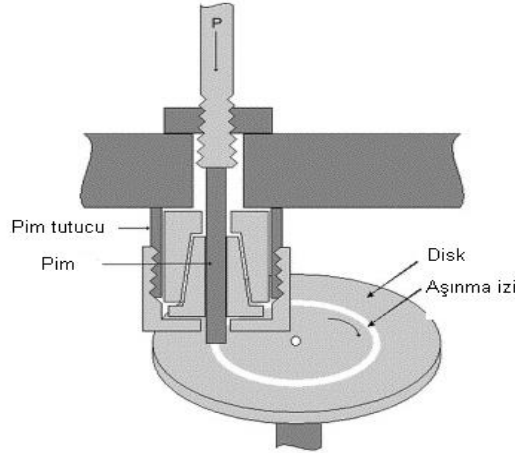
Şekil 1. PEEK malzemeden imal edilen rulmanlı yatak ve burç uygulamaları (<https://turkish.alibaba.com/product-detail/PEEK-plastic-shaft-sleeve-PEEK-CA30-556044962,html><https://tr.bestrubberplastic.com/cnc-machining-service/peek-machining-service/peekbushing.html>)

## MATERYAL ve METOT

%30 cam elyaf takviyeli PEEK kompoziti Ketron GF30 PEEK ticari adı ile saf PEEK polimeri ise Ketron1000 PEEK ticari adı ile çubuk formunda piyasaya sunulmuş olup Quadrant Plastics firmasından satın alınmıştır. Saf PEEK polimeri ile %30 cam elyaf takviyeli PEEK kompozitin fiziksel, termal ve mekanik özellikleri Tablo 1’de verilmiştir.

**Tablo 1.** Saf PEEK polimeri ve PEEK+%30 CE polimer kompozitin fiziksel, termal ve mekanik özellikleri

Özellikler	Birimi	Standart	Saf PEEK	PEEK+%30CE
Yoğunluk	(g/cm <sup>3</sup> )	ISO1183/-1	1.31	1.51
Çekme mukavemeti	(MPa)	ISO527-1/-2	115	80
Kopmadaki uzama	%	ISO527-1/-2	17	4.5
Elastiklik modülü	(MPa)	ISO527-1/-2	4300	7000
Charpy çentik darbe mukavemeti	(kJ/m <sup>2</sup> )	ISI179-1/1eA	3.5	3
Ergime sıcaklığı	(°C)	ISO11357-1/3	340	340
Isıl sapma sıcaklığı, 1.8MPa	(°C)	ISO575-1/-2	160	230
24 saatte su emme (23 °C)	(%)	ISO62	0.06	0.05
Doymada su emme (23 °C)	%	-	0,45	0,35
Sertlik	HRM	ISO2039-2	105	100
Sürekli çalışma sıcaklığı	(°C)	-	250	250
Minimum çalışma sıcaklığı	(°C)	-	-60	-20



Şekil 2. Pim-disk aşınma test cihazı şematik gösterimi

Tribolojik deneyler disk üzerinde pim cihazı kullanılarak oda sıcaklığında 2000 m kuru kayma şartlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 2’de tribolojik testlerin gerçekleştirildiği pim-disk aşınma cihazının şematik resmi verilmiştir. Deney sırasında aşınma cihazından alınan tüm veriler bilgisayar ortamında kaydedilmiştir. Tablo 2’de aşınma deneyinin test şartları verilmiştir.

Tablo 2. Pim-disk aşınma testi için deney şartları

Parametreler	Deney şartları
Yük (N)	30, 60
Kayma hızı (m s <sup>-1</sup> )	1, 2, 3 ve 4
Sıcaklık (°C)	22±2
Nem (%)	55±2
Kayma mesafesi (m)	2000
Yüzey pürüzlülüğü (Ra, µm)	0.36-0.45

Sürtünme katsayısı yanal kuvvetin, normal uygulanan kuvvete oranıdır ve eşitlik 1’de ki formül ile hesaplanır. Bu eşitlikte,  $\mu$ : Sürtünme katsayısını,  $F_s$ : polimerin yanal sürtünme kuvvetini (N) ve  $F_N$  ise normal kuvveti (N) ifade etmektedir.

$$\mu = \frac{F_s}{F_N} \quad (1)$$

Her bir aşınma testinden önce ve sonra saf PEEK polimeri ile cam elyaf takviyeli PEEK kompozit pimlerin ağırlıkları ölçülmüş, aradaki fark hesaplanarak ağırlık kaybı ( $\Delta m$ ) bulunmuştur. Eşitlik 2’de ki formül ile de numunelerinin spesifik aşınma hızları ( $W$ ) hesaplanmıştır. Burada;  $\Delta m$ : ağırlık kaybını (g),  $L$ : kayma mesafesini (m),  $\rho$ : malzemenin yoğunluğunu (g/cm<sup>3</sup>) ve  $F$ : uygulanan yükü (N) ifade eder.

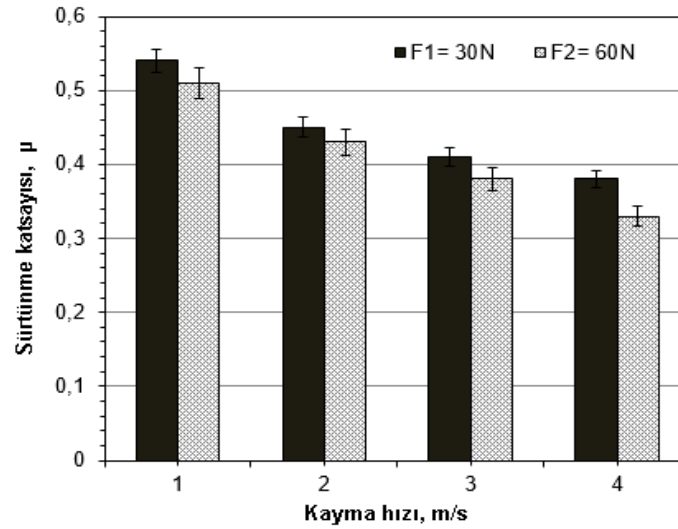
$$W = \frac{\Delta m}{L * \rho * F} \quad (2)$$

Saf PEEK ve CE katkıli PEEK kompozitlerin aşınma yüzeylerinin ve çelik diskin kayma yüzeylerinin optik mikroskop resimleri çekilerek aşınma mekanizmaları gözlemlenmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 3’te saf PEEK polimerinin 30 N ve 60 N yükler altındaki sürtünme katsayısının kayma hızına göre değişimi görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kayma hızının artması ile saf PEEK polimerinin sürtünme katsayısında azalma tespit edilmiştir. Benzer şekilde uygulanan yükün artması ile de sürtünme katsayısında azalma gözlenmiştir. 30 N yük altında kayma hızının 1.0 m s<sup>-1</sup> den 2.0, 3.0 ve 4.0 m s<sup>-1</sup>’ye artırılmasıyla PEEK polimerinin sürtünme katsayısında sırasıyla %16.3, %24.5 ve

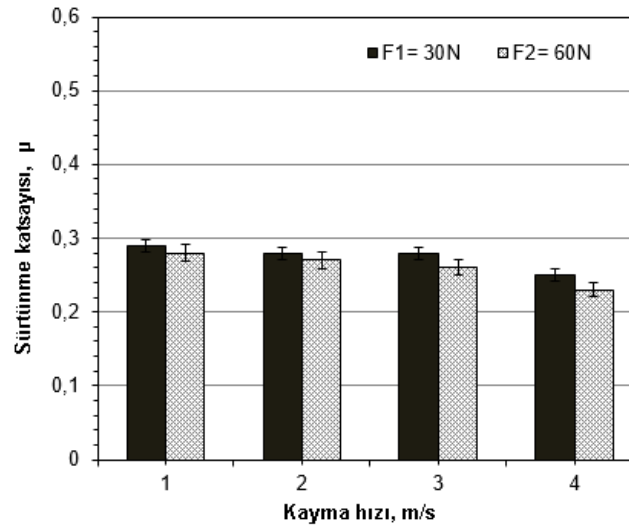
%30.2 oranında azalma tespit edilmiştir. Buna ilaveten 60 N yük altında sürtünme katsayısındaki azalma ise sırasıyla %15.4, %25.3 ve %34.3 oranında olmuştur. 30 N aşındırma yükü altında yapılan tüm deneylerin sürtünme katsayısı 60 N aşındırma yükü altında yapılan deneylerden daha yüksek çıkmıştır. En yüksek sürtünme katsayısı  $1 \text{ m s}^{-1}$  kayma hızında ve 30 N yük altında 0.545 olarak tespit edilmiştir. 30 N yük altında kayma hızının dört kat artırılması ile sürtünme katsayısında yaklaşık %30.2 oranında azalma meydana gelmiştir. Kayma hızının  $1 \text{ m s}^{-1}$  ve uygulanan yükün 60 N olduğu deneyde ise PEEK polimerinin sürtünme katsayısı 0.512'dir. Uygulanan aşındırma yükü sabit tutularak hızın dört kat artırılması ile sürtünme katsayısında %34.3 oranında azalma olmuş ve 0.336 değerine düşmüştür. Genel olarak uygulanan yükün artırılmasıyla malzemelerin aşınma yüzeyleri arasındaki gerçek temas alanı artmaktadır. Fakat gerçek temas alanındaki artış miktarı, uygulanan yükteki artışa göre çok daha az olduğundan yükün artması ile sürtünme katsayısında azalma olur. Sümer ve ark., (2008) PEEK yüksek performans polimerine %30 oranında cam elyaf ilave ederek hazırlamış oldukları kompozitlerin sulu ve kuru ortam şartlarındaki aşınma davranışlarını incelemiştir. Yaptıkları çalışma sonucunda kayma hızının artması ile sürtünme katsayısında azalma meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Artan kayma hızı ile birlikte çelik disk yüzeyinde ince film tabakası meydana gelmiş ve bu durum hızın artması ile daha hızlı oluşmuştur. Düşük kayma hızında, hem PEEK polimerinin hem de çelik muadili kayma yüzeylerinin pürüzlü olması nedeniyle yüksek sürtünme katsayısı ile sonuçlanan güçlü bir kilitleme meydana gelmektedir. Fakat kayma hızının artması ile bu mekanizmanın zayıflaması sonucunda sürtünme katsayısının azaldığı düşünülmektedir.



Şekil 3. Saf PEEK polimerinin farklı yükler altındaki sürtünme katsayısı-kayma hızı ilişkisi

Şekil 4'te %30 cam elyaf takviyeli PEEK polimer kompozitinin 30 N ve 60 N yükler altındaki sürtünme katsayısı kayma hızı ilişkisi verilmiştir. Sürtünme katsayısında katkısız PEEK polimerinde de olduğu gibi kayma hızının artması ile azalma gözlemlenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi PEEK+%30 CE kompozitinin sürtünme katsayısı tüm deneylerde ve şartlarda katkısız PEEK polimerine göre daha düşüktür. Uygulanan yükün artması ile katkısız PEEK'e benzer şekilde sürtünme katsayısı değerleri azalmıştır. Katkısız PEEK polimeri ile PEEK+%30 CE kompozitin sürtünme katsayısı değerleri kıyaslandığında PEEK+%30 CE içeren kompozitlerin sürtünme katsayısında belirli oranlarda azalma olduğu tespit edilmiştir. %30 cam elyaf takviyeli PEEK kompozitin sürtünme katsayısı da kayma hızının artmasına bağlı olarak azalmıştır. Uygulanan hızın  $1 \text{ m s}^{-1}$ 'den sırasıyla 2, 3 ve  $4.0 \text{ m s}^{-1}$ 'ye artırılmasıyla sürtünme katsayısındaki azalma %1.7, %2.4 ve %11.5 oranında olmuştur. 60 N yük altındaki sürtünme katsayısındaki azalma oranı ise sırasıyla %2.1, %5.0 ve %15.2 olarak tespit edilmiştir. Katkısız PEEK'in sürtünme katsayısı  $1 \text{ m s}^{-1}$  kayma hızında ve 30 N aşındırma yükü altında

0.545 iken, PEEK+%30CE takviyeli kompozitin sürtünme katsayısında %48 azalma olmuş ve 0.285 olarak ölçülmüştür. Katkısız PEEK ile kıyaslandığında PEEK+%30CE'nin sürtünme katsayısında 30 N aşındırma yükünde  $2 \text{ m s}^{-1}$  hızda %37,  $3 \text{ m s}^{-1}$  hızda %30 ve  $4 \text{ m s}^{-1}$  hızda ise %34 oranında azalma olmuştur. 60 N aşındırma yükünde ise  $1 \text{ m s}^{-1}$  hızda %47,  $2 \text{ m s}^{-1}$  hızda %39,  $3 \text{ m s}^{-1}$  hızda %32 ve  $4 \text{ m s}^{-1}$  hızda ise %28 azalmıştır. Katkısız PEEK ve PEEK+%30CE'nin sürtünme katsayıları arasındaki fark kayma hızının artması ile azalmıştır. Song ve ark., (2017) yaptıkları çalışmada katkısız PEEK polimerinin sürtünme katsayısını 0.100, PEEK+%30CE kompozitin 0.070 ve PEEK+%30KE kompozitin ise 0.056 olarak tespit etmişlerdir. PEEK polimerine ilave edilen cam ve karbon elyafın aşınma deneyinde iz derinliğini azalttığı, bunun sonucunda sürtünme katsayısının da azaldığı yönünde bir sonuç elde ettiklerini belirtmişlerdir.

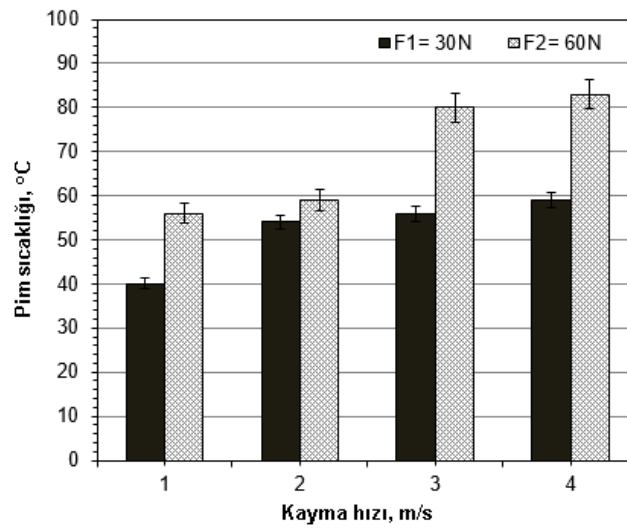


Şekil 4. %30 cam elyaf takviyeli PEEK polimerkompozitinin 30N ve 60N yükler altındaki sürtünme katsayısı-kayma hızı ilişkisi

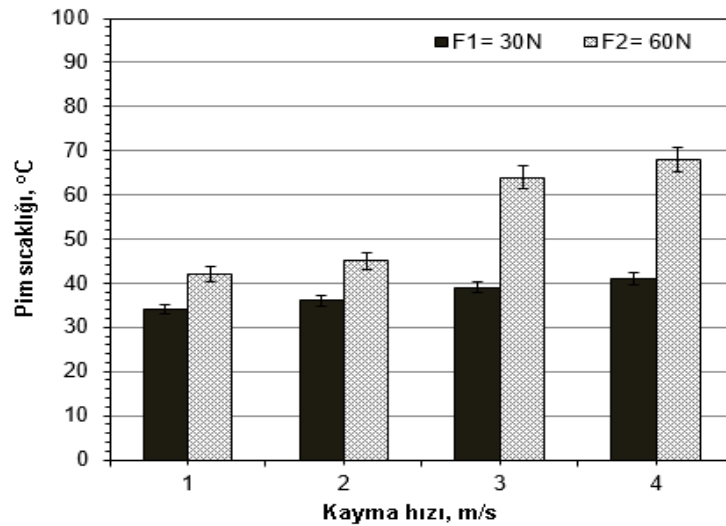
Şekil 5'te saf PEEK polimerinin farklı yükler ve hızlardaki kayma hızı-pim sıcaklığı ilişkisi görülmektedir. Hem 30 N ve hem de 60 N aşındırma yükü altında yapılan deneylerde artan kayma hızına bağlı olarak pim sıcaklığı yükselmiştir. Yapılan deneylerde pim sıcaklığı  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $83 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında değişmiştir. En düşük pim sıcaklığı 30 N yük ve  $1 \text{ m s}^{-1}$  kayma hızında, en yüksek pim sıcaklığı ise 60 N yük ve  $4 \text{ m s}^{-1}$  kayma hızında yapılan deneyde ölçülmüştür. 30 N aşındırma yükü altında yapılan deneylerde pim sıcaklığı  $1 \text{ m s}^{-1}$  hızda  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $2 \text{ m s}^{-1}$  hızda  $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3 \text{ m s}^{-1}$  hızda  $56 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $4 \text{ m s}^{-1}$  hızda  $59 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye yükselmiştir. 60 N aşındırma yükü altında yapılan deneylerde ise pim sıcaklığı  $1 \text{ m s}^{-1}$  hızda  $57 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $2 \text{ m s}^{-1}$  hızda  $59 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3 \text{ m s}^{-1}$  hızda  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $4 \text{ m s}^{-1}$  hızda ise  $83 \text{ }^{\circ}\text{C}$  olmuştur. Pim sıcaklığında hıza bağlı en az artış 30 N yükte kayma hızının  $2 \text{ m s}^{-1}$ 'den  $3 \text{ m s}^{-1}$  hıza çıkmasıyla, en fazla artış ise 60 N yükte kayma hızının  $2 \text{ m s}^{-1}$  hızdan  $3 \text{ m s}^{-1}$  hıza çıktığı deneylerde tespit edilmiştir. Kayma hızının eşit olduğu yükün 30 N'dan 60 N'a çıkarıldığı deneylerde ise pim sıcaklığında en az artış  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $2 \text{ m s}^{-1}$  hızda yapılan deneyde, en fazla artış ise  $24 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $3 \text{ m s}^{-1}$  hızda yapılan deneyde görülmüştür. Davim ve Cardoso, (2009) katkısız PEEK polimeri kullanarak 2.68 MPa yük ve  $0.75 \text{ m s}^{-1}$  hızda aşınma deneyleri yapmışlardır. Deney başlangıcında  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  olan pim sıcaklığının ilk 4000 m kayma yolunda artarak  $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaştığını daha sonra 1600 m kayma yolunca neredeyse sabit kaldığını rapor etmişlerdir.

Şekil 6'da %30 cam elyaf takviyeli PEEK polimer kompozitinin farklı yükler altındaki kayma hızı-pim sıcaklığı ilişkisi verilmiştir. Aşındırma yükünün artmasıyla pim sıcaklığı artmıştır. Benzer şekilde artan kayma hızıyla birlikte pim sıcaklığı artmıştır. Ancak katkısız PEEK ile kıyaslandığında tüm deneylerde PEEK+%30CE'nin pim sıcaklığının daha düşük olduğu söylenebilir. 30 N aşındırma

yükünde ve 1 m s-1 hızda katkısız PEEK'in pim sıcaklığı 40 °C iken PEEK+%30 CE'nin ise 34 °C'dir. Aynı hızda 60 N aşındırma yükünde katkısız PEEK'in pim sıcaklığı 57 °C iken PEEK+%30CE'nin 43 °C olarak ölçülmüştür. Katkısız PEEK ile yapılan deneylerde en düşük pim sıcaklığı 40 °C iken PEEK+%30CE'nin 6 °C azalarak 34 °C'ye gerilemiştir. Katkısız PEEK'in yüksek pim sıcaklığı 83 °C iken, PEEK+%30CE'nin ise 68 °C'dir. Benzer şartlarda yapılan deneylerde PEEK+%30 CE'nin pim sıcaklığı 15 °C daha düşüktür. Bu değer PEEK matris içerisindeki CE'nin sürtünme sırasında taşıyıcı rol oynaması ve artan yüke göre temas alanını azaltmasından kaynaklanmıştır. Davim ve Cardoso (2009) PEEK içerisine ilave ettikleri CE'nin katkısız PEEK'e göre pim sıcaklığının yaklaşık 12 °C daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Polimer esaslı malzemelerin servis sırasında yüzey sıcaklığının düşük olması avantaj sağlamaktadır. Zira artan yüzey sıcaklığı sonucunda visko-elastik sınırın aşılması yük taşıma kapasitesinin azalması, aşınma ve sürtünmenin artması olarak sonuçlanır. Bu durum malzemenin çalışma ömrünün kısalmasına neden olmaktadır.



Şekil 5. Saf PEEK polimerinin farklı yükler altındaki kayma hızı-pim sıcaklığı ilişkisi

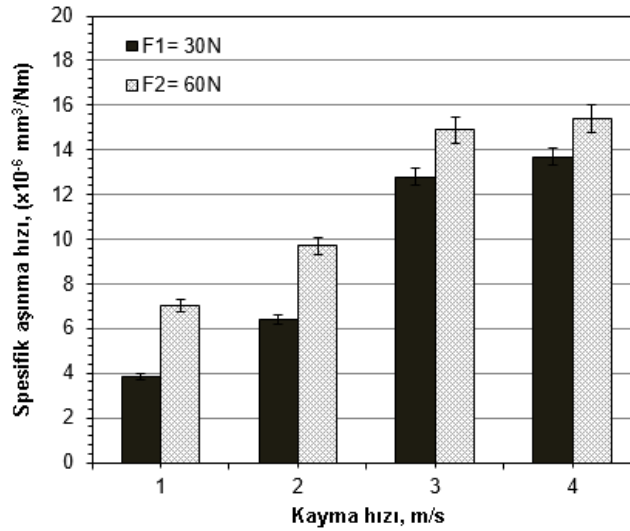


Şekil 6. %30 cam elyaf takviyeli PEEK polimer kompozitinin farklı yükler altındaki kayma hızı-pim sıcaklığı ilişkisi

Şekil 7'de saf PEEK polimerinin farklı yükler altındaki aşınma oranı-kayma hızı ilişkisi verilmiştir. Kayma hızının artması ile spesifik aşınma oranı artmıştır. 30 N yük ve 1 m s-1 kayma hızında spesifik aşınma oranı  $3.9 \times 10^{-6}$  iken 2 m s-1 hızda  $6.8 \times 10^{-6}$  yükselmiştir. Bu değer 3 m s-1 hızda  $12.9 \times 10^{-6}$  ve 4 m s-1 hızda ise  $13.8 \times 10^{-6}$  olarak hesaplanmıştır. 60 N yükte ise spesifik aşınma oranı 1 m s-1 hızda  $7.1 \times 10^{-6}$  ve 2 m s-1 hızda ise  $9.9 \times 10^{-6}$  değerine yükselmiştir. Hız 3 m s-1



olduğunda spesifik aşınma oranı  $15 \times 10^{-6}$  iken  $4 \text{ m s}^{-1}$  hızda ise  $15.6 \times 10^{-6}$  seviyesine çıkmıştır. Uygulanan aşındırma yükünün artması ile de spesifik aşınma oranı artmıştır.  $1 \text{ m s}^{-1}$  hızda ve  $30 \text{ N}$  aşındırma yükünün  $60 \text{ N}$ 'a çıkarılması ile spesifik aşınma oranı %82,  $2 \text{ m s}^{-1}$  hızda %45,  $3 \text{ m s}^{-1}$  hızda %16 ve  $4 \text{ m s}^{-1}$  kayma hızında ise %13 oranında artış göstermiştir. Hamilton ve Muñoz-Escalona (2019) cam ve karbon elyaf takviyeli PEEK kompozitlerle ilgili yaptıkları çalışmada genel olarak kayma hızının artması ile aşınma oranında artış olduğunu ifade etmişlerdir. Bu artışın sebebinin, artan kayma hızı ile polimerin yumuşama noktasına doğru sıcaklıkta bir artışa neden olduğunu ve bunun da daha yüksek yapışma seviyelerine yol açtığını, böylece spesifik aşınma oranını arttırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca, takviye malzemesi türünün ve ağırlık yüzdesinin de aşınma oranı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu söylemişlerdir.

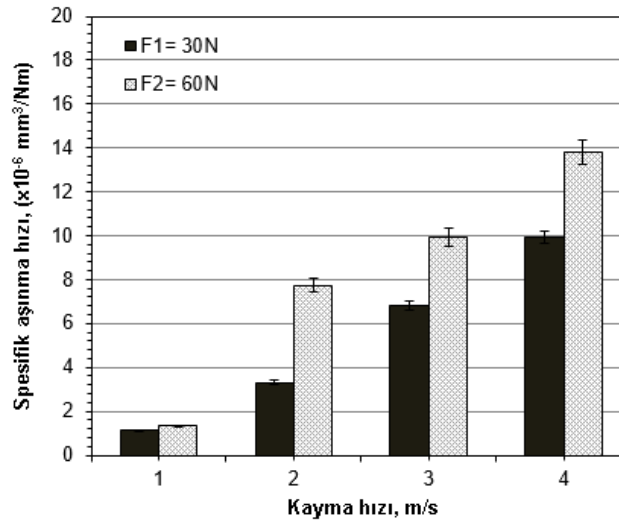


Şekil 7. Saf PEEK polimerinin farklı yükler altındaki aşınma oranı- kayma hızı ilişkisi

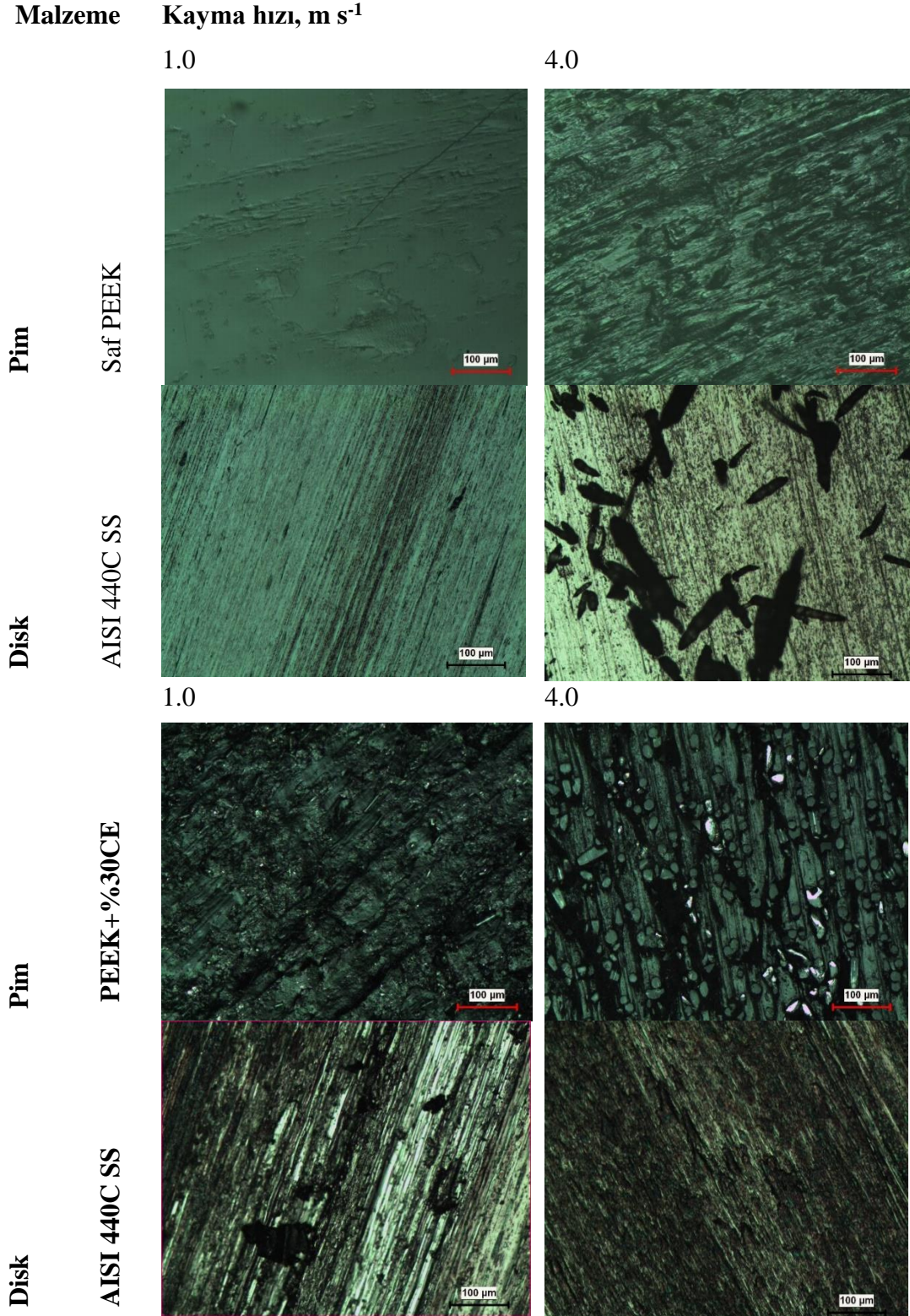
Şekil 8'de %30 cam elyaf takviyeli PEEK polimer kompozitin  $30 \text{ N}$  ve  $60 \text{ N}$  yükler altındaki kayma hızına bağlı olarak aşınma oranının değişimi verilmiştir. Kayma hızının artması ile birlikte hem  $30 \text{ N}$  aşındırma yükünde ve hem de  $60 \text{ N}$  aşındırma yükünde spesifik aşınma oranı artmıştır. Katkısız PEEK ile CE takviyeli PEEK'in spesifik aşınma oranının uygulanan yük ve hıza göre değişimi incelendiğinde benzer davranış gösterdiği görülmüştür. Fakat aşınma oranı değerlerinde önemli farkların olduğu aşikârdır. Yapılan tüm deneylerde CE takviyeli PEEK polimer kompozitin aşınma oranı değerleri katkısız PEEK polimerine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.  $30 \text{ N}$  aşındırma yükü altında yapılan deneylerde CE takviyeli PEEK kompozitin spesifik aşınma oranı  $1 \text{ m s}^{-1}$  hızda %67,  $2 \text{ m s}^{-1}$  hızda %53,  $3 \text{ m s}^{-1}$  hızda %47 ve  $4 \text{ m s}^{-1}$  hızda ise %18 oranında azalma olmuştur. Hamilton ve Muñoz-Escalona (2019) PEEK polimer matrisine ilave ettikleri %30 oranındaki cam elyafın kompozitin spesifik aşınma oranını %26 oranında azalttığını belirtmişlerdir. Katkısız PEEK'in sertliğinin  $211 \text{ HV}$  iken PEEK+%30CE'nin ise  $630 \text{ HV}$  değerine yükseldiğini rapor etmişlerdir. Araştırmacılar cam elyaf takviyeli PEEK kompozitin aşınma oranındaki bu azalmayı Archard denkleminde göre açıklamışlardır. Bu denkleme göre aşınma oranının azalması, pimin sertliğinin artması sonucunda malzemenin temas alanının azalmasıyla ilişkilendirilebilir. Cam elyaf, polimer ana matrisine göre daha sert ve aşınmaya karşı daha dirençli olduğu için, PEEK polimer ana matrisine ilave edilmesi sonucunda, kompozitlerin aşınma oranının azalmasına neden olmuştur. Aşınma oranındaki bu azalma kullanım sırasında malzemenin daha uzun, daha ekonomik, problemsiz ve/veya daha az problemliler olarak çalışmasına katkı sağlayacaktır.

Şekil 9'da  $60 \text{ N}$  aşındırma yükü altında katkısız PEEK ve PEEK+%30CE kompozitlerin pim ve disk yüzeylerinin optik resimleri verilmiştir. Pimin yüzeyinde gözlenen aşınma izlerinin derinliğinin,

yaşanan aşınmanın şiddetine bağlı olduğu bilinmektedir. Saf PEEK'in 1m s-1 hızdaki pim aşınma yüzeyindeki aşınma izlerinin derinliğinin 4 m s-1 hızda yapılan deneydeki izlere göre daha az olduğu söylenebilir. Yine aynı malzeme için disk yüzeyleri incelendiğinde hem 1 m s-1 hızda ve hem de 4 m s-1 hızda disk yüzeyinde koruyucu film tabakası oluşmuştur. Ancak 4 m s-1 hızda aşınmanın şiddetinin artması sonucunda disk yüzeyinde çok sayıda kopmuş polimer parçacıkları görülmektedir. PEEK+%30CE kompozitlerin pim aşınma yüzeyleri daha düzgün ve aşınma oyuk derinlikleri daha azdır. Özellikle 1m s-1 hızda disk yüzeyinde bazı bölgelerde koruyucu film tabakasının oluşmadığı ve ince çiziklerin olduğu görülmektedir. Bu durum taşıyıcı omurga görevi üstlenen cam elyafın aşınmaya karşı daha fazla direnç göstermesi ve çelik disk yüzeyinde çizikler oluşturmasından kaynaklanmıştır. Ancak hızın artması ile birlikte aşınma oranının da artması sonucunda bu durum ortadan kalkmıştır. Davim ve Cardoso (2009), Hamilton ve Muñoz-Escalona (2019), Li ve ark. (2013) aşınma sırasında pimlerin yüzeyinde aşınma izlerinin oluşumunun ilave edilen elyaflar tarafından önlenmeye çalışıldığını belirtmişlerdir. Bunun sonucunda elyaflara yakın yerlerde malzeme kaybının kesintiye uğrayarak etraflarında aşınma kalıntılarının biriktiğini ifade etmişlerdir. Song ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada katkısız PEEK'in aşınma iz derinliğinin 7.496  $\mu\text{m}$  iken PEEK+%30CE'nin ise 3.685  $\mu\text{m}$ 'ye gerilediğini bildirmişlerdir. Bu durum aşınma yüzeyinde koruyucu film tabakasının oluşumunu teşvik ederek aşınmanın azalmasını sağlamıştır.



Şekil 8. %30 cam elyaf takviyeli PEEK polimer kompozitinin farklı yükler altındaki aşınma oranı-kayma hızı ilişkisi



Şekil 9. Saf PEEK polimer ve PEEK+%30CE kompozitin 1 m s<sup>-1</sup> ve 4 m s<sup>-1</sup> kayma hızlarındaki pim ve disk aşınma yüzeylerinin optik mikroyapı görüntüleri (yük: 60 N)

## SONUÇ

Bu çalışmada saf PEEK ve %30 cam elyaf takviyeli PEEK kompozitin düşük ve yüksek kayma hızlarında aşınma ve sürtünme davranışları incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

1. Saf PEEK polimerin sürtünme katsayısı kayma hızının artmasına bağlı olarak azalmıştır. 30 N yük altında hızın 1.0 m s<sup>-1</sup>'den 2.0, 3.0 ve 4.0 m s<sup>-1</sup>'ye artırılmasıyla sürtünme

katsayısında azalma oranı sırasıyla %16.3, %24.5 ve %30.2 olmuştur. Benzer şekilde 60 N yük altında sürtünme katsayısındaki azalma ise sırasıyla %15.4, %25.3 ve %34.3 oranında olmuştur.

2. %30 cam elyaf takviyeli PEEK kompozitin sürtünme katsayısı da kayma hızının artmasına bağlı olarak azalmıştır. Sürtünme katsayısındaki azalma hızın  $1.0 \text{ m s}^{-1}$ 'den  $2.0$ ,  $3.0$  ve  $4.0 \text{ m s}^{-1}$ 'ye artırılmasıyla sırasıyla %1.7, %2.4 ve %11.5 oranında olmuştur. 60 N yük altındaki sürtünme katsayısındaki azalma oranı ise sırasıyla %2.1, %5.0 ve %15.2 olmuştur.

3. Deneyler esnasında sürtünmeden kaynaklı pim sıcaklıklarının artan hızla birlikte 60 N yükte daha fazla arttığı tespit edilmiştir. Saf PEEK polimeri için en düşük yüzey sıcaklığı  $56.4 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak gözlenirken en yüksek yüzey sıcaklığı ise  $83 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak tespit edilmiştir. %30 cam elyaf takviyeli PEEK kompoziti için ise en düşük ve en yüksek yüzey sıcaklığı sırasıyla  $42 \text{ }^\circ\text{C}$  ve  $68 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaşmıştır. PEEK ve PEEK kompozitin yüzey sıcaklıklarının camı geçiş sıcaklığı  $140\text{-}145 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında olan PEEK polimerin camı geçiş sıcaklığı altında olduğu tespit edilmiştir.

4. Saf PEEK yüksek performans polimerin aşınma oranı, kayma hızının artmasıyla artış göstermiştir. 30 N yük altında hızın  $1.0 \text{ m s}^{-1}$  den  $2.0$ ,  $3.0$  ve  $4.0 \text{ m s}^{-1}$ 'ye artırılmasıyla aşınma oranındaki artış sırasıyla %66, %232 ve %258 oranında olmuştur. Yine 60 N yük altında aşınma oranındaki artış sırasıyla %34, %111 ve %118 oranında olmuştur.

5. Saf PEEK polimerine benzer şekilde %30 cam elyaf takviyeli PEEK kompozitin aşınma oranı da kayma hızının artmasına bağlı olarak artış göstermiştir. Aşınma oranındaki artış hızın  $1.0 \text{ m s}^{-1}$ 'den  $2.0$ ,  $3.0$  ve  $4.0 \text{ m s}^{-1}$ 'ye çıkarılmasıyla sırasıyla %198, %516 ve %794 oranında elde edilmiştir. 60 N yük altında aşınma oranındaki artış sırasıyla %485, %652 ve %945 oranında olmuştur.

6. Saf PEEK ve cam elyaf takviyeli PEEK polimerlerinin aşınma hızları karşılaştırıldığında katkısız PEEK polimerinin daha fazla aşındığı tespit edilmiştir. Cam elyafı PEEK kompoziti düşük kayma hızı ve yüklerde çalışması önerilmektedir. 30 N yük ve  $1.0 \text{ m s}^{-1}$  kayma hızında saf PEEK polimerine göre yaklaşık 2.46 kez daha dirençli olduğu tespit edilmiştir. Yüksek kayma hızında ( $4 \text{ m s}^{-1}$ ) ise yaklaşık %30 oranında daha dirençli olduğu belirlenmiştir.

7. PEEK içerisindeki %30 oranındaki cam elyaf yüksek hızlarda kırılarak kompozitin aşınma oranının artmasına sebep olmaktadır.

8. Endüstride yüksek sıcaklık, korozyon, kimyasal direnç ve aşınma direnci istenen uygulamalarda burç, yatak gibi makine elemanlarının seçiminde %30 cam elyafı PEEK kompoziti tercih edilebilir. Çünkü düşük yük ( $30\text{N}$ ) ve hızlarda ( $1 \text{ m s}^{-1}$ ) katkısız PEEK polimerine göre en az 2.46 kez daha fazla aşınma dirençli olduğu belirlenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Yazarlar, desteklerinden dolayı Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje No: 008-2020) teşekkürü bir borç bilir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Ashby MF, Jones DRH, 1998. Engineering materials 2, Butterworth Heinemann, Oxford.
- Davim PJ, Cardoso R, 2009. Effect of the reinforcement (carbon or glass fibres) on friction, and wear behaviour of the PEEK against steel surface at long dry sliding. Wear, 266, 795–799.

- Demir ME, Çelik YH, Kılıçkap E, 2019. Cam ve karbon elyaf takviyeli kompozitlerde elyaf cinsinin, yükün, kayma hızı ve mesafesinin abrazyon aşınmaya etkisi. *Politeknik Dergisi*, 22(4): 811-817.
- Doumeng M, Ferry F, Delbé K, Mérian, T, Chabert, F, Berthet F, Marsan, O, Nassiet V, Denape J, 2019. Evolution of crystallinity of PEEK and glass-fibre reinforced PEEK under tribological conditions using Raman spectroscopy. *Wear*, 426–427:1040–1046.
- Friedrich K, 2018. Polymer composites for tribological applications, advanced industrial and engineering. *Polymer Research*. 1, 3-39.
- Gandhi R, Jayawant A, Bhalerao A, Dandagwhal R, 2018. Applicability of composite polymer gear in low RPM applications – a review. *Int. J. Eng Sci Invent*, 7:36–41.
- Greene E, 1999. *Marine Composites* Second edition, Annapolis, ISBN 0-9673692-0-7 ABD.  
<https://turkish.alibaba.com/product-detail/PEEK-plastic-shaft-sleeve-PEEK-CA30-556044962.html>  
<https://tr.bestrubberplastic.com/cnc-machining-service/peek-machining-service/peekbushing.html>.
- Hamilton S, Muñoz-Escalona P, 2019. Enhancement of wear properties of a polyetheretherketone polymer by incorporation of carbon and glass fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 47587 1-11.
- Hanchi J, Eiss NS, 1997. Dry sliding friction and wear of shortcarbon-fiber-reinforced polyetheretherketone (PEEK) at elevated temperatures. *Wear*, 203-204 380-386.
- Harsha A.P, Wasche R, 2018. Influence of temperature on friction and wear characteristics of polyetherketones and their composites under reciprocating sliding condition. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27(10) 5438.
- Hausberger A, Stiller T, Kappl C, Hensgen, L, Grün F, 2021. Improving the tribological properties of technical polymers with metal sulphide compounds. *Lubricants*, 9, 91.
- Hearle J.W, 2001, *High-performance fibres*, CRC Press, Cambridge.
- Hu J, 2008. *3-d fibrous assemblies: Properties, applications and modelling of three-dimensional textile structures*. Woodhead Publishing Limited.
- Jacobs O, Jaskulka R, Yan C, Wu, W. 2005. On the effect of counter-face material and aqueous environment on the sliding wear of various PEEK compounds. *Tribology Letters*, 18, 3.
- Jin Z, Yao Zhenqiang, Sun Y, Shen H, 2022. Loading capacity of PEEK blends in terms of wear rate and temperature. *Wear*, 496-497 204306.
- Kalaycı E, Avinç O, Yavaş A, 2017. Poli-eter-eter-eton (Peek) Lifleri, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fen Bilimleri Dergisi. Cilt 38, No. 2 ISSN: 1300-1949.
- Li E.Z, Xu BS, Wang HD, Guo WL, 2013. The tribological behavior of glass fiber-reinforced polyetheretherketone composite under dry sliding and water lubrication. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 32(5) 318–329.
- Li EZ, Guo WL, Wang HD, Xu BS, Liu XT, 2013. Research on Tribological Behavior of PEEK and glass fiber reinforced PEEK composite. *Physics Procedia*, 50 453–460.
- May R, 1988. Poly-ether-ether-ketones, in: HF. Mark NM, Bikales CG, Overberger G, Menges JI, Kroschwitz (Eds.). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, New York, pp.313-320.
- Myshkin NK, Pesetskii SS, Grigoriev AY, 2015. *Polymer Tribology: Current State and Applications*. *Tribology in Industry*, 37(3) 284-290.
- Özer H. 2015. Sürekli cam elyaf takviyeli termoplastik kompozit malzemelerin geliştirilmesi ve mekanik özelliklerinin deneysel olarak belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Padhan M, Marathe U, Bijwe J, 2020. Tribology of Poly(etherketone) composites based on nanoparticles of solid lubricants. *Composites Part B*, 201 108323.

- Pihtili H, Tosun N, 2002. Effect of load and speed on the wear behavior of woven glass fabrics and aramid fibre reinforced composites. *Wear*, 252 11–12: 979–984.
- Şafak D, 2001. Plastik enjeksiyon kalıplarının tasarım bakımından incelenmesi ve uygulamalı tasarım örneği. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Schmidlin PR, Stawarczyk B, Wieland M, Attin T, Ha`mmerle CH, Fischer J, 2010. Effect of different surface pre-treatments and luting materials on shear bond strength to PEEK. *Dental Material*, 26(6):553-559.
- Sharma S, ve Gupta K, 2012. Mechanical and abrasive wear characterization of bidirectional and chopped E-glass fiber reinforced composite materials. *Materials and Design*, 35, 467–479.
- Song J, Lioa Z, Shi H, Xiang D, Liu Y, Liu W, Peng Z, 2017. Fretting wear study of peek-based composites for bio-implant application. *Tribology Letters*, 65:150.
- Sümer M, Ünal H, Mimaroglu A, 2008. Evaluation of tribological behavior of PEEK and glass fibre reinforced PEEK composite under dry sliding and water lubricated conditions. *Wear*, 265 1061–1065.
- Tatsumi G, Ratoi M, Shitara Y, Hasegawa S, Sakamoto K, Mellor B.G, 2021. Mechanism of oil-lubrication of PEEK and its composites with steel counterparts. *Wear*, 486-487 204085.
- Teng X, Wen L, Lv Y, Tang W, Zhao X, Chen C, 2018. Effects of potassium titanate whisker and glass fiber on tribological and mechanical properties of PTFE/PEEK blend. *High Performance Polymers*, 30(6) 752–764.
- Ünal H, Ermiş K, 2021. Polietereketon ve kompozitlerinin polyester matrisli termoset kompozit malzemesine karşı aşınma ve sürtünme performanslarının incelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(1): 450-463.
- Xie G.Y, Sui G.X, Yang R, 2011. Effects of potassium titanate whiskers and carbon fibers on the wear behavior of polyetheretherketone composite under water lubricated condition. *Composites Science and Technology*, 71 828–835.
- Yamamoto Y, Hashimoto M, 2004. Friction and wear of water lubricated PEEK and PPS sliding contacts Part 2. composites with carbon or glass fibre. *Wear*, 257 181–189.
- Yılmaz T, 2002. PEEK (polietereketon) ve kompozitlerinde kısa fiber takviyesi ve mikroyapının tribolojik özelliklere etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

**To Cite:** Yazıcılar B, Chang Y L, Nadar M, Bezirganoglu I, 2022. CaO and Graphene Oxide Enhances Drought Stress from Callus Tissues of *Medicago sativa* L. Cultivars. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2450 - 2458.

### CaO and Graphene Oxide Enhances Drought Stress from Callus Tissues of *Medicago Sativa* L. Cultivars

Büşra Yazıcılar<sup>1</sup>, Yen Ling Chang<sup>2</sup>, Muthukumar Nadar<sup>3</sup>, İsmail Bezirganoglu<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** Drought stress can be described as multidimensional stress factors affecting plants' growth, development, and productivity. In order to reduce the adverse impact of drought stress, a plethora of attempts have been employed. Among those attempts, nano-engineered particles have gained a remarkable attention. Of the relevant particles, calcium oxide (CaO) and graphene oxide (GO) have been well-documented to positively regulate and mediate the plant growth system through shifting physiological biochemical and molecular aspects of the plant. The solo impacts of the nanoparticles are well-known but their interactions were not assayed for *Medicago sativa* L. cultivars. For that reason, the present study investigates the impact of CaO NPs and GO on the response and regulation of the defensive mechanism in alfalfa (*Medicago sativa* L.) callus in drought stress-suffered cultivars.

The activation of CaO-GO can be induced with mannitol in the callus of alfalfa cultivars. Dry and fresh weight values were determined in callus samples. There were significant differences between cultivars and concentration. In terms of MDA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, proline content, it was observed that the Ca<sup>2+</sup> NPs application was important, and it showed a strong link with the resistance degree of cultivars. Erzurum cultivar was observed for better proline content with 1.5 ppm GO. MDA activities demonstrated an increasing trend concerning concentrations of mannitol and nanoparticles. The MDA highest activity was observed with 1/2 ppm CaO+0.5/1.5 ppm GO (0.1849 mg/g FW) in the Erzurum. However, the Erzurum cultivar responded with better H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> content with 100 mM mannitol +0.5 ppm (0.1017 mg/g FW). This result has presented, under *in vitro* conditions, that the supplementation of CaO and GO can importantly reduce the negative impacts of drought stress on alfalfa callus; additionally, it has been seen that the dosages of nanoparticle and mannitol are also important.

**Keywords:** Alfalfa, nanoparticles, mannitol, *in vitro* culture

<sup>1</sup>Büşra Yazıcılar ([Orcid ID: 0000-0003-2465-7579](https://orcid.org/0000-0003-2465-7579)), <sup>1</sup> İsmail Bezirganoglu ([Orcid ID: 0000-0003-4079-5998](https://orcid.org/0000-0003-4079-5998)), Erzurum Teknik University, Department of Molecular Biology and Genetics, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup>Yen Ling Chang ([Orcid ID: 0000-0002-2460-1834](https://orcid.org/0000-0002-2460-1834)), Dayeh University, Department of molecular biotechnology, Taiwan

<sup>3</sup>Muthukumar Nadar ([Orcid ID: 0000-0001-8806-0291](https://orcid.org/0000-0001-8806-0291)), Department of biotechnology, Karunya University, India

\* **Corresponding Author:** İsmail Bezirganoglu, e-mail: ismail.bezirganoglu@erzurum.edu.tr

This study was produced from Büşra Yazıcılar's PhD thesis.

The article was presented orally at the "7th international congress on innovative scientific approaches" held in Samsun on 19-20 May 2022.

## INTRODUCTION

Drought is one of the most significant abiotic stress, emerging due to many reasons, viz. excessive salt, alters temperatures, and lower rainfall and the other environmental factors. Drought is a multi-dimensional stress and defined as a water deficit or period without significant rainfall, which negatively impacts crop growth and developments (Xiong et al. 2020; Ayyaz et al., 2021; Bano et al., 2021). A few plant species have developed strategies drought stress, but these mechanisms are complex physiological conditions and rely on the crop species. General, annual plants have a mechanism called escape and tolerance in response to drought stress. It shows a broad range of mechanisms such as proline, carbohydrates, maintaining cell homeostasis, decreased photosynthetic accumulation and altered gene expression as well as enzyme activities (Shi et al., 2021a; Castroluna et al., 2014). Nanotechnology has a significant role in industry, food, agriculture, health and pharmaceutical sectors (Kokura et al., 2010; Singh et al., 2008; Tiede et al., 2008). Recently reports have reported that small particles are participated in different morphological and biochemical pathways that control crop growth and development, as well as abiotic stress responses (Arora et al. 2012; Regier et al. 2015). The application of nanoparticles in agriculture is important to prevent the use of pesticides, increase crop yield, and minimize environmental conditions factors (Le 2019; Usman et al. 2020).  $\text{Ca}^{2+}$  is a macro element that acts as a secondary regulator in plant growth and development (Bothwell and Ng 2005).  $\text{Ca}^{2+}$  is an important in cell signal transmitted for gene function and cell division and is participated a several of plant life cycle including hormone regulations, cell growth, light signaling and stress response. It provides intercellular communication in the plasma membrane, as well as conferring resistance in response to environmental stress factors (Sanders et al., 20002; Kapilan et al., 2018).  $\text{Ca}^{+2}$  has a high importance during drought defence mechanisms and inhibits the expanding of drought via several series of physiological and molecular changes (Kong et al., 2013; Shao et al., 2008). Graphene, a new type of nanomaterial, is commonly due to its many traits. Graphene oxide (GO) is one of the most important graphene derivatives as it can be modified and contains many oxygen-containing hydrophilic functional groups (Nazari et al., 2020). GO has greater surface activity and better biocompatibility than graphene (Chong et al., 2014). In recent years, it has a significant function in the agricultural field, especially in improving plant growth and development. *M. sativa* is a perennial forage legume plant with high nutritional value. *M. sativa* is the most preferred plant species among leguminous forage crops due to its longevity and being more resistant to environmental conditions (Jiang et al 2006). In addition, *M. sativa* is used as a model plant in tissue culture and genetic engineering studies, since it has a higher *in vitro* regeneration ability among legumes (Salih et al., 2019). The aim of this study was to increase the resistance elicited by the synergistic effect of  $\text{Ca}^{2+}$  NPs and GO from drought stress in *M. sativa* callus. The previous have clearly reported the positive effects of either solo CaO or Go treatments. However, their interactions or combinational treatments have not been investigated. We designed and hypothesized that combination treatments of CaO and GO would enhance the tolerance of alfalfa against drought stress.

## MATERYAL ve METOT

### Plant Material and Callus Induction

In our study, two different *M. sativa* cultivars (Erzurum and Konya) were used as the material for the response to CaO NP and GO nanoparticulate. The mature seeds were sterilized with 1% NaOCl for 5 min, washed several times with sterile distilled water. Then, The mature seeds were transferred in plates including full MS medium (Murashige and Skoog 1962) for 2 weeks at  $25 \pm 1$  and in 16 h



light/8 h dark photoperiod at 1500 lx illumination intensity. Leaf explants were removed aseptically using forceps and placed on MS medium (Murashige and Skoog 1962) with 2 mg L<sup>-1</sup> glycine, 1 mg L<sup>-1</sup> 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid), 1 mg L<sup>-1</sup> kinetin 100 mg L<sup>-1</sup> myo-inositol, 0.5 mg L<sup>-1</sup> nicotinic acid, 0.5 mg L<sup>-1</sup> pyridoxine HCl, 0.1 mg L<sup>-1</sup> of thiamine HCl vitamins, 1.95 g of MES, 50 mg L<sup>-1</sup> of ascorbic acid, 20 g of sucrose, solidified with 7 g of agar and the pH adjusted to 5.8 before autoclaving. The leaf explants were incubated in total darkness at 25 ± 1 °C temperature for one month.

### Drought stress treatment

Erzurum and Konya leaf explants were used for callus induction in MS (Murashige and Skoog 1962) medium consist of 1 mg L<sup>-1</sup> 2,4-D and 1mg L<sup>-1</sup> kinetin for 1 month. Then, callus samples were placed under two different drought stresses, (Murashige and Skoog 1962) 1 mg L<sup>-1</sup> 2,4-D and 1mg L<sup>-1</sup> kinetin in the presence of 50–100 mM mannitol consists of 0.5 ppm and 1.5 ppm Grafen oxide and Ca<sup>2+</sup> nanoparticulate. For the GO nanoparticle, callus was transferred to 1 mg L<sup>-1</sup> 2,4-D and 1mg L<sup>-1</sup> kinetin in the presence of 50 and100 mM mannitol 0.5 ppm and 1.5 ppm GO nanoparticulate for one month. For the CaO nanoparticule, callus was transferred to 1 mg L<sup>-1</sup> 2,4-D and 1mg L<sup>-1</sup> kinetin in the presence of 50 and100 mM mannitol 0.5 ppm and 1.5 ppm Ca<sup>2+</sup>nanoparticulate for one month. The experiment period was one month.

### Determination of callus dry and fresh weight

The total number of leaf explants, callus colour, characteristics and induction percentage in a petri dish was evaluated after 1 months. The callus induction percentage and the fresh weight of the callus were measured. Number of days obtained for the explant to generate callus was calculated in each cultivar. The fresh mass of callus was obtained after 35 days of incubation and expressed as gram. Callus patterns of accepted fresh weight were dried to fixed weights in an oven adjusted at 50°C for 24 h (Uzun,1997).

### Quantification of proline content

For quantification, 0.1 g callus sample was homogenized with 3% sulfosalicylic acid (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S). The homogenate obtained was added to ninhydrin and glacial acetic acid and kept in a 100°C sub-bath for 1 hour. Toluene was added to the resulting mixture and 520 nm measurement was made in the spectrophotometer. Proline standard graphics were created and calculations were made (Rodriguez et al., 2005).

### Determination of malondialdehyde (MDA) content

Regarding MDA content, 0.2 g *M. sativa* callus were homogenized with 0.1% TCA (Trichloroacetic acid). 20%TCA and 0.5% TBA (Thiobarbituric Acid) were added to the obtained homogenate and incubated in a 98°C water bath. The resulting homogenate was measured at 532 and 600 nm in the spectrophotometer. (Erdal, 2012).

### Determination of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

For assaying content of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.2 g *M. sativa* callus (Erzurum and Konya) were homogenized with TCA and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and KI were added to the resulting supernatant. The resulting homogenate was measured at 390 nm (Velikova et al., 2000).

### Statistical analysis

This study was carried out in 3 repetitions. Two-way ANOVA test was performed using SPSS 25.0 program. The means were separated using Duncan test ( $p < 0.005$ )

## RESULTS AND DISCUSSION

Previous studies have shown that plant macro and micro elements play a basal function in alleviating drought stress in plant species (Cheong et al. 2007). However, despite the significant signalling role of CaO in plant defences to various environmental stresses, researches for the potential role of CaO and GO in drought stress resistance in *M.sativa* have not been elaborately studied. In our study, determining the responses of *M.sativa* to mannitol stress and nano treatment of CaO and GO displayed that the higher fresh weight in callus is associated with higher proline accumulation in callus which positively increases the MDA and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. We clearly display that the treatment of GO and CaO to *M.sativa* plants could be a beneficial method to enhance drought tolerance. The fresh and dry values revealed a large range of variation among cultivars for mannitol stress treatments, ranging from 0.0120 to 0.114 g. For Erzurum cultivar, the best value was found in *control* (0.0932 g) and 1.5 ppm GO (0.0933 g) treatments with the same amounts, followed by '50 mM mannitol+2 ppm CaO+ 0.5 ppm GO (0.1140 g)' and 100 mM mannitol (0.0841 g). For Konya cultivar, the highest callus weight was obtained 100 mM mannitol+1.5 ppm GO (0.1280 g), followed by 50 mM mannitol +0.5 ppm GO (0.1260 g) concentration and 1 ppm CaO+ 0.5 ppm GO (0.1212 g) (Table. 1).

**Table 1.** Ratio of callus dry weight to fresh weight of *M. sativa* cultivars (Konya and Erzurum)

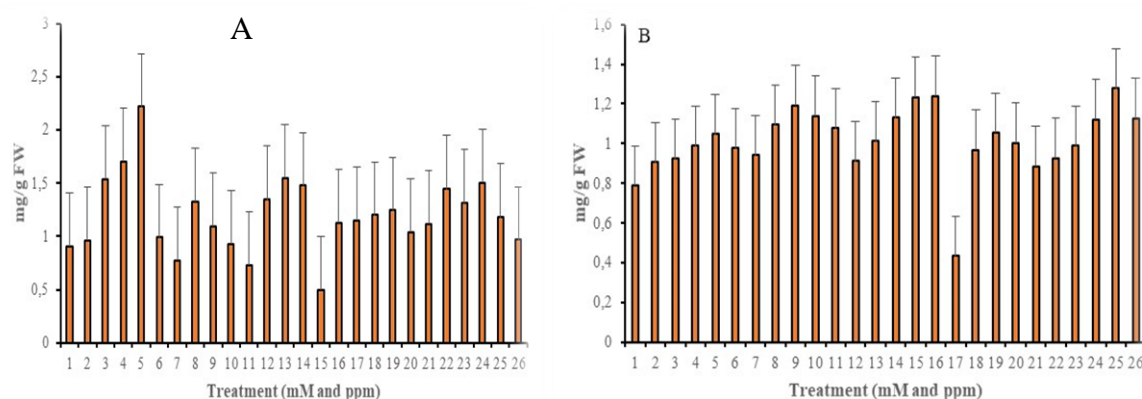
Treatment	Dry/Fresh Weight (g)	
	Erzurum	Konya
<b>Control</b>	0.0932±0.00015 <sup>c</sup>	0.1100±0.001 <sup>P</sup>
1 ppm CaO	0.0581±0.00010 <sup>ef</sup>	0.0774±0.00007 <sup>n</sup>
2 ppm CaO	0.0519±0.01897 <sup>f</sup>	0.0702±0.00078 <sup>P</sup>
0.5 ppm GO	0.0321±0.00010 <sup>ij</sup>	0.0797±0.00657 <sup>l</sup>
1.5 ppm GO	0.0933±0.00010 <sup>c</sup>	0.0966±0.0006 <sup>o</sup>
1 ppm CaO+0.5 ppm GO	0.0430±0.00010 <sup>gh</sup>	0.1212±0.00073 <sup>c</sup>
1 ppm CaO+1.5 ppm GO	0.0091±0.00010 <sup>l</sup>	0.0772±0.00069 <sup>h</sup>
2 ppm CaO+0.5 ppm GO	0.0620±0.00100 <sup>e</sup>	0.0780±0.00095 <sup>mm</sup>
2 ppm CaO+1.5 ppm GO	0.0450±0.00100 <sup>g</sup>	0.0539±0.00008 <sup>f</sup>
1/2 ppm CaO+0.5/1.5 ppm GO	0.0260±0.00100 <sup>jk</sup>	0.0740±0.00095 <sup>o</sup>
50 mM mannitol	0.0081±0.0001 <sup>l</sup>	0.0984±0.00007 <sup>h</sup>
50 mM mannitol+1 ppm CaO	0.0910±0.001 <sup>c</sup>	0.0493±0.00009 <sup>e</sup>
50 mM mannitol+2 ppm CaO	0.0061±0.0001 <sup>l</sup>	0.1013±0.0009 <sup>g</sup>
50 mM mannitol+0.5 ppm GO	0.0230±0.001 <sup>k</sup>	0.1260±0.001 <sup>b</sup>
50 mM mannitol+1.5 ppm GO	0.0120±0.001 <sup>l</sup>	0.0893±0.00008 <sup>j</sup>
50 mM mannitol+1 ppm CaO+0.5 ppm GO	0.0370±0.001 <sup>hi</sup>	0.1136±0.00009 <sup>d</sup>
50 mM mannitol+2 ppm CaO+0.5 ppm GO	0.1140±0.001 <sup>a</sup>	0.1213±0.00059 <sup>c</sup>
50 mM mannitol+2 ppm CaO+1.5 ppm GO	0.0570±0.001 <sup>ef</sup>	0.0053±0.00001 <sup>y</sup>
100 mM mannitol	0.0841±0.0001 <sup>d</sup>	0.0538±0.00199 <sup>f</sup>
100 mM mannitol+1 ppm CaO	0.0323±0.0001 <sup>jk</sup>	0.1212±0.00072 <sup>c</sup>
100 mM mannitol+2 ppm CaO	0.0441±0.0001 <sup>g</sup>	0.0181±0.00008 <sup>u</sup>
100 mM mannitol+0.5 ppm GO	0.0552±0.0001 <sup>f</sup>	0.0293±0.00009 <sup>t</sup>
100 mM mannitol+1.5 ppm GO	0.1071±0.0001 <sup>b</sup>	0.1280±0.00004 <sup>a</sup>
100 mM mannitol+1 ppm CaO+0.5 ppm GO	0.1040±0.0006 <sup>b</sup>	0.0135±0.00006 <sup>v</sup>
100 mM mannitol+2 ppm CaO+0.5 ppm GO	0.0261±0.0001 <sup>kl</sup>	0.1032±0.00006 <sup>f</sup>
100 mM mannitol+2 ppm CaO+1.5 ppm GO	0.1061±0.0001 <sup>b</sup>	0.0787±0.00006 <sup>lm</sup>

1: Control, 2: 1 ppm CaO, 3: 2 ppm CaO, 4: 0.5 ppm GO, 5: 1.5 ppm GO, 6: 1 ppm CaO+0.5 ppm GO, 7: 1 ppm CaO+1.5 ppm GO, 8: 2 ppm CaO+0.5 ppm GO, 9: 2 ppm CaO+1.5 ppm GO, 10: 1/2 ppm CaO+0.5/1.5 ppm GO, 11: 50 mM mannitol, 12: 50 mM mannitol/1 ppm CaO, 13: 50 mM mannitol/2 ppm CaO, 14: 50 mM mannitol/0.5 ppm GO, 15: 50 mM mannitol/1.5 ppm GO, 16: 50 mM mannitol+1 ppm CaO+0.5 ppm GO, 17: 50 mM mannitol+2 ppm CaO+0.5 ppm GO, 18: 50 mM mannitol+2 ppm CaO+1.5 ppm GO, 19: 100 mM mannitol, 20: 100 mM mannitol+1 ppm CaO, 21: 100 mM mannitol+2 ppm CaO, 22: 100 mM mannitol+0.5 ppm GO, 23: 100 mM mannitol+1.5 ppm GO, 24: 100 mM mannitol+1 ppm CaO+0.5 ppm GO, 25: 100 mM mannitol+2 ppm CaO+0.5 ppm GO, 26: 100 mM mannitol+2 ppm CaO+1.5 ppm GO

*M.sativa* cultivars Erzurum and Konya displayed important callus formation, but the capacity for callus formation and embryogenic differentiation reduced under mannitol stress in both cultivars.

CaO and Graphene Oxide Enhances Drought Stress from Callus Tissues of *Medicago Sativa* L. Cultivars

Increased levels of mannitol (50 and 100 mM) were used to induce drought stress. There was decline in callus formation percentage and embryogenic maintenance frequency with increasing levels of mannitol stress. Our results verify the findings of Abdelsalam et al. (2022) where they displayed an expected decline in development of sugarcane callus on mannitol stress medium. They also displayed that the effect of callus induction varied importantly on the genotype and mannitol concentrations. At higher concentrations, GO increased the fresh weight of callus compared to other treatments. However, the expected increase in CaO was not observed. These results displayed that *M.sativa* callus which were treated with GO alleviated severe stress and withstood mannitol better than CaO and mannitol alone. This is consistent with earlier the reports displaying that callus fresh weight is highly linked to genotypes Errabii et al. (2007) who detected a reduce in the water content and a radical effect on  $\text{Na}^+$  concentrations in sugarcane callus under both mannitol and NaCl. Proline contents were affected in the long-term and short-term callus of two *M.sativa* cultivars both in 0.5 ppm and 1.5 ppm conditions of GO and CaO after mannitol treatments. A slightly higher proline was detected in the mannitol treatment in the Konya cultivar than Erzurum. The highest value was found in 1.5 ppm GO (2.217 mg/g FW) in Erzurum cultivar and 100 mM mannitol + 2 ppm CaO + 0.5 ppm GO (1.279 mg/g FW) in Konya cultivar (Figure 1). The stress severity development in response to mannitol treatments was at different levels; Konya cultivar exhibited a enough elimination of drought stress severity that was mostly due to a higher activity of  $\text{Ca}^{2+}$  NPs while that of the Erzurum cultivar was slowly increased, which could likely be a outcome of interactions between nanoparticule and plant growth regulators in the growth medium. These indicate that genotype of tolerance responses to stress factors can be important factor.



**Figure 1.** The contents of proline of two varieties affected by drought (A) The accumulation of proline of Erzurum *M.*

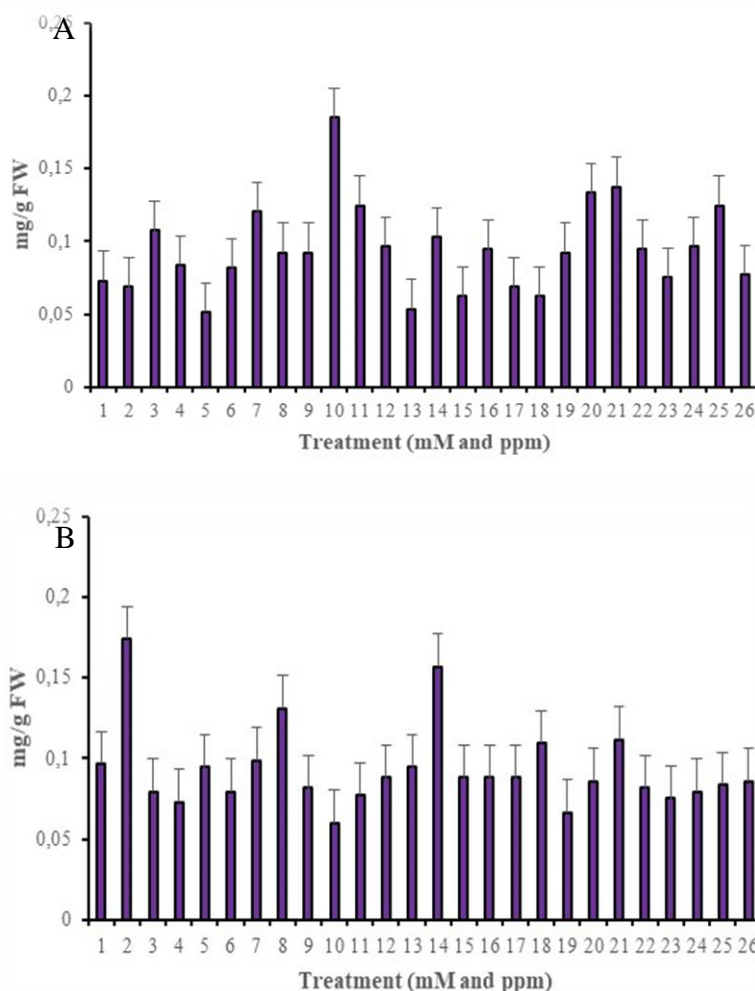
*sativa* cultivar during drought stress. (B) The accumulation of proline of Konya *M. sativa* cultivar during drought stress

Control, 2: 1 ppm CaO, 3: 2 ppm CaO, 4: 0.5 ppm GO, 5: 1.5 ppm GO, 6: 1 ppm CaO+0.5 ppm GO, 7: 1 ppm CaO+1.5 ppm GO, 8: 2 ppm CaO+0.5 ppm GO, 9: 2 ppm CaO+1.5 ppm GO, 10: 1/2 ppm CaO+0.5/1.5 ppm GO, 11: 50 mM mannitol, 12: 50 mM mannitol/1 ppm CaO, 13: 50 mM mannitol/2 ppm CaO, 14: 50 mM mannitol/0.5 ppm GO, 15: 50 mM mannitol/1.5 ppm GO, 16: 50 mM mannitol+1 ppm CaO+0.5 ppm GO, 17: 50 mM mannitol+2 ppm CaO+0.5 ppm GO, 18: 50 mM mannitol+2 ppm CaO+1.5 ppm GO, 19: 100 mM mannitol, 20: 100 mM mannitol+1 ppm CaO, 21: 100 mM mannitol+2 ppm CaO, 22: 100 mM mannitol+0.5 ppm GO, 23: 100 mM mannitol+1.5 ppm GO, 24: 100 mM mannitol+1 ppm CaO+0.5 ppm GO, 25: 100 mM mannitol+2 ppm CaO+0.5 ppm GO, 26: 100 mM mannitol+2 ppm CaO+1.5 ppm GO

GO treatments demonstrated a high impact of drought stress that was mostly due to common physiological properties whereas CaO was gradually promoted. A high concentration of GO and CaO NPs can importantly increase the content of the proline. Therefore, protective traits of CaO and GO NPs are dependent on the type of NPs and concentration. Similar results were detected in terms of proline accumulation, which is an effective method for stressed plant tissues and cells (Elrys et al. 2020; Sitohy et al. 2020). Among two cultivars, a greatly higher MDA activity was detected

CaO and Graphene Oxide Enhances Drought Stress from Callus Tissues of *Medicago Sativa* L. Cultivars

in Erzurum cultivar 1/2 ppm CaO+0.5/1.5 ppm GO (0.1849 mg/g FW) whereas Konya cultivar 1 ppm CaO (0.1742 mg/g FW) showed a lower trend in mannitol treatments *in vitro*, conditions. There was a detectable difference between nanoparticle concentration and mannitol treatments. The MDA lowest activity was found to 1/2 ppm CaO+0.5/1.5 ppm GO (0.0662 mg/g FW) in the Konya cultivar while the lowest activity was found 1.5 ppm GO (0.0516 mg/g FW) in Erzurum cultivar (Figure 2).



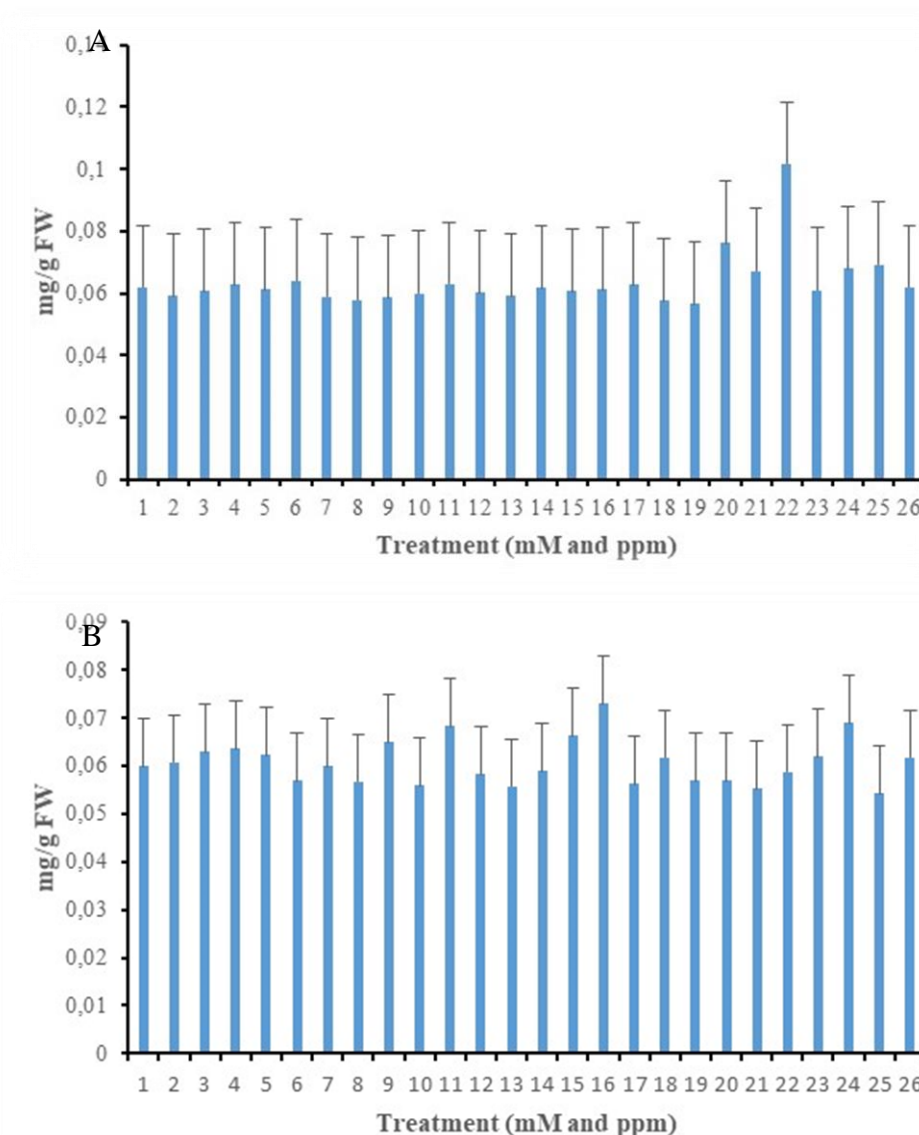
**Figure 2.** The contents of MDA of two varieties affected by drought (A) The accumulation of MDA of Erzurum *M. sativa* cultivar during drought stress. (B) The accumulation of MDA of Konya *M. sativa* cultivar during drought stress

Control, 2: 1 ppm CaO, 3: 2 ppm CaO, 4: 0.5 ppm GO, 5: 1.5 ppm GO, 6: 1 ppm CaO+0.5 ppm GO, 7: 1 ppm CaO+1.5 ppm GO, 8: 2 ppm CaO+0.5 ppm GO, 9: 2 ppm CaO+1.5 ppm GO, 10: 1/2 ppm CaO+0.5/1.5 ppm GO, 11: 50 mM mannitol, 12: 50 mM mannitol/1 ppm CaO, 13: 50 mM mannitol/2 ppm CaO, 14: 50 mM mannitol/0.5 ppm GO, 15: 50 mM mannitol/1.5 ppm GO, 16: 50 mM mannitol+1 ppm CaO+0.5 ppm GO, 17: 50 mM mannitol+2 ppm CaO+0.5 ppm GO, 18: 50 mM mannitol+2 ppm CaO+1.5 ppm GO, 19: 100 mM mannitol, 20: 100 mM mannitol+1 ppm CaO, 21: 100 mM mannitol+2 ppm CaO, 22: 100 mM mannitol+0.5 ppm GO, 23: 100 mM mannitol+1.5 ppm GO, 24: 100 mM mannitol+1 ppm CaO+0.5 ppm GO, 25: 100 mM mannitol+2 ppm CaO+0.5 ppm GO, 26: 100 mM mannitol+2 ppm CaO+1.5 ppm GO

MDA content is known to be a marker of oxidative stress. In *M. sativa* callus, It was importantly increased under mannitol stress treatments and the impacts of nanoparticles on MDA content are well related with the drought resistance ability. A similar result of MDA activity of triticale callus with CaO nanoparticle treatments under salt stress was also reported (Yazıcılar et al. 2021).

The amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in two tested cultivars was significantly affected by mannitol stress. Erzurum 100 mM mannitol+0.5 ppm GO (0.1017 mg/g FW) was higher than Konya 100 mM mannitol+1 ppm CaO+0.5 ppm GO (0.0690 mg/g FW). The lowest H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> amount was found in only treatments of 100 mM mannitol (0.0567 mg/g FW) in Erzurum cultivar, the lowest membrane damage

was found in concentration of 100 mM mannitol+2 ppm CaO+0.5 ppm GO (0.0543 mg/g FW) in Konya cultivar (Figure 3).



**Figure 3.** Changes of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> level in two *M. sativa* varieties after drought treatment (A) The accumulation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of Erzurum *M. sativa* cultivar during drought stress. (B) The accumulation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of Konya *M. sativa* cultivar during drought stress

1: Control, 2: 1 ppm CaO, 3: 2 ppm CaO, 4: 0.5 ppm GO, 5: 1.5 ppm GO, 6: 1 ppm CaO+0.5 ppm GO, 7: 1 ppm CaO+1.5 ppm GO, 8: 2 ppm CaO+0.5 ppm CaO+1.5 ppm GO, 10: 1/2 ppm CaO+0.5/1.5 ppm GO, 11: 50 mM mannitol, 12: 50 mM mannitol/1 ppm CaO, 13: 50 mM mannitol/2 ppm CaO/0.5 ppm GO, 15: 50 mM mannitol/1.5 ppm GO, 16: 50 mM mannitol+1 ppm CaO+0.5 ppm GO, 17: 50 mM mannitol+2 ppm CaO+0.5 ppm GO, 19: 100 mM mannitol, 20: 100 mM mannitol+1 ppm CaO, 21: 100 mM mannitol+2 ppm CaO, 22: 100 mM mannitol/0.5 ppm GO, 23: 100 mM mannitol+1.5 ppm GO, 24: 100 mM mannitol+1 ppm CaO+0.5 ppm GO, 25: 100 mM mannitol+2 ppm CaO+0.5 ppm GO, 26: 100 mM mannitol+1.5 ppm GO

GO NPs was more quickly H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accumulated by mannitol than in CaO, the GO NPs hormone interaction increased as a result of mannitol severity since the ionic stress stimulated by the exogenous mannitol treatments. The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> values in the GO-supplied callus are remarkably greater than in the control- and CaO supplied callus under mannitol stress conditions. This is proved that the GO-supplied callus absorbed water efficiently and prevented water loss. The impact of higher levels of GO-NPs has been reported in agreement with the findings obtained in stem, leaves and root growth of plant species, including soybean, by Wu et al. (2016) and Zhao et al. (2015).

## CONCLUSION

We detected that GO and CaO NPs *M.sativa* callus demonstrated higher tolerance to 0.5 and 1.5 ppm than control *M.sativa* callus and that the analysis of proline, MDA and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> displayed that activities in callus is probable an active process induced by subject to mannitol stress. The treatment GO NPs and CaO callus developed seem to benefit in tolerant drought stress. Moreover; callus fresh weight and dry weight seem to be basic for callus growth and development under drought stress. In future, drought resistant alfalfa plants can be developed using especially GO NPs under *in vitro* conditions.

## 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

- Abdelsalam NR, Balbaa MG, Osman HT, Ghareeb RY, Desoky ESM, Elshehawi AM, 2022. Inheritance of resistance against northern leaf blight of maize using conventional breeding methods. *Saudi J. Biol. Sci.* 29: 1747–1759.
- Arora S, Sharma P, Kumar S, Nayan R, Khanna PK, Zaidi MGH, 2012. Gold-nanoparticle induced enhancement in growth and seed yield of *Brassica juncea*. *Plant Growth Regul* 66: 303–310.
- Ayyaz A, Miao Y, Hannan F, Islam F, Zhang K, Xu J, 2021. Drought tolerance in *Brassica napus* accompanied with enhanced antioxidative protection, photosynthetic and hormonal regulation at seedling stage. *Physiologia Plantarum*, 172: 1129–1144.
- Bano H, Athar HR, Zafar Z, Kalaji HM, Ashraf M, 2021. Linking changes in chlorophylla Fluorescence with drought stress susceptibility in mung bean [*Vigna radiata* (L.) Wilczek]. *Physiologia Plantarum*, 172: 1240–1250.
- Bothwell JHF, Ng, CKY, 2005. The evolution of Ca<sup>2+</sup> signalling in photosynthetic eukaryotes. *New Phytol.* 166, 21–38.
- Castroluna A, Ruiz OM, Quiroga AM, 2014. Effects of salinity and drought stress on germination, biomass and growth in three varieties of *Medicago sativa* L. *Avances Invest. Agropes.* 18: 39-50.
- Cheong YH, Pandey GK, Grant JJ, Batistic O, Li L, Kim BG, Lee SC, Kudla J, Luan S, 2007. Two calcineurin B-like calcium sensors, interacting with protein kinase CIPK23, regulate leaf transpiration and root potassium uptake in *Arabidopsis*. *Plant J* 52: 223-239.
- Chong Y, Ma Y, Shen H, Tu X, Zhou X, Xu J, 2014. The *in vitro* and *in vivo* toxicity of graphene quantum dots. *Biomaterials* 35: 5041–5048. doi: 10.1016/j.biomaterials.2014.03.021
- Elrys AS, Abdo AIE, Abdel-Hamed EMW, Desoky ES, 2020. Integrative application of licorice root extract or lipoic acid with fulvic acid improves wheat production and defenses under salt stress conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 190: 110144.
- Erdal S, 2012. Androsterone-induced molecular and physiological changes in maize seedlings in response to chilling stress. *Plant Physiol Biochem* 57: 1–7.
- Errabii T, Gandonou CB, Essalmani H, Abrini J, Idaomar M, Skali Senhaji N, 2007. Effects of NaCl and mannitol induced stress on sugarcane (*Saccharum* sp.) callus cultures. *Acta Physiol. Plant.* 29(2): 95–102.
- Jiang QD, Roche T, Monaco S, Durham, 2006. Gas exchange, chlorophyll fluorescence parameters, and carbon isotope discrimination of fourteen barley genetic lines in response to salinity.
- Kapilan R, Vaziri M, Zwiazek JJ, 2018. Regulation of aquaporins in plants under stress. *Biol. Res.* 51:4.
- Kokura S, Handa O, Takagi T, Ishikawa T, Naito Y, Yoshikawa T, 2010. Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics. *Nanomed Nanotechnol Biol Med* 6(4): 70–74.

CaO and Graphene Oxide Enhances Drought Stress from Callus Tissues of *Medicago Sativa* L. Cultivars

- Kong X, Lv, Wiang S, Dan Z, Cai G, Pan J, Li D, 2013. Genome-wide identification and expression analysis of calcium-dependent protein kinase in maize. *BMC Genom.* 14: 433.
- Le VD, 2019. Nanoparticles for the improved crop production. In: Panpatte DG, Jhala YK (eds) *Nanotechnology for agriculture: crop production & protection*. Springer Singapore, Singapore, pp 85–106.
- Murashige T, Skoog FA, 1962. A revised medium for rapid growth and bioassays with tobacco tissue cultures. *Plant Physiol* 15: 473–497.
- Nazari F, Jafarirad S, Movafeghi A, Kosari-Nasab M, Kazemi EM, 2020. Toxicity of microwave-synthesized silver reduced graphene oxide nanocomposites to the microalga *Chlorella vulgaris*: comparison with the hydrothermal method synthesized counterparts. *J. Environ. Sci. Health A.* 6, 639–649.
- Regier N, Cosio C, von Moos N, Slaveykova VI, 2015. Effects of copper-oxide nanoparticles, dissolved copper and ultraviolet radiation on copper bioaccumulation, photosynthesis and oxidative stress in the aquatic macrophyte *Elodea nuttallii*. *Chemosphere* 128: 56–61.
- Rodriguez RJ, Redman RS, 2005. Balancing the generation and elimination of reactive oxygen species. *Proc Natl Acad Sci USA* 102, 3175–3176.
- Salih BA, Azeez KO, 2019. Antidiabetic action of alfalfa (*Medicago sativa*) leaves powder on type II diabetic patients. *Polytechnic Journal.* (1): 23–25.
- Sanders D, Pelloux J, Brownlee C, Harper JF, 2002. Calcium at the crossroads of signaling. *Plant Cell* 14 (1): 401–417.
- Shao HB, Song WY, Chu LY, 2008. Advances of calcium signals involved in plant anti-drought. *Comptes Rendus Biol.* 331: 587–596.
- Shi H, Wang Y, Cheng Z, Ye T, Chan Z, 2021a. Analysis of natural variation in bermudagrass (*Cynodondactylon*) reveals physiological responses under lying drought tolerance. *PLoS ONE*, 7,E53422. doi: 10.1371/journal.pone.0053422
- Singh M, Singh S, Prasad S, Gambhir IS, 2008. Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles. *Dig J Nanomater Biostruct* 3(3): 115–122.
- Sitohy MZ, Desoky EM, Osman A, Rady MM, 2020. Pumpkin seed protein hydrolysate treatment alleviates salt stress effects on *Phaseolus vulgaris* by elevating antioxidant capacity and recovering ion homeostasis. *Sci. Hortic.* 271: 109495.
- Tiede K, Boxall AB, Tear SP, Lewis J, David H, Hassellov M, 2008. Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. *Food Addit Contam* 25(7): 795–821.
- Usman M, 2020. Nanotechnology in agriculture: current status, challenges and future opportunities. *Sci Total Environ* 721,137778.
- Uzun S, 1997. Sıcaklık ve ışığın bitki büyüme, gelişme ve verimine etkisi (I. Büyüme). *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*, 12(1): 147-156.
- Velikova V, Yordanov I, Edreva A, 2000. Oxidative stress and some antioxidantsystems in acid rain-treated bean plants protective role of exogenous polyamines. *Plant Sci* 151: 59–66.
- Wu JW, Geilfus CM, Pitann B, Muhling KH. 2016. Silicon-enhanced oxalate exudation contributes to alleviation of cadmium toxicity in wheat. *Environmental and Experimental Botany* 131: 10– 18.
- Yazıcılar B, Böke F, Alaylı A, Nadaroglu H, Gedikli S, Bezirganoglu I, 2020. *In vitro* effects of CaO nanoparticles on *Triticale* callus exposed to short and long-term salt stress. *Plant Cell Reports* (2021) 40: 29–42.
- Zhao CY, Escalante LN, Chen H, Benatti TR, Qu JX, Chellapilla S, Waterhouse RM, Wheeler, D, Andersson MN, Bao RY, 2015. A massive expansion of effector genes underlies gall-formation in the wheat pest *Mayetiola destructor*. *Current Biology* 25: 613– 620.
- Xiong R, Liu S, Considine MJ, Siddique KHM, Lam HM, Chen Y, 2020. Root system architecture, physiological and transcriptionaltraits of soybean (*Glycine max* L.) in response to water deficit: a review. *Physiologia Plantarum*, 172: 405–418.

**Atf İçin:** Toy Y, Sever A, Erdoğan M K, Gündoğdu R, 2022. Defektif Homolog Rekombinasyon DNA Tamiri ve PARP İnhibisyonu Arasındaki Sentetik Letal Etkileşim. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2459 - 2475.

**To Cite:** Toy Y, Sever A, Erdogan M K, Gundogdu R, 2022. Synthetic Lethal Interaction between Defective Homologous Recombination DNA Repair and PARP Inhibition. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2459 - 2475.

### **Defektif Homolog Rekombinasyon DNA Tamiri ve PARP İnhibisyonu Arasındaki Sentetik Letal Etkileşim**

Yusuf TOY<sup>1</sup>, Aydın SEVER<sup>1</sup>, Mehmet Kadir ERDOĞAN<sup>2</sup>, Ramazan GÜNDOĞDU<sup>3\*</sup>

**ÖZET:** İnsan hücreleri endojen ve eksojen nedenlerle oluşan genomik hasarlara karşı kompleks bir DNA hasar yanıt mekanizmasına sahiptir. Hücreler, DNA hasar yanıt işlevsizliği durumunda onarılmadıklarından genom stabilitesini tehdit eden çeşitli DNA lezyonlarını biriktirmeye başlar. Yetersiz DNA hasar yanıt aktivitesi; neoplastik transformasyona, anti-kanser ilaç direncine ve ilgili tedaviler neticesinde oluşan ciddi yan etkilere neden olmanın yanı sıra, tedavi yanıtının tahmininde kullanılabilir bir biyogösterge veya kanser hücrelerini mevcut tedavilere karşı daha duyarlı hale getirebilecek farmakolojik bir hedef olarak da kullanılabilir. Poli (ADP-riboz) (PARP) enzimleri, DNA tek zincir kırıklarının onarılması dahil birçok hücrel mekanizmada rol oynamaktadır. BRCA1/2 proteinleri ise DNA çift zincir kırıklarının homolog rekombinasyon yoluyla tamir edilmesinde görev almaktadır. Yapılan çalışmalar, BRCA1/2 mutasyonu neticesinde homolog rekombinasyon defektif hale gelen hücrelerin PARP inhibitörlerine karşı hassasiyet kazandığı göstermiştir. BRCA1/2 ve PARP arasında tanımlanan söz konusu sentetik letal etkileşimin başarılı klinik uygulaması, araştırmacıları homolog rekombinasyon durumunu bildirecek farklı biyogöstergeyi araştırmaya ve PARP inhibitör direncinin üstesinden gelmek için diğer potansiyel sentetik letal etkileşimleri ortaya çıkarmaya yönlendirmiştir. Bu derlemede öncelikle DNA hasar yanıt yolunun mevcut durumu özetlenmiş, sonrasında HR tamir sistemi ve PARP inhibisyonu arasındaki sentetik letalite anlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kişiselleştirilmiş Kanser Tedavisi, Homolog Rekombinasyon, PARP İnhibitörleri, BRCA1/2, DNA Hasar Yanıt (DDR) Mekanizması

### **Synthetic Lethal Interaction between Defective Homologous Recombination DNA Repair and PARP Inhibition**

**ABSTRACT:** Human cells are equipped with a complex DNA damage response mechanism to deal with endogenously or exogenously induced genome damages. In the case of impaired DNA damage response functionality, cells start accumulating various DNA lesions which, if not repaired, threat genome stability. Although inefficient DNA damage response activity can promote neoplastic transformation, anti-cancer treatment resistance and serious side effects, any specific DDR dysfunctionality could serve as a biomarker to predict therapeutic response or a pharmacologic target to render cancer cells more vulnerable to chemotherapeutics. Poly (ADP-ribose) (PARP) enzymes participate in various cellular processes, including DNA single-strand break repair pathway. BRCA1/2 proteins play essential roles in homologous recombination DNA double-strand break repair pathway. Recent studies showed that cells with homologous recombination deficiency due to BRCA1/2 mutations become sensitive to PARP inhibitors. The successful clinical implementation of the synthetic lethal interaction between BRCA1/2 and PARP has motivated researchers to investigate other possible biomarkers to evaluate homologous recombination efficiency and untangle other potential synthetic lethal interactions to overcome PARP inhibitor resistance. In this review, we first summarize the current understanding of DNA damage response activated upon DNA double-strand break formation, then explain the synthetic lethality between homologous recombination-mediated repair and PARP inhibition.

**Keywords:** Personalised Cancer Treatment, Homologues recombination, PARP Inhibitors, BRCA1/2, DNA Damage Response (DDR) Mechanism

<sup>1</sup> Yusuf TOY ([Orcid ID: 0000-0003-1901-9994](https://orcid.org/0000-0003-1901-9994)), Aydın SEVER ([Orcid ID:0000-0002-6727-1556](https://orcid.org/0000-0002-6727-1556)), Bingöl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, 12100 Bingöl, Türkiye

<sup>2</sup> Mehmet Kadir ERDOĞAN ([Orcid ID:0000-0002-1579-5737](https://orcid.org/0000-0002-1579-5737)), Bingöl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Bingöl, Türkiye

<sup>3\*</sup> Ramazan GÜNDOĞDU ([Orcid ID:0000-0001-5230-2121](https://orcid.org/0000-0001-5230-2121)), Bingöl Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Eczane Hizmetleri Bölümü, 12100 Bingöl, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Ramazan GÜNDOĞDU, e-mail: rgundogdu@bingol.edu.tr



## GİRİŞ

Ortalama bir insan vücudunun yaklaşık 37,2 trilyon hücreye sahip olduğu tahmin edilmektedir (Bianconi vd., 2013). Belirli bir büyüklüğe ulaşan hücreler azalan yüzey/hacim oranları doğrultusunda kontrollü bir şekilde bölünerek çoğalır. Hücre bölünmesi kalıtım materyalinin başarılı bir şekilde replikasyonu ve yavru hücrelere eşit paylaşılması ile sonuçlanan çok sayıda hücrel faktörün görev aldığı moleküler bir süreçtir (Harashima vd., 2013). Hücrelerin büyüme, bölünme, farklılaşma ve programlı ölüm mekanizmalarında rol oynayan faktörlerin işlevsizliği neticesinde ortaya çıkan kontrolsüz hücre proliferasyonu ise kanser olarak tanımlanmaktadır (Hanahan ve Weinberg, 2000). Ne yazık ki her yıl yaklaşık 17 milyon insana kanser teşhisinin konulduğu ve 10 milyona yakın kanserden kaynaklı ölümün gerçekleştiği tahmin edilmektedir (Bray vd., 2018). Hastaların tedavisi için cerrahi operasyon ve radyasyon tedavisi ile tümörleşmiş dokunun lokal temizliği sağlanmakta, uygulanan kimyasal tedavi ile de kalan kanser hücrelerinin öldürülmesi hedeflenmektedir. Her ne kadar klinikte kullanılmakta olan konvansiyonel anti-neoplastik ajanlar ile başarılı sonuçlar elde edilse de ilgili tedavilerin selektif ve spesifik olmaması nedeniyle oluşan yan etkiler, primer (*de novo*) veya sekonder (kazanılmış) ilaç direnci gibi neticeler uzun vadeli tedavide başarıyı kısıtlamaktadır (Zugazagoitia vd., 2016). Gelişen teknolojiyle birlikte; tümörü oluşturan hücrelerin genomik, epigenomik, transkriptomik ve proteomik profillerinin uygulanan tedavinin yanıtını belirleyen faktörler arasında olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, hem aynı kanser türüne sahip farklı hastaların (İng. *interpatient heterogeneity*) hem de aynı hastanın tümörünü oluşturan farklı hücrelerin (İng. *intratumour heterogeneity*) tedavi yanıtındaki farklılık, farmakogenomik ve farmakoproteomik araştırmalara olan ilgiyi arttırmış ve daha spesifik hedefleme potansiyeline sahip kişiselleştirilmiş tedavi yaklaşımlarının gelişmesini sağlamıştır (D'Alessandro ve Zolla, 2010; Whirl-Carrillo vd., 2012; Hess, 2013; Wheeler vd., 2013; Jamal-Hanjani vd., 2015; Relling ve Evans, 2015; Chambliss ve Chan, 2016; Nandal ve Burt, 2017; Crabtree, 2019; Roden vd., 2019). Kişiselleştirilmiş kanser tedavisi, tümörü oluşturan hücrelerin genetik, epigenetik ve proteomik profillerinin göz önünde bulundurulması suretiyle hastaların sınıflandırılarak konvansiyonel veya hedeflenmiş tedavi ajanlarıyla tedavi edilmesi şeklinde tanımlanabilir.

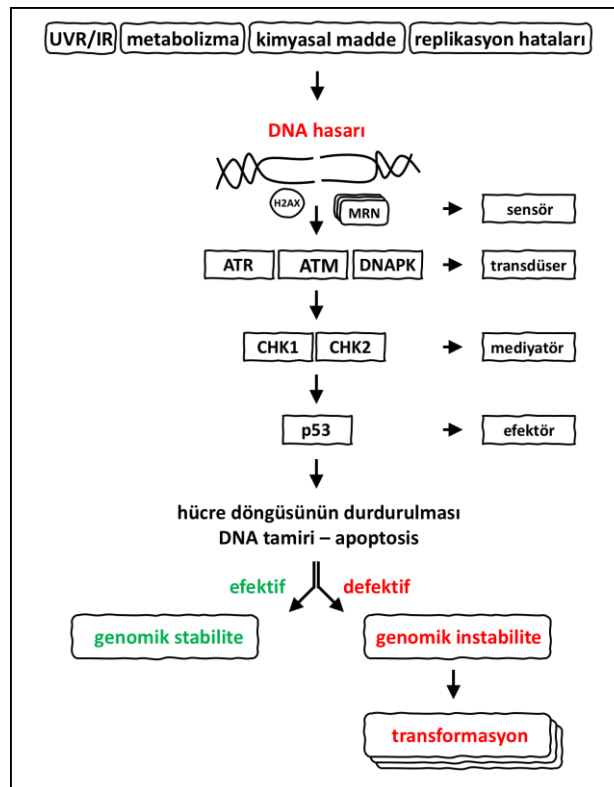
Sağlıklı hücrelerin onkojenik transformasyonunu tetikleyen en önemli faktörler arasında genomik kararsızlık (instabilite) belirleyici bir unsur olarak karşımıza çıkmaktadır (Hanahan ve Weinberg, 2011). Endojen ve eksojen kaynaklı genotoksik faktörler sistematik olarak DNA bütünlüğünü tehdit etmekte (T Lindahl ve Barnes, 2000), buna karşılık çok sayıda hücrel mekanizma kompleks bir DNA hasar yanıtı (İng. *DNA damage response; DDR*) düzenleyerek söz konusu saldırılara karşı etkili bir savunma sistemini oluşturmaktadır (T Lindahl ve Barnes, 2000; Kastan ve Bartek, 2004; Hoeijmakers, 2009; Ciccio vd., 2010; Goldstein ve Kastan, 2015). DDR ve DNA tamir proteinlerinin işlevsizliği ise DNA'nın rutin metabolizması esnasında veya dış tehditler dolayısıyla biriken mutasyonlar neticesinde genomik kararsızlığın oluşmasına neden olmaktadır (Negrini vd., 2010; Abbas vd., 2013; Yao ve Dai, 2014). Disfonksiyonel DDR mekanizmaları, onkojenik transformasyona neden olmanın yanında konvansiyonel anti-kanser tedavilere karşı gelişen dirençte de etkili rol oynamaktadır (Goldstein ve Kastan, 2015; Pilié, Tang, vd., 2019). Bu nedenle, DDR ve DNA tamir mekanizmalarında görev alan birçok faktörün kanser tedavi yanıtının tahmin edilmesi ve/veya farmakolojik olarak hedeflenerek mevcut tedavilerin anti-tümör aktivitelerinin artırılmasında kullanılması üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Nicola J. Curtin, 2012; Hühn vd., 2013; N. J. Curtin, 2013; O'Connor, 2015; Jackson ve Helleday, 2016; Stover vd., 2016; Nickoloff vd., 2017; Desai vd., 2018; Hoppe vd., 2018; Pilié, Tang, vd., 2019; Trenner ve Sartori, 2019; Cleary vd., 2020).

Bu derlemede öncelikle DNA çift zincir kırıklarının tespit edilmesi ve homolog rekombinasyon (İng. *homologous recombination*; *HR*) mekanizmasıyla onarılması açıklanmakta, daha sonra ise defektif HR mekanizmasıyla ile PARP inhibisyonu arasındaki sentetik letal ilişki anlatılmaktadır.

### DNA Hasar Yanıt Sistemi - DNA Çift Zincir Kırıkları

Son yıllarda yayımlanan çalışmalar, kanserin daha önce tanımlanmış özelliklerine ilave olarak (Hanahan vd., 2000), genomik kararsızlığın da kanser oluşum sürecinde (onkogenez, tümörigenez) belirleyici bir etken olduğunu ortaya çıkarmıştır (Hanahan ve Weinberg, 2011). Sonuç olarak, biriken mutasyonlar tümör baskılayıcı (represör) genleri inhibe ederek ve/veya (proto)onkojenik genleri aktive ederek kontrolsüz hücre çoğalmasını tetiklemekte ve malign transformasyona neden olmaktadır (Hoeijmakers, 2009). DNA, genomik replikasyon ve kromozomal segregasyon süreçleri boyunca replikasyon stresi, telomer kısalması, oksidatif stres, yanlış baz eşleşmesi (ör. insersiyon, delesyon), baz kayıpları (ör. depürinasyon, depirimidasyon) gibi nedenlerle oluşan endojen hasara maruz kalmaktadır (Jackson ve Bartek, 2009; T Lindahl ve Barnes, 2000). Ayrıca DNA, bütünlüğünü sürekli tehdit eden eksojen kaynaklı kimyasal (ör. anti-kanser ilaçları) veya fiziksel (ör. ultraviyole radyasyon [UVR] ve iyonize [x- ve  $\gamma$ -] radyasyon [IR]) saldırılara da uğramaktadır (Tomas Lindahl ve Nyberg, 1972; T Lindahl ve Barnes, 2000; Loeb ve Harris, 2008; Jackson ve Bartek, 2009). İnsan hücreleri, genomik stabiliteyi tekrar sağlamak amacıyla DNA hasarının anında tespitini, iletimini ve tamirini sağlayan oldukça karmaşık bir DDR mekanizmasına sahiptir (Jackson ve Bartek, 2009; Ciccio vd., 2010). Genomik hasar neticesinde oluşan kimyasal etkiye ilk tepki G1/S, intra-S ve G2/M hücre döngüsü kontrol noktalarının aktive edilmesiyle hücre döngüsünün anında durdurulmasıdır (Kastan ve Bartek, 2004). Tek baz değişimleri (depürinasyon, deaminasyon, nükleotid kaybı/kazanımı), aynı zincirde (İng. *intrastrand crosslinks*), iki zincir arasında (İng. *interstrand crosslinks*; *ICL*) veya nükleotid-protein arasında kurulan çapraz bağlar, DNA tek zincir ve çift zincir kırıkları oluşan başlıca DNA lezyonlarıdır (Wahl vd., 1997; Bartek vd., 2007; Deckbar vd., 2011). Sağlıklı bir hücrede günde binlerce DNA tek zincir kırığı ve yaklaşık 50 DNA çift zincir kırığının olduğu tahmin edilmektedir (Vilenchik ve Knudson, 2003). Diğer lezyonlarla karşılaştırıldığında daha katastrofik sonuçlara neden olan DNA çift zincir kırıkları; DNA metabolizmasının bir neticesi (ör. topoizomerez I/II vasıtasıyla), DNA tek zincir kırığı nedeniyle replikasyon çatalının çökmesi veya hücrenin eksojen saldırılara maruz kalması (ör. IR) sonucunda oluşabilmektedir (T Lindahl ve Barnes, 2000; Khanna ve Jackson, 2001). Oluşan çift zincir kırığı DNA histon proteini H2AX'in aktive edilmesine neden olur (sonrasında  $\gamma$ -H2AX olarak adlandırılır) ve akabinde  $\gamma$ -H2AX, DNA hasar sensörü olan MRN (MRE11-RAD50-NBS1) kompleksini aktive ederek hasarın anında tespit edilmesini sağlar (Kobayashi vd., 2002; Syed ve Tainer, 2018; Tisi vd., 2020). MRN kompleksi daha sonra merkezi DNA hasar proteinleri olan ATM, ATR ve DNA-PK serin/treonin kinazları aktive ederek hasarlı kromatin bölgesine yüklenmelerini sağlar, buna bağlı olarak sinyal mediyatör ve efektör proteinlerin aktivasyonu gerçekleşir (**Şekil-1**) (Bakkenist ve Kastan, 2003; J.-H. Lee ve Paull, 2004; Jazayeri vd., 2006; Deshpande vd., 2020; Ma vd., 2020). Hasar neticesinde aktif hale gelen ATM kinazın, hücre döngüsü, DDR, DNA tamiri ve programlı hücre ölümü yollarının regülasyonunda rol oynayan 700'den fazla substratın aktivasyonunu sağladığı tahmin edilmektedir (Matsuoka vd., 2007). Bunlardan, ATM-CHK2-p53-p21 protein eksenini oluşturan DNA hasarına karşı hücre bölünmesinin kontrolünü sağlar. 53BP1, MDC1 ve BRCA1 başta olmak üzere birçok protein ise DNA hasarının yönetilmesi sürecinde önemli roller oynamaktadır (Bartek, 2009; Ciccio vd., 2010; Jackson ve Panier ve Durocher, 2013). Aktive olan tümör baskılayıcı p53 proteini ise birçok hücre yolakta rol oynayan hedef proteinlerin transkripsiyonel ve post-translasyonel regülasyonunu koordine ederek oluşan etkiye

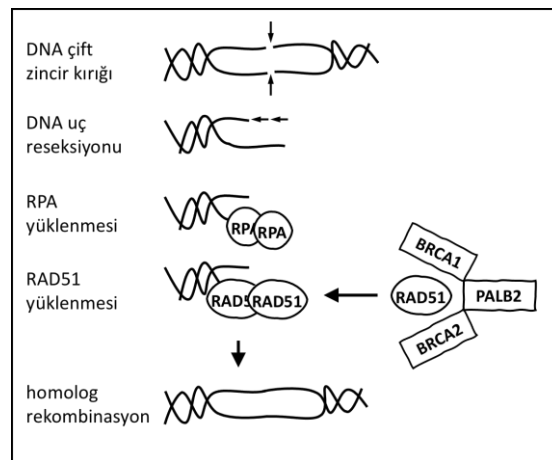
spesifik bir biyokimyasal tepkiyi organize etmektedir (hücre döngüsünün kontrolü, DNA tamiri, programlı hücre ölümü vd.) (Şekil-1) (Bunz vd., 1998; Menendez vd., 2009; Speidel, 2015; Kulaberoglu, Y., Gundogdu, R. and Hergovich, 2016). Oluşan DNA çift zincir kırıkları genel olarak homolog olmayan uçların birleşmesi (İng. *non-homologous end-joining; NHEJ*) ve HR tamir mekanizmalarıyla onarılır (Ciccia vd., 2010; Goodarzi ve Jeggo, 2013; Jasin ve Rothstein, 2013; Goldstein ve Kastan, 2015). DNA hasarının tamirinin mümkün olmadığı durumlarda ise hücre; senesens evresine alınır veya programlı bir şekilde proliferasyon havuzundan elimine edilir. Ancak, söz konusu hücre mekanizmalarının işlevlerini tam olarak yerine getirememeleri, genomda mutasyonların oluşması ve birikmesiyle sonuçlanarak genomik instabiliteye dolayısıyla kanser ve birçok farklı hastalığın oluşmasına sebep olmaktadır (Şekil-1) (Jackson ve Bartek, 2009; Ciccia vd., 2010; Goldstein ve Kastan, 2015). DDR sisteminde rol oynayan bileşenlerin tanımlanması hem DDR biyolojisinin anlaşılması hem de kişiselleştirilmiş kanser tedavisinin yönetimi açısından son derece önemlidir. Son yıllarda önemli gelişmeler yaşanmasına rağmen kişiselleştirilmiş kanser tedavisi araştırmaları açısından DDR ve DNA tamir mekanizmalarının regülasyonuna dair hâlâ anlaşılması gereken birçok husus bulunmaktadır. Sonuç olarak, genomik kararsızlığa karşı koruyucu görevler üstlenen moleküler mekanizmaların tam anlamıyla keşfedilmesi, DDR yolağındaki yetersizliklerle sentetik letal etkileşim gösterebilecek bileşenlerin karakterize edilmesi ve farmakolojik olarak hedeflenmesi hastaların daha başarılı bir şekilde tedavi edilmeleri için önem arz etmektedir.



**Şekil 1:** Genotoksik saldırılar neticesinde oluşan DNA hasarına karşı kompleks bir DNA hasar yanıt sistemi aktive edilir. Hücre sürekli olarak endojen ve eksojen kaynaklı genotoksik saldırılara maruz kalmaktadır. Söz konusu saldırılar, DNA çift zincir kırıkları başta olmak üzere farklı büyüklükte ve türde DNA hasarlarına neden olur. Oluşan hasar, DNA hasar sensör kompleksleri (MRN vd.) tarafından anında tanımlanır ve ilgili sinyal transdüser protein kinazlar (ATR vd.) aktif edilmiş olur. Bu proteinler ise ya doğrudan veya mediyatör proteinler üzerinden (CHK2 vd.) p53 ve diğer önemli efektör proteinleri aktive ederek oluşan hasara spesifik biyokimyasal bir yanıt oluşturur. p53 transkripsiyon faktörü tarafından gerçekleştirilen bir dizi transkripsiyonel ve post-translasyonel aktiviteler; öncelikle hücre döngüsünün durdurulmasını, ardından oluşan DNA hasarının büyüklüğü ve türüne göre ilgili DNA tamir sistemlerinin aktive edilmesi veya programlı hücre ölümü mekanizması ile söz konusu hücrenin proliferasyon havuzundan elimine edilmesini sağlar. Bahsi geçen yollardaki faktörlerin işlevsizliği ise hücre genomundaki kararsızlığı arttırarak neoplastik transformasyonu tetikler (Bakkenist ve Kastan, 2003; Kastan ve Bartek, 2004; Goldstein ve Kastan, 2015).

## Homolog Rekombinasyon DNA Tamir Mekanizması

Homolog-olmayan uçların birleştirilmesi (NHEJ) ve homolog rekombinasyon (HR) yolları, gerek endojen gerekse eksojen sebeplerle oluşan DNA çift zincir kırıklarının tamirinde rol oynamaktadır. NHEJ sistemi tüm hücre döngüsü süresince aktif bir şekilde çalışırken HR yolağı ise sentezlenen kardeş kromatinin kalıp olarak kullanılacak olmasından dolayı sadece S ve G2 evrelerinde DNA tamir işlevini yerine getirmektedir (Ciccia vd., 2010; Chapman vd., 2012; Krejci vd., 2012; Goodarzi ve Jeggo, 2013; Jasin ve Rothstein, 2013). MRN kompleksi tarafından tespit edilen kırık DNA uçları RAD50 tarafından stabil hale getirilirken, MRE11 ise CtIP endonükleaz ile etkileşime girerek kırılan uçlara çentik açılmasını sağlar (Goodarzi ve Jeggo, 2013; Jasin ve Rothstein, 2013). NBS1'in ise özellikle ATM kinazın aktivasyonunda ve hasarlı kromatin bölgesine taşınmasında rol oynadığı bildirilmektedir (J. H. Lee ve Paull, 2005; Paull, 2015). Sonraki aşamada MRE11 proteini EXO1 ve DNA2 ekzonükleazlarını hasarlı kromatin bölgesine yükleyerek 5'→3' yönünde zincir kesiminin gerçekleştirilmesini sağlamaktadır (İng. *DNA 5' end resection*). Kesim neticesinde oluşan 3' tek zincirli DNA çıkıntıları (İng. *3' ssDNA overhangs*), RPA (RPA70-RPA32-RPA14) protein kompleksi ile çevrenmektedir (Ciccia vd., 2010; Goodarzi ve Jeggo, 2013). Heterotrimerik RPA kompleksi tek zincirli DNA'yı nükleaz aktivitesinden koruyarak stabilizasyonunu sağlar ve tamirin devamında gerekli post-translasyonel modifikasyonlar için platform görevi üstlenir (Maréchal ve Zou, 2015). Sonraki aşamada, BRCA1-PALB2-BRCA2 kompleksi tarafından rekombinaz RAD51 nükleoproteininin ssDNA üzerine yüklenmesi sonucu RPA proteinleri alandan uzaklaştırılır (Sy vd., 2009; Jensen vd., 2010; Haas vd., 2018; Simhadri vd., 2019). Ayrıca, RAD51'in PLK1 kinaz tarafından fosforilasyonun da RAD51 nükleofilament oluşumu ve dolayısıyla HR mekanizmasının başarılı bir şekilde neticelenmesi için gerekli olduğu yapılan son çalışmalarda gösterilmiştir (Yata vd., 2012). RAD51 rekombinaz, zincirin kardeş kromatiti işgal edebilmesini sağlayarak kalıp DNA'daki bilgilerin başarılı bir şekilde kopyalanmasına imkân tanır. Süreç, D-loop ve Holliday kesişim (İng. *Holliday junction*) noktalarının oluşturulması, tamir edilecek bölgenin kalıp zincir üzerine göç etmesi (İng. *branch migration*) ve son olarak Holliday kesişimlerinin çözünmesi şeklinde tamamlanır. Sonuç olarak, hücre döngüsünün özellikle S ve G2 evrelerinde oluşan DNA çift zincir kırıkları, eksilen bilginin kardeş kromatitden kopyalanmasıyla başarılı bir şekilde onarılmış olacaktır (Chapman vd., 2012; Krejci vd., 2012; Goodarzi ve Jeggo, 2013; Jasin ve Rothstein, 2013) (**Şekil-2**).



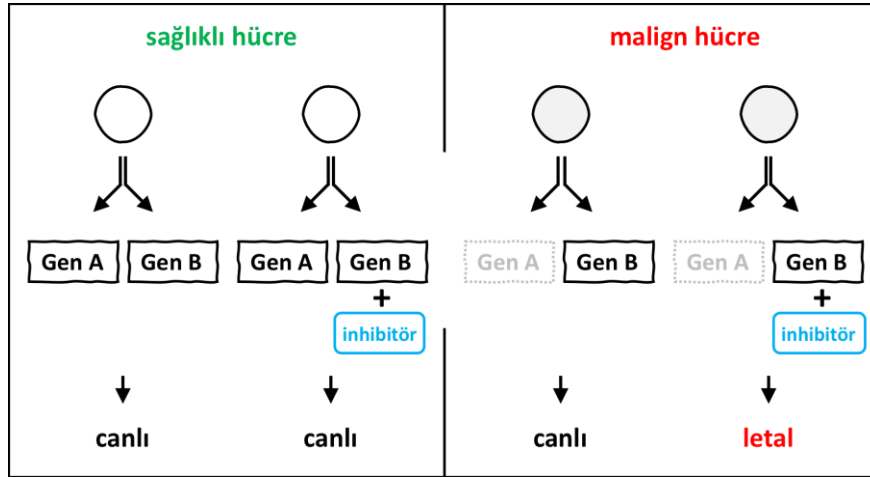
**Şekil 2:** Hücre döngüsünün S/G2 evrelerinde oluşan DNA çift zincir kırıkları HR sistemi tarafından tamir edilir. DNA çift zincir kırığının tespit edilmesinin ardından hücre döngüsü kontrol noktaları aktive edilerek hücre döngüsü durdurulur. Kırığın 5' ucu nükleaz aktivitesine maruz kalır (reseksiyon) ve neticede tek zincirli 3' DNA uçları oluşur. Söz konusu tek zincirli uçların nükleaz aktivitesinden korunması ve stabilizasyonunun sağlanması heterotrimerik RPA kompleksinin bağlanmasıyla sağlanır. Daha sonra, BRCA1-PALB2-BRCA2 kompleksi tarafından RAD51 rekombinaz molekülleri 3' uçlara yüklenerek RPA kompleksleri uzaklaştırılır. Eksik olan genetik bilgi hasarsız kardeş kromatitden kopyalanarak ilgili çift zincir kırığı onarılır (Ciccia vd., 2010; Chapman vd., 2012; Krejci vd., 2012; Goodarzi ve Jeggo, 2013; Jasin ve Rothstein, 2013).

Efektif bir şekilde onarımı sağlanmayan DNA tek zincir kırıkları, özellikle hücre döngüsünün S fazında replikasyon çatalının çökmesiyle DNA çift zincir kırıklarına dönüşmekte ve bu DNA çift zincir kırıkları (İng. *replication-associated DSBs*) ise yalnızca HR mekanizmasıyla onarılabilir. Bu nedenle, HR-defektif kanser hücrelerinde DNA tek zincir kırık onarım bileşenlerinin (ör. PARP) küçük-molekül inhibitörlerle (ör. olaparib) baskılanması, söz konusu kanser hücrelerinin spesifik olarak hedeflenmesine olanak sağlamaktadır (sentetik letal etkileşim) (Helleday vd., 2008; Nicola J. Curtin, 2012; Bhattacharjee ve Nandi, 2017; Ashworth ve Lord, 2018; Li vd., 2020; Topatana vd., 2020).

Kişiselleştirilmiş kanser tedavisinde kullanılan bu yaklaşımlar ile klinikteki hastalara daha iyi tedavi imkânları sunulmasından dolayı HR mekanizmalarında rol oynayan faktörlerin moleküler etkileşimleri ve biyolojik fonksiyonlarının tanımlanması üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır ( N. C. Turner vd., 2008; Bajrami vd., 2014; Borchert vd., 2019).

### Sentetik Letalite - PARP İnhibitörleri

Gerçekleştirilen güncel araştırmalar, yetersiz DNA hasar yanıt (DDR) organizasyonunun; (i) neoplastik transformasyon sürecini tetikleyebileceğini, (ii) kanser tedavisinde yan etkilerde rol alabileceğini, (iii) anti-kanser tedavi direncinin ortaya çıkmasına neden olabileceğini, (iv) tedavi yanıtının tespitinde prediktif bir biyogösterge ve (v) kişiselleştirilmiş kanser tedavisinde farmakolojik bir hedef olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuştur (Nicola J. Curtin, 2012; Hühn vd., 2013; N. J. Curtin, 2013; O'Connor, 2015; Jackson ve Helleday, 2016; Stover vd., 2016; Nickoloff vd., 2017; Desai vd., 2018; Hoppe vd., 2018; Pilié, Tang, vd., 2019; Trenner ve Sartori, 2019; Cleary vd., 2020). DDR tedavileri bağlamında sentetik letalite; alternatif DDR mekanizmalarında görev alan iki genetik/fonksiyonel eksikliğin kombinasyonunun endojen DNA hasarının birikmesi sebebiyle hücre ölümüne neden olması, bu eksikliklerden sadece birinin ise hücre tarafından tolere edilebilmesinden dolayı hücre ölümüne neden olmaması olarak tanımlanmaktadır. Örnek olarak kanser hücreleri, genetik mutasyon nedeniyle aktivitesini kaybeden tümör baskılayıcı gen(ler)den dolayı sağ kalımları için alternatif bir genin artan aktivitesine bağımlı olur (İng. *oncogene addiction*) (Sharma ve Settleman, 2007; I. B. Weinstein vd., 2008; Luo vd., 2009; Settleman, 2012; Pagliarini vd., 2015). Alternatif gen ürününün farmakolojik olarak engellenmesi ise spesifik olarak söz konusu kanser hücrelerinin eliminasyonunu sağlamaktadır (I. Bernard Weinstein ve Joe, 2006; Ashworth vd., 2011; Lord vd., 2015; Ashworth ve Lord, 2018; Huang vd., 2020). Sentetik letalite konsepti kapsamında geliştirilen küçük-molekül inhibitörlerinden bazıları APE1 veya PARP protein aktivitesini engelleyerek baz eksizyon tamir (İng. *base excision repair; BER*) mekanizmasını; DNA-PK protein aktivitesini engelleyerek NHEJ tamir mekanizmasını; MRE11, RAD51 veya BRCA1/2 protein aktivitesini engelleyerek HR mekanizmasını; ATM, ATR, CHK1/2, CDC25 veya WEE1 protein aktivitesini engelleyerek hücre döngüsü kontrol noktalarının aktivasyon ve işleyiş mekanizmalarını bloke etmektedir (Nicola J. Curtin, 2012). Böylece, kanserli hücrelerin terapötik saldırılara karşı hayatta kalmaları için kullandıkları alternatif yolların inhibisyonu vasıtasıyla seçici ve spesifik eliminasyonu sağlanırken normal hücreler zarar görmemektedir (**Şekil-3**) (Nicola J. Curtin, 2012; Dietlein vd., 2014; Lord vd., 2015).

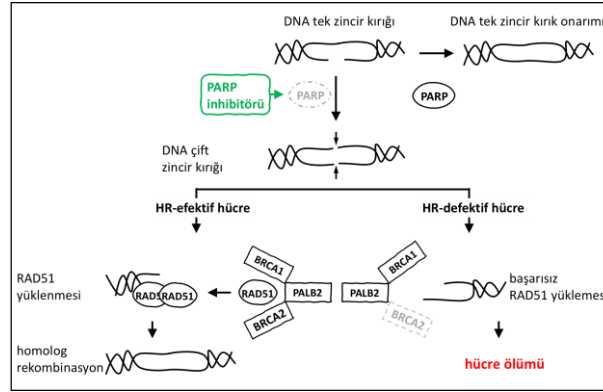


Şekil 3: Sentetik letalite. Hüresel süreçlerin sağlıklı bir şekilde sürdürülmesi için gerekli olan iki genin (veya gen ürününün) tekli (genetik ve/veya kimyasal) inhibisyonları hücre tarafından tolere edilebilirken ikili inhibisyonları hücre ölümlüyle sonuçlanmaktadır ( Lord vd., 2015; Huang vd., 2020;).

Bu nedenle, önemli hüresel yollarda görev alan proteinlerin rollerinin karakterize edilmesi ve kanser hücrelerindeki mutasyonların tanımlanması, sentetik letal etkileşim gösterme potansiyeline sahip daha fazla farmakolojik hedefin ortaya çıkarılmasına katkı sağlayarak klinikte kişiselleştirilmiş tedavi yaklaşımlarındaki başarıyı arttıracaktır.

PARP (poli [ADP-riboz] polimeraz) enzimleri, DDR, DNA tamiri, kromatin metabolizması ve apoptosis dâhil olmak üzere birçok hüresel mekanizmada rol oynamaktadır (Krishnakumar ve Kraus, 2010; Pines vd., 2012; Hu vd., 2014; Q. Zhao vd., 2019). PARP protein ailesi, ART (ADP-ribosil transferaz) protein grubu altında sınıflandırılan 17 enzimden oluşmaktadır. ART enzimleri, "PARilasyon" olarak adlandırılan ve PAR (poli-ADP-riboz) ünitelerinin oluşturulması ve spesifik amino asit bölgeleri vasıtasıyla akseptör proteinlere kovalent olarak eklenmesi amacıyla  $\beta$ -NAD<sup>+</sup> (beta nikotinamid adenin dinükleotid)'den ADP-riboz moleküllerini transfer edebilme kapasitesine sahiptir (Krishnakumar ve Kraus, 2010; Pines vd., 2012). Örnek olarak, PARP enzimi PAR zincirlerini hedef protein substratlarına katalize etmek suretiyle oluşan DNA tek zincir kırıklarının anında tespit eder ve sinyalin ilgili alt yollara iletilmesini sağlar. Böylece, ilgili DNA tamir mekanizmasında rol oynayan kilit proteinlerin hasarlı kromatin bölgesinde toplanması PARP enzimlerinin gerçekleştirdiği post-translasyonel modifikasyon ile icra edilmiş olur. Akabinde, PARP enzimi kendisinin PARilasyonunu (otoPARilasyon) sağlayarak bölgeden uzaklaşır (Murai vd., 2012; Pines vd., 2012; Morales vd., 2014; Lord vd., 2015). Özellikle hücre döngüsünün S/G2 fazında oluşan DNA çift zincir kırıklarının tamirinden sorumlu olan HR mekanizmasının (Ciccio vd., 2010; Goodarzi ve Jeggo, 2013) tam olarak çalışmadığı hücreler, PARP inhibisyonuna karşı yüksek duyarlılık göstermektedir (Bryant vd., 2005; Farmer vd., 2005). Yukarıda da bahsedildiği üzere *BRCA1* ve *BRCA2* gen ürünleri özellikle HR mekanizmasında önemli roller icra etmektedir (Sy vd., 2009;;Buisson vd., 2010; Deans ve West, 2011; Jasin ve Rothstein, 2013; Densham vd., 2016; Simhadri vd., 2019). Homozigot *BRCA1/2* mutasyonu dolayısıyla disfonksiyonel HR mekanizmasına sahip tümör hücrelerinin, heterozigot veya normal *BRCA1/2* allellere sahip hücelere kıyasla PARP inhibisyonuna karşı yüksek hassasiyet gösterdikleri gözlenmiştir (Bryant vd., 2005; Farmer vd., 2005). Sonuç itibariyle, farmakolojik olarak enzimatik aktivitesi engellenen PARP dolayısıyla DNA tek zincir kırıkları birikmekte ve bunlar replikasyon esnasında çift zincir kırıklarına dönüşmektedir. Fonksiyonel HR mekanizmasına sahip sağlıklı hücreler bu durumu tolere edebilirken, HR-defektif tümör hücreleri ise artan çift zincir kırık yoğunluğu nedeniyle selektif olarak ölmektedir (Şekil-4) (Bryant vd., 2005; Farmer vd., 2005; Jelnic ve Levine, 2014; Lord vd., 2015; Lord ve Ashworth, 2016, 2017; Arena vd., 2020). Söz konusu sentetik letalite, PARP inhibitörlerinin tahmin edilen ilk mekanizmasıdır (Helleday, 2011). PARP aktivitesinin kimyasal inhibisyonununun genetik inhibisyonundan (RNA interferans) daha sitotoksik etki göstermesi (Murai vd., 2012), inhibitörlerin farklı mekanizmalarla da etki edebileceği hipotezini

güçlendirmektedir. Bu bağlamda yapılan araştırmalar, PARP enzimlerinin otoPARilasyonunun engellenmesi suretiyle enzimin kromatin üzerinde asılı kalmasının (tuzaklanması, İng. *PARP-trapping*) inhibitör sitotoksitesini arttırdığını göstermektedir (Murai vd., 2012). Böylece tuzaklanmış PARP enzimleri DNA replikasyonu ve transkripsiyonu sırasında doğrudan DNA hasarına neden olmaktadır.



**Şekil 4:** BRCA1/2 mutasyonu dolayısıyla HR-defektif kanser hücreleri PARP inhibisyonuyla başarılı bir şekilde hedeflenebilmektedir. PARP enzimlerinin DNA tek zincir kırıklarının tamiri başta olmak üzere birçok hüresel yolakta rol oynadığı belirtilmiştir. PARP enzimatik aktivitesinin farmakolojik inhibisyonu neticesinde onarılmayarak birikmeye başlayan DNA tek zincir kırıkları özellikle replikasyon esnasında DNA çift zincir kırıklarına dönüşürler. Söz konusu replikasyon kaynaklı DNA çift zincir kırıkları sağlıklı hücrelerde efektif olan HR sistemi ile başarılı bir şekilde tamir edilirken işlevsiz BRCA1/2 dolayısıyla disfonksiyonel HR mekanizmasına sahip kanser hücreleri biriken DNA çift zincirleri nedeniyle selektif olarak elimine edilirler (Bryant vd., 2005; Farmer vd., 2005; Lord ve Ashworth, 2017).

Olaparib, rucaparib, niraparib, talazoparib, veliparib, pamiparib ve fluzoparib halihazırda klinik öncesi ve klinik çalışmalarda kullanılan küçük molekül PARP inhibitörleridir. Olaparib (Lynparza), ileri evre kalıtsal *BRCA*-mutant yumurtalık kanseri hastalarının tedavisinde kullanılmak üzere 2014 yılında Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) ve Avrupa İlaç Dairesi (EMA) tarafından onay verilen ilk PARP inhibitörüdür (Kaufman vd., 2015). Söz konusu ilaç, 2018 yılında *BRCA*-mutant *HER2*-negatif meme kanseri, 2019 yılında *BRCA*-mutant metastatik pankreas kanseri ve 2020 yılında HR-defektif, metastatik ve kastrasyon-dirençli prostat kanseri hastalarının tedavilerinde de kullanılmak üzere onay almıştır (K. Moore vd., 2018; Golan vd., 2019; Robson vd., 2019; de Bono vd., 2020). Rucaparib (Rubraca) ise ileri evre kalıtsal veya somatik *BRCA*-mutant yumurtalık kanseri tedavisi için 2016 yılında onay alan bir diğer PARP inhibitörüdür (Oza vd., 2017). Aynı ilaç 2020'de ise *BRCA*-mutant metastatik kastrasyon-dirençli prostat kanseri tedavisi için onaylanmıştır (Abida vd., 2019). Bununla birlikte, niraparib (Zejula) ve talazoparib (Talzenna) de kanser hastalarının tedavisinde kullanılmak üzere onay almış diğer PARP inhibitörleridir (Mirza vd., 2016; Ettl vd., 2018; González-Martín vd., 2019; K. N. Moore vd., 2019). Veliparib (Baxter vd., 2020), pamiparib (Ciardiello vd., 2018) ve fluzoparib (Han vd., 2019) molekülleri için ise klinik araştırmalar devam etmektedir. Şu ana kadar geliştirilen PARP inhibitörleri arasında talazoparibin PARP-tuzaklama kapasitesinin en yüksek olduğu, veliparibin ise diğerlerine kıyasla çok daha sınırlı tuzaklama yapabildiği ortaya çıkarılmıştır (Pilié, Gay, vd., 2019). Sonuç olarak, şu ana kadar çok sayıda PARP inhibitörü geliştirilmiş ve bazılarının özellikle HR-defektif kanser tedavisinde kullanılması onaylanmıştır. Öte yandan, PARP inhibitörlerinin normal *BRCA* profiline sahip bazı kanser hücreleri üzerinde de etkili olduğunun gözlenmesi, HR aktivitesinin tahmininde kullanılabilecek *BRCA1/2* dışındaki farklı biyogöstergelelerin geliştirilmesi üzerine olan ilgiyi arttırmıştır. Bununla birlikte, her ne kadar PARP inhibitörleri klinikte başarılı sonuçlar sağlasa da, zamanla ortaya çıkan ilaç direnci tedavide uzun vadeli başarıyı engellemektedir. Bu nedenle, pre-klinik ve klinik çalışmalarda PARP inhibitörlerinin konvansiyonel anti-kanser ajanlar ile kombinasyonu da yoğun bir şekilde araştırılmaktadır.

## BRCA1/2 Dışındaki Biyogöstergeler

Tedavi yanıtının tahmin edilmesine olanak sağlayan biyogöstergelerin karakterize edilmesi ve tanımlanması, uygulanan tedaviye spesifik hasta stratifikasyonu için önem arz etmektedir (Mateo vd., 2019). Klinik öncesi ve klinik araştırmalardan elde edilen sonuçlar, *BRCA1* ve *BRCA2* dışında farklı biyogöstergelerin de HR aktivitesinin tahminin de kullanılabilir olduğuna işaret etmektedir. Normal *BRCA1/2* aktivitesine sahip ancak HR-defektif davranış sergileyen fenotip, “BRCAness” olarak tanımlanmaktadır (N. Turner vd., 2004; Lord ve Ashworth, 2016; Byrum vd., 2019). Söz konusu fenotipe sahip hücreler, HR-defektif olmalarından dolayı HR-hedeflenmiş tedavilere karşı daha duyarlı hale gelmektedir. Bu kapsamda HR'de görev alan birçok faktörün (ör. ATM, PALB2, TOPBP1, RAD51 vd.) PARP inhibisyonu ile sentetik letal ilişki içerisinde olup olmadığı araştırılmaktadır (Stover vd., 2016; Hoppe vd., 2018; Cleary vd., 2020). HR-defektif kanser hücrelerinin, oluşan DNA çift zincir kırıklarının tamiri için hücre döngüsünün tüm evrelerinde aktif ancak daha fazla hata oluşturan NHEJ sisteminin artan aktivitesine bağımlı olduğu rapor edilmiştir. Sürekli NHEJ sisteminin kullanılmasının en önemli dezavantajı, söz konusu hücrelerde kalıcı insersiyon/delesyon aktivitelerinin yoğunlaşması ve daha da önemlisi heterozigosite kaybının (İng. *loss of heterozygosity; LOH*) sıklıkla yaşanmasıdır (Davies vd., 2017). FDA tarafından onaylanmış bazı testlerde (ör. FoundationFocus CDx BRCA LOH), LOH aktivitelerinin analizi HR işlevselliğinin prediktif bir biyogöstergesi olarak kullanılmaktadır (Davies vd., 2017). Etkif HR aktivitesinin analizi için pre-klinik çalışmalarda araştırılan bir diğer teknik ise DDR ve DNA tamir yollarındaki çeşitli faktörlerin immüno Floresan (IF) ve immünohistokimyasal (IHC) analizlerine dayanmaktadır. Bu bağlamda, hasarlı kromatin bölgesinde toplanan  $\gamma$ -H2AX ve RAD51 nükleoprotein analizleri HR işlevselliği hakkında bilgi veren önemli tekniklerdir (Castroviejo-Bermejo vd., 2018).

## PARP İnhibitör Direnci ve Kombinasyon Stratejileri

Her ne kadar PARP inhibitör tedavisi klinikte başarılı sonuçlar sağlamış olsa da, klinik öncesi ve sonrası çalışmalar, PARP inhibitörlerine karşı çeşitli direnç mekanizmalarının zamanla geliştiğini göstermiştir (Lord ve Ashworth, 2013; Konstantinopoulos vd., 2015). HR aktivitesinin geri kazanılmasının en yaygın PARP inhibitör direnç mekanizması olduğu bildirilmiştir. Bu durumun ise ya *BRCA1/2*'nin tekrar efektif hale gelmesini sağlayan ikincil mutasyonlar neticesinde (Norquist vd., 2011; Barber vd., 2013) veya NHEJ aktivitesinin baskılanması sonucu (ör. yetersiz 53BP1 ekspresyonu) gerçekleştiği tahmin edilmektedir (Bouwman vd., 2010; Noordermeer ve van Attikum, 2019). Tekrar efektif hale gelen HR mekanizması, PARP inhibisyonu nedeniyle oluşan DNA çift zincir kırıklarının başarılı bir şekilde onarılmasını, dolayısıyla tümörü oluşturan kanser hücrelerinin hayatta kalmasını sağlamaktadır. Ayrıca, PARP enzimlerinin DNA bağlanma domainlerinde ortaya çıkan mutasyonların (Pettitt vd., 2018) veya PARP tarafından icra edilen PARilasyon aktivitesindeki artışın da (ör. yetersiz PARG ekspresyonu neticesinde) özellikle PARP-tuzaklama kapasitesini azaltarak PARP inhibitör direncine neden olduğu rapor edilmiştir (Gogola vd., 2018). Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde, PARP inhibitörlerinin sitotoksik aktivitelerinin artırılması için standart anti-kanser ajanlar veya farklı küçük molekül DDR inhibitörleriyle kombinasyon çalışmaları önem kazanmıştır (Dréan vd., 2016).

Kanser tedavisinde yaygın bir şekilde kullanılmakta olan sisplatin, karboplatin ve temozolomid gibi DNA alkilleyici ajanlar, DNA bazlarına ekstra alkil gruplarının eklenmesi suretiyle DNA'nın aynı veya karşılıklı zincirleri arasında çapraz bağlanmalar oluşturarak rutin DNA metabolizmasını (replikasyon, transkripsiyon vd.) sabote eder, böylece özellikle hızlı çoğalan hücrelerin artan DNA hasarına bağlı programlı ölümüne neden olur. Bu sınıftaki kemoterapi moleküllerinin PARP



inhibitörleriyle kombinasyonları pre-klinik ve klinik çalışmalarda araştırılmaktadır. Gerçekleştirilen faz 3 klinik çalışmanın neticesine göre, bu ajanların özellikle veliparib ile kombinasyonunun yumurtalık kanseri hastalarının (Coleman vd., 2019) ve *HER2*-negatif, *BRCA*-mutant meme kanseri hastalarının progresyonsuz sağ kalımını arttırdığı belirlenmiştir (Somlo vd., 2013; Rose vd., 2020). Kanser hastalarının tedavisinde yaygın bir şekilde kullanılmakta olan DNA topoizomeraz inhibitörlerinin (ör. kamptotesin, topotekan vd.) PARP inhibitörleriyle kombinasyon çalışmaları ise henüz terapötik bir avantaj gözlenmemesine rağmen devam etmektedir (Rose vd., 2020). Kemoterapi ajanlarına ek olarak, PARP inhibitörlerinin *BRCA* statüsünden bağımsız olarak radyasyon tedavisinin anti-neoplastik etkisini arttırdığı bildirilmiştir. Gözlenen bu sinerjik etkinin muhtemel mekanizmasının, radyasyon tedavisi neticesinde hücrelerde artan DNA tek zincir kırık yoğunluğu ve bunların PARP inhibisyonu nedeniyle onarılmayarak replikasyon esnasında katastrofik çift zincir kırıklarına dönüşmesi olduğu tahmin edilmektedir (W. Zhao vd., 2019). Bahsi geçen tedavilere ek olarak, PARP inhibitörlerinin hücre döngüsü - DDR inhibitörleri ve immünoterapide ajanları ile kombinasyon etkinliği de klinik öncesi ve klinik çalışmalarda araştırılmaktadır (Rose vd., 2020).

## SONUÇ

Son yıllarda gerçekleştirilen kapsamlı araştırmalar neticesinde çok sayıda PARP inhibitörü geliştirilmiş ve bunların monoterapi veya komboterapi olarak pre-klinik ve klinik etkinlikleri ortaya çıkarılmıştır. Devam etmekte olan çalışmalar, özellikle 3 temel hedef üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu hedefler; (1) daha fazla hastanın PARP inhibitör tedavilerinden faydalanmasını sağlayacak biyogöstergelerin tanımlanması, (2) PARP inhibisyonuyla sentetik letal etkileşim gösterebilecek yeni farmakolojik hedeflerin belirlenmesi ve (3) *de novo* veya kazanılmış PARP inhibitör direncine karşı daha etkili kombinasyon stratejilerinin tespit edilmesi şeklinde sıralanabilir. DNA çift zincir kırıklarının onarımını sağlayan HR mekanizmasının tam olarak açıklanması ancak bu yolakta görev alan proteinlerin rollerinin ortaya çıkarılmasıyla mümkün olacaktır. Söz konusu proteinlerin eksikliğinin/yetersizliğinin PARP inhibisyonuyla muhtemel sentetik letal etkileşimi, özellikle PARP inhibitör tedavisi kapsamında daha iyi hasta stratifikasyonuna imkan sağlayacaktır. Ayrıca tümörü oluşturan hücrelerin HR kapasitesinin kümülatif olarak analiz edildiği testlerin (ör. LOH testi) veya  $\gamma$ -H2AX ve RAD51 gibi biyobelirteçler vasıtasıyla daha spesifik HR analizlerinin geliştirilmesi klinikte daha başarılı sonuçların alınmasını sağlayacaktır.

## TEŞEKKÜR

Bingöl Üniversitesi Kanser Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen çalışmalar TÜBİTAK (proje numaraları:119S007, 218S877 ve 120S774) ve Bingöl Üniversitesi (proje numaraları: BAP-SHMYO.2019.00.002 ve BAP-FEF-2021.008) tarafından desteklenmektedir. Yazarlar tüm laboratuvar üyelerine katkılarından dolayı teşekkür eder.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

Abbas, T., Keaton, M. A., Dutta, A. 2013. "Genomic instability in cancer.". Cold Spring Harbor perspectives in biology, 5(3), a012914.

- Abida, W., Campbell, D., Patnaik, A., Sautois, B., Shapiro, J., Vogelzang, N. J., ... Chowdhury, S. 2019. "Preliminary results from the TRITON2 study of rucaparib in patients (pts) with DNA damage repair (DDR)-deficient metastatic castration-resistant prostate cancer (mCRPC): Updated analyses". *Annals of Oncology*.
- Arena, S., Corti, G., Durinikova, E., Montone, M., Reilly, N. M., Russo, M., ... Bardelli, A. 2020. "A subset of colorectal cancers with cross-sensitivity to olaparib and oxaliplatin". *Clinical Cancer Research*, 26(6), 1372–1384.
- Ashworth, A., Lord, C. J. 2018. "Synthetic lethal therapies for cancer: what's next after PARP inhibitors?". *Nature Reviews Clinical Oncology*, 15(9), 564–576.
- Ashworth, A., Lord, C. J., Reis-Filho, J. S. 2011. "Genetic interactions in cancer progression and treatment.". *Cell*, 145(1), 30–38.
- Bajrami, I., Frankum, J. R., Konde, A., Miller, R. E., Rehman, F. L., Brough, R., ... Ashworth, A. 2014. "Genome-wide Profiling of Genetic Synthetic Lethality Identifies CDK12 as a Novel Determinant of PARP1/2 Inhibitor Sensitivity". *Cancer Research*, 74(1), 287–297.
- Bakkenist, C. J., Kastan, M. B. 2003. "DNA damage activates ATM through intermolecular autophosphorylation and dimer dissociation". *Nature*, 421(6922), 499–506.
- Barber, L. J., Sandhu, S., Chen, L., Campbell, J., Kozarewa, I., Fenwick, K., ... Ashworth, A. 2013. "Secondary mutations in BRCA2 associated with clinical resistance to a PARP inhibitor". *Journal of Pathology*, 229(3), 422–429.
- Bartek, J., Bartkova, J., Lukas, J. 2007. "DNA damage signalling guards against activated oncogenes and tumour progression". *Oncogene*, 26(56), 7773–7779.
- Baxter, P. A., Su, J. M., Onar-Thomas, A., Billups, C. A., Li, X. N., Poussaint, T. Y., ... Fouladi, M. 2020. "A phase I/II study of veliparib (ABT-888) with radiation and temozolomide in newly diagnosed diffuse pontine glioma: A Pediatric Brain Tumor Consortium study". *Neuro-Oncology*.
- Bhattacharjee, S., Nandi, S. 2017. "Synthetic lethality in DNA repair network: A novel avenue in targeted cancer therapy and combination therapeutics". *IUBMB Life*, 69(12), 929–937.
- Bianconi, E., Piovesan, A., Facchin, F., Beraudi, A., Casadei, R., Frabetti, F., ... Canaider, S. 2013. "An estimation of the number of cells in the human body". *Annals of Human Biology*.
- Borchert, S., Wessolly, M., Schmeller, J., Mairinger, E., Kollmeier, J., Hager, T., ... Mairinger, F. D. 2019. "Gene expression profiling of homologous recombination repair pathway indicates susceptibility for olaparib treatment in malignant pleural mesothelioma in vitro". *BMC Cancer*, 19(1), 1–12.
- Bouwman, P., Aly, A., Escandell, J. M., Pieterse, M., Bartkova, J., van der Gulden, H., ... Jonkers, J. 2010. "53BP1 loss rescues BRCA1 deficiency and is associated with triple-negative and BRCA-mutated breast cancers". *Nature Structural and Molecular Biology*, 17(6), 688–695.
- Bray, F., Ferlay, J., Soerjomataram, I., Siegel, R. L., Torre, L. A., Jemal, A. 2018. "Global cancer statistics 2018: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries". *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 68(6), 394–424.
- Bryant, H. E., Schultz, N., Thomas, H. D., Parker, K. M., Flower, D., Lopez, E., ... Helleday, T. 2005. "Specific killing of BRCA2-deficient tumours with inhibitors of poly(ADP-ribose) polymerase". *Nature*, 434(7035), 913–917.
- Buisson, R., Dion-Côté, A.-M., Coulombe, Y., Launay, H., Cai, H., Stasiak, A. A. Z., ... Masson, J.-Y. 2010. "Cooperation of breast cancer proteins PALB2 and piccolo BRCA2 in stimulating homologous recombination". *Nature Structural & Molecular Biology*, 17(10), 1247–1254.
- Bunz, F., Dutriaux, A., Lengauer, C., Waldman, T., Zhou, S., Brown, J. P., ... Vogelstein, B. 1998. "Requirement for p53 and p21 to sustain G2 arrest after DNA damage.". *Science (New York, N.Y.)*, 282(5393), 1497–1501.
- Byrum, A. K., Vindigni, A., Mosammaparast, N. 2019. "Defining and Modulating 'BRCAness'". *Trends in Cell Biology*, 29(9), 740–751.

- Castroviejo-Bermejo, M., Cruz, C., Llop-Guevara, A., Gutiérrez-Enríquez, S., Ducy, M., Ibrahim, Y. H., ... Serra, V. 2018. "A RAD 51 assay feasible in routine tumor samples calls PARP inhibitor response beyond BRCA mutation". *EMBO Molecular Medicine*.
- Chambliss, A. B., Chan, D. W. 2016. "Precision medicine: From pharmacogenomics to pharmacoproteomics". *Clinical Proteomics*.
- Chapman, J. R., Taylor, M. R. G., Boulton, S. J. 2012. "Playing the End Game: DNA Double-Strand Break Repair Pathway Choice". *Molecular Cell*, 47(4), 497–510.
- Ciardello, F., Bang, Y.-J., Bendell, J., Cervantes, A., Brachmann, R., Zhang, K., ... Shen, L. 2018. "A phase III, double-blind, randomized study of pamiparib versus placebo as maintenance therapy in patients with inoperable, locally advanced, or metastatic gastric cancer that responded to platinum-based first-line chemotherapy". *Annals of Oncology*.
- Ciccia, A., Elledge, S. J. S. J., Adamo, A., Collis, S. J., Adelman, C. A., Silva, N., ... Elledge, S. J. S. J. 2010. "The DNA Damage Response: Making It Safe to Play with Knives". *Molecular Cell*, 40(2), 179–204.
- Cleary, J. M., Aguirre, A. J., Shapiro, G. I., D'Andrea, A. D. 2020. "Biomarker-Guided Development of DNA Repair Inhibitors". *Molecular Cell*, 18(78), 1070–1085.
- Coleman, R. L., Fleming, G. F., Brady, M. F., Swisher, E. M., Steffensen, K. D., Friedlander, M., ... Bookman, M. A. 2019. "Veliparib with First-Line Chemotherapy and as Maintenance Therapy in Ovarian Cancer". *New England Journal of Medicine*.
- Crabtree, J. S. 2019. "Pharmacogenomics". İçinde *Clinical Precision Medicine: A Primer*.
- Curtin, N. J. 2013. "Inhibiting the DNA damage response as a therapeutic manoeuvre in cancer". *British Journal of Pharmacology*.
- Curtin, Nicola J. 2012. "DNA repair dysregulation from cancer driver to therapeutic target". *Nature Reviews Cancer*, 12(12), 801–817.
- D'Alessandro, A., Zolla, L. 2010. "Pharmacoproteomics: A chess game on a protein field". *Drug Discovery Today*.
- Davies, H., Glodzik, D., Morganello, S., Yates, L. R., Staaf, J., Zou, X., ... Nik-Zainal, S. 2017. "HRDetect is a predictor of BRCA1 and BRCA2 deficiency based on mutational signatures". *Nature Medicine*.
- de Bono, J., Mateo, J., Fizazi, K., Saad, F., Shore, N., Sandhu, S., ... Hussain, M. 2020. "Olaparib for Metastatic Castration-Resistant Prostate Cancer". *New England Journal of Medicine*.
- Deans, A. J., West, S. C. 2011. "DNA interstrand crosslink repair and cancer.". *Nature reviews. Cancer*, 11(7), 467–480.
- Deckbar, D., Jeggo, P. A., Löbrich, M. 2011. "Understanding the limitations of radiation-induced cell cycle checkpoints". *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 46(4), 271–283.
- Densham, R. M., Garvin, A. J., Stone, H. R., Strachan, J., Baldock, R. A., Daza-Martin, M., ... Morris, J. R. 2016. "Human BRCA1–BARD1 ubiquitin ligase activity counteracts chromatin barriers to DNA resection". *Nature Structural & Molecular Biology*, 23(7), 647–655.
- Desai, A., Yan, Y., Gerson, S. L. 2018. "Advances in therapeutic targeting of the DNA damage response in cancer". *DNA Repair*.
- Deshpande, R. A., Myler, L. R., Soniat, M. M., Makharashvili, N., Lee, L., Lees-Miller, S. P., ... Paull, T. T. 2020. "DNA-dependent protein kinase promotes DNA end processing by MRN and CtIP". *Science Advances*.
- Dietlein, F., Thelen, L., Reinhardt, H. C. 2014. "Cancer-specific defects in DNA repair pathways as targets for personalized therapeutic approaches". *Trends in Genetics*, 30(8), 326–339.
- Dréan, A., Lord, C. J., Ashworth, A. 2016. "PARP inhibitor combination therapy". *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 108, 73–85.
- Ettl, J., Quek, R. G. W., Lee, K. H., Rugo, H. S., Hurvitz, S., Gonçalves, A., ... Litton, J. K. 2018. "Quality of life with talazoparib versus physician's choice of chemotherapy in patients with advanced breast cancer and germline BRCA1/2 mutation: Patient-reported outcomes from the EMBRACA phase III trial". *Annals of Oncology*.

- Farmer, H., McCabe, N., Lord, C. J., Tutt, A. N. J., Johnson, D. A., Richardson, T. B., ... Ashworth, A. 2005. "Targeting the DNA repair defect in BRCA mutant cells as a therapeutic strategy". *Nature*, 434(7035), 917–921.
- Gogola, E., Duarte, A. A., de Ruiter, J. R., Wiegant, W. W., Schmid, J. A., de Bruijn, R., ... Rottenberg, S. 2018. "Selective Loss of PARG Restores PARylation and Counteracts PARP Inhibitor-Mediated Synthetic Lethality". *Cancer Cell*, 33(6), 1078–1093.
- Golan, T., Hammel, P., Reni, M., Van Cutsem, E., Macarulla, T., Hall, M. J., ... Kindler, H. L. 2019. "Maintenance olaparib for germline BRCA-mutated metastatic pancreatic cancer". *New England Journal of Medicine*.
- Goldstein, M., Kastan, M. B. 2015. "The DNA Damage Response: Implications for Tumor Responses to Radiation and Chemotherapy". *Annual Review of Medicine*, 66(1), 129–143.
- González-Martín, A., Pothuri, B., Vergote, I., DePont Christensen, R., Graybill, W., Mirza, M. R., ... Monk, B. J. 2019. "Niraparib in Patients with Newly Diagnosed Advanced Ovarian Cancer". *New England Journal of Medicine*.
- Goodarzi, A. A., Jeggo, P. A. 2013. "The Repair and Signaling Responses to DNA Double-Strand Breaks". İçinde *Advances in genetics* (C. 82, ss. 1–45).
- Haas, K. T., Lee, M. Y., Esposito, A., Venkitaraman, A. R. 2018. "Single-molecule localization microscopy reveals molecular transactions during RAD51 filament assembly at cellular DNA damage sites". *Nucleic Acids Research*.
- Han, Y., Chen, M.-K., Wang, H.-L., Hsu, J. L., Li, C.-W., Chu, Y.-Y., ... Hung, M.-C. 2019. "Synergism of PARP inhibitor fluzoparib (HS10160) and MET inhibitor HS10241 in breast and ovarian cancer cells.". *American journal of cancer research*.
- Hanahan, D., Weinberg, R. A. 2000. "The Hallmarks of Cancer". *Cell*, 100(1), 57–70.
- Hanahan, D., Weinberg, R. A. 2011. "Hallmarks of cancer: the next generation.". *Cell*, 144(5), 646–674.
- Hanahan, D., Weinberg, R. A., Francisco, S. 2000. "The Hallmarks of Cancer Review University of California at San Francisco", 100, 57–70.
- Harashima, H., Dissmeyer, N., Schnittger, A. 2013. "Cell cycle control across the eukaryotic kingdom". *Trends in Cell Biology*.
- Helleday, T. 2011. "The underlying mechanism for the PARP and BRCA synthetic lethality: Clearing up the misunderstandings". *Molecular Oncology*, 5(4), 387–393.
- Helleday, T., Petermann, E., Lundin, C., Hodgson, B., Sharma, R. A. 2008. "DNA repair pathways as targets for cancer therapy". *Nature Reviews Cancer*, 8(3), 193–204.
- Hess, S. 2013. "The emerging field of chemo- and pharmacoproteomics". *Proteomics - Clinical Applications*.
- Hoeijmakers, J. H. J. 2009. "DNA Damage, Aging, and Cancer". *New England Journal of Medicine*, 361(15), 1475–1485.
- Hoppe, M. M., Sundar, R., Tan, D. S. P., Jeyasekharan, A. D. 2018. "Biomarkers for Homologous Recombination Deficiency in Cancer". *JNCI: Journal of the National Cancer Institute*, 110(7), 704–713.
- Hu, Y., Petit, S. A., Ficarro, S. B., Toomire, K. J., Xie, A., Lim, E., ... Livingston, D. M. 2014. "PARP1-driven poly-ADP-ribosylation regulates BRCA1 function in homologous recombination-mediated DNA repair". *Cancer Discovery*, 4(12), 1430–1447.
- Huang, A., Garraway, L. A., Ashworth, A., Weber, B. 2020. "Synthetic lethality as an engine for cancer drug target discovery". *Nature Reviews Drug Discovery*, 19(1), 23–38.
- Hühn, D., Bolck, H. A., Sartori, A. A. 2013. "Targeting DNA double-strand break signalling and repair: recent advances in cancer therapy.". *Swiss medical weekly*, 143(July), 1–14.
- Jackson, S. P., Bartek, J. 2009. "The DNA-damage response in human biology and disease". *Nature*, 461(7267), 1071–1078.
- Jackson, S. P., Helleday, T. 2016. "Drugging DNA repair". *Science*, 352(6290), 1178–1179.
- Jamal-Hanjani, M., Quezada, S. A., Larkin, J., Swanton, C. 2015. "Translational implications of tumor heterogeneity". *Clinical Cancer Research*.

- Jasin, M., Rothstein, R. 2013. "Repair of Strand Breaks by Homologous Recombination". Cold Spring Harbor Perspectives in Biology, 5(11), a012740–a012740.
- Jazayeri, A., Falck, J., Lukas, C., Bartek, J., Smith, G. C. M., Lukas, J., Jackson, S. P. 2006. "ATM- and cell cycle-dependent regulation of ATR in response to DNA double-strand breaks". Nature Cell Biology, 8(1), 37–45.
- Jelicic, P., Levine, D. A. 2014. "New insights into PARP inhibitors' effect on cell cycle and homology-directed DNA damage repair". Molecular Cancer Therapeutics, 13(6), 1645–1654.
- Jensen, R. B., Carreira, A., Kowalczykowski, S. C. 2010. "Purified human BRCA2 stimulates RAD51-mediated recombination". Nature.
- Kastan, M. B., Bartek, J. 2004. "Cell-cycle checkpoints and cancer". Nature, 432(7015), 316–323.
- Kaufman, B., Shapira-Frommer, R., Schmutzler, R. K., Audeh, M. W., Friedlander, M., Balmaña, J., ... Domchek, S. M. 2015. "Olaparib monotherapy in patients with advanced cancer and a germline BRCA1/2 mutation". Journal of Clinical Oncology.
- Khanna, K. K., Jackson, S. P. 2001. "DNA double-strand breaks: signaling, repair and the cancer connection". Nature Genetics, 27(3), 247–254.
- Kobayashi, J., Tauchi, H., Sakamoto, S., Nakamura, A., Morishima, K., Matsuura, S., ... Komatsu, K. 2002. "NBS1 localizes to gamma-H2AX foci through interaction with the FHA/BRCT domain", 12(21).
- Konstantinopoulos, P. A., Ceccaldi, R., Shapiro, G. I., D'Andrea, A. D. 2015. "Homologous recombination deficiency: Exploiting the fundamental vulnerability of ovarian cancer". Cancer Discovery, 5(11), 1137–1154.
- Krejci, L., Altmannova, V., Spirek, M., Zhao, X. 2012. "Homologous recombination and its regulation.". Nucleic acids research, 40(13), 5795–5818.
- Krishnakumar, R., Kraus, W. L. 2010. "The PARP Side of the Nucleus: Molecular Actions, Physiological Outcomes, and Clinical Targets". Molecular Cell, 39(1), 8–24.
- Kulaberoglu, Y., Gundogdu, R. and Hergovich, A. 2016. "The Role of p53/p21/p16 in DNA-Damage Signaling and DNA Repair". İçinde *Genome Stability* (ss. 243–253).
- Lee, J.-H., Paull, T. T. 2004. "Direct Activation of the ATM Protein Kinase by the Mre11/Rad50/Nbs1 Complex". Science, 304(5667), 93–96.
- Lee, J. H., Paull, T. T. 2005. "ATM activation by DNA double-strand breaks through the Mre11-Rad50-Nbs1 complex". Science, 308(5721), 551–554.
- Li, S., Topatana, W., Juengpanich, S., Cao, J., Hu, J., Zhang, B., ... Chen, M. 2020. "Development of synthetic lethality in cancer: molecular and cellular classification". Signal Transduction and Targeted Therapy, 5(1).
- Lindahl, T., Barnes, D. E. 2000. "Repair of endogenous DNA damage.". Cold Spring Harbor symposia on quantitative biology, 65, 127–133.
- Lindahl, Tomas, Nyberg, B. 1972. "Rate of depurination of native deoxyribonucleic acid". Biochemistry, 11(19), 3610–3618.
- Loeb, L. A., Harris, C. C. 2008. "Advances in chemical carcinogenesis: A historical review and prospective". Cancer Research, 68(17), 6863–6872.
- Lord, C. J., Ashworth, A. 2013. "Mechanisms of resistance to therapies targeting BRCA-mutant cancers". Nature Medicine, 19(11), 1381–1388.
- Lord, C. J., Ashworth, A. 2016. "BRCAness revisited". Nature Reviews Cancer, 16(2), 110–120.
- Lord, C. J., Ashworth, A. 2017. "PARP inhibitors: Synthetic lethality in the clinic". Science, 355(6330), 1152–1158.
- Lord, C. J., Tutt, A. N. J., Ashworth, A. 2015. "Synthetic Lethality and Cancer Therapy: Lessons Learned from the Development of PARP Inhibitors". Annual Review of Medicine, 66(1), 455–470.
- Luo, J., Solimini, N. L., Elledge, S. J. 2009. "Principles of Cancer Therapy: Oncogene and Non-oncogene Addiction". Cell, 136(5), 823–837.

- Ma, M., Rodriguez, A., Sugimoto, K. 2020. "Activation of ATR-related protein kinase upon DNA damage recognition". *Current Genetics*.
- Maréchal, A., Zou, L. 2015. "RPA-coated single-stranded DNA as a platform for post-translational modifications in the DNA damage response". *Cell Research*.
- Mateo, J., Lord, C. J., Serra, V., Tutt, A., Balmaña, J., Castroviejo-Bermejo, M., ... De Bono, J. S. 2019. "A decade of clinical development of PARP inhibitors in perspective". *Annals of Oncology*, 30(9), 1437–1447.
- Matsuoka, S., Ballif, B. A., Smogorzewska, A., McDonald, E. R., Hurov, K. E., Luo, J., ... Elledge, S. J. 2007. "ATM and ATR Substrate Analysis Reveals Extensive Protein Networks Responsive to DNA Damage". *Science*, 316(5828), 1160–1166.
- Menendez, D., Inga, A., Resnick, M. A. 2009. "The expanding universe of p53 targets". *Nature Reviews Cancer*, 9(10), 724–737.
- Mirza, M. R., Monk, B. J., Herrstedt, J., Oza, A. M., Mahner, S., Redondo, A., ... Matulonis, U. A. 2016. "Niraparib Maintenance Therapy in Platinum-Sensitive, Recurrent Ovarian Cancer". *New England Journal of Medicine*.
- Moore, K., Colombo, N., Scambia, G., Kim, B.-G., Oaknin, A., Friedlander, M., ... DiSilvestro, P. 2018. "Maintenance Olaparib in Patients with Newly Diagnosed Advanced Ovarian Cancer". *New England Journal of Medicine*.
- Moore, K. N., Secord, A. A., Geller, M. A., Miller, D. S., Cloven, N., Fleming, G. F., ... Monk, B. J. 2019. "Niraparib monotherapy for late-line treatment of ovarian cancer (QUADRA): a multicentre, open-label, single-arm, phase 2 trial". *The Lancet Oncology*.
- Morales, J. C., Li, L., Fattah, F. J., Dong, Y., Bey, E. A., Patel, M., ... Boothman, D. A. 2014. "Review of poly (ADP-ribose) polymerase (PARP) mechanisms of action and rationale for targeting in cancer and other diseases". *Critical Reviews in Eukaryotic Gene Expression*, 24(1), 15–28.
- Murai, J., Huang, S. -y. N., Das, B. B., Renaud, A., Zhang, Y., Doroshow, J. H., ... Pommier, Y. 2012. "Trapping of PARP1 and PARP2 by Clinical PARP Inhibitors". *Cancer Research*, 72(21), 5588–5599.
- Nandal, S., Burt, T. 2017. "Integrating pharmacoproteomics into early-phase clinical development: State-of-the-art, challenges, and recommendations". *International Journal of Molecular Sciences*.
- Negrini, S., Gorgoulis, V. G., Halazonetis, T. D. 2010. "Genomic instability — an evolving hallmark of cancer". *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 11(3), 220–228.
- Nickoloff, J. A., Jones, D., Lee, S. H., Williamson, E. A., Hromas, R. 2017. "Drugging the Cancers Addicted to DNA Repair". *Journal of the National Cancer Institute*, 109(11).
- Noordermeer, S. M., van Attikum, H. 2019. "PARP Inhibitor Resistance: A Tug-of-War in BRCA-Mutated Cells". *Trends in Cell Biology*, 29(10), 820–834.
- Norquist, B., Wurz, K. A., Pennil, C. C., Garcia, R., Gross, J., Sakai, W., ... Swisher, E. M. 2011. "Secondary somatic mutations restoring BRCA1/2 predict chemotherapy resistance in hereditary ovarian carcinomas". *Journal of Clinical Oncology*, 29(22), 3008–3015.
- O'Connor, M. J. 2015. "Targeting the DNA Damage Response in Cancer". *Molecular Cell*, 60(4), 547–560.
- Oza, A. M., Tinker, A. V., Oaknin, A., Shapira-Frommer, R., McNeish, I. A., Swisher, E. M., ... Kristeleit, R. S. 2017. "Antitumor activity and safety of the PARP inhibitor rucaparib in patients with high-grade ovarian carcinoma and a germline or somatic BRCA1 or BRCA2 mutation: Integrated analysis of data from Study 10 and ARIEL2". *Gynecologic Oncology*.
- Pagliarini, R., Shao, W., Sellers, W. R. 2015. "Oncogene addiction: pathways of therapeutic response, resistance, and road maps toward a cure". *EMBO reports*, 16(3), 280–296.
- Panier, S., Durocher, D. 2013. "Push back to respond better: regulatory inhibition of the DNA double-strand break response". *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 14(10), 661–672.
- Paull, T. T. 2015. "Mechanisms of ATM activation". *Annual Review of Biochemistry*, 84, 711–738.

- Pettitt, S. J., Krastev, D. B., Brandsma, I., Dréan, A., Song, F., Aleksandrov, R., ... Lord, C. J. 2018. "Genome-wide and high-density CRISPR-Cas9 screens identify point mutations in PARP1 causing PARP inhibitor resistance". *Nature Communications*, 9(1), 1849.
- Pilié, P. G., Gay, C. M., Byers, L. A., O'Connor, M. J., Yap, T. A. 2019. "PARP inhibitors: Extending benefit beyond BRCA-mutant cancers". *Clinical Cancer Research*, 25(13), 3759–3771.
- Pilié, P. G., Tang, C., Mills, G. B., Yap, T. A. 2019. "State-of-the-art strategies for targeting the DNA damage response in cancer". *Nature Reviews Clinical Oncology*.
- Pines, A., Vrouwe, M. G., Martejn, J. A., Typas, D., Luijsterburg, M. S., Cansoy, M., ... Mullenders, L. 2012. "PARP1 promotes nucleotide excision repair through DDB2 stabilization and recruitment of ALC1". *Journal of Cell Biology*, 199(2), 235–249.
- Relling, M. V., Evans, W. E. 2015. "Pharmacogenomics in the clinic". *Nature*.
- Robson, M. E., Tung, N., Conte, P., Im, S. A., Senkus, E., Xu, B., ... Domchek, S. M. 2019. "OlympiAD final overall survival and tolerability results: Olaparib versus chemotherapy treatment of physician's choice in patients with a germline BRCA mutation and HER2-negative metastatic breast cancer". *Annals of Oncology*.
- Roden, D. M., McLeod, H. L., Relling, M. V., Williams, M. S., Mensah, G. A., Peterson, J. F., Van Driest, S. L. 2019. "Pharmacogenomics". *The Lancet*.
- Rose, M., Burgess, J. T., O'Byrne, K., Richard, D. J., Bolderson, E. 2020. "PARP Inhibitors: Clinical Relevance, Mechanisms of Action and Tumor Resistance". *Frontiers in Cell and Developmental Biology*, 8(September), 1–22.
- Settleman, J. 2012. "Oncogene addiction". *Current Biology*, 22(2), 43–44.
- Sharma, S. V., Settleman, J. 2007. "Oncogene addiction: Setting the stage for molecularly targeted cancer therapy". *Genes and Development*, 21(24), 3214–3231.
- Simhadri, S., Vincelli, G., Huo, Y., Misenko, S., Foo, T. K., Ahlskog, J., ... Xia, B. 2019. "PALB2 connects BRCA1 and BRCA2 in the G2/M checkpoint response". *Oncogene*, 38(10), 1585–1595.
- Somlo, G., Frankel, P. H., Luu, T. H., Ma, C., Arun, B., Garcia, A., ... Weitzel, J. N. 2013. "Efficacy of the combination of ABT-888 (veliparib) and carboplatin in patients with BRCA-associated breast cancer.". *Journal of Clinical Oncology*.
- Speidel, D. 2015. "The role of DNA damage responses in p53 biology". *Archives of Toxicology*, 89(4), 501–517.
- Stover, E. H., Konstantinopoulos, P. A., Matulonis, U. A., Swisher, E. M. 2016. "Biomarkers of response and resistance to DNA repair targeted therapies". *Clinical Cancer Research*, 22(23), 5651–5660.
- Sy, S. M. H., Huen, M. S. Y., Chen, J. 2009. "PALB2 is an integral component of the BRCA complex required for homologous recombination repair". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 28(106), 7155–7160.
- Syed, A., Tainer, J. A. 2018. "The MRE11-RAD50-NBS1 Complex Conducts the Orchestration of Damage Signaling and Outcomes to Stress in DNA Replication and Repair". *Annual Review of Biochemistry*, 87, 263–294.
- Tisi, R., Vertemara, J., Zampella, G., Longhese, M. P. 2020. "Functional and structural insights into the MRX/MRN complex, a key player in recognition and repair of DNA double-strand breaks". *Computational and Structural Biotechnology Journal*.
- Topatana, W., Juengpanich, S., Li, S., Cao, J., Hu, J., Lee, J., ... Cai, X. 2020. "Advances in synthetic lethality for cancer therapy: Cellular mechanism and clinical translation". *Journal of Hematology and Oncology*, 13(1), 1–22.
- Trenner, A., Sartori, A. A. 2019. "Harnessing DNA Double-Strand Break Repair for Cancer Treatment". *Frontiers in Oncology*, 9(1388), 1–10.
- Turner, N. C., Lord, C. J., Iorns, E., Brough, R., Swift, S., Elliott, R., ... Ashworth, A. 2008. "A synthetic lethal siRNA screen identifying genes mediating sensitivity to a PARP inhibitor". *EMBO Journal*.

- Turner, N., Tutt, A., Ashworth, A. 2004. "Hallmarks of "BRCAness" in sporadic cancers". *Nature Reviews Cancer*.
- Vilenchik, M. M., Knudson, A. G. 2003. "Endogenous DNA double-strand breaks: Production, fidelity of repair, and induction of cancer". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(22), 12871–12876.
- Wahl, G. M., Linke, S. P., Paulson, T. G., Huang, L. C. 1997. "Maintaining genetic stability through TP53 mediated checkpoint control.". *Cancer surveys*, 29, 183–219.
- Weinstein, I. B., Joe, A., Felsher, D. 2008. "Oncogene Addiction". *Cancer Research*, 68(9), 3077–3080.
- Weinstein, I. Bernard, Joe, A. K. 2006. "Mechanisms of Disease: Oncogene addiction - A rationale for molecular targeting in cancer therapy". *Nature Clinical Practice Oncology*, 3(8), 448–457.
- Wheeler, H. E., Maitland, M. L., Dolan, M. E., Cox, N. J., Ratain, M. J. 2013. "Cancer pharmacogenomics: Strategies and challenges". *Nature Reviews Genetics*.
- Whirl-Carrillo, M., McDonagh, E. M., Hebert, J. M., Gong, L., Sangkuhl, K., Thorn, C. F., ... Klein, T. E. 2012. "Pharmacogenomics knowledge for personalized medicine". *Clinical Pharmacology and Therapeutics*.
- Yao, Y., Dai, W. 2014. "Genomic Instability and Cancer.". *Journal of carcinogenesis & mutagenesis*, 5.
- Yata, K., Lloyd, J., Maslen, S., Bleuyard, J. Y., Skehel, M., Smerdon, S. J., Esashi, F. 2012. "Plk1 and CK2 Act in Concert to Regulate Rad51 during DNA Double Strand Break Repair". *Molecular Cell*, 45(3), 371–383.
- Zhao, Q., Lan, T., Su, S., Rao, Y. 2019. "Induction of apoptosis in MDA-MB-231 breast cancer cells by a PARP1-targeting PROTAC small molecule". *Chemical Communications*, 55(3), 369–372.
- Zhao, W., Hu, H., Mo, Q., Guan, Y., Li, Y., Du, Y., Li, L. 2019. "Function and mechanism of combined PARP-1 and BRCA genes in regulating the radiosensitivity of breast cancer cells.". *International journal of clinical and experimental pathology*.
- Zugazagoitia, J., Guedes, C., Ponce, S., Ferrer, I., Molina-Pinelo, S., Paz-Ares, L. 2016. "Current Challenges in Cancer Treatment". *Clinical Therapeutics*.



**Atıf İçin:** Kaya A R, Aysabar Z, 2022. Ana Ürün Olarak Yetiştirilen Bazı Yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) Genotiplerinin Önemli Kalite Unsurlarının Belirlenmesi. İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2476 - 2487.

**To Cite:** Kaya A R, Aysabar Z, 2022. Determination of Important Quality Components of Some Peanut (*Arachis hypogaea* L.) Genotypes Grown as Main Crop. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2476 - 2487.

### **Ana Ürün Olarak Yetiştirilen Bazı Yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) Genotiplerinin Önemli Kalite Unsurlarının Belirlenmesi**

Ali Rahmi KAYA<sup>1\*</sup>, Zeliha AYSABAR<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu araştırma, ana ürün olarak Kahramanmaraş ili şartlarında yetiştirilen 12 yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) genotipinde önemli kalite unsurlarını tespit etmek amacıyla yapılmıştır. Çalışma Kahramanmaraş şartlarında 2016 yılında yürütülmüştür. Deneme, üç tekerrürlü ve tesadüf blokları deneme deseninde kurulmuştur. Denemede doymuş yağ asitlerinden olan, palmitik, stearik, araşidik, behenik, lignoserik asit, yine doymamış yağ asitlerinden ise; oleik, linoleik ve linolenik asit oranları incelenmiştir. Bunların yanında; yağ stabilite değeri olarak oleik / linoleik asit oranı ve iyodin değeri, doymamış yağ/doymuş yağ oranı ve verimi ve protein verimi gibi kalite unsurları da incelenmiştir. Çalışma sonucunda yerfıstığı genotiplerinde; oleik asit, linoleik asit, linolenik asit ve oleik / linoleik asit oranı, iyodin değeri ve doymamış/doymuş yağ oranı, yağ verimi ve protein verimi gibi önemli kalite unsurlarına ait değerleri sırasıyla, % 44.811-81.787, %3.955-36.066, % 1.109-1.465, % 1.242-20.677, % 77.197-101.012 ve % 4.684-7.674, 112.295-199.818 kg da<sup>-1</sup> ve 56.311-105.204 kg da<sup>-1</sup> arasında yer aldığı belirlenmiştir. Genotipler arasındaki farklılıklar ise incelenen bütün özellikler açısından çok önemli olduğu bulunmuştur. Kahramanmaraş şartlarında en yüksek yağ ve protein verimi eldesi için Osmaniye-2005 çeşidi önerilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** *Arachis hypogaea* L., protein verimi, yağ asitleri, yağ verimi, yerfıstığı

### **Determination of Important Quality Components of Some Peanut (*Arachis hypogaea* L.) Genotypes Grown as Main Crop**

**ABSTRACT:** This research was carried out to determine the important quality factors in 12 peanut (*Arachis hypogaea* L.) genotypes grown as the main crop in Kahramanmaraş province conditions. The study was carried out in Kahramanmaraş conditions in 2016. The study was conducted at randomized complete block design with three replications. In the study carried out, the ratios of saturated fatty acids and unsaturated fatty acids were investigated. Besides these; quality factors such as oleic acid / linoleic acid ratio, which is one of the oil stability values, iodine value, unsaturated/saturated oil ratio, oil yield and protein yield were also investigated. As a result of the study, peanut genotypes; The values of some important properties examined, such as oleic acid, linoleic acid, linolenic acid and oleic/linoleic acid ratio, iodine value, unsaturated/saturated oil ratio and yield, and protein yield, respectively; It was determined that it varied between 44.811-81.787 %, 3.955-36.066 %, 1.109-1.465 %, 1.242-20.677 %, 77.197-101.012 % and 4.751-7.773 %, 112.295-199.818 kg da<sup>-1</sup> and 56.311-105.204 kg da<sup>-1</sup>. Differences between genotypes were found to be very significant (P<0.01) for all traits studied.

Osmaniye-2005 variety is recommended for obtaining the highest oil (199.818 kg da<sup>-1</sup>) and protein yield (105.204 kg da<sup>-1</sup>) in Kahramanmaraş conditions.

**Keywords:** *Arachis hypogaea* L., protein yield, fatty acids, oil yield, peanut

<sup>1</sup>Ali Rahmi KAYA (Orcid ID: 0000-0003-0318-6034), Zeliha AYSABAR (Orcid ID: 0000-0001-8690-5959), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ali Rahmi KAYA, e-mail: alirahmikaya@ksu.edu.tr

## GİRİŞ

Yer fıstığı, tek yıllık, toprağı zenginleştiren, kendine döllen bir baklagil olan *Arachis* cinsine ait bir yağlı tohumdur (Kaya, 2020a). Baklagiller familyası içerisinde yer alan yer fıstığı (*Arachis hypogaea* L.), insan beslenmesinde kıymetli besin içeriğı açısından öneme haizdir. Rhizobium bakterisinin simbiyotik ilişkiler sayesinde, havadaki serbest azotun toprağı bağlanarak dekara 15.0 kg azot biriktirmesi ile önemli bir bitki konumundadır. Tohumlar, %28'lik protein, %18'lik karbonhidrat, % 50-55'lik yağ içeriğı, bunun yanında mineral maddeler ve içerdiği vitaminlerle insanlar ve hayvanlar açısından önemli besin kaynaklarından (Karabulut ve Tunçtürk, 2019). Yer fıstığın da yağı elde edildikten sonra kalan küspesi ise çok kıymetli bir hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Yer fıstığı küspesinde; %24 civarında azotsuz öz maddeler, %45 ham protein ve %5 civarında madensel maddeler de bulunmaktadır. Yaprak kısmı besin açısından çok değerlidir ve yonca ile eş değerdir. Yer fıstığı sapları genelde süt sığırcılığında yaygın olarak kullanılırken yer fıstığının kabukları ise; sunta yapımında, yakacak olarak, gübre olarak ve yem dolgu maddesi olarak faydalanılmaktadır (Arioğlu, 2014). Ayrıca yer fıstığında doymuş ve doymamış yağ asitleri bulunur. Yer fıstığında bulunan tokoferoldan dolayı raf ömrü uzundur. Yer fıstığı yağı yüksek tutuşma özelliğine sahiptir ve kızartma kazanlarında yanık izi oluşturmaz. Bundan dolayı dünyada yer fıstığı kızartma yağı olarak çok fazla tercih edilir (Sarsılmaz, 2019). Ancak Türkiye'de daha çok çerezlik olarak kullanılmaktadır.

Yer fıstığı, yağlı tohumlu bitkiler arasında üretim açısından dünyada 5. sırada yer almaktadır. Yer fıstığının 2020 yılı itibarı ile Türkiye'de 547747 da alanda ekimi yapılmış ve 215927 ton ürün elde edilmiştir. Yine 2020 itibarı ile yer fıstığı ekiminin en fazla gerçekleştiğı iller Osmaniye, Antalya, Hatay, Kahramanmaraş, Aydın, Mersin ve Gaziantep'tir (Anonim, 2022a).

Bu çalışmada, ana ürün olarak yetiştirilen yer fıstığı genotiplerinin bazı kalite unsurlarının belirlenerek sunulması amaçlanmıştır.

## MATERYAL ve METOT

### Materyal

Bu çalışmada, kullanılan Arioğlu-2003, Brantley, Batem Cihangir, Batem-5025, Halisbey, Osmaniye-2005, NC-7, Sultan ve Wilson yer fıstığı çeşitleri Ç.Ü. Zir. Fak. Tarla Bitkileri Bölümü ve Osmaniye Yağlı Tohumlar Araştırma Enstitüsü'nden sağlanmıştır. Köy genotipleri ise; Osmaniye Sumbas ilçesi Köseli köyü İncirliburun mahallesinden Basri Kılınç'dan Köy-1 genotipi, Osmaniye Sumbas ilçesi Köseli köyünden Ahmet Kundakçı'dan Köy-2 genotipi, Osmaniye ili Kadirli ilçesi Cıgıcık köyünden Fatih Gök isimli çiftçiden ise Köy-3 genotipi temin edilmiştir.

### Deneme yerinin özellikleri

Bu çalışmada, ana ürün olarak Kahramanmaraş şartlarında yetiştirilen yer fıstığı genotiplerinin önemli kalite unsurlarının belirlenmesi için 2016 yılında "Doğu Akdeniz Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü" arazisinde yapılmıştır.

### Deneme yerinin toprak özellikleri

Deneme alanının pH'sı 8.09 ile fazla kireçli, orta derece alkalın toprak yapısında; potasyum ve fosfor açısından zengin ve tınlı yapıda olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1).

Ana Ürün Olarak Yetiştirilen Bazı Yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) Genotiplerinin Önemli Kalite Unsurlarının Belirlenmesi

Çizelge 1. Deneme alanı topraklarına ait bazı fiziksel, kimyasal özellikler (\*)

Özellikler	Değerler	Yorumlar
Derinlik (cm)	0-30	
Su ile Doygunluk (%)	49.51	Tınlı
pH	8.09	Orta Derecede Alkalin
Organik Madde (%)	1.24	Az
Kireç CaCO <sub>3</sub> (%)	19.44	Fazla Kireçli
Tuzluluk (%)	0.66	Tuzsuz
Fosfor P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (kg da <sup>-1</sup> )	18.01	Çok Yüksek
Potasyum K <sub>2</sub> O (kg da <sup>-1</sup> )	45.96	Yüksek

(\*) Toprak Analiz; Doğu Akdeniz Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nün Toprak Analiz Laboratuvarında yapılmıştır.

## Deneme yerinin iklim özellikleri

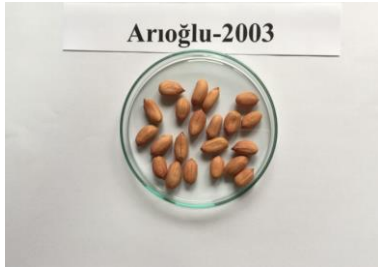
Çizelge 2. Kahramanmaraş ilinin Nisan ve Eylül ayları arasına ait 2016 ve uzun yıllar (1926-2016) iklim verileri

Aylar	Ort. Sic. (°C)			Top. Yağış (mm)		
	2016	Uzun Yıllar (1926-2016)	Fark	2016	Uzun Yıllar (1926-2016)	Fark
Nisan	19.60	15.50	4.10	17.60	73.40	-55.8
Mayıs	20.60	20.30	0.30	16.50	40.60	-24.1
Haziran	27.00	25.20	1.80	17.90	6.80	11.1
Temmuz	30.10	28.40	1.70	-	1.10	-1.1
Ağustos	30.40	28.50	1.90	-	0.90	-0.9
Eylül	24.90	25.20	-0.30	23.70	9.20	14.5
Ekim	20.90	19.10	1.80	10.70	46.80	-36.1
Ort.	24.78	23.17	1.61			
Toplam				86.4	178.08	-

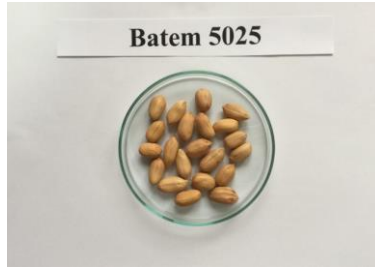
Kahramanmaraş ili ülkemizin Doğu Akdeniz Bölgesinde yer alıp Akdeniz iklimi hâkim olmaktadır. Yazları kurak ve sıcak, kışları ılık/yağışlı geçer. Denemenin yapıldığı 2016 yetiştirme dönemine ait sıcaklık ve yağış değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi ekim işleminin yapıldığı Nisan (19.6 °C) ayı sıcaklık değerleri ile hasat işleminin yapıldığı Ekim (20.9 °C) ayı sıcaklık değerleri uzun yıllar sıcaklık ortalaması ile karşılaştırıldığında Eylül ayı (-0.3 °C) dışında ortalamanın üzerinde gerçekleşmiştir. Yağış açısından ekim ve hasat işleminin yapıldığı Nisan ve Ekim ayları içerisindeki toplam yağış 86.40 mm, uzun yıllar ortalamasında toplam 178.08 mm yağış gerçekleşmiştir. Ekim ve hasat işleminin yapıldığı aylar, uzun yıllar ortalaması ile karşılaştırıldığında toplam yağış miktarının altında (-143.61 mm) gerçekleşmiştir.

## Denemede kullanılan yerfıstığı çeşitlerinin özellikleri

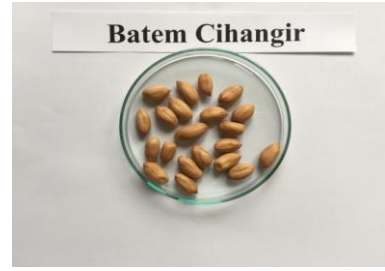
Denemede kullanılan toplamda 12 genotip olmak üzere; 9 adet yerfıstığı çeşidi (Sultan, Wilson, Osmaniye-2005, NC-7, Halisbey, Brantley, Batem Cihangir, Batem-5025, ve Arıoğlu-2003)'ne ilişkin veriler Kadiroğlu (2013) ve Kurt ve ark. (2016) uyarınca ve genotipi (Köy-1, Köy-2 ve Köy-3) ise alındığı yerler (Köy-1 Basri Kılınç, Köy-2 Ahmet Kundakçı ve Köy-3 ise Fatih Gök isimli çiftçilerden temin edilmiş) uyarınca belirtilmiştir (Şekil 1-12). Kullanılan tüm genotipler virginia (çerezlik) pazar tipine sahiptir.



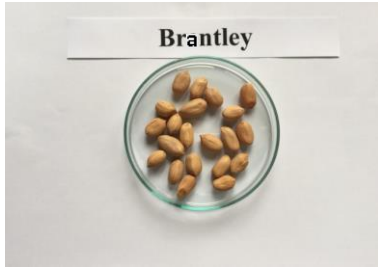
Şekil 1. Denemeden elde edilen Arioğlu-2003 tohum örnekleri



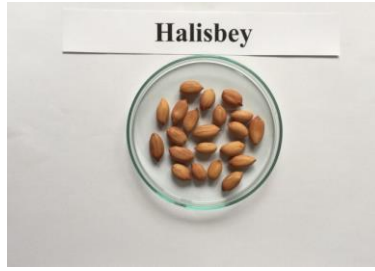
Şekil 2. Denemeden elde edilen Batem-5025 tohum örnekleri



Şekil 3. Denemeden elde edilen Batem Cihangir tohum örnekleri



Şekil 4. Denemeden elde edilen Brantley tohum örnekleri



Şekil 5. Denemeden elde edilen Halisbey tohum örnekleri



Şekil 6. Denemeden elde edilen NC-7 tohum örnekleri



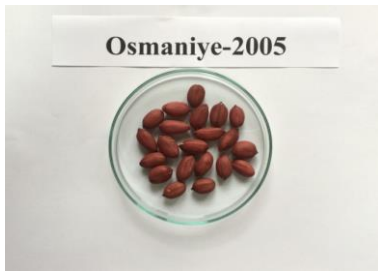
Şekil 7. Denemeden elde edilen Köy-1 tohum örnekleri



Şekil 8. Denemeden elde edilen Köy-2 tohum örnekleri



Şekil 9. Denemeden elde edilen Köy-3 tohum örnekleri



Şekil 10. Denemeden elde edilen Osmaniye-2005 tohum örnekleri



Şekil 11. Denemeden elde edilen Wilson tohum örnekleri



Şekil 12. Denemeden elde edilen Sultan tohum örnekleri

## Yöntem

Araştırma 3 tekerrürlü olarak tesadüf blokları deneme deseninde, yürütülmüştür. Denemede parseller 0.70 m sıra arası 0.20 m sıra üzeri olacak şekilde ekim mibzeriyle 4 sıralı olacak şekilde, 26 Nisan tarihinde tohum ekimi yapılmıştır. Parseller 0.7 m x 5.0 m x 4 sıra=14.00 m<sup>2</sup> olarak ayarlanmıştır (Anonim, 2022b).

Tarla hazırlık aşamasında; toprak yaz sezonunda yetiştirilen bitkinin tarlayı boşaltmasının ardından sonbaharda pulluk ile sürülmüş, deneme alanının kışı sürülmüş olarak geçirmesinden sonra, Şubat sonu Mart başında toprak işleme (ikinci sınıf) aletlerinden goble disk ile işlenmiştir. Nihayetinde toprağın düzleştirilmesi için tapan çekilmiştir. Gübreleme; ekimden önce dekara saf taban gübresi

olarak 20.20.0 kompoze gübreden 5.0 kg N, 5.0 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> olacak şekilde uygulanmıştır. Çapalama; iki defa çapalama işlemi yapıp arkasından boğaz doldurma yapılmıştır. Sulama işlemi toplamda 7 defa yapılmıştır. Hasat ise; 18 Ekim tarihinde el ile yapılmıştır.

İncelenen özelliklerden;

**YV** [Yağ verimi (kg da<sup>-1</sup>)]; Çeşitlerin ham yağ oranı ve ortalama tohum verimi dikkate alınarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Eşitlik 1. de verilmiştir.

$$(Yağ\ verimi\ (kg\ da^{-1}) = Ortalama\ tohum\ verimi\ (kg\ da^{-1}) \times ham\ yağ\ oranı\ (\%) \quad (1)$$

**PV** [Protein verimi (kg da<sup>-1</sup>)]; Çeşitlerin ham protein oranı ve ortalama tohum verimi dikkate alınarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Eşitlik 2. de verilmiştir.

$$Protein\ verimi\ (kg\ da^{-1}) = Ortalama\ tohum\ verimi\ (kg\ da^{-1}) \times ham\ protein\ oranı\ (\%2) \quad (2)$$

**Yağ Asitleri İçeriği (%)**; Doymuş yağ asitleri olarak **PA** [C16:0 (Palmitik)], **SA** [C18:0 (Stearik)], **AA** [C20:0 (Araşidik)], **BA** [C22:0 (Behenik)] ve **LA** [C24:0 (Lignoserik asit)], tekli doymamış yağ asitleri olarak **OA** [C18:1 (Oleik asit)], çoklu doymamış yağ asitleri olarak **LİA** [C18:2 (Linoleik)] ve **LNA** [C18:3 (Linolenik asit)] gibi yağ asitleri; TS4664 EN ISO 5508 / Nisan 1996'ya uygun gaz likit kromatografisiyle tespit edilmiştir (Kılınçeker (2019); Kaya (2020b); Anonim (2022c)).

**O/L** (Oleik/Linoleik Asit) Oranı; Oleik asit oranının Linoleik asit oranına bölünmesiyle hesaplanmıştır. Hesaplama sonucu elde edilen oran “%” ile ifade edilmiştir (Kaya (2020b); Hashim ve ark. (1993); Kılınçeker (2019)).

**İD** (İyodin değeri);

$$İD\ (İyodin\ değeri) = Oleik\ Asit\ (OA) \times Oranı \times 0.8601 + (Lineoleik\ Asit\ (LİA)Oranı \times 1.7321 \quad (3)$$

formülü ile hesaplanarak belirlenmiştir. (Chowdhury ve ark. (2015) ve Kılınçeker (2019)).

**U/S** (unsaturated-doymamış/saturated-doymuş) yağ asitleri oranı; doymamış yağ asitleri toplamını, doymuş yağ asitleri toplamına oranlanması ile elde edilmiştir (Kaya ve Eryiğit, 2020).

### Sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi

Çalışmada, veriler “SAS 9.0, 2002” istatistik programından istifade edilerek varyans analizine tabi tutulmuş, sonrasında çoklu karşılaştırma testi (LSD)'ne göre ortalamalar karşılaştırılmıştır (Steel ve Torrie, 1980).

### BULGULAR VE TARTIŞMA

2016 yetiştirme döneminde, ana ürün olarak yetiştirilen 12 yerfıstığı genotipinde önemli kalite özelliklerine ait yapılan varyans analizi Çizelge 3 ve Çizelge 5'de verilirken, elde edilen ortalama değerler Çizelge 4 ve Çizelge 6'de verilmiştir.

Yapılan varyans analizinde incelenen tüm özellikler bakımından genotipler arasında genetik yapılarının farklılığından kaynaklı olarak aynı çevre koşullarına farklı tepki göstermeleri sonucunda meydana gelen farklılıkların istatistiki olarak çok önemli (P<0.01) olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3 ve Çizelge 5).

**Çizelge 3.** Yerfıstığı genotiplerinin önemli bazı kalite unsurlarına ait yapılan varyans analizi sonucu

Varyasyon Kaynakları	Kareler Ortalaması	SD	PA (%)*	SA (%)*	OA (%)*	LİA (%)*	LNA (%)*	AA (%)*
Çeşit	2.97792		0.53471		282.3807	207.724	0.04938	0.005735
Blok	0.00523		0.00001		0.0706	0.046	0.00002	0.000026
Hata	0.00001		0.00005		0.0003	0.001	0.00001	0.000001
Genel								

PA (Palmitik), SA (Stearik), OA (Oleik), LİA (Linoleik), LNA (Linolenik), AA (Araşidik Asit), (\*) Çeşitlere ait önemlilik derecesi (P<0.01)

Ana Ürün Olarak Yetiştirilen Bazı Yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) Genotiplerinin Önemli Kalite Unsurlarının Belirlenmesi

Çizelge 4. Yerfıstığı genotiplerinin bazı kalite unsurlarına ait ilişkin ortalama değerler ve LSD grupları

Çeşitler	PA (%) *	SA (%) *	OA (%) *	LİA (%) *	LNA (%) *	AA (%) *
Arıoğlu-2003	9.89 b	1.93 j	44.81 l	36.07 a	1.11 l	0.077 f
Batem-5025	8.85 j	2.92 d	52.56 e	28.56 g	1.44 d	0.176 a
Batem Cihangir	10.22 a	2.27 g	45.41 k	34.22 b	1.20 j	0.110 c
Brantley	6.22 l	3.02 b	81.79 a	3.96 k	1.23 h	0.138 b
Halisbey	9.34 d	2.12 h	47.16 j	33.72 d	1.20 k	0.086 e
NC-7	9.03 h	3.01 b	53.35 c	27.88 j	1.46 b	0.058 ı
Köy-1	8.76 k	3.05 a	53.08 d	28.35 h	1.47 a	0.057 ı
Köy-2	8.86 ı	2.93 c	53.40 b	28.00 ı	1.45 c	0.052 j
Köy-3	9.16 f	2.94 c	52.30 f	28.75 f	1.42 e	0.094 d
Osmaniye-2005	9.15 g	2.09 ı	47.20 ı	34.10 c	1.21 ı	0.064 h
Wilson	9.80 c	2.87 e	51.78 g	28.35 h	1.24 g	0.007 k
Sultan	9.23 e	2.59 f	49.38 h	31.70 e	1.34 f	0.068 g
Ortalama	9.04	2.64	52.69	28.64	1.31	0.082
LSD (0.05)	0.0046	0.0124	0.0313	0.0492	0.0049	0.0017
CV	0.0297	0.2775	0.0351	0.1015	0.2190	1.2238

PA (Palmitik Asit). SA (Stearik Asit). OA (Oleik Asit). LİA (Linoleik Asit). LNA (Linolenik Asit). AA (Araşidik Asit).

\*: Aynı sütunda yer alan ortalamalar istatistiki olarak % 1 düzeyinde farklıdır.

### Palmitik asit oranı

Çizelge 4'te görüldüğü üzere genotiplerin PA oranları % 6.221-10.216 arasında görülmüştür. En yüksek PA oranı Batem Cihangir çeşidinde elde edilmiştir. En düşük PA oranı ise Brantley çeşidinde elde edilmiştir. Doymuş yağ asitleri içerisinde yer alan PA oranının düşük olması istenmektedir. Araştırmada elde edilen bulgular, Aşık ve ark. (2018)'nin ana ürün şartlarında yerfıstığı çeşitlerinde PA oranına ait % 5.89-12.01 arasında elde ettiği değerler, Bakal (2019)'ın ana ürün koşullarında % 8.43-12.05 arasındaki değerler ile Kılınççeker ve Arıoğlu (2019)'in elde ettiği % 5.38-11.41 arasındaki değerler ile uyum içerisinde bulunmuştur. Yine, Sarsılmaz (2019)'ın Kahramanmaraş şartlarında ikinci ürün olarak yürüttüğü çalışmasında edilen % 5.28-10.15 değerlerle de uyum içerisinde bulunmuştur, bunun sebebi benzer çeşitler ve çalışmanın aynı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir. Ancak, çalışmada NC-7 çeşidinden elde edilen % 9.033'lik PA bulgusu, Canavar (2011)'in aynı çeşit ve aynı hasat zamanı ile Aydın şartlarında iki yıllık yürüttüğü çalışmada elde ettiği PA oranı değerleri (% 8.743-8.850)'nden yüksek bulunmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir.

### Stearik asit oranı

Çizelge 4'te görüldüğü üzere genotiplerin SA oranları % 2.088-3.046 arasında değişmiştir. En yüksek SA oranı Köy-1 genotipinde saptanırken en düşük SA oranı ise Osmaniye-2005 çeşidinden tespit edilmiştir. Araştırmada elde edilen bulgular, Bakal (2019), ana ürün şartlarında yerfıstığı çeşitlerinde SA oranına ait % 2.36-3.47 arasında elde ettiği değerler ile Kılınççeker ve Arıoğlu (2019)'in elde ettiği %2.84-%3.87 arasındaki değerler ile uyum içerisinde bulunmuştur. Ancak, bulgular, Andersen ve ark. (1998)'nin Marianna/Florida/ABD şartlarında yaptığı çalışmada tespit edilen % 2.18-4.36 arasındaki SA içeriği değerlerinden ve Aşık ve ark. (2018)'nin Osmaniye şartlarında yerfıstığı çeşitlerinde SA oranına ait % 2.36-4.19 arasında elde ettiği değerlerden farklı bulunmuştur, bunun nedeni farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir. Sarsılmaz (2019)'ın Kahramanmaraş şartlarında ikinci ürün olarak yürüttüğü çalışmasında elde edilen % 1.49-2.79 arasındaki değerlerden farklı bulunmuştur, bunun sebebi çalışmanın ana ürün ve ikinci ürün olarak yetiştirilme zamanları arasındaki farklılıktan kaynaklanabilir. Yine çalışmada NC-7 çeşidinden elde edilen % 3.009'lik SA oranı bulgusu, Canavar (2011)'in aynı çeşit ve aynı hasat zamanı ile Aydın şartlarında iki yıllık yürüttüğü çalışmada elde ettiği SA oranı değerleri (% 2.643-3.053)'nden yüksek bulunmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir.

### Oleik asit oranı

Çizelge 4'te görüldüğü üzere genotiplerin OA oranları % 44.81-81.787 arasında değişmiştir. En yüksek OA oranı Brantley çeşidinden elde edilirken en düşük OA oranı ise Arıoğlu-2003 çeşidinden tespit edilmiştir. Yerfıstığı çeşitlerinin ortalama OA oranının %52.685 olduğu belirlenmiştir. OA oranı bakımından NC-7, Köy-1 ve Köy-2 genotiplerinin ortalamanın üzerinde oldukları belirlenmiştir. Araştırma bulguları, Kılınççeker ve Arıoğlu (2019)'nun çalışmasında elde edilen % 48.59-79.53 değerleri ile uyum içerisinde bulunmuştur bunun sebebi denemeye alınan çeşitlerin hemen tamamının aynı olmasından kaynaklanmaktadır. Yine, Sarsılmaz (2019)'ın Kahramanmaraş şartlarında ikinci ürün olarak yürüttüğü çalışmasında edilen % 39.250-80.620 değerleri ile de uyum içerisinde bulunmuştur, bunun sebebi benzer çeşitler ve çalışmanın aynı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir. Ancak, bulgular, Aşık ve ark. (2018)'nin Osmaniye şartlarında yerfıstığı çeşitlerinde OA oranına ait % 38.55-80.94 arasında elde ettiği değerlerden ve Bakal (2019)'ın Çukurova bölgesi ana ürün koşullarında yerfıstığı çeşitlerinin % 39.05-60.45 arasındaki OA içeriği bulgularından farklı olmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir. Yine çalışmada NC-7 çeşidinden elde edilen % 53.351'lik OA oranı bulgusu, Canavar (2011)'in aynı çeşit ve aynı hasat zamanı ile Aydın şartlarında iki yıllık yürüttüğü çalışmada elde ettiği OA oranı değerleri (% 51.178-52.598)'nden yüksek bulunmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir.

### Linoleik asit oranı

Çizelge 4'te görüldüğü üzere genotiplerin LİA oranları % 3.955-36.066 arasında değişmiştir. En yüksek LİA oranı Arıoğlu-2003 çeşidinde tespit edilirken, en düşük LİA oranı ise Brantley çeşidinden saptanmıştır. Yerfıstığı çeşitlerinin ortalama LİA oranının %28.635 olduğu belirlenmiştir. LİA oranı bakımından Batem Cihangir, Osmaniye-2005, Halisbey ve Sultan çeşitlerinin LİA oranı değerleri ortalamanın üzerinde oldukları belirlenmiştir. LİA, yağ asitleri arasında insan sağlığı açısından önemli yağ asitlerinden biridir. Bundan dolayı bitkisel yağlar arasında doymamış yağ asit olması sebebiyle yüksek olması istenir. Ancak, LİA ile oleik asit arasında ters bir ilişki olduğundan LİA oranının yerfıstığı yağında oleik aside oranla daha düşük olması aranır.

Araştırma bulguları, Kılınççeker ve Arıoğlu (2019)'in çalışmasında elde edilen % 3.44-31.24 değerleri ile uyum içerisinde bulunmuştur bunun sebebi denemeye alınan çeşitlerin hemen tamamının aynı olmasından kaynaklanmaktadır. Yine, Sarsılmaz (2019)'ın Kahramanmaraş şartlarında ikinci ürün olarak yürüttüğü çalışmasında elde edilen % 4.5267-40.3133 değerleri ile de uyum içerisinde bulunmuştur, bunun sebebi benzer çeşitler ve çalışmanın aynı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir. Ancak, bulgular, Andersen ve ark. (1998)'nin Marianna/Florida/ABD şartlarında yaptığı çalışmada tespit edilen % 2.87-27.10 arasındaki LİA içeriği değerlerinden, Aşık ve ark. (2018)'nin Osmaniye şartlarında yerfıstığı çeşitlerinde LİA oranına ait % 2.43-38.11 arasında elde ettiği değerlerden ve Bakal (2019)'ın Çukurova bölgesi ana ürün koşullarında yerfıstığı çeşitlerinin % 19.84-37.47 arasındaki LİA içeriği bulgularından farklı olmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir. Yine, çalışmada NC-7 çeşidinden elde edilen % 27.875'lik LİA oranı bulgusu, Canavar (2011)'in aynı çeşit ve aynı hasat zamanı ile Aydın şartlarında iki yıllık yürüttüğü çalışmada elde ettiği LİA oranı değerleri (% 29.968-31.472)'nden düşük bulunmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir.

**Linolenik asit oranı**

Çizelge 4'te görüldüğü üzere genotiplerin LNA oranları % 1.109-1.465 arasında değişmiştir. En yüksek LNA oranı Köy-1 genotipinde elde edilirken en düşük LNA oranı ise Arıoğlu-2003 çeşidinde bulunmuştur. Çalışmada kullanılan yerfıstığı genotiplerinin ortalama LNA oranının %1.314 olduğu belirlenmiş, elde edilen sonuçlara göre LNA oranı bakımından Köy-1, Köy-2, Köy-3, NC-7 ve Batem-5025 genotiplerinin LNA oranı değerleri ortalamanın üzerinde oldukları belirlenmiştir. Araştırma bulguları, Bakal (2019)'ın Çukurova bölgesi ana ürün koşullarında yerfıstığı çeşitlerinin % 1.78-1.99 arasındaki LNA içeriği bulgularından düşük bulunurken, Kılınçeker ve Arıoğlu (2019)'nun Çukurova bölgesinde elde ettiği % 0.039-0.598 arasındaki değerlerden ise yüksek bulunmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir. Yine Sarsılmaz (2019)'ın Kahramanmaraş şartlarında ikinci ürün olarak yürüttüğü çalışmasında elde edilen % 0.0500 ile %0.4133 arasındaki değerlerden de yüksek bulunmuştur, bunun sebebi de çalışmanın ana ürün ve ikinci ürün olarak yetiştirilme zamanları arasındaki farklılıktan kaynaklanabilir. Aynı şekilde, çalışmada NC-7 çeşidinden elde edilen % 1.459'lık LNA oranı bulgusu, Canavar (2011)'in aynı çeşit ve aynı hasat zamanı ile Aydın şartlarında iki yıllık yürüttüğü çalışmada elde ettiği LNA oranı değerleri (% 0.070-0.080)'nden yüksek bulunmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir.

**Araşidik asit oranı**

Çizelge 4'te görüldüğü üzere genotiplerin AA oranları % 0.007-0.176 arasında değişmiş, en yüksek AA oranı Batem-5025 çeşidinde gözlenirken, en düşük AA oranı ise Wilson çeşidinde bulunmuştur. Araştırma bulguları, Bakal (2019)'ın Çukurova bölgesi ana ürün koşullarında yerfıstığı çeşitlerinin % 0.945-1.38 arasındaki AA içeriği bulgularından farklı olmuştur, Andersen ve ark. (1998)'nin Marianna/Florida/ABD şartlarında yaptığı çalışmada tespit edilen % 1.14-1.78 arasındaki AA içeriği değerlerinden ve Kılınçeker ve Arıoğlu (2019)'nun Çukurova bölgesinde elde ettiği % 1.36-1.94 arasındaki değerlerden ise düşük bulunmuştur, bunların sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir. Yine Sarsılmaz (2019)'ın Kahramanmaraş şartlarında ikinci ürün olarak yürüttüğü çalışmasında elde edilen % 1.11-1.70 arasındaki değerlerden de yüksek bulunmuştur, bunun sebebi de çalışmanın ana ürün ve ikinci ürün olarak yetiştirilme zamanları arasındaki farklılıktan kaynaklanabilir. Aynı şekilde çalışmada NC-7 çeşidinden elde edilen % 0.058'lik AA oranı bulgusu, Canavar (2011)'in aynı çeşit ve aynı hasat zamanı ile Aydın şartlarında iki yıllık yürüttüğü çalışmada elde ettiği AA oranı değerleri (% 1.398-1.580)'nden düşük bulunmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir.

**Behenik asit oranı**

Çizelge 6'de görüldüğü üzere genotiplerin BA oranları % 1.299-2.981 arasında değişmiştir. En yüksek BA oranı Batem Cihangir çeşidinden elde edilmiş ve en düşük BA oranı ise Brantley çeşidinden tespit edilmiştir. Araştırma bulguları, Andersen ve ark. (1998)'nin Marianna/Florida/ABD şartlarında yaptığı çalışmada tespit edilen % 2.23-3.90, Aşık ve ark. (2018)'nin Osmaniye şartlarında yerfıstığı çeşitlerinde BA oranına ait % 2.26-3.29, Bakal (2019)'ın Çukurova bölgesi ana ürün koşullarında yerfıstığı çeşitlerinin % 2.60-2.73 ve Kılınçeker (2019)'in Çukurova bölgesinde elde ettiği % 1.97-3.57 arasındaki elde ettiği BA içeriği değerlerinden farklı olmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir. Yine, Sarsılmaz (2019)'ın Kahramanmaraş şartlarında ikinci ürün olarak yürüttüğü çalışmasında elde edilen % 2.47-3.49 arasındaki değerlerden düşük bulunmuştur, bunun sebebi çalışmanın ana ürün ve ikinci ürün olarak



Ana Ürün Olarak Yetiştirilen Bazı Yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) Genotiplerinin Önemli Kalite Unsurlarının Belirlenmesi

yetiştirilme zamanları arasındaki farklılıktan kaynaklanabilir. Aynı şekilde çalışmada NC-7 çeşidinden elde edilen % 2.672'lik BA oranı bulgusu, Canavar (2011)'ın aynı çeşit ve aynı hasat zamanı ile Aydın şartlarında iki yıllık yürüttüğü çalışmada elde ettiği BA oranı değerleri (% 3.012-3.158)'nden düşük bulunmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir.

**Çizelge 5.** Yerfıstığı genotiplerinin önemli bazı kalite unsurları ve verim öğelerine ait yapılan varyans analiz sonucu

Varyasyon Kaynakları	SD	Kareler Ortalaması						
		BA (%)*	LA (%)*	O/L (%)*	İD*	U/S (%)*	YV (kg da <sup>-1</sup> )*	PV (kg da <sup>-1</sup> )*
Çeşit	11	0.54530	0.25216	90.7469	111.8796	1.72301	2479.376	750.851
Blok	2	0.00017	0.00124	0.0015	0.0203	0.00022	66.339	33.015
Hata	22	0.00002	0.00001	0.0003	0.0025	0.00004	212.948	56.880
Genel	35							

BA (Behenik), LA (Lignoserik Asit), O/L (Oleik Asit/Linoleik Asit) Oranı, İD (İyodin Değeri), U/S (doymamış/doymuş) yağ asitleri oranı, YV (Yağ verimi), PV (Protein verimi).

(\*) Çeşitlere ait önemlilik derecesi (P<0.01).

**Çizelge 6.** Yerfıstığı genotiplerinin önemli bazı kalite unsurları ve verim öğelerine ilişkin ortalama değerler ve LSD grupları

Çeşitler	BA (%) *	LA (%) *	O/L (%) *	İD *	U/S (%) *	YV (kg da <sup>-1</sup> ) *	PV (kg da <sup>-1</sup> ) *
Arioğlu-2003	2.60 j	1.61 b	1.24 h	101.01 a	5.09 g	190.2 ab	91.18 bc
Batem-5025	2.80 c	1.20 g	1.84 d	94.67 g	5.18 e	165.6 bcd	82.56 cd
Batem Cihangir	2.98 a	1.68 a	1.33 g	98.32 d	4.68 i	116.4 g	59.86 g
Brantley	1.30 k	0.66 j	20.68 a	77.20 k	7.67 a	164.7 cd	76.63 def
Halisbey	2.82 b	1.58 c	1.40 f	98.97 c	5.15 f	185.2 abc	100.15 ab
NC-7	2.67 h	1.12 ı	1.91 b	94.17 ı	5.20 d	153.7 de	79.24 cde
Köy-1	2.70 g	1.13 h	1.87 c	94.76 f	5.28 c	125.2 fg	56.31 g
Köy-2	2.73 e	1.13 h	1.91 b	94.41 h	5.28 c	134.0 efg	64.84 fg
Köy-3	2.71 f	1.13 h	1.82 d	94.77 f	5.14 f	147.8 def	68.65 efg
Osmaniye-2005	2.75 d	1.54 d	1.38 f	99.66 b	5.30 b	199.8 a	105.20 a
Wilson	2.71 f	1.33 f	1.83 d	93.64 j	4.87 h	112.3 g	61.72 g
Sultan	2.63 ı	1.40 e	1.56 e	97.38 e	5.18 e	147.9 def	80.55 cde
Ortalama	2.62	1.29	3.23	94.91	5.34	153.6	77.24
LSD (0.05)	0.0084	0.0061	0.0305	0.0848	0.0111	24.7100	12.7710
CV	0.1900	0.2806	0.5580	0.0527	0.1223	9.5030	9.7640

BA (Behenik), LA (Lignoserik Asit), O/L (Oleik/Linoleik Asit) Oranı, İD (İyodin Değeri), U/S (unsaturated-doymamış yağ asitleri/saturated-doymuş yağ asitleri) oranı, YV (Yağ verimi), PV (Protein verimi).

\*: Aynı sütunda yer alan ortalamalar istatistiki olarak % 1 düzeyinde farklıdır.

### Lignoserik asit oranı

Çizelge 6'de görüldüğü üzere genotiplerin LA oranları % 0.659-1.682 arasında değişmiştir. En yüksek LA oranı Batem Cihangir çeşidinde saptanırken en düşük LA oranı ise Brantley çeşidinden tespit edilmiştir.

Araştırma bulguları, Aşık ve ark. (2018)'nin Osmaniye şartlarında yerfıstığı çeşitlerinde LA oranına ait % 0.83-1.49 arasında elde ettiği değerlerle uyum içerisindedir, bunun nedeni benzer çeşitlerin kullanılmasından kaynaklanabilir. Yine, Sarsılmaz (2019)'ın Kahramanmaraş ekolojisinde çalışmasını ikinci ürün şartlarında yürüttüğü halde elde edilen % 0.91-1.69 değerleri ile uyum içerisinde bulunmuştur, bunun sebebi benzer çeşitler ve çalışmanın aynı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir.

Ancak, Andersen ve ark. (1998)'nin Marianna/Florida/ABD şartlarında yaptığı çalışmada tespit edilen % 1.00-1.86, Bakal (2019)'ın Çukurova bölgesi ana ürün koşullarında yerfıstığı çeşitlerinin % 1.49-1.87 ve Kılınçeker ve Arioğlu (2019)'nun Çukurova bölgesinde elde ettiği % 0.82-2.06 arasındaki LA içeriği değerlerinden farklı olmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir. Yine, çalışmada NC-7 çeşidinden elde edilen % 1.120'lik LA oranı bulgusu, Canavar (2011)'ın aynı çeşit ve aynı hasat zamanı ile Aydın şartlarında iki yıllık yürüttüğü

çalışmada elde ettiği LA oranı değerleri (% 0.158-0.168)'nden yüksek bulunmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanmış olabilir.

#### **O/L (Oleik asit/Linoleik Asit) oranı**

Çizelge 6'de görüldüğü üzere genotiplerin O/L oranları % 1.242-20.677 arasında değişmiş, en yüksek O/L oranı Brantley çeşidinde bulunmuş. ve en düşük O/L oranı ise Arıoğlu-2003 çeşidinden elde edilmiştir. Yağda kalite ve dayanıklılık göstergesi, yerfıstığı tohumlarına ait O/L asit oranının yüksekliği ile alakalıdır. Dwivedi ve ark. (2014)'na göre 1 ile 2.5 arasındaki O/L oranı normal kabul edilirken, oleik asidi yüksek olan çeşitlerde O/L oranı 7-40 arasında değişmektedir. Araştırma bulguları, Kılınççeker ve Arıoğlu (2019)'nun çalışmasında elde edilen % 1.55-23.11'lük O/L oranı ile uyum içinde bulunmuştur bunun sebebi denemeye alınan çeşitlerin hemen tamamının aynı olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, Andersen ve ark. (1998)'nin Marianna/Florida/ABD şartlarında yaptığı çalışmada tespit edilen % 1.98-3.14 ve Bakal (2019)'ın Çukurova bölgesi ana ürün koşullarında yerfıstığı çeşitlerinin % 0.039-3.046 arasındaki O/L oranı bulgularından farklı olmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir. Yine, çalışmada NC-7 çeşidinden elde edilen % 1.914'lik O/L oranı bulgusu, Canavar (2011)'in aynı çeşit ve aynı hasat zamanı ile Aydın şartlarında iki yıllık yürüttüğü çalışmada elde ettiği O/L oranı değerleri (% 1.68-1.75)'nden yüksek bulunmuştur, bunun sebebi çalışmaların farklı ekolojik şartlarda yürütülmesinden kaynaklanabilir.

#### **İyodin değeri**

Çizelge 6'de görüldüğü üzere genotiplerin iyodin değerleri % 77.197-101.012 arasında değişmiş ve en yüksek İD değeri Arıoğlu-2003 çeşidinden elde edilirken en düşük İD değeri ise Brantley çeşidinde tespit edilmiştir. Araştırma bulguları, Kılınççeker ve Arıoğlu (2019)'nun çalışmasında elde edilen yerfıstığı yağının % 74.38-95.90 arasındaki İD değerleri ile uyum içinde bulunmuştur, bunun sebebi denemeye alınan çeşitlerin hemen tamamının aynı olmasından kaynaklanmaktadır.

#### **U/S (Doymamış/Doymuş Yağ) Oranı**

Çizelge 6'de görüldüğü üzere genotiplerin U/S oranı % 4.684-7.674 arasında değişmiş, en yüksek U/S yağ oranı Brantley çeşidinden saptanırken en düşük U/S yağ oranı ise Batem Cihangir çeşidinden tespit edilmiştir. Çalışmada NC-7 çeşidinden elde edilen % 5.203'lik U/S oranı bulgusu, Canavar (2011)'in aynı çeşit ve aynı hasat zamanı ile Aydın şartlarında iki yıllık yürüttüğü çalışmada elde ettiği U/S oranı değerleri (% 4.920-5.234) ile uyumlu bulunmuştur.

#### **Yağ Verimi**

Çizelge 6'de görüldüğü üzere YV değerleri 112.295 - 199.818 kg da<sup>-1</sup> arasında değişmiş, en yüksek YV Osmaniye-2005 çeşidinden elde edilirken en düşük YV değerleri ise aralarında istatistiki olarak fark bulunmayan Wilson (112.295 kg da<sup>-1</sup>) ve Batem Cihangir (116.362 kg da<sup>-1</sup>) çeşitlerinden elde edilmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen 112.295 ile 199.818 kg da<sup>-1</sup> arasındaki yağ verimi bulguları; Kayantaş (2015)'in Bingöl şartlarında yürüttüğü çalışmada elde edilen 120.89-175.66 kg da<sup>-1</sup>'lık yağ verimi değerleri, Kılınççeker ve Arıoğlu (2019)'nun Çukurova bölgesinde yürüttüğü çalışmasında elde edilen 118.7-247.3 kg da<sup>-1</sup> değerleri ve Bakal (2019)'in ana ürün şartlarında yaptığı çalışmasından elde edilen 115.6-280.0 kg da<sup>-1</sup>'lık yağ verim değerleri ile uyum içinde bulunmuştur bunun sebebi denemeye alınan çeşitlerin hemen tamamının aynı olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, bulgular, Kurt ve ark. (2016)'nın Çukurova bölgesinde ikinci ürün şartlarında yürüttüğü çalışmada elde edilen 135.02-238.95 kg da<sup>-1</sup> arasında elde edilen değerlerden farklı bulunmuştur,

bunun sebebi iki çalışmada da benzer çeşitler olmasına rağmen çalışmaların ana ürün ve ikinci ürün olarak yetiştirilme zamanları arasındaki farklılıktan kaynaklandığı söylenebilir.

### Protein verimi

Çizelge 6'de görüldüğü üzere PV değerlerinin 59.857 ile 105.204 kg da<sup>-1</sup> arasında değiştiği saptanmış ve en yüksek PV değerinin Osmaniye-2005 çeşidinden elde ediliirken en düşük PV değerlerinin ise aralarında istatistiksel olarak herhangi bir farklılık bulunmayan Köy-1, Batem Cihangir ve Wilson genotiplerinden sırasıyla 56.311 kg da<sup>-1</sup>, 59.857 kg da<sup>-1</sup> ve 61.722 kg da<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir.

### SONUÇ

Çalışma sonucunda yerfıstığı genotiplerinde incelenen tüm özellikler bakımından genotipler arasında % 1 düzeyinde çok önemli farklılıkların olduğu saptanmış ve genotiplerin kalite özellikleri bakımından, yağ asitleri kompozisyonlarında önemli farklı değişimler gözlenmiştir. Görülen bu değişimlerde genotiplerin genetik yapılarındaki farklılığın etkili olduğu yönünde bir sonuca varılmıştır. Sonuç olarak, yağ asitleri kompozisyonuna ait oranlar bitki genotiplerine özgü karakteristik farklılıklar göstermektedir. Osmaniye-2005 çeşidinin en yüksek yağ ve protein verimine, sahip olduğu saptanmıştır. Kahramanmaraş şartlarında en yüksek yağ ve protein verimi eldesi için Osmaniye-2005 çeşidi önerilmektedir. Yıllara göre yerfıstığının verdiği tepkilerin tam olarak anlaşılması açısından araştırmanın tekrarlanması, sonuçların daha güvenilir şekilde yorumlanabilmesini sağlayacaktır.

### TEŞEKKÜR

Bu çalışmadaki “yağ verimi”ne ait gözlemin alınmasında, KSÜ’ne bağlı BAP Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen 2016/5-38 YLS nolu projeden istifade edilmiştir.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Andersen PC, Hill K, Gorbet DW, Brodbeck BV, 1998. Fatty Acid and Amino Acid Profiles of Selected Peanut Cultivars and Breeding Lines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 11(2), 100-111.
- Anonim, 2022a. Türkiye ve Kahramanmaraş Yerfıstığı Verileri <http://www.tuik.gov.tr/> (Erişim tarihi:13.05.2022).
- Anonim, 2022b. Yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) Tarımsal Değerleri Ölçme Denemeleri Teknik Talimatı <https://www.tarimorman.gov.tr/BUGEM/TTSM/Belgeler/> (Erişim tarihi 13.05.2022).
- Anonim, 2022c. Bitkisel yağların gaz likit kromatografi ile tespit edilen yağ asitleri kompozisyonu. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/04/20120412-7-1.pdf> (Erişim Tarihi: 20 Mayıs 2022).
- Arıoğlu HH, 2014. Yağ bitkileri yetiştirme ve ıslahı. Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Ders Kitapları Yayın No: A-70. C.Ü. Ziraat Fakültesi Ofset Atölyesi. S-204. Adana-Türkiye.
- Aşık FF, Yıldız R, Arıoğlu HH, 2018. Osmaniye Koşullarına Uygun Yeni Yerfıstığı Çeşitleri ile Bunların Önemli Tarımsal ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 21(6), 825-836.

- Bakal H, 2019. Ana Ürün ve İkinci Ürün Koşullarında Farklı Meyve Özelliklerine Sahip Bazı Yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) Çeşitlerinin Hasat Zamanlarına Göre Önemli Tarımsal ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi. (Basılmış).
- Canavar Ö, 2011. Farklı Hasat Zamanlarının Yerfıstığının Verim ve Verim Unsurları ile Yağ Asitleri Kompozisyonu ve Alfatoksin Konsantrasyonu Üzerine Etkisi. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi. (Basılmış).
- Chowdhury FN, Hossain D, Hosen M, Rahman S, 2015. Comparative Study on Chemical Composition of Five Varieties of Groundnut (*Arachis hypogaea* L.). World Journal of Agricultural Science, 11(5), 247-254.
- Dwivedi S, Puppala N, Maleki S, Ozias-Akins P, Ortiz R, 2014. Peanut Improvement for Human Health. Plant Breeding Reviews, 38, 143-186.
- Hashim IB, Koehler PE, Eitenmiller RR, Kvien CK, 1993. Fatty Acid Composition and Tocopherol Content of Drought Stressed Florunner Peanuts. Peanut Science, 20, 21-24.
- Kadiroğlu A, 2013. Yerfıstığı Yetiştiriciliği. Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü. Antalya.
- Karabulut B, Tunçtürk R, 2019. Diyarbakır-Bismil Ekolojik Oranlarında Ana Ürün Olarak Yetiştirilen Yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) Çeşit Tarımsal ve Kalite Özelliklerinin Araştırılması. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 24 (2), 97-104.
- Kaya AR, 2020a. Effects of Lead Phytotoxicity on Different Peanut Varieties Germination and Seedling Growth. Applied Ecology and Environmental Research, 18(5), 6725-6738.
- Kaya AR, 2020b. Ana Ürün Olarak Yetiştirilen Bazı Soya Fasulyesi (*Glycine max.* (L.) Merrill) Çeşitlerinin Önemli Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi, 23(4), 1012-1020.
- Kaya AR, Eryiğit T, 2020. Bazı Yağlık Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Çeşitlerinin Önemli Kalite Özelliklerinin Tespiti Üzerine Bir Araştırma. Journal of The Institute of Science and Technology, 10(3), 2143-2152.
- Kayantaş B, 2015. Bingöl Şartlarında Bazı Yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) Çeşitlerinin Verim ve Verim Komponentlerinin Belirlenmesi. Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi. 35-39. (Basılmış).
- Kılınççeker MB, Arıoğlu H, 2019. Çukurova Koşullarında Yetiştirilen Bazı Virginia Tipi Yerfıstığı Çeşitlerinin Önemli Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Türkiye 13. Ulusal. 1. Uluslararası Tarla Bitkileri Kongresi. 01-04.
- Kurt C, Bakal H, Güllüoğlu L, Onat B, Arıoğlu H, 2016. Çukurova Bölgesinde İkinci Ürün Koşullarında Bazı Yerfıstığı Çeşitlerinin Önemli Agronomik ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, Isparta, 11(1), 112-119.
- Sarsılmaz YP, 2019. İkinci Ürün Koşullarında Yerfıstığının (*Arachis hypogaea* L.) Bazı Agronomik ve Kalite Özellikleri Yönünden Kahramanmaraş Ekolojisine Adaptasyonunun Belirlenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi. (Basılmış).
- Steel RGD, Torrie JH, 1980. Principles and Procedures of Statistics. Mcgrawhill Book Company Inc. Second Edition. New York.

**Atf İçin:** Tutar H, Kökten K, 2022. Dallı Darı (*Panicum virgatum* L.)'nin Silaj Olarak Değerlendirilme Potansiyeli. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2488 - 2494.

**To Cite:** Tutar H, Kökten K, 2022. Utilization Potential of Switchgrass (*Panicum virgatum* L.) as Silage. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2488 - 2494.

### **Dallı Darı (*Panicum virgatum* L.)'nin Silaj Olarak Değerlendirilme Potansiyeli**

Halit Tutar<sup>1\*</sup>, Kağan Kökten<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu araştırma, Bingöl Üniversitesi Tarımsal Araştırma ve Uygulama Alanı'nda yetiştirilen 5 farklı dallı darı çeşidinin (Alamo, Cave in Rock, Cloud Nine, Kanlow ve Shawnee) silaj kalitesinin belirlenmesi amacıyla 2020 yılında yapılmıştır. Bitkiler çiçeklenme döneminden 10-15 gün sonra hasat edilmiş, parçalanmış bitki örnekleri plastik bidonlara doldurulmuş ve oda sıcaklığında 45 gün süre ile fermantasyona bırakılmıştır. Silaj materyallerinde; fiziksel puan, kuru madde oranı, pH, asit deterjanda çözünmeyen lif (ADF), nötral deterjanda çözünmeyen lif (NDF), asit deterjan lignin (ADL), ham protein (HP), sindirilebilir kuru madde (SKM), kuru madde tüketimi (KMT) oranları, nispi yem değeri (NYD), asetik asit (AA), bütirik asit (BA), laktik asit (LA) ve propiyonik asit (PA) içerikleri incelenmiştir. Araştırma sonucuna göre; incelenen özelliklerin hepsinde dallı darı çeşitleri arasındaki farklılık istatistik olarak  $p \leq 0.01$  düzeyinde çok önemli bulunmuştur. Dallı darı çeşitlerine ait silajların fiziksel puanının 7-11 puan arasında, kuru madde oranının %40.21-47.21, pH değerinin 4.32-4.59, ADF oranının %40.72-49.67, NDF oranının %55.65-63.65, ADL oranının %12.50-15.07, HP oranının %4.82-8.42, SKM oranının %50.20-57.17, KMT oranının %1.90-2.17, NYD'nin 73.35-95.57, AA oranının %0.70-1.38, BA oranının %0.02-0.29, LA oranının %1.00-1.86 ve PA oranının %0.012-0.034 arasında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre, dallı darı çeşitleri arasında en kaliteli silajın Cloud Nine çeşidinde olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Dallı darı, organik asitler, silaj, kalite

### **Utilization Potential of Switchgrass (*Panicum virgatum* L.) as Silage**

**ABSTRACT:** This research was carried out in 2020 to determine the silage quality of 5 different switchgrass (Alamo, Cave in Rock, Cloud Nine, Kanlow and Shawnee) grown in Bingöl University Agricultural Research and Application Area. The plants were harvested 10-15 days after the flowering period, the fragmented plant samples were filled into plastic drums and left to fermentation for 45 days at room temperature. In silage materials; physical score, dry matter ratio, pH, acid detergent fiber (ADF), neutral detergent fiber (NDF), acid detergent lignin (ADL), crude protein (CP), digestible dry matter (DRM) ratio, dry matter intake (DMI) ratio, relative feed value (RFV), acetic acid (AA), butyric acid (BA), lactic acid (LA) and propionic acid (PA) contents were examined. According to the results of the research, it was found statistically significant at the  $p \leq 0.01$  level among the switchgrass cultivars in all of the examined characteristics. Accordingly, the varieties; between 7-11 points in terms of physical score, 40.21-47.21% dry matter rate, 4.32-4.59% pH value, 40.72-49.67% ADF rate, 55.65-63.65% NDF rate, ADL rate 12.50-15.07%, crude protein rate 4.82%-8.42%, digestible dry matter rate 50.20-57.17%, dry matter intake rate 1.90-2.17%, relative feed value 73.35-95.57, AA ratio 0.70-1.38%, BA ratio 0.02-0.29%, LA ratio 1.00-1.86% and PA ratio between 0.012-0.034% detected. According to the data obtained from this research, it was determined that the best quality silage could be obtained from Cloud Nine cultivar in switchgrass.

**Keywords:** Switchgrass, organic acids, silage, quality

<sup>1</sup>Halit TUTAR (Orcid ID: 0000-0002-9341-3503), Bingöl Üniversitesi, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretimi Bölümü, Bingöl, Türkiye

<sup>2</sup> Kağan KÖKTEN (Orcid ID: 0000-0001-5403-5629), Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Tarım Bilimleri ve Teknoloji Fakültesi, Bitkisel Üretim ve Teknolojileri Bölümü, Sivas, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Halit TUTAR, e-mail: halittutar1@gmail.com

## GİRİŞ

Türkiye’de ekonominin hızlı bir şekilde gelişmesiyle beraber hayvansal ürünlere olan talep de önemli ölçüde artmaktadır. Kaliteli ve verimli bir hayvancılık yapmanın en önemli özelliklerinden birisi de hayvanların dengeli beslenmesidir. Buna bağlı olarak taze, suca zengin ve yeşil bitkilerle beslenen hayvanların ürünleri daha kaliteli ve verimli olmaktadır. Hayvansal ürünlerin daha çok geliştirilmesindeki en önemli kısıtlayıcı faktör, hayvan yemi için yeterli ve yüksek kaliteli kaba yeşil yem eksikliğidir. Son yıllarda hayvanların taze yeşil bitkilere ulaşabildikleri mera alanlarının azalması ve bilinçsiz otlatılmasından dolayı onlardan faydalanılması azalmıştır. Buna bağlı olarak yazın ve kışın yem bulmakta sıkıntı yaşanmaktadır. Bu sebeplerden dolayı hayvancılıkla uğraşan insanlar hayvanlarını yeterli besleyebilmek için silaj temin etmeye başlamışlardır. Kaliteli bir silaj, değeri yüksek hayvansal ürünün temelini oluşturmaktadır.

Doğal çayır mera alanları ve yem bitkileri; hayvansal üretim için ihtiyaç duyulan kaba yemin karşılandığı başlıca kaynaklardır. 2018 yılı verilerine göre Türkiye’nin hayvancılık için gerekli kaba yem ihtiyacı 86 milyon ton olarak rapor edilmiştir. Buna karşılık ülkemizde yem bitkilerinden ve çayır mera alanlarından elde edilen toplam kaba yem miktarı 31 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Bu iki veriye bakıldığında Türkiye’nin 55 milyon ton kaba yem açığı olduğu görülmektedir (Acar ve ark., 2020). Ülkemizde çayır-mera alanları 14.6 milyon hektar ile toplam alanının yaklaşık %18.7’sini oluşturmaktadır. Türkiye’de yaklaşık 1.6 milyon ha alanda yem bitkileri yetiştiriciliği yapılmakta olup ve bu alan tarla tarımının %7.6’sını oluşturmaktadır (TÜİK, 2020).

Doğu Anadolu Bölgesi ve Bingöl ilinin en büyük geçim kaynağı olan hayvancılık önemli bir yer tutmaktadır. Bu bölge; doğal çevre koşullarından dolayı hayvancılığa oldukça elverişlidir. TÜİK 2020 verilerine göre çalışmanın yapıldığı Bingöl’de toplam arazi varlığı 825000 hektar olup bunun 414407 hektar alanı mera alanıdır. Türkiye, hayvan varlığı bakımından 2020 yılında toplam büyükbaş sayısı 18.1 milyon adet, küçükbaş sayısı 54.1 milyon adet ve arı kovan sayısı 8.1 milyon adet olarak tespit edilmiştir Bingöl hayvan varlığı açısından ise toplam olarak; koyun sayısı 467117 adet, keçi sayısı 168486 adet, sığır sayısı 97893 adet, manda sayısı 60 adet, buzağı 42336 adet ve tavuk 433425 adet olmak üzere toplam 1209317 adet hayvana sahiptir (TÜİK, 2020).

Bingöl ilinin toprak yapısı ve üretim yapılabilecek ekim alanları bakımından yetiştirilme potansiyeli en fazla olan bitkiler yem bitkileridir. Farklı adaptasyon yeteneğine sahip olan çok fazla alternatif yem bitkileri mevcuttur. Bu bitkilerden birisi olan dallı darının çok yıllık bir bitki olması sebebiyle üretim girdisinin az olması, veriminin yüksek olması ve toprak seçiciliğinin az olması önemli avantajlarından. Özellikle de Amerika’da meralarda bulunması ve yüksek besleyici değerlere sahip olması diğer avantajlardan birisidir.

Bu araştırma, ülkemizde yeni olan dallı darı çeşitlerinin Bingöl ekolojik koşullarında yetiştirilmesi sonucunda silaj açısından beslenme değeri en yüksek olan ve kaliteli çeşit veya çeşitlerin belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür.

## MATERYAL ve METOT

Çalışmada materyal olarak Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi’nden temin edilen dallı darı bitkisinin Alamo, Cave in Rock, Cloud Nine, Kanlow ve Shawnee çeşitleri kullanılmıştır. Çalışma 2020-2021 yetiştirme döneminde Bingöl Üniversitesi Tarımsal Araştırma ve Uygulama arazisinde yürütülmüştür. Çok yıllık bir buğdaygil bitki olması sebebiyle dikim bir defa olmak üzere 2019 yılı mayıs ayının ilk haftası tohumlar viyollere ekilmiştir. Daha sonra mayıs ayının sonunda el ile, sıra arası mesafe 45 cm, sıra üzeri mesafe 15 cm olacak şekilde fide olarak dikilmiştir. Ekimle birlikte dekara 10 kg fosfor ve 4 kg azot gübre olacak şekilde DAP taban gübresi, üst gübreleme için dekara 6 kg azot

olacak şekilde üre kullanılmıştır. İkinci yılda ise toplam 15 kg/da azot iki eşit şekilde üre olarak verilmiştir. Deneme alanı toprağı killi-tınlı, hafif asidik, tuzsuz ve organik madde bakımından az olarak değerlendirilmiştir (Kaçkar 2012). İklim verileri incelendiğinde ise uzun yıllara ait toplam yağış miktarı 950.2 mm, ortalama sıcaklık 12.0 °C ve nispi nem değeri %57.2 mm olarak gerçekleşmiştir. Araştırmanın yürütüldüğü 2020 yılına ait toplam yağış miktarı 839.5 mm, ortalama sıcaklık 13.8 °C ve ortalama nispi nem değeri % 51.9 olarak ölçülmüştür (Çizelge 1).

**Çizelge 1.** Bingöl ili uzun yıllar ile 2020 yılına ait iklim verileri

Bingöl	Ortalama Sıcaklık Değerleri (°C)		Nispi Nem Ortalaması (%)		Toplam Yağış (mm)	
	Uzun Yıllar	2020	Uzun Yıllar	2020	Uzun Yıllar	2020
Aylar						
Ocak	-2.5	0.4	73.1	65.2	136.0	81.4
Şubat	-1.1	0.8	71.4	67.0	135.2	102.5
Mart	4.2	7.5	66.3	69.1	125.6	265.8
Nisan	10.9	11.4	61.8	60.5	115.0	134.0
Mayıs	16.0	16.9	57.3	55.6	77.2	138.8
Haziran	21.9	22.4	44.3	40.6	22.1	10.0
Temmuz	26.6	27.0	36.4	35.3	7.5	5.7
Ağustos	26.4	26.5	36.0	29.9	4.7	0.6
Eylül	21.2	24.0	41.7	32.3	12.6	1.2
Ekim	14.1	17.1	58.4	36.3	69.5	0.0
Kasım	6.6	8.5	67.2	59.7	106.6	56.2
Aralık	0.6	3.1	73.5	72.0	138.2	43.0
Ort./Top	12.0	13.8	57.2	51.9	950.2	839.5

Bitki çeşitlerinin silaj amacıyla hasadı, bitkiler çiçeklenme döneminden 10-15 gün sonra Ağustos ayında yapılmıştır. Hasat edilen yeşil aksam dal parçalama makinesiyle 0.5-1 cm olacak şekilde parçalanmıştır. Parçalanmış bitkiler plastik bidonlara dört tekerrürlü olarak konulmuş ve iyice preslenmiştir. Daha sonra kapaklardan hava giriş ve çıkışını önlemek için koli bandıyla 4-5 defa sarılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında 45 gün boyunca muhafaza edilmiştir.

45 gün sonra açılan bidonlardan alınan numunelerden 0.5 kg yaş örnek alınmış, 70 °C'de etüvde kurutulduktan sonra kuru ağırlıkları tartılmış ve yaş ağırlığa oranlanarak kuru madde oranı tespit edilmiştir. Silajlarda pH ise dijital pH metre ile ölçülmüştür. Bidonlardan alınan numuneler, dış görünüş (strüktür) ve renk gibi fiziksel incelemeleri, alanında uzman 5 kişi tarafından değerlendirilmiş ve Alman Tarım Örgütü (DLG) tarafından geliştirilen puanlama yöntemi esas alınmıştır (Akyıldız, 1984; Anonim, 1987; Ergün ve ark., 2013).

Fiziksel puan 0-20 arasında değişmekte olup, 5 farklı silaj kalite sınıfına ayrılmıştır. Fiziksel puanı 0-4 değer alan silajlar bozulmuş (işe yaramaz), 5-9 değer alan silajlar düşük (değeri az), 10-13 değer alan silajlar orta, 14-17 değer alan silajlar iyi, 18-20 değer alan silajlar çok iyi sınıfında yer almaktadır.

Silaj örnekleri 70 °C'de kurutulduktan sonra 0.5-1 mm genişliğinde elekleri olan değirmende öğütüldükten sonra Van Soest (1963) ile Van Soest ve Wine (1967)'in belirttikleri yöntemle göre asit deterjanda çözünmeyen lif (ADF), nötral deterjanda çözünmeyen lif (NDF) ve asit deterjanda çözünmeyen lignin (ADL) oranları belirlenmiştir. Ham protein (HP) analizi için Kjeldahl yöntemi kullanılmış ve numunelerin toplam N değerleri tespit edilmiştir. Daha sonra bu değerler 6.25 katsayısı ile çarpılarak ham protein oranları saptanmıştır. Morrison (2003)'a göre sindirilebilir kuru madde (SKM)=88.9-(0.779 \* %ADF), kuru madde tüketimi (KMT)= 120 / (%NDF) ve nispi yem değeri (NYD)=(SKM \* KMT) / 1.29 eşitlikleriyle tespit edilmiştir. Organik asitler (asetik asit, bütirik asit, laktik asit, propiyonik asit) yüksek performanslı sıvı kromatograf (HPLC) cihazı ile tespit edilmiştir.

Sonuçlar, tesadüf blokları deneme desenine göre SAS istatistiksel paket programı kullanılarak varyans analizi yapılmıştır. Varyans analizi sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli çıkan ortalamalar LSD testi ile karşılaştırılmıştır (SAS, 2000).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan dallı darı çeşitlerinin fiziksel puanlarının tekerrürleri arasında fark olmadığı için varyans analizi uygulanmamıştır. Fiziksel puan açısından Kanlow çeşidi düşük, geriye kalan çeşitler ise orta sınıf olarak tespit edilmiştir. Siirt ekolojik koşullarında dallı darı bitkisinin farklı çeşitlerine ait silajların fiziksel sınıfları orta ve çok iyi arasında değişmiştir (Eliş, 2018). Bu farklılığın sebebi, genotip farklılığından kaynaklandığı söylenebilir. Silajların pH, kuru madde oranı ve ham protein oranı yönünden çeşitler arasında istatistiki olarak %1 düzeyinde çok önemli farklılıklar olduğu görülmektedir (Çizelge 2).

Dallı darı çeşitlerine ait silajların pH değerleri 4.32-4.59 arasında değişmiştir. Silajlardaki pH, silajların ekşime özelliklerini belirleyen önemli fermantasyon kalitesi özelliklerindedir (İptaş ve Avcıoğlu, 1996). Silaj için en uygun pH aralığının 3.8-4.2 olduğu ifade edilmiştir (Ergün ve ark., 2013). Çalışmada elde edilen pH bu değer aralığından yüksek bulunmuştur. Dallı darı bitkisi silajında yapılan araştırmalarda elde edilen pH değerleri; Belanger ve ark. (2012) tarafından 4.0-4.3, Zhao ve ark. (2017) tarafından 5.4 ve Eliş (2018) tarafından 3.84-4.86 olarak saptanmıştır. Dallı darı çeşitlerinin silajlarına ait en yüksek kuru madde oranları istatistiksel olarak aynı grupta yer alan Shawnee (%47.21), Cave in Rock (%45.71) ve Cloud Nine (%45.58) çeşitlerinden elde edilmiştir. Kaliteli bir silaj için kuru madde oranının %25-40 arasında olması gerektiği bildirilmiştir (Panyasak ve Tumwason, 2015). Dallı darı ile ilgili daha önce yapılan çalışmalarda kuru madde oranının Cassida ve ark. (2005) %39.4-%45.1 ve Eliş (2018) %39-%51 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Bu değerler çalışmadaki bulgularla benzerlik göstermektedir. Çalışmada silajların ham protein oranları %5.47-%8.42 arasında değişmiştir. En yüksek ham protein oranı Cloud Nine (%8.42) çeşidinden elde edilmiştir. Ham protein oranı kaba yemlerde besleme değeri açısından önemli olup, yemlerde en az %6 dolayında olmalıdır (Şenel, 1986; Tan ve Serin, 1997). Çalışmada, Cave in Rock ve Kanlow çeşitleri bu oranın altında belirlenmiş, geriye kalan çeşitler ise %6'nın üzerinde tespit edilmiştir.

**Çizelge 2.** Silajların fiziksel puanı, pH, KM (%) ve HP (%) değerleri

Çeşitler	FP	pH**	KM**	HP**
Alamo	11	4.51 a	40.21 c	6.47 b
Cave in Rock	11	4.32 b	45.71 a	4.82 d
Cloud Nine	11	4.39 b	45.58 a	8.42 a
Kanlow	7	4.59 a	41.77 b	5.47 c
Shawnee	11	4.32 b	47.21 a	6.12 b
LSD	-	0.1033	1.8812	0.4864

\*\* : Aynı sütunda farklı harfler arasındaki farklılıklar önemlidir (P<0.01)

Dallı darı çeşitlerine ait silajlar arasında ADF, NDF, ADL, SKM, KMT ve NYD açısından istatistiksel olarak %1 düzeyinde çok önemli farklılıklar bulunmuştur (Çizelge 3). Silajların ADF ve NDF oranları sırasıyla %40.72-%49.67 ve %55.65-%63.65 arasında değişmiştir. En düşük ADF ve NDF oranları Cloud Nine (sırasıyla %40.72 ve %55.65) çeşidinden elde edilmiştir. ADF değeri, yemin sindirilebilirliği ve hayvan enerji alımı hakkında fikir vermektedir. Hücre duvarı bileşenlerinden oluşan NDF oranının da ADF'de olduğu gibi düşük olması istenmektedir (Van Soest, 1994; Kaya, 2008; Kutlu, 2008). Rohweder ve ark. (1978) tarafından belirlenen sınıflandırmaya göre çeşitlerin ADF ve NDF oranları kötü ve kabul edilemez sınıfta yer almaktadır. Silajların ADL oranları %12.50-%15.07 arasında değişmiştir. En düşük ADL oranı istatistiki olarak aynı grupta yer alan Cloud Nine (%12.50), Cave in Rock (%12.72), Shawnee (%12.97) ve Kanlow (%13.25) çeşitlerinden elde edilmiştir. Dallı darı silajlarının SKM ve KMT oranları ile NYD'leri sırasıyla %50.20-57.17, %1.90-2.17 ve 73.35-95.57 arasında değişim göstermiştir. En yüksek SKM ve KMT oranları ile NYD'leri Cloud Nine (sırasıyla %57.17, %2.17 ve 95.57) çeşidinden elde edilmiştir. Linn ve Martin (1989) tarafından belirlenen



sınıflandırmaya göre silajların SKM, KMT oranları ve NYD'leri bakımından dallı darı çeşitleri zayıf ve orta kalite sınıfında yer almaktadır. SKM oranı KMT oranı ve NYD değeriyle ilgili elde edilen değerler ile bazı araştırmacılar tarafından (Aydın ve ark., 2015; Seydoşoğlu, 2017; Seydoşoğlu, 2019; Turan, 2019; Turan ve Seydoşoğlu, 2020; Kaplan, 2021; Karadeniz ve Saruhan, 2021) elde edilen değerler birbirine paralellik göstermektedir.

**Çizelge 3.** Silajlara ait ADF, NDF, ADL, SKM ve KMT oranları (%) ile NYD değerleri

Çeşitler	ADF**	NDF**	ADL**	SKM**	KMT**	NYD**
Alamo	49.67 a	63.65 a	15.07 a	50.20 c	1.90 c	73.35 d
Cave in Rock	43.62 b	59.62 b	12.72 b	54.90 b	2.00 b	85.70 b
Cloud Nine	40.72 c	55.65 c	12.50 b	57.17 a	2.17 a	95.57 a
Kanlow	48.12 a	62.00 a	13.25 b	51.40 c	1.95 c	77.15 c
Shawnee	43.45 b	60.22 b	12.97 b	55.07 b	2.00 b	85.05 b
LSD	1.7713	1.7396	1.6223	1.3711	0.0659	3.4832

\*\* : Aynı sütunda farklı harfler arasındaki farklılıklar önemlidir (P<0.01)

Dallı darı çeşitlerinin silajlarına ait asetik asit, bütirik asit, laktik asit ve propiyonik asit içerikleri Çizelge 3'te verilmiştir. Buna göre çeşitlerin silajları arasında organik asitler bakımından istatistiksel olarak çok önemli (P<0.01) olduğu görülmektedir (Çizelge 4). Silajların AA içerikleri %0.70 (Cave in Rock) ile %1.38 (Shawnee) arasında değişmiştir. Asetik asit miktarının iyi oluşmuş bir fermantasyon sonundaki silaj yeminde %0.8'in altında olması istenir (Weinberg ve Ashbell, 2003). Çalışmada elde edilen bulgulara göre dallı darı bitkisinde Cave in Rock dışında kalan tüm çeşitler bu değerin üzerindedir. Elish (2018) tarafından dallı darıda %0.35-1.55 olarak elde edilen asetik asit oranı ile çalışmadaki değer birbirine benzemektedir. Çalışmada dallı darı silajlarının BA oranları %0.02-%0.29 arasında değişmiştir. En düşük BA oranı Cloud Nine çeşidinden elde edilmiştir. BA bakterileri proteinleri parçalayarak silajın biyolojik değerinin düşmesine sebep olmaktadır. Bundan dolayı silajların içeriğinde bütirik asit oranının çok düşük olması istenir (Basmacıoğlu ve Ergül, 2002). Çalışma sonucunda dallı darı bitkisi çeşitlerinin tümü kabul edilebilir sınırlar içerisinde yer almaktadır. Çalışma sonucunda; dallı darı çeşitlerinde en yüksek laktik asit oranı Shawnee (%1.86) çeşidinde tespit edilmiştir. İyi ve kaliteli bir silajda LA değerinin %2'nin üzerinde olması gerektiği birçok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir (Kılıç, 1986; Alçiçek ve Özkan, 1997; Geren ve Kavut, 2009). Çalışma sonucunda elde edilen değerler %2'nin altında tespit edilmiştir. Silajların PA içeriği %0.012 (Shawnee) ile %0.034 (Kanlow) arasında değişmiştir. Çalışma sonucunda PA değeri ile ilgili elde edilen değerler; Seydoşoğlu (2017) tarafından mısır silajında %0.003-0.090 olarak elde edilen değerlerle benzerlik göstermektedir.

**Çizelge 4.** Silajların asetik asit, bütirik asit, laktik asit, propiyonik asit oranları (%)

Çeşitler	AA**	BA**	LA**	PA**
Alamo	1.35 a	0.12 b	1.40 c	0.021 bc
Cave in Rock	0.70 d	0.08 c	1.68 b	0.025 ab
Cloud Nine	0.92 c	0.02 e	1.00 d	0.025 ab
Kanlow	1.22 b	0.29 a	1.46 c	0.034 a
Shawnee	1.38 a	0.06 d	1.86 a	0.012 c
LSD	0.0747	0.0180	0.1085	0.0124

\*\* : Aynı sütunda farklı harfler arasındaki farklılıklar önemlidir (P<0.01)

## SONUÇ

Araştırma sonuçlarına göre; dallı darı çeşitlerinin silajlarına ait incelenen kalite özelliklerine göre en düşük ADF, NDF ve ADL oranları ve en yüksek ham protein, SKM, KMT oranları ile nispi yem değeri Cloud Nine çeşidinden elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre Bingöl ve benzer ekolojik koşullarında hayvanların kışlık kaba yem ihtiyacını karşılamak amacıyla kaliteli bir silaj için dallı darıda Cloud Nine çeşidinin yetiştirebileceği önerilmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "BAP-ZF.2021.001" kodlu proje ile desteklenmiştir. Bingöl Üniversitesi Rektörlüğü'ne ve BAP birimine desteklerinden 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

- Acar Z, Tan M, Ayan İ, Önal Aşçı Ö, Mut H, Başaran U, Gülümser E, Can M, Kaymak G, 2020. Türkiye'de Yem Bitkileri Tarımının Durumu ve Geliştirme Olanakları. Türkiye Ziraat Mühendisleri IX. Teknik Kongresi, Ankara, Türkiye, 13-17 Ocak 2020, s. 529-553.
- Akyıldız AR, 1984. Yemler Bilgisi Laboratuvar Kılavuzu. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları 893, Uygulama Kılavuzu: 213, Ankara.
- Anonim, 1987. Bewertung Von Grünfütter, Silage Und Heu. Dlg-Merkblatt. No. 224.
- Alçıçek A, Özkan K, 1997. Silo Yemlerinde Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Silaj Kalitesinin Saptanması. Türkiye I. Silaj Kongresi, Bursa, s. 241-247.
- Aydın İ, Uzun F, Algan D, 2015. Farklı Coğrafi Lokasyonlardan Toplanan Bazı Yabani Tek Yıllık Yonca Türlerinin Verim ve Besinsel Özellikleri. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 30: 275-280.
- Basmacıoğlu H, Ergül M, 2002. Silaj Mikrobiyolojisi. Hayvansal Üretim 43(1): 12-24.
- Belanger G, Savoie P, Parent G, Claessens A, Bertrand A, Tremblay GF, Masse D, Gilbert Y, Babineau D, 2012. Switchgrass Silage for Methane Production As Affected by Date of Harvest. Can. J. Plant Sci., 92: 1187-1197.
- Cassida KA, Muir JP, Hussey MA, Read JC, Venuto BC, Ocumpaugh WR, 2005. Biofuel Component Concentrations and Yields of Switchgrass in South Central U.S. Environmental. Crop Sci., 45: 682-692.
- Eliş S, 2018. Farklı Dallı Darı (*Panicum virgatum* L.) Çeşitlerinin Silaj Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Siirt Üniversitesi, Siirt.
- Ergün A, Tuncer ŞD, Çolpan İ, Yalçın S, Yıldız G, Küçükersan MK, Küçükersan S, Şehu A, Saçaklı P, 2013. Yemler, Yem Hijyeni ve Teknolojisi. Ankara Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Genişletilmiş 5. Baskı, Ankara.
- Geren H, Kavut YT, 2009. İkinci Ürün Koşullarında Yetiştirilen Bazı Sorgum (*Sorghum* Sp.) Türlerinin Mısır (*Zea mays* L.) ile Verim ve Silaj Kalitesi Yönünden Karşılaştırılması Üzerine Bir Araştırma. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 46(1): 9-16.
- İptaş S, Avcıoğlu R, 1996. Silajda Fermantasyon Ürünleri ile Nitelik Belirleme Yöntemleri Arasındaki İlişkiler. Türkiye III. Çayır-Mer'a ve Yem bitkileri Kongresi, 17-19 Haziran, Erzurum, s. 775-781.
- Kacar B, 2012. Toprak Analizleri. Nobel Akademik Yayıncılık, Yayın No: 484, Ankara.
- Kaplan S, 2021. Diyarbakır Koşullarında Farklı Tatlı Sorgum Çeşitlerinin Biyokütle Verimi ve Silaj Kalite Özelliklerinin Saptanması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Şırnak Üniversitesi, Şırnak.
- Karadeniz E, Saruhan V, 2021. Mardin Ekolojik Koşullarında Farklı Zamanlarda Ekilen İkinci Ürün Silajlık Mısır (*Zea mays* L.) Çeşitlerinin Silaj Özelliklerinin Araştırılması. ISPEC Tarım Bilimleri Dergisi, 5(2): 275-289.
- Kaya Ş, 2008. Kaba Yemlerin Değerlendirilmesinde Göreceli Yem Değeri ve Göreceli Kaba Yem Kalite İndeksi. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 1(1): 59-64.
- Kılıç A, 1986. Silo Yemi (Öğretim, Öğrenim ve Uygulama Önerileri). Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü, Bilgehan Basımevi, İzmir.

- Kutlu HR, 2008. Yem Değerlendirme ve Analiz Yöntemleri. Ders Notu, Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Adana.
- Linn JG, Martin NP, 1989. Forage Quality Tests and Interpretations. Univ. Minnesota, Extens. servisi, Food and Environment Science, p. 1-6.
- Morrison JA, 2003. Hay and pasture management, chapter 8. extension educator, crop systems rockford extension center.
- Panyasak A, Tumwasorn S, 2015. Effect of Moisture Content and Storage Time on Sweet. Walailak. Journal of Science and Technology, 12 (3): 237-243.
- Rohweder DA, Barnes RF, Jorgensen N, 1978. Proposed Hay Grading Standards Based on Laboratory Analyses for Evaluating Quality. Journal of Animal Science, 47(3): 747-759.
- SAS, 2000. SAS User's Guide: Statistic. Statistical Analysis Systems Institute Inc, Cary, NC.
- Seydoşoğlu S, 2017. Diyarbakır Koşullarında Farklı Ekim Zamanlarının İkinci Ürün Silajlık Mısır Çeşitlerinde Verim ve Kalite Özelliklerine Etkisi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
- Seydoşoğlu S, 2019. Farklı Oranlarda Karıştırılan Yem Bezelyesi (*Pisum sativum* L.) ve Arpa (*Hordeum vulgare* L.) Hâsıllarının Silaj ve Yem Kalitesine Etkisi. Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg., 56 (3): 297-302.
- Şenel S, 1986. Hayvan Besleme. İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1986; No: 3210.
- Tan M, Serin Y, 1997. Kaba Yem Olarak Kullanılan Tahılların Besleme Değerine Yaklaşımlar. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 28(1): 130-137.
- Turan N, 2019. Macar Fiği ile Arpa Yaş Otunun Farklı Oranlarda Karıştırılarak Elde Edilen Silajın Kimyasal Kompozisyonu ve Kalite Parametrelerinin Belirlenmesi. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, Sayı 17, s. 787-793.
- Turan N, Seydoşoğlu S, 2020. Farklı Oranlarda Karıştırılan Yonca, Korunga ve İtalyan Çimi Hâsıllarının Silaj ve Yem Kalitesine Etkisinin Araştırılması. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 7(3): 526-532.
- TÜİK, 2020. Türkiye İstatistik Kurumu. Erişim Linki: <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=101&locale=tr>
- Van Soest PJ, 1963. The Use of Detergents in the Analysis of Fibre Feeds. II. A Rapid Method for the Determination of Fibre and Lignin. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 46(5): 829-835.
- Van Soest PJ, Wine RH, 1967. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. IV. Determination of Plant Cell-Wall Constituents. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 50(1): 50-55.
- Van Soest PJ, 1994. Nutritional Ecology of the Ruminant (2nd Ed.), Ithaca, N.Y. Cornell University Press.
- Weinberg ZG, Ashbell G, 2003. Engineering Aspects of Ensiling. Biochemical Engineering Journal, 13: 181-188.
- Zhao X, Liu J, Liu J, Yang F, Zhu W, Yuan X, Hua Y, Cui Z, Wang X, 2017. Effect of Ensiling and Silage Additives on Biogas Production and Microbial Community Dynamics During Anaerobic Digestion of Switchgrass. Bioresource Technology, 241: 349-359.

**Atf İçin:** Angın H, Dadaşoğlu E, 2022. PGPR İzolatlarının Bazı Fasulye Genotiplerinde Bitki Gelişimi Üzerine Etkisi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2495 - 2505.

**To Cite:** Angın H, Dadaşoğlu E, 2022. Effect of PGPR Isolates on Plant Development in Some Bean Genotypes. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2495 - 2505.

## PGPR İzolatlarının Bazı Fasulye Genotiplerinde Bitki Gelişimi Üzerine Etkisi

Hilal ANGIN<sup>1</sup>, Esin DADAŞOĞLU<sup>\*</sup>

**ÖZET:** Bu araştırma sera koşullarında NPK ve bakteri uygulamalarının fasulye genotiplerinde (Hınıs ve İspir) bitki gelişimi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla 2020-2021 yıllarında yürütülmüştür. Yürütülen denemede kontrol, NPK uygulaması ve 6 farklı *Rhizobium* sp. izolatı (FR-2, FR-4, FR-9, FR-19, FR-20, FR-22) yer almıştır. Araştırma her uygulamada 3 tekrerrür olacak şekilde yürütülmüştür. Elde edilen bulgulara göre fasulye bitkisinde bakteri uygulamasının bitki boyu, gövde çapı, bitki yaş ağırlığı, bitki kuru ağırlığı, kök yaş ağırlığı, kök kuru ağırlığı, kök uzunluğu, yaprak alanı, yaprak sayısı, nodül sayısı, gövde protein oranı ve toplam klorofil miktarını artırdığı tespit edilmiştir. Ancak klorofil miktarı ve kökteki protein miktarı üzerine NPK uygulamasının etkisinin daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Genel olarak, çalışmada kullanılan farklı bakteri izolatlarının, ele alınan parametreler üzerine etkisinin NPK uygulamasına göre daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Bakteri, fasulye, NPK, PGPR

### Effect of PGPR Isolates on Plant Development in Some Bean Genotypes

**ABSTRACT:** This research was carried out in order to determine the effects of NPK and bacteria applications on the growth of bean genotypes (Hınıs and İspir) in greenhouse conditions between 2020-2021. Control, NPK application and 6 different *Rhizobium* sp. bacterial isolates (FR-2, FR-4, FR-9, FR-19, FR-20, FR-22) were included in the experiment. The research was carried out with 3 replications in each application.

According to the findings, it was determined that the application of bacteria in bean plants increased the plant height, stem diameter, plant fresh and dry weight, root fresh and dry weight, root length, leaf area, leaf number, nodule number, stem protein ratio and total chlorophyll amount. However, it was better that the effect of NPK application on chlorophyll and protein content in the root. In general, it was concluded that the effect of different bacterial isolates on parameters used in the study was better than the NPK application.

**Keywords:** Bacteria, Bean, NPK, PGPR

<sup>1</sup> Hilal ANGIN ([Orcid ID: 0000-0002-9518-0133](https://orcid.org/0000-0002-9518-0133)), Esin DADAŞOĞLU ([Orcid ID: 0000-0003-3515-5056](https://orcid.org/0000-0003-3515-5056)), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Erzurum, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Esin DADAŞOĞLU, e-mail: edadasoglu@atauni.edu.tr

Bu çalışma Hilal ANGIN'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Tüm dünya ülkelerinde gün geçtikçe hızla artan nüfus, beraberinde yetersiz ve dengesiz beslenme gibi sorunları getirmektedir. Dengeli beslenme karbonhidrat, protein, yağ, vitamin ve mineral maddeleri düzenli ve yeterli miktarda tüketmekle mümkün olmaktadır. Fakat ülkemizde insan beslenmesinin en önemli beslenme kaynağını karbonhidratlar oluşturmakta ve özellikle hayvansal proteinlerin tüketimi gelişmiş ülkelerin çok gerisinde kalmaktadır. İnsanların beslenmesinde yaygın olarak kullanılan yaklaşık 30 bitki grubu içinde en önemlileri tahıllar, endüstri bitkileri, sebzeler, meyve ağaçları ve baklagillerdir.

Geçmişten günümüze kadar insan beslenmesinde önemli yer tutan yemeklik tane baklagiller; fasulye, nohut, mercimek, bezelye, bakla ve börülce olarak karşımıza çıkmaktadır. Hayvansal proteinlerin çeşitli nedenlerle yeterince tüketilmediği toplumlarda, dengeli ve sağlıklı bir şekilde beslenebilmek için bitkisel proteinlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu eksikliğin giderilmesinde yemeklik baklagiller oldukça önemlidir (Adak, 2014). Baklagil grubunda yer alan bitkiler içerdikleri çeşitli vitaminler ve potasyum, fosfor, kalsiyum, demir gibi birçok mineral bakımından da oldukça zengindirler ve yine sağlıklı ve dengeli beslenmede önemli yer tutan yüksek oranda diyetel lif içerirler (Pekşen ve Artık, 2005). Genel olarak insan beslenmesinde bitkisel proteinlerin % 22'si, karbonhidratların % 7'si, hayvan beslenmesinde ise proteinlerin % 38'i ve karbonhidratların % 5'i yemeklik tane baklagillerden karşılanmaktadır (Adak ve ark., 2010).

Bitkisel üretimin artırılmasında ve bitki zararlılarının kontrolünde bilinçsizce ve aşırı miktarda kimyasal kökenli girdilerin (gübre, pestisit vb.) kullanımı sonucunda, toprak sağlığının bozulması, çevre kirliliğinin artması, patojen ve zararlı popülasyonlarının ortaya çıkması gibi birçok olumsuz durum ortaya çıkmaktadır (Bockman, 1997; Saber, 2001). Günümüzde tarımsal ekosistemlerinde birçok tehlikeli kimyasal madde bulunmaktadır. Bu kimyasal maddeler bitki, toprak, yüzey ve yeraltı suları ve gıdalara çeşitli yollarla bulaşmaktadır. Dünya genelinde yeterli miktarda ve kalitede güvenilir gıda temin edilmesinin temeli sürdürülebilir ve güvenilir tarımla mümkündür. Kimyasal kullanımına dayalı tarımsal yöntemler, tarım alanlarında su ve rüzgar erozyonunun artması, toprakta çeşitli besin elementi tükenmesi, toprak organik maddesinin kaybı gibi toprak verimliliğini azaltıcı birçok unsuru barındırmaktadır (Saber, 2001).

PGPR'lar (plant growth promoting rhizobacteria) bitkiye azot bağlaması, fosfor ve diğer bazı ağır metalleri çözebilmesi, hormon üretmesi, tuzluluk toleransı, mineral ve su alımını artırması, bitki hastalık ve zararlılarının biyolojik mücadelesi, ürettiği bazı sekonder metabolitler ile patojenin gelişimini engellemesi, kök gelişimini güçlendirmesi ve desteklemesi, bitkideki enzim aktivitesini artırması, pestisitlerin parçalanması gibi etkilerinden dolayı bitki gelişimini teşvik etmektedir (Dejordjevic ve ark., 1987; Ferreira ve ark., 1987; Mayak ve ark., 2004; Hynes ve ark., 2008; Çakmakçı, 2009; Ahemad ve Kibret, 2013; İmriz ve ark., 2014).

Günümüzde kimyasal kökenli girdilerin kullanımının aşırı artması ve çevresel sorunların ortaya çıkması, bilim insanlarını doğal (organik kökenli) girdilere bağlı üretim yöntemlerinin arayışına yöneltmiştir. Bu bağlamda yapılan çalışmada farklı fasulye (*Phaseolus vulgaris*) genotiplerinde PGPR kullanımının verim ve kalite üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

## MATERYAL ve METOT

Çalışmada Hınıs ve İspir olmak üzere iki farklı yerel genotip kullanılmıştır. Bunlardan Hınıs tescil belgesi almış olup, çeşit niteliğindedir. İspir fasulyesi 'coğrafi işaret tescil belgesi' almış olup, henüz tescil edilmemiştir. Dolayısıyla her iki fasulye tipi için genel bir ifade olarak 'genotip' terimi kullanılmıştır.

Fasulye genotiplerinin PGPR kullanımının verim ve kalite üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışma, 2020-2021 yıllarında, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Bitkisel Üretim Uygulama ve Araştırma Merkezine ait kontrollü sera koşullarında yürütülmüştür. Çalışmanın ölçüm ve analizleri Tarla Bitkileri Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

### Bakteri Suşlarının Elde Edilmesi ve Tanınması

Erzurum merkezde farklı alanlarda yetiştiriciliği yapılan fasulye bitkilerinin köklerinden örnekler alınarak araç buzdolabında muhafaza edilmiş ve laboratuvara getirilmiştir. Nodül içeren kökler sdH<sub>2</sub>O ile iyice yıkandıktan sonra nodüllerin dış yüzeyleri etanol ile steril edilmiş ve petri kaplarında steril bistüri ile parçalanmış, içerisinde 0.9 ml sdH<sub>2</sub>O bulunan tüplere aktarılmıştır. Tüpler hematolojik çalkalayıcıda 2 saat karıştırıldıktan sonra 0.1 ml alınarak YEMA (Yeast Extract Mannitol Agar) besiyeri bulunan petrilere steril koşullarda ekim yapılmış ve 28°C'de inkübatörde 3-5 gün inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondan sonra elde edilen saf kültürler -80°C'de muhafaza edilmiştir (Vincent, 1970). Saf olarak elde edilen bakteri izolatları içerisinde bitki büyümesini teşvik edici özellikleri bakımından en iyi olduğu tespit edilen ve denemelerde kullanılan 6 farklı bakteri izolatu sekans analizi ile hizmet alımı yapılarak tanınmıştır.

### Denemenin kurulması

Fide çalışması için stok kültürlerden sera denemesinde kullanılacak olan izolatların YMB (Yeast Mannitol Broth) besiyeri içinde sıvı kültürleri hazırlanmıştır. Fasulye tohumları % 10'luk sodyum hipokloritte 5 dakika bekletilerek yüzeysel dezenfeksiyon yapılmış daha sonra sdH<sub>2</sub>O ile 5 kez yıkanarak kurutulmuştur. 108 kob ml<sup>-1</sup> olacak şekilde hazırlanan bakteri solüsyonları içerisinde tohumlar konularak yatay çalkalayıcıda tohumlara iyice bulaşma sağlanıncaya kadar bekletilmiştir. Tohumlara aşılama yapıldıktan sonra steril kurutma kağıtları içerisinde kurutularak saksı denemeleri için hazır hale getirilmiştir. Aşılanan tohumlar toprak, kum (2:1) karışımı bulunan 70 cm uzunluğunda, 17 cm derinliğindeki saksılara ekilmiştir. Çalışmada 6 farklı bakteri izolatu, katı formda NPK (1.6 g üre, 1.8 g TSP ve 0.8 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve kontrol olmak üzere 8 farklı uygulama yapılmıştır. Araştırma tam şansa bağlı deneme deseninde 3 tekerrürlü ve her tekerrürde 4 bitki olacak şekilde yürütülmüştür. Yaklaşık 45 gün sonra bitkilerde çeşitli gözlem, ölçüm ve tartım yapılmıştır.

**Tablo 1.** Deneme alanı toprağının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer	
pH (1;2,5)	7.76	Hafif alkalın
EC (dS m <sup>-1</sup> )	0.23	Tuzsuz
Kireç (%)	8.15	Orta kireçli
Organik madde (%)	1.67	Az
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (kg da <sup>-1</sup> )	5.72	Az
K <sub>2</sub> O (kg da <sup>-1</sup> )	138	Yeterli
Tekstür	% kil : 14 % silt: 12 % kum: 74	Tınlı-kum

### Denemede incelenen karakterler

#### Bitki büyüme parametreleri

Yapılan çalışma sonunda bitkilerin kök ve gövde uzunlukları cetvel ile ölçülerek cm olarak belirlenmiştir (Kılıçarslan, 2019).

Bitkiler hasat edildikten sonra toprak seviyesinden yukarıda kalan kısım hassas terazide tartılarak gövde yaş ağırlığı gram olarak belirlenmiştir. Bitki kökleri toprak içerisinde dikkatli bir şekilde çıkarılmış ve köklerde bulunan toprakların uzaklaştırılması amacıyla yıkama işlemi yapılmıştır.

Yıkama işleminden sonra köklerdeki nem, kağıt havlu yardımıyla alınmış ve daha sonra hassas terazide (0.001 g) tartılarak kök yaş ağırlığı gram olarak belirlenmiştir (Kılıçarslan, 2019).

Uzunluğu ölçülen kökler kese kağıtları içerisine konularak  $67 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde sabit ağırlığa ulaşmaya kadar kurutulmuş ve daha sonra hassas terazide tartımı yapılarak kök kuru ağırlığı gram cinsinden belirlenmiştir (Kılıçarslan, 2019).

Hasat edilen bitkilerin toprak üstü aksamı kese kağıtları içerisinde konularak  $67 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde sabit ağırlığa ulaşmaya kadar kurutulmuş ve daha sonra hassas terazide (0,001 gram) tartımı yapılarak gövde kuru ağırlığı gram olarak belirlenmiştir (Kılıçarslan, 2019).

Her bir tekerrürdeki bitkilerin gövde çapları kotiledon yapraklarının üstündeki kısımdan kumpas kullanılarak ölçülmüş ve mm cinsinden belirlenmiştir (Kılıçarslan, 2019).

Yaprak klorofil SPAD değeri taşınabilir klorofil metre cihazı (SPAD-502, Konica Minolta Sensing, Inc., Japan) ile belirlenmiştir. SPAD değer skalasında 1=kloratik veya sarı rengi, 50= koyu yeşil rengi ifade etmektedir (Kılıçarslan, 2019).

Yaprak alan ölçümleri hasadı yapılan her bir bitkide bütün yapraklar bitkilerden ayırt edilerek yaprak alanı ölçer (CI-202, Leaf Area Meter) ile ölçülmüş ve toplam yaprak alanı  $\text{cm}^2$  cinsinden belirlenmiştir (Kılıçarslan, 2019).

Bitkilerin kök boğazı bölgesinden başlanarak oluşturduğu yaprak sayısı sayılmış ve adet  $\text{bitki}^{-1}$  olarak ifade edilmiştir (Kılıçarslan, 2019).

Hasat edilen bitkilerin köklerinde oluşan aktif nodüller sayılarak belirlenmiştir (Kaçar, 1972).

Klorofil a ve b konsantrasyonu için soğutulmuş bir havanda 100 mg taze yaprak örneği, 4 ml aseton (% 80'lik ( $v v^{-1}$ )) kullanılarak homojen hale getirildikten sonra, hacmi % 80'lik aseton ile 10 ml'ye tamamlanmış ve karışım 6000 rpm'de soğukta santrifüjlenmiştir. Elde edilmiş süpernatant absorbanansı spektrofometrede 663 ve 645 nm'de okunarak pigment konsantrasyonu Joshi ve ark. (2013)'de belirtilen şekilde ( $\text{mg g}^{-1}$ ) hesaplanmıştır.

### Protein içeriği

Kurutulan örnekler öğütüldükten sonra 0.3 g'lık örneklerde Mikro Kjeldahl metoduyla toplam azot tayini yapılmış, kök ve gövdedeki ham protein oranı bulunmuştur (Kaçar ve İnal, 2008).

### İstatistiksel değerlendirme

Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar SPSS şansa bağlı tam parseller deneme desenine göre varyans analizine tabi tutulmuş ve ortalamalar arasındaki farklılıkları belirlemek için Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır (Yıldız ve Bircan, 1994).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Bitki Büyüme Parametreleri

Yapılan çalışmada iki farklı fasulye genotipinde (Hınıs, İspir) PGPR kullanımının bitkisel parametreler üzerine etkileri ile ilgili karakterler incelenmiş olup elde edilen sonuçlar verilmiştir.

PGPR ve NPK uygulamalarının bitki boyu üzerine etkisine bakıldığında; en yüksek değer (58.12 cm) Hınıs fasulyesinde FR-22 kodlu bakteri uygulamasından elde edilmiş olup, bunu sırasıyla FR-9, FR-4 ve FR-19 kodlu izolatların takip ettiği belirlenmiştir (Tablo 2). Daha önce yapılan çalışmalarda bitki boyunun bakteri uygulamalarından olumlu yönde etkilendiği araştırmacılar tarafından ortaya konulmuştur (Odabaş ve Gülümser, 2001; Bildirici, 2003; Bilen, 2003, Uyanöz ve ark., 2010, Akkurt, 2010). Bu araştırmacıların sonuçları ile çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar benzerlik göstermekte olup, bakteri uygulamalarının bitki boyu üzerine etkisi olumlu olmuştur.

## PGPR İzolatlarının Bazı Fasulye Genotiplerinde Bitki Gelişimi Üzerine Etkisi

Kök uzunluğu bakımından veriler incelendiğinde en yüksek değer 62.46 cm ile FR-9 kodlu bakteri izolatından İspir genotipinden elde edilmiş, bunu FR-2 (54.75 cm), ve FR-4 (51.17 cm) kodlu izolatlar takip etmiştir. Uygulamalar arasındaki ortalamalar ele alındığında ise en iyi sonuç 56.33 g FR-9 kodlu bakteri izolatından elde edilmiştir. Genotipler arasındaki ortalamalara göre kök uzunluğuna sahip en yüksek değer 48.75 cm ile İspir genotipi olduğu belirlenmiştir (Tablo 2).

**Tablo 2.** Farklı bakteri izolatları ve NPK uygulamasından elde edilen değerler

Genotip	Uygulama	Bitki Boyu (cm)	Kök Uzunluğu (cm)	Gövde Çapı (mm)	Yaprak Alanı (cm <sup>2</sup> bitki <sup>-1</sup> )	Yaprak Sayısı (adet bitki <sup>-1</sup> )	Nodül Sayısı (adet bitki <sup>-1</sup> )
Hıms	K	42.75de	42.08 ef	3.23 ef	156.65 fg	5.67 b-d	2.33 ı
	NPK	47.41 cd	47.30 c-e	3.35 d-f	242.58 c	7.50 a	2.37 ı
	FR-2	46.71 cd	42.85 ef	3.21 f	242.42 c	5.25 cd	3.17 hı
	FR-4	52.16 bc	45.30 d-f	3.44 c-f	348.44 a	6.17 bc	15.67 ef
	FR-9	53.17 ab	50.20 b-d	3.46 c-f	297.11 b	6.17 bc	28.33 d
	FR-19	51.83 bc	44.33 ef	3.54 c-f	346.88 a	5.58 b-d	15.00 ef
	FR-20	49.41 bc	41.32 f	3.72 b-d	243.37 c	6.42 b	9.17 f-h
	FR-22	58.12 a	50.40 b-d	3.48 c-f	302.55 b	5.50 b-d	11.50 e-g
	Genotip	**	**	**	**	**	**
	Uygulama	**	**	*	**	**	**
	Genotip x Uygulama	**	**	**	**	**	**
İspir	K	31.99 g-ı	41.25 f	3.46 c-f	141.90 fg	3.58 f	6.50 g-ı
	NPK	37.03 hı	41.90 ef	3.48 c-f	141.66 fg	4.75 de	13.33 ef
	FR-2	37.33 fg	54.75 b	3.95 ab	205.40 de	4.92 de	44.42 bc
	FR-4	38.83ef	51.17 bc	4.12 a	208.89 d	4.75 de	48.42 b
	FR-9	34.83 f-h	62.46 a	3.62 b-e	165.67 f	4.67 de	63.83 a
	FR-19	32.04 g-ı	50.32 b-d	3.77 a-c	174.78 ef	4.75 de	40.00 c
	FR-20	27.67 ı	44.42 ef	3.51 c-f	128.36 g	4.17 ef	18.00 e
	FR-22	35.39 f-h	43.71 ef	3.53	148.70 fg	5.00 de	14.33 ef
	Genotip	**	**	**	**	**	**
	Uygulama	**	**	*	**	**	**
	Genotip x Uygulama	**	**	**	**	**	**

\*\* : p < 0,001 düzeyinde çok önemli, \* : p < 0,05 düzeyinde önemsiz. Aynı sütunda aynı küçük harf ile gösterilen rakamlar arasındaki farklar önemsizdir

Gövde çapı bakımından veriler incelendiğinde en iyi sonuç (4.12 mm) FR-4 kodlu izolatın, İspir genotipinden elde edilmiştir. Bunu 3.95 mm ve 3.77 mm gövde çapı ile FR-2 ve FR-19 kodlu izolatların takip ettiği görülmüştür. Uygulamalara ait ortalama değerlere bakıldığında en fazla gövde çapı 3.78 mm ile FR-4 bakteri izolatından elde edilmiştir. Genotipler arasında farklılık olduğu açıkça görülmektedir (Tablo 2).

Yaprak alanı bakımından FR-4 ve FR-19 kodlu izolatlar istatistiksel olarak aynı grupta yer almış ve FR-4 kodlu izolatın diğer uygulamalardan daha iyi (348.44 cm<sup>2</sup>) sonuç verdiği görülmüştür (Tablo 2). Çeşitler arasındaki ortalamalara göre en yüksek yaprak alanı Hıms (272.50 cm<sup>2</sup>) genotipinden elde edilmiştir.

Yaprak sayısı bakımından çalışmada kullanılan bakteri izolatları ve NPK uygulamalarının etkisine bakıldığında en iyi sonuç 7.50 adet bitki<sup>-1</sup> ile Hıms genotipinde, NPK uygulamasından elde edilmiştir. Bunu 6.42 adet bitki<sup>-1</sup> ile FR-20 kodlu bakteri izolatı izlemiştir. Bakteri uygulamasından elde edilen sonuçların tamamı NPK uygulamasından daha düşük olmuştur.

Nodül sayısı bakımından izolatlardan tamamının kontrol uygulamasına ve NPK uygulamasına göre daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir. Bakteri izolatlarından en iyi sonuç, 63.83 adet bitki<sup>-1</sup> ile FR-9 kodlu bakteri izolatından İspir genotipinden elde edilmiş olup, bunu sırasıyla FR-4, FR-2 ve FR-19 kodlu izolatların takip ettiği belirlenmiştir. Uygulama ortalamalarına göre, en fazla nodül 46.08 adet



## PGPR İzolatlarının Bazı Fasulye Genotiplerinde Bitki Gelişimi Üzerine Etkisi

bitki<sup>-1</sup> ile FR-9 kodlu izolattan elde edilmiştir (Tablo 2). Yapılan çalışmaya benzer olarak, Öğüt ve ark. (2003), Karaca ve Uyanöz (2011) tarafından yapılan çalışmalarda da bakteri uygulamasının nodül sayısını artırdığı görülmüştür.

Kök yaş ağırlığı bakımından FR-4, FR-9, FR-20 ve FR-22 kodlu izolatlara ait uygulama sonuçlarının aynı istatistiki grupta yer aldığı, FR-20 kodlu izolatin diğer uygulamalara göre daha iyi (54,56 g) sonuç verdiği görülmüştür. Bakteri izolatlarının genotip üzerine etkisi incelendiğinde kök yaş ağırlığı bakımından Hınıs genotipinin, İspir genotipine göre daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir (Tablo 3). Gövde yaş ağırlığı bakımından ise en iyi sonuç 58.03 g ile FR-2 kodlu bakteri izolatından Hınıs genotipinden elde edilmiştir. Bunu 54.39 g ve 53.30 g gövde yaş ağırlığı ile FR-4 ve FR-9 kodlu izolatların takip ettiği görülmüştür. Uygulamalara ait ortalama değerlere bakıldığında en fazla gövde yaş ağırlığı 45.56 g ile FR-19 uygulamasından elde edilmiştir. Genotipler arasındaki ortalamalara göre gövde yaş ağırlığına ait en yüksek değer 51.43 g ile Hınıs genotipi olduğu tespit edilmiştir (Tablo 3).

Kök kuru ağırlığı bakımından ortalama değerlere bakıldığında ilk sırada 5.83 g ile FR-9 kodlu bakteri izolatı (Hınıs genotipinde) yer almıştır. Bunu sırasıyla FR-20 (5.79 g) ve FR-2 (5.51 g) ile bakteri izolatları izlemiştir. İspir çeşidinde ise en iyi sonuç, 5.47 g ile FR-19 kodlu bakteri izolatından elde edilmiştir. Uygulamalar arasındaki ortalamalar dikkate alındığında ise en fazla kök kuru ağırlığı (5.26 g) FR-19 kodlu bakteri izolatından elde edilmiştir. Gövde kuru ağırlığı bakımından ise bakteri uygulamalarının tamamının aynı istatistiki grupta yer aldığı ve FR-19 kodlu izolatin diğerlerine göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür (Tablo 3). İzolatlardan elde edilen değerlerin tamamı NPK uygulamasından daha yüksek olmuştur. İspir genotipinde ise FR-4 ve FR-19 kodlu izolatların aynı istatistiki grupta yer aldığı ve diğerlerine göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Genotipler arasındaki ortalamalara göre gövde kuru ağırlığına ait en yüksek değer 8.81 g ile Hınıs genotipi olduğu belirlenmiştir (Tablo 3).

**Tablo 3.** Farklı bakteri izolatları ve NPK uygulamasından elde edilen değerler

Genoti p	Uygulama	Kök Ağırlığı (g bitki <sup>-1</sup> )	Yaş Gövde Ağırlığı (g bitki <sup>-1</sup> )	Yaş Kök Ağırlığı (g bitki <sup>-1</sup> )	Kuru Gövde Kuru Ağırlığı (g bitki <sup>-1</sup> )
Hınıs	K	35.73 cd	43.62 e	4.08 de	7.54 b
	NPK	47.54 ab	46.40 de	4.77 a-d	7.61 b
	FR-2	40.18 c	58.03 a	5.51 ab	9.08 a
	FR-4	53.09 a	54.39 b	4.60 b-d	9.34 a
	FR-9	51.94 a	53.30 bc	5.83 a	9.27 a
	FR-19	48.08 ab	54.20 b	5.04 a-d	9.36 a
	FR-20	54.56 a	49.80 cd	5.79 a	8.93 a
	FR-22	49.97 a	51.73 bc	5.26 a-c	9.35 a
	Genotip	**	ns	**	**
	Uygulama	**	ns	*	**
	Genotip x Uygulama	**	ns	**	**
	İspir	K	19.90 f	22.56 ı	3.32 c
NPK		22.42 f	26.45 gh	4.02 de	5.80 cd
FR-2		25.41 ef	28.24 g	4.26 c-e	5.90 cd
FR-4		31.51 de	28.08 g	4.30 c-e	6.70 bc
FR-9		25.59 ef	26.56 gh	3.41 e	4.67 ef
FR-19		41.35 bc	36.93 f	5.47 ab	6.73 bc
FR-20		23.70 f	23.49 hı	3.33 e	4.17 fg
FR-22		34.21 cd	27.15 gh	3.52 e	5.34 de
Genotip		**	ns	**	**
Uygulama		**	ns	*	**
Genotip x Uygulama		**	ns	**	**

\*\* : p < 0,001 düzeyinde çok önemli, \* : p < 0,05 düzeyinde önemli. Aynı sütunda aynı küçük harf ile gösterilen rakamlar arasındaki farklar önemsizdir

Yapılan çalışmalar sonucunda açıkça belirtilmektedir ki; bakteri izolatlarının gövde yaş ve kuru ağırlığı, kök yaş ve kuru ağırlığı, kök uzunluğu, yaprak alanı, yaprak sayısı üzerine olumlu etki ettiği, ancak elde ettiğimiz değerler ile yapılan çalışmalardan elde edilen değerler arasındaki farklılıkların kullanılan farklı izolat tipleri ile alakalı olduğu düşünülmektedir (Yaman ve Sepetoğlu 1997; Karahan 1997; Yaman ve Sepetoğlu 1997; Aryal ve ark. 2003; Akkurt, 2010; Uyanöz ve ark. 2010; Al-Askar ve Rashad, 2010; Akkurt, 2010; Küçük, 2011; Karaca ve Uyanöz, 2011; Türkmen ve ark. 2016; Özturan-Akman, 2017; İmamoğlu, 2019). Sonuçlar kontrol ile karşılaştırıldığında, kök ve sürgün büyümesi bakımından rizobakterilerin yararlı olduğu görülmektedir. Rizobakterilerle tohum aşılamanın sürgün kuru ağırlığı ve bitki verimi üzerindeki iyileştirici etkisi daha önce rapor edilmiştir (Yıldırım ve ark., 2008; 2011). Bu durum, bakterilerin N<sub>2</sub>-sabitlenme, fosfat-çözme kapasitelerine ve ayrıca bu mikroorganizmaların IAA gibi büyümeyi teşvik eden maddeler üretme yeteneğine bağlanabilir. (Salantur ve ark., 2006). Ayrıca Turan ve ark. (2021) IAA'nın genellikle PGPR tarafından çeşitli yollarla üretildiğini ve PGPR tarafından bitki oksin yolunun dolaylı aktivasyonunun da bitki büyümesini teşvik ettiğini belirtmiştir.

Klorofil miktarı (SPAD) bakımından her iki genotipte de bakteri izolatlarının tamamının kontrol uygulamasına göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Ancak Hınıs genotipinde, NPK uygulamasından elde edilen değer izolatların tamamından daha yüksek olmuştur. İspir genotipinde ise 5 izolatın NPK ile aynı grupta yer aldığı görülmüştür. Bakteri izolatları arasında en iyi sonuç 38.83 ile FR-20 kodlu izolatdan Hınıs genotipinden elde edilmiştir. Bunu sırasıyla 38.77 ve 38.10 klorofil miktarı ile FR-19 ve FR-4 kodlu izolatların takip ettiği görülmüştür (Tablo 4).

Yapılan çalışmada kullanılan bakteri izolatlarının, toplam klorofil içeriği üzerine etkisinin İspir genotipinde, Hınıs genotipine göre daha iyi olduğu görülmüştür. İzolatlar bakımından değerlendirme yapıldığında, İspir genotipinde en iyi sonuç 1.06 mg g<sup>-1</sup> ile FR-2 kodlu bakteri izolatından elde edilmiş, bunu 1.00 mg g<sup>-1</sup> ile FR-19 kodlu bakteri izolatı takip etmiştir. Ancak İspir genotipinde izolatlardan elde edilen değerlerin tamamının NPK uygulamasından daha düşük olduğu görülmektedir (Tablo 4).

Yaptığımız çalışmada klorofil miktarı bakımından en iyi sonuç, NPK uygulamasından elde edilmiştir. Ancak bakteri uygulamalarının her iki fasulye genotipinde de kontrole göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Fasulyede yapılan çalışmalarda bakteri uygulamalarının klorofil miktarını artırdığı sonucuna varılmıştır (Nyoki 2014; Havugimana ve ark. 2016).

Yapılan çalışmada toplam klorofil içeriği üzerine bakterilerin olumlu etki ettiği görülmüştür. Araştırmacılar tarafından fasulyede yapılan çalışmalarda da *Rhizobium*ların toplam klorofil içeriğini olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmıştır (Bambara ve Ndakidemi 2009; Safikhani ve ark. 2013; Mfilinge, 2014). Börülce ve soya fasulyesinde de, yapılan çalışmaya benzer olarak rhizobiumların toplam klorofil içeriğini artırdığı belirlenmiştir (Tairo ve Ndakidemi, 2013; Nyoki ve Ndakidemi, 2014). Rhizobial inokulasyonun, yaprak fotosentezini (Zhou ve ark., 2006) ve yapraklardaki klorofil içeriğini (Tajini ve ark., 2008) artırarak baklagil bitkilerinin fizyolojik büyüme koşullarını etkileyebileceği bildirilmiştir (Lanier ve ark., 2005).

## PGPR İzolatlarının Bazı Fasulye Genotiplerinde Bitki Gelişimi Üzerine Etkisi

Tablo 4. Farklı bakteri izolatları ve NPK uygulamasından elde edilen değerler

Genotip	Uygulama	Gövde Protein Oranı (%)	Kök Protein Oranı (%)	Klorofil Miktarı (SPAD)	Klorofil a (mg g <sup>-1</sup> )	Klorofil b (mg g <sup>-1</sup> )	Toplam Klorofil (mg g <sup>-1</sup> )
Hınıs	K	16.39 c-f	16.40 c	35.83 bc	0.38 c	0.32 h	0.56 g
	NPK	19.79 b	18.46 b	43.07 a	0.56 a	0.56 cd	0.96 b-e
	FR-2	17.06 c-e	13.69 d	37.60 bc	0.49 b	0.40 g	0.84 d-f
	FR-4	16.62 c-e	13.26 d-f	38.10 bc	0.54 ab	0.55 cd	0.88 c-f
	FR-9	15.70 c-f	11.76 e-g	37.20 bc	0.54 ab	0.47 e-g	0.82 f
	FR-19	14.68 ef	12.09 d-g	38.77 bc	0.54 ab	0.52 d-f	0.86 c-f
	FR-20	14.92 ef	12.49 d-g	38.83 b	0.53 ab	0.61 bc	0.97 b-d
	FR-22	14.12 f	12.03 d-g	36.07 bc	0.53 ab	0.47 e-g	0.82 f
	Genotip	**	ns	**	**	**	**
	Uygulama	**	**	**	**	**	**
Genotip x Uygulama	**	**	ns	**	**	**	
İspir	K	18.07 bc	15.53 c	30.60 d	0.55 ab	0.62 bc	0.94 b-f
	NPK	25.83 a	21.24 a	37.50 bc	0.56 a	0.83 a	1.11 a
	FR-2	16.28 c-f	11.67 fg	36.13 bc	0.54 ab	0.68 d	1.06 ab
	FR-4	16.12 c-f	10.94 g	36.30 bc	0.53 ab	0.64 b	0.83 ef
	FR-9	17.62 cd	12.91 d-g	36.07 bc	0.53 ab	0.48 d-g	0.85 d-f
	FR-19	16.54 c-e	13.63 de	34.80 c	0.55 ab	0.45 fg	1.00 ac
	FR-20	16.89 c-e	13.47 d-f	37.43 bc	0.54 ab	0.55 c-e	0.94 b-f
	FR-22	15.35 d-f	12.33 d-g	37.03 bc	0.55 ab	0.65 b	0.99 ac
	Genotip	**	ns	**	**	**	**
	Uygulama	**	**	**	**	**	**
Genotip x Uygulama	**	**	ns	**	**	**	

\*\* : p < 0,001 düzeyinde çok önemli, \*\* : p < 0,05 düzeyinde önemsiz. Aynı sütunda aynı küçük harf ile gösterilen rakamlar arasındaki farklar önemsizdir

### Bitki protein içeriği

Yapılan çalışmada kullanılan bakteri izolatlarından gövde protein oranına dair en iyi sonuç %17.62 ile FR-9 kodlu bakteri izolatından İspir genotipinden elde edilmiştir (Tablo 4). Hınıs genotipinde FR-4 kodlu izolat ile aynı istatistiki grupta yer alan FR-2 kodlu izolat daha iyi (%17.06) sonuç vermiştir Ancak her iki genotipte de NPK uygulamasının daha yüksek oranda protein içeriğine sahip olduğu görülmüştür (Tablo 4).

Kök protein oranına ait değerlere bakıldığında, gövde protein oranının da olduğu gibi en yüksek oran her iki çeşitte de NPK uygulamasından elde edilmiştir. Hınıs genotipin de en yüksek oran %13.69 ile FR-2 kodlu izolattan, İspir genotipinde ise %13.63 ile FR-19 kodlu izolattan elde edilmiştir (Tablo 4). Her bir genotipte de izolatlar a ait değerlere bakıldığında birbirine yakın olduğu görülmektedir (Tablo 4).

Daha önce yapılan birçok araştırmada, bakteri uygulamalarının protein oranını artırdığı sonucuna varılmıştır (Şehirali ve ark., 1983; Önder ve Özkaynak, 1994; Bozoğlu ve Gülümser., 1997; Bildirici, 2003; Bilen, 2003; Tajini ve ark., 2008; Çetin Karaca, 2010; Küçük, 2011; Bulut, 2013; Özturan Akman, 2017).

### Bakteri izolatları ve sekans tanı sonuçları

Erzurum merkezde farklı alanlarda yetiştiriciliği yapılan fasulye bitkilerinin köklerinden alınan örneklerden toplamda 24 adet farklı bakteri izolatı elde edilmiştir. Elde edilen izolatların fosfat çözünürlüğü ve azot fikse etme özellikleri belirlenerek bitki gelişimini teşvik edici özelliklere sahip en iyi 6 izolat sekans analizi sonucunda *Rhizobium* sp. olarak tanılanmıştır.

### SONUÇ

Sonuç olarak, çalışmada kullanılan bakteri izolatlarının her iki genotipe ait incelenen parametreler üzerine olumlu etki ettiği görülmüştür. Kullanılan izolatların incelenen parametre ve

genotiplere bağlı olarak etkisi değişmekle birlikte, FR-9, FR-19 ve FR-20 kodlu izolatların biyogübre olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir. Ancak böyle bir sonuca ulaşabilmek için çalışmanın tarla şartlarında en az 2 yıl süre ile ve tohum verimi ile ilgili karakterlerin değerlendirilmesi gerekmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP Birimi tarafından desteklenen FYL-2021-8674 nolu projeden üretilmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Adak MS, 2014. Türkiye’de Yemelik Baklagillerin Önemi, Üretimi ve İzlenen Politikalar, Tarım ve Mühendislik, 103:24-30.
- Adak MS, Güler M, Kayan N, 2010. Yemelik Baklagillerin Üretimini Artırman Olanakları, Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, Ankara, 329-341.
- Ahemad M, Kibret M, 2013. Mechanisms and Applications of Plant Growth Promoting Rhizobacteria: Current Perspective. Journal of King Saud University-Science.
- Akkurt M, 2010. Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Bitkisinde Bakteri Aşılmasının Azot Fiksasyonuna ve Bitkinin Kök ve Toprak Üstü Organlarına Etkisi. Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış)
- Al-Askar AA, Rashad YM, 2010. Arbuscular Mycorrhizal Fungi: A Biocontrol Agent Against Common Bean Fusarium Root Rot Disease. Plant Pathology Journal, 9(1): 31-38.
- Aryal UK, Xu HL, Fujita M, 2003. Rhizobia and AM Fungal Inoculation Improve Growth and Nutrient Uptake of Bean Plants Under Organic Fertilization. Journal of Sustainable Agriculture, 21(3): 27-39.
- Babaoğlu M, 2001. Temel Laboratuvar Teknikleri. Selçuk Üniversitesi Basımevi. Konya. 18- 21.
- Bambara S, Ndakidemi PA, 2009. Effects of Rhizobium Inoculation, Lime and Molybdenum on Photosynthesis and Chlorophyll Content of *Phaseolus vulgaris* L. African Journal of Microbiology Research, 3:791-798.
- Bildirici N, 2003. Van-Gevaş Koşullarında Farklı Azot ve Fosfor Dozları ile Bakteri Aşılmasının (*Rhizobium phaseoli*) Şeker Fasulyesi (*Phaseolus vulgaris* L) Çeşidinin Verim ve Verim Ögeleri Üzerine Etkisi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 86.
- Bilen S, 2003. Farklı Yaşlardaki Değişik *Rhizobium* Kültürleri ile Aşılamanın ve Çeşitli Dozlardaki Azotlu Mineral Gübrelemenin Fasulye (*Phaseolus vulgaris*) Bitkisinin Kuru Madde Miktarı, Simbiyotik Özellikleri ve Fosfor İçeriği Üzerine Etkileri. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, Doktora Tezi (Basılmış)
- Bockman OC, 1997. Fertilizers and Biological Nitrogen Fixation as Sources of Plant Nutrients: Perspectives for Future Agriculture. Plant Soil, 194:11-14.
- Bozoğlu H, Gülümser A, 1997. Kuru fasulyede (*Phaseolus vulgaris* L.) Bazı Tarımsal Özelliklerin Korelasyonları ve Kalıtım Derecelerinin Belirlenmesi. Türkiye 3. Tarla Bitkileri Kongresi (15-18 Kasım 1999), Cilt III, Çayır-Mera Yembitkileri ve Yemelik Baklagiller, 360-365, Adana.
- Bulut N, 2013. Aşılı Aşısız Koşullarda Fasulyede (*Phaseolus vulgaris* L.) Organik Gübrelerin Verim ve Verim Ögeleri Üzerine Etkisi., Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Çakmakçı R, 2009. Stres Koşullarında ACC Deaminaz Üretici Bakteriler Tarafından Bitki Gelişiminin Teşvik Edilmesi, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 40 (1):109- 125.
- Çetin Karaca U, 2010. Konya Yöresinde Yetiştirilen Kuru Fasulyeden İzole Edilen *Rhizobium* Bakterilerinin Etkinliklerinin Belirlenmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış)
- Dejordjevic MA, Gabriel DW, Rolfe BG, 1987. Rhizobium-the Refined Parasite of Legumes. Annu. Rev Phytopathology, 25:145-168.

- Ferreira MCB, Fernandes MS, and Döberner J, 1987. Role of Azospirillum brasilense Nitrate Reductase in Nitrate Assimilation by Wheat Plants. *Biol. And Ferti. of Soils*, 4: 47- 53.
- Giller KE, 2001. Nitrogen fixation in tropical cropping systems. *Cabi*.
- Havugimana E, Bhople BS, Byiringiro E, Mugabo JP, 2016. Role of Dual Inoculation of Rhizobium and Arbuscular Mycorrhizal (AM) Fungi on Pulse Crops Production. *Walailak Journal of Science and Technology (WJST)*, 13(1):1-7.
- Hynes RK, Leung GC, Hirkala DL, Nelson LM, 2008. Isolation, Selection, and Characterization of Beneficial Rhizobacteria from Pea, Lentil and Chickpea Grown in Western Canada. *Can. J. Microbiol.*, 54:248-258.
- İmriz G, Özdemir F, Topal İ, 2014. Bitkisel Üretimde Bitki Gelişimini Teşvik Eden Rizobakteri (PGPR)'ler ve Etki Mekanizmaları. *Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi*. 12(2): 1-19.
- Joshi R, Ramanarao MV, Baisakh N, 2013. Arabidopsis Plants Constitutively Overexpressing a Myo-inositol 1-Phosphate Synthase Gene (SaINO1) from the Halophyte Smooth Cordgrass Exhibits Enhanced Level of Tolerance to Salt Stress. *Plant Physiology and Biochemistry*, 65:61-66.
- Kaçar B, 1972. Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri II. Bitki Analizleri. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları: Ankara 453: 55-86.
- Kaçar B, İnal A, 2008. Bitki Analizleri. Nobel Yayınları No: 1241, Ankara
- Karaca Ü, Uyanöz R, 2011. Yunus 90 Kanada ve Akman 98 Fasulye Çeşitlerinde (*Phaseolus vulgaris* L.) Bakteri Aşılamanın Verim Ve Verim Unsurlarına Etkisi. *Toprak ve Su Sempozyumu*, 25-27 Mayıs 2011, Ankara.
- Karahan A, 1997. Trakya Koşullarında Şehirli-90 (*Phaseolus vulgaris* L. Dekap) Bodur Fasulye Çeşidinde Bakteri Aşılama ve Değişik Azot Dozlarının Verim ve Verim Unsurlarına Etkisi., Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış)
- Karahan A, Şehirli S, 1999. Trakya koşullarında Şehirli 90 Fasulye Çeşidinde (*Phaseolus vulgaris* L. var. nanus DEKAP) Bakteri Aşılama ve Değişik Azot Dozlarının Verim ve Verim Unsurlarına Etkisi. Türkiye 3. Tarla Bitkileri Kongresi. 15-20 Kasım, 1999. Adana.
- Kılıçarslan S, 2019. Kuraklık Stresinin Fasulyede Bitki Gelişimi ile Bazı Fizyolojik ve Biyokimyasal Özellikler Üzerine Etkisi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış)
- Küçük Ç, 2011. Inoculation with Rhizobium spp. in Kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Varieties. *Zemdirbyste = Agriculture*, 98: 49-56.
- Lanier JE, Jordan DL, Spears JF, Wells R, Johnson PD, 2005. Peanut Response to Inoculation and Nitrogen Fertilizer. *Agronomy. Journal*. 97:79- 84
- Mayak S, Tirosh T, Glick BR, 2004. Plant Growth-Promoting Bacteria Confer Resistance in Tomato Plants to Salt Stress. *Plant Physiol. Biochem.*, 42:565-572.
- Mfilinge A, Mtei K, Ndakidemi PA, 2014. Effects of Rhizobium Inoculation and Supplementation with P and K, on Growth, Leaf Chlorophyll Content and Nitrogen Fixation of Bush Bean Varieties. *American Journal of Research Communication*, 2(10):49-87.
- Nyoki D, Ndakidemi PA, 2014. Effects of Phosphorus and Bradyrhizobium japonicum on Growth and Chlorophyll Content of Cowpea (*Vigna unguiculata* (L) Walp). *American Journal of Experimental Agriculture*, 4(10):1120-1136.
- Odabaş MS, Gülümser A, 2001. Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.)'de Uygulanan Farklı Dozlardaki Değişik Azot Kaynaklarının Verim, Verim Unsurları ve Yapraktaki Klorofil Miktarına Etkisi Üzerine Bir Araştırma. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi (Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi)*, 16(1): 42-47.
- Öğüt M, Kılıç M, Bhoji AR, 2001. Azospirillum brasilense ve İki Rhizobium Türünün Bazı Yaygın Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Çeşitlerinde Nodülasyona Etkisi. *Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 17(31): 5-12.
- Önder M, Özkaynak İ, 1994. Bakteri Aşılama ve Azot Uygulamasının Bodur Kuru Fasulye Çeşitlerinin Tane Verimi ve Bazı Özellikleri Üzerine Etkileri. *Turkish Journal of Agricultural and Forestry*, 18:463-471.
- Özturan Akman Y, 2017. Rhizobium ve Mikoriza Uygulamalarının Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.)'nin Tane Verimi ve Bazı Tarımsal Karakterleri Üzerine Etkileri. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*. (Basılmış)
- Pekşen E, Artık C, 2005. Antibesinsel Maddeler ve Yemelik Tane Baklagillerin Besleyici Değerleri, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20(2):110-120.
- Rudresh DL, Shivaprakash MK, Prasad RD, 2005. Effect of Combined Application of Rhizobium, Phosphate Solubilizing Bacterium and Trichoderma spp. on Growth, Nutrient Uptake and Yield of Chickpea (*Cicer aritenium* L.). *Applied Soil Ecology*, 28(2):139-146.
- Saber MSM, 2001. Clean Biotechnology for Sustainable Farming. *Eng. Life Sci.*, 1:217-223.

- Safikhani S, Chaichi MR, Porabaei AA, 2013. The Effects of Different N Fertilizers (Chemical, Biological and Integrated) on Forage Quality of Berseem clover in an Intercropping System with basil. *Iranian Journal of Field Crop Science*, 44(2):237-248.
- Salantur A, Ozturk A, Akten S, 2006. Growth and Yield Response of Spring Wheat (*Triticum aestivum* L.) to Inoculation with Rhizobacteria. *Plant Soil and Environment*, 52(3):111-118.
- Şehirali S, Güğün V, Çiftçi CY, Gençtan T, 1983. Bakteri Aşılması ve Değişik Azot Dozlarının Fasulyede Tane Verimi ve Protein Kapsamı Üzerine Etkileri. *Kükem Dergisi*, 6(2): 166-167.
- Tairo EV, Ndadikemi PA, 2013. Brady rhizobium japonicum Inoculation and Phosphorus Supplementation on Growth and Chlorophyll Accumulation in Soybean (*Glycine max* L.). *American Journal of Plant Sciences*, 4,2281.
- Tajini F, Drevon JJ, Lamouchi L, Aouani ME, Trabelsi M, 2008. Response of Common Bean Lines to Inoculation: Comparison Between the Rhizobium tropici CIAT899 and the Native Rhizobium etli 12a3 and Their Persistence in Tunisian Soils. *World Journal of Microbiology Biotechnology*, 24:407-417.
- Togay N, Togay Y, Cimrin KM, Turan M, 2008. Effects of Rhizobium Inoculation, Sulfur and Phosphorus Applications on Yield, Yield Components and Nutrient Uptakes in Chickpea (*Cicer arietinum* L.). *African Journal of Biotechnology*, 7(6):776-782.
- Turan M, Arjumend T, Argın S, Yıldırım E, Katırcıoğlu H, Gürkan B, Bolouri, P, 2021. Plant Root Enhancement by Plant Growth Promoting Rhizobacteria. *Plant Roots*, 145.
- Türkmen OS, Özçelik F, Nizam Ö, Baytekin H, 2016. Topraksız Fasulye Kültüründe Azotun Rhizobium Bakteri Nodülasyonu ve Bitki Gelişimi Üzerine Etkisi. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 25 (Özel Sayı-1), 201-206.
- Uyanöz R, Karaca Ü, Karaarslan E, 2010. Konya Yöresinden İzole Edilen Doğal Rhizobium Bakterilerinin Kuru Fasulyede (*Phaseolus vulgaris* L.) Verim ve Verim Unsurlarına Etkisi. 5. Ulusal Bitki Besleme Gübre Kongresi Bildiriler Kitabı, Bornova, İzmir. 15-17 Eylül 2010, 252-260.
- Vincent JM, 1970. A Manual for the Practical Study of the Root-Nodule Bacteria. A manual for the practical study of the root-nodule bacteria.
- Yaman M, Sepetoğlu H, 1997. Fasulyede Ekim Zamanının Bitki Büyümesi ve Morfolojik Özellikler Üzerine Etkisi. *Anadolu*, 7(2): 51-65.
- Yıldız N, Bircan H, 1994. Araştırma ve Deneme Metotları. Atatürk Üniversitesi Yayınları No: 697.
- Yıldırım E, Karlıdag H, Turan M, Dursun A, Goktepe F, 2011. Growth, Nutrient Uptake, and Yield Promotion of Broccoli by Plant Growth Promoting Rhizobacteria with Manure. *Hortscience*, 46(6):932-936.
- Yıldırım E, Turan M, Dönmez MF, 2008. Mitigation of Salt Stress in Radish (*Raphanus sativus* L.) by Plant Growth Promoting Rhizobacteria. *Roumanian Biotechnol Lett*, 13:3933-3943.
- Zhou XJ, Liang Y, Chen H, Shen SH, Jing YX, 2006. Effects of Rhizobia Inoculation and Nitrogen Fertilization on Photosynthetic Physiology of Soybean. *Photosynthetica*. 44:530-535.

**Atf İçin:** Güner Z, Temel S, 2022. Kuru Şartlarda Farklı Sıra Aralıklarıyla Yetiştirilen Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Çeşitlerinin Silaj Kalitesinin Belirlenmesi . Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2506 - 2519.

**To Cite:** Güner Z, Temel S, 2022. Determination of Silage Quality of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Varieties Grown with Different Row Spacings Under Dry Conditions. . Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2506 - 2519.

### Kuru Şartlarda Farklı Sıra Aralıklarıyla Yetiştirilen Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Çeşitlerinin Silaj Kalitesinin Belirlenmesi

Zeynep GÜNER<sup>1</sup>, Süleyman TEMEL<sup>2\*</sup>

**ÖZET:** Kinoa tohumları yaygın bir şekilde insan beslenmesinde kullanılırken, son yıllarda otu da hayvan beslenmesinde tercih edilir hale gelmiştir. Ancak kurutulduğunda kinoanın yaprakları ufalanıp dökülmekte ve sapları da sertleşmektedir. Bu da, sindirilebilirlik oranını ve lezzetliliğini düşürdüğü için kinoanın kuru ot olarak kullanımını sınırlandırmıştır. Bu nedenle kinoa otunun silaj olarak değerlendirilmesi bir avantaj olarak görülmüştür. Mevcut araştırma ile kuru şartlarda 4 farklı sıra aralığı (17.5, 35.0, 52.5 ve 70.0 cm) ile yetiştirilen 2 kinoa çeşidinin (Sandoval Mix ve Oro de Valle) silaj kalite özelliklerinin (kuru madde oranı, amonyak üretimi, silaj pH'sı, olması gereken pH, yaprak oranı, ham protein oranı, NDF oranı, ADF oranı, ham kül oranı, fleig puanı, duyu analizler, laktik asit, asetik asit, propiyonik asit ve bütirik asit oranı) belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla 2021 yılında tesadüf bloklarında faktöriyel deneme desenine göre üç tekerrürlü bir deneme planlanmıştır. Çalışma sonucunda Sandoval Mix çeşidine göre Oro de Valle çeşidinin daha yüksek kuru madde oranına, olması gereken pH'a, laktik asit, propiyonik asit ve bütirik asit oranına ve daha düşük yaprak oranına, ham protein, ham kül ve asetik asit oranına sahip olduğu görülmüştür. Sıra aralığı açısından değerlendirildiğinde, sıra aralığı arttıkça kuru madde oranı ve olması gereken pH düşerken, yaprak oranı, ham protein, ADF, ham kül ve asetik asit oranının arttığı belirlenmiştir. Mevcut bu sonuçlar kaliteli bir silaj için ekimlerin dar sıra aralığında yapılması gerektiğini ve Oro de Valle çeşidinin silajlık materyal olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Ancak daha kaliteli bir kinoa silajı için laktik asit üretimini arttıran, amonyak üretimini ve pH'yı düşüren katkı maddelerinin kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Bitki sıklığı, *Chenopodium quinoa*, Iğdır, silaj kalitesi

### Determination of the Silage Quality of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Varieties Grown with Different Row Spacing Under Dry Conditions

**ABSTRACT:** While quinoa seeds are widely used in human nutrition, its herbage has become preferred in animal nutrition in recent years. However, when dried, the leaves of quinoa shed and crumble and also its stems become hard. This limits the use of quinoa as a dry herbage to reduce its digestibility and palatability. For this reason, the use of quinoa herbage as silage has been seen as an advantage. With the current research, it was aimed to determine the silage quality performances of two quinoa cultivars (Sandoval Mix and Oro de Valle) grown in 4 different row spacing (17.5, 35.0, 52.5 and 70.0 cm) in dry conditions. For this purpose, a three-replication trial was planned according to the factorial experiment design in randomized blocks in 2021. As a result of the study, it was observed that the dry matter ratio, required pH, lactic acid, propionic acid and butyric acid ratio were higher in Oro de Valle than Sandoval Mix, but leaf/stem ratio, crude protein, crude ash and acetic acid ratio were lower. When evaluated in terms of row-spacing, it was determined that dry matter ratio and the required pH decreased as row spacing increased, while the leaf/stem ratio, crude protein, ADF, raw ash and acetic acid ratio increased. These results showed that the sowings should be done in narrow row spacing and Oro de Valle can be used as silage material for a quality silage. However, it was concluded that additives that decreased ammonia production and pH and increased lactic acid production should be used for a better quality quinoa silage.

**Keywords:** Plant density, *Chenopodium quinoa*, Iğdır, silage quality

<sup>1</sup>Zeynep GÜNER (Orcid ID: 0000-0002-8816-0644), Kars İl Tarım ve Orman Müdürlüğü, Tarımsal Altyapı ve Arazi Değerlendirme Şubesi, Kars, Türkiye

<sup>2</sup>Süleyman Temel (Orcid ID: 0000-0001-9334-8601), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Iğdır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Süleyman TEMEL, e-mail: stemel33@hotmail.com

Bu çalışma Zeynep GÜNER'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Hayvancılığın karlı olabilmesi için ruminantların yaşama ve verim payı için gereksinim duydukları kaliteli kaba yemlerin yetiştiricilik süresi boyunca ucuza temin edilmesi gerekmektedir. Fakat ülkemizde kaliteli kaba yemlerin temin edildiği alanlar (çayır-meralar ve tarım arazileri) amaç dışı ve bilinçsiz kullanım sonucu üretim güçlerini kaybetmiş (Temel ve Şahin, 2011; Acar ve ark., 2015) ve marjinal alan sınıfına dahil olmuşlardır (FAO, 2008; Sönmez, 2008; Temel ve Şimşek, 2011). Bu nedenlerden dolayı ülkemizde özellikle de kış ve sonbahar mevsimlerinde önemli bir kaba yem açığı bulunmakta ve hayvanlarımız yeterli ve sağlıklı bir şekilde beslenememektedir. Bu nedenle ülkemizdeki kaba yem açığını kapatma ve marjinal alanların üretime kazandırılmasında tuzluluğa ve kuraklığa dayanıklı, kökleriyle toprak derinliklerine inerek suyu tasarruflu kullanan alternatif bitkiler (Tan ve Temel, 2012; Tan ve Temel, 2020; Temel ve ark., 2020; Temel ve Tan, 2020; Temel ve Yolcu, 2020; Keskin ve ark., 2021; Keskin ve Temel, 2022; Temel ve Keskin, 2022a; b) ve bu bitkilerden elde edilecek silaj materyalleri bir avantaj olarak görülmektedir. Bu türlerden bir tanesi ekstrem koşullara yüksek toleransıyla bilenen kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) bitkisi olup, son yıllarda hayvan beslenmesinde alternatif yem kaynağı olarak tercih edilir hale gelmiştir.

Kinoa, *Amaranthaceae* familyasına mensup tek yıllık otsu bir bitki olup, kurak ve tuzluluğa toleransı ve dayanımı çoğu kültür bitkilerinden daha iyi durumdadır (Jacobsen ve ark., 2001; Koyro ve Eisa, 2007; Bertero ve Ruiz, 2010; Razzaghi ve ark., 2015). Diğer taraftan kinoa bitkisi her ne kadar bünyesinde barındırmış olduğu yüksek besin, vitamin ve mineral içeriğinden dolayı insan gıdası olarak tohumu için yetiştirilse de, birim alanda üretmiş olduğu yüksek miktar ve kalitedeki otu kaba yem kaynağı olarak da hayvan beslenmesinde kullanılmaktadır (Bertero ve Ruiz, 2010; Peterson ve Murphy, 2015; Üke, 2016; Tan ve Temel, 2017; Tan ve Temel, 2019; Temel ve Yolcu, 2020). Fakat kurutulduğunda saplarında kartlaşma artmakta ve lezzetlilik düşmektedir. Ayrıca kinoa yaprakları geniş ve sukulent formda olduğundan kuru ot olarak değerlendirilmesi ayçiçeğinde olduğu gibi pek mümkün değildir (Tan ve Temel, 2019). Mevcut nedenlerden dolayı kinoa bitkisinin kuru ot olarak değil, silaj olarak değerlendirilmesinin daha uygun olacağı kanısına varılmıştır (Van Schooten ve Pinxterhuis, 2003). Ancak bu amaçla yürütülen çalışma sayısı çok sınırlı kalmıştır.

Silaj hayvanların severek tükettikleri özellikle de taze yeşil yemin bulunmadığı mevsimlerde işletmeler için ucuz ve besleyici bir yem materyali durumundadır. Ancak iyi kalitede silajlık bir yem materyalinin sağlanabilmesi için uygun çeşit ve bu çeşitlere ait uygun sıra aralıklarının (ekim sıklıklarının) ortaya konulması gerekmektedir. Çünkü tür ve çeşitler farklı anatomik, morfolojik ve fizyolojik özelliklere sahiptirler. Bu da elde edilen otun miktar ve kalitesinde farklılıkların oluşmasına neden olmaktadır (Geren ve Kavut, 2019). Nitekim Iğdır coğrafyasında farklı çeşitlerle kuruda yürütülen çalışmalarda kinoa bitkisinden elde edilen ot verim ve kalitesinin çeşitler arasında önemli farklılıklar gösterdiği ortaya konmuştur (Tan ve Temel, 2020; Temel ve Tan, 2020). Diğer taraftan optimum bitki sıklığı bitkisel üretimde yüksek verim ve karlılık için önemli bir agronomik uygulama olup, bu da çeşidin fenolojik ve biyolojik forumuna, yetiştiricilik amacına, mekanizasyon durumuna, ekim yöntemi ve zamanına göre değişkenlik göstermektedir. Nitekim kinoanın ot verim ve kalite özellikleri üzerine sıra aralığı ve üzerinin önemli etkisinin olduğu ortaya konmuş ve en yüksek kuru madde verimi ve ham protein içeriğinin 17.5-35.0 cm sıra aralığı ile 10 cm sıra üzeri mesafede yapılan ekimlerden elde edildiği tespit edilmiştir (Temel ve Keskin, 2019a; 2019b). Dolayısıyla sıra aralığı (ekim normu) bitkilerde başta sap kalınlığı olmak üzere, dallanma ve bitki başına yaprak/sap oranını etkileyerek elde edilen otun miktar ve kalitesinde farklılıkların oluşmasına neden olmaktadır. Fakat hangi kinoa çeşidinde yüksek kalitede silajlık materyal elde edileceği ve ayrıca en yüksek silaj

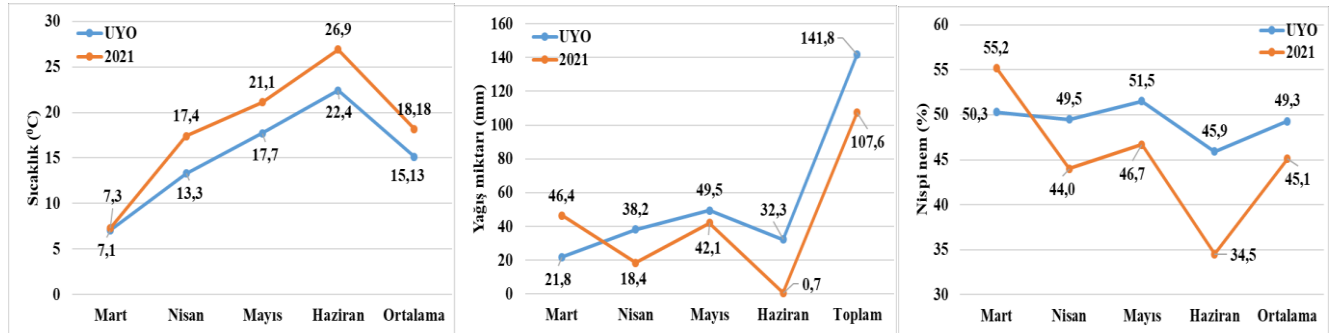


kalitesine hangi ekim sıklığında ulaşılabileceği konusunda öncesinde yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

Mevcut çalışmayla silaj kalitesi üzerine kuruda farklı sıra aralıkları ile yetiştirilen kinoa çeşitlerinin etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Böylelikle kuraklıktan dolayı terk edilmiş tarım alanlarının üretime kazandırılması ve hayvanların kış döneminde gereksinim duyduğu eksik kaba yem ihtiyacının karşılanmasına katkı sağlaması hedeflenmiştir.

## MATERYAL ve METOT

Mevcut çalışmada kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.)'nın Sandoval Mix (İngiltere orijinli) ve Oro de Valle (ABD orijinli) çeşitleri bitki materyali olarak, %21'lik Amonyum-sülfat ile %39-41'lik Triple süper fosfat gübre materyali olarak ve farklı sıra aralıkları (17.5 cm, 35.0 cm, 52.5 cm ve 70.0 cm) ise faktör olarak kullanılmıştır. Çalışmanın dokusu gereği agronomik çalışmalar (bitki yetiştiriciliği) ve silaj kalite özellikleri Iğdır Üniversitesi bünyesinde yer alan tarla ve laboratuvar koşullarında yürütülmüştür. Bitkilerin gelişme süresi boyunca deneme yılı (2021) yağış miktarı 107.6 mm, nispi nem %45.1, sıcaklık değeri 18.2 °C, uzun yıllar ortalamasına ait yağış, nispi nem ve sıcaklık değerleri ise sırasıyla 141.8 mm %49.3 ve 15.4 °C olarak ölçülmüştür (MGM, 2022) (Şekil 1). Mevcut bu verilere göre çalışmanın yürütüldüğü 2021 yılı uzun yıllar ortalamasına göre daha kurak geçmiştir. Deneme sahasına ait toprak örnekleri alınmış ve analiz sonuçlarına göre toprakların killi-tınlı yapıda, kireçli (%3.26), hafif alkali (pH:7.45), tuzsuz (%0.12), organik madde bakımından oldukça fakir (%0.61), yarayıslı fosfor miktarının az (3 kg da<sup>-1</sup> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ve potasyum içeriğinin ise yeterli (185 kg da<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>O) olduğu görülmüştür (Kacar, 2012).



Şekil 1. Bitkilerin gelişme süresi boyunca deneme yılı (2021) ve uzun yıllar (1978-2020) ortalamasına (UYO) ait bazı iklim değerleri

Çalışma 2021 yılında kuru koşullarda tesadüf bloklarında faktöriyel deneme desenine göre üç tekerrürlü olarak kurulmuş ve deneme sahasında 8.4 m<sup>2</sup> (4.0 m x 2.10 m) alana sahip toplam 24 parsel yer almıştır. Parsellerde sıra arası 17.5 cm olanlarda 12 sıra, 35.0 cm olanlarda 6 sıra, 52.5 cm olanlarda 4 sıra ve 70.0 cm olanlarda ise 3 sıra oluşturulmuştur. Ekimler 14 Mart 2021 tarihinde toprağın tavda olduğu dönemde 10 cm sıra üzeri mesafe olacak şekilde 1.5-2.0 cm derinliğe markörle açılan çizilere ocak usulü yapılmıştır. Ayrıca ekim öncesi her bir parselde dekara 6 kg saf N ve 4 kg saf fosfor olacak şekilde gübreleme yapılmış ve sonrasında ise herhangi bir gübre uygulamasına gidilmemiştir. Bitkiler çiçeklenme başlangıcına ulaştığında (21 Haziran 2021) parsel kenarlarından birer sıra, başlardan da 50 cm'lik kısımlar kenar tesiri olarak biçilip atılmışlardır. Hasat alanı içerisinde kalan bitkiler ise 5 cm anız yüksekliği bırakılarak orakla hasat edilmişlerdir (Temel ve Yolcu, 2020). Yem materyali olarak kullanılan bitkilerde yaprak oranı veya yapraklılığın yüksek olması kaliteli yem materyalinin temini açısından istenen bir durum olup, önemli bir parametredir. Bu nedenle mevcut çalışmada silaj materyali olarak kullanılan bitkinin yaprak oranları sunulmuştur. Yaprak oranını

belirlemek için; hasat zamanında deneme alanından şansa bağlı olarak seçilen 10 bitki 5.0 cm anız yüksekliği kalacak şekilde biçilmiş ve toplam ağırlıkları ölçülmüştür. Daha sonra bitkinin sap, salkım ve yaprakları ayırt edilip, ayrı ayrı tartılmıştır. Sonrasında ise bulunan yaprak ağırlıkları toplam bitki ağırlığına oranlanarak yaprak oranı belirlenmiştir.

Tarla koşullarından hasat edilen bu 24 materyal öncelikle laboratuvar tipi silaj makinesinde 1 cm'den küçük parçalar halinde doğranarak 2 kg'lık vakumlu silaj paketlerine konulmuş ve daha sonra laboratuvar tipi vakumlama cihazında paketlenerek 60 gün boyunca 25±2 °C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir. Daha sonra açılan silaj örneklerinden 20 gram alınarak kurutulmuş ve çıkan değer yaş örneğe oranlanarak kuru madde oranları hesaplanmıştır. Kurutulup öğütülen silaj örneklerinde; ham protein oranı (AOAC, 1997), ham kül oranı (AOAC, 1990), nötr çözücülerde çözünemeyen lif (NDF) ve asit çözücülerde çözünemeyen lif (ADF) oranları (Van Soest ve ark., 1991) belirlenmiştir. Açılan silaj paketlerinden 20 gram silaj örneği alınmış ve bu örneğe 180 ml saf su eklenerek blender içerisinde karışım homojen oluncaya kadar karıştırılmış ve sonrasında ise süzümüştür. Daha sonra mevcut süzükten pH metre cihazı ile örneklerin pH'sı ve Kjeldahl yöntemiyle de amonyak miktarları belirlenmiştir (AOAC, 1990). Fleig puanı, silaj materyallerinin kuru madde oranları (KMO) ile pH değeri kullanılarak aşağıdaki eşitlik vasıtasıyla belirlenmiş ve daha sonra çıkan değerler puanlama skalasına göre (Nitelik sınıfları: >20 Çok kötü, 21-40: Düşük kalite, 41-60: Orta kalite, 61-80: İyi kalite, 81<: Çok iyi kalite) silaj örneklerinin nitelik sınıfı ortaya konulmuştur (Kılıç, 1986).

$$\text{Fleig skor} = 220 + (2 \times \% \text{ KMO} - 15) - 40 \times \text{pH}.$$

Her bir silajın kuru madde (KM)'sine göre bir pH değerine sahip olması gerektiği vurgulanmış (Meeske, 2005) ve buna göre silaj örneklerinin "Olması gereken pH" değerleri aşağıdaki eşitlikle belirlenmiştir. Olması gereken pH = 0.00359 x KM (g kg<sup>-1</sup>) + 3.44

Silaj paketleri açıldıktan sonra silaj örnekleri 3 farklı uzman kişi tarafından silajın rengi, strüktürü ve kokusu esas alınarak puanlamaya tabii tutulmuş ve sonrasında bu puanlar toplanarak 0-20 skalasına göre değerlendirilip nitelik sınıfları saptanmıştır (Kılıç, 1986). Silaj materyalleri De Baere ve ark. (2013) tarafından geliştirilen yöntemle saflaştırılıp, elde edilen ekstraktlardan organik asitler (asetik asit, butirik asit, propiyonik asit ve laktik asit) HPLC-DAD cihazında mg cinsinden belirlenmiş ve daha sonra bu değerler %'ye dönüştürülmüştür.

Araştırma sonunda elde edilen sonuçlar JMP istatistik paket programında tesadüf bloklarında faktöriyel düzenlemeye göre varyans analizine tabii tutulmuş ve önemli bulunan ortalamaların karşılaştırılması LSD testine göre yapılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Yaprak ve Kuru Madde Oranı (%)

Kuru koşullarda farklı sıra aralıkları ile yetiştirilen kinoa çeşitlerinin yaprak oranları çeşitler arasında önemli farklılık göstermiş ve Sandoval Mix çeşidinin Oro de Valle çeşidine göre daha yüksek bir yaprak oranına sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). Bu, çeşitlerin genetik özelliklerine bağlı olarak agronomik uygulamalara ve ekolojik koşullara aynı oranda tepki vermemesinden kaynaklanmış olabilir. Nitekim İğdır İlinde sulu koşullarda yetiştirilen farklı kinoa çeşitlerinde yaprak oranlarının %22.5-28.5 aralığında değişim gösterdiği rapor edilmiştir (Tan ve Temel, 2017). Sıra aralığı bakımından değerlendirildiğinde, en yüksek yaprak oranı %49.40 ile 70.0 cm sıra aralığında ekilen bitkilerden elde edilirken, en düşük oranlar ise 17.5, 35.0 ve 52.5 cm sıra aralığından belirlenmiş ve bu üç sıra aralığındaki yaprak oranları istatistiki olarak aynı grupta yer almışlardır (Çizelge 1). Bu durum, dar sıra aralığında yapılan ekimlerde birim alandaki bitki sayısının yüksek olmasına bağlı olarak sap

Kuru Şartlarda Farklı Sıra Aralıkları ile Yetiştirilen Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Çeşitlerinin Silaj Kalitesinin Belirlenmesi

sayısının fazla olmasından kaynaklanmış olabilir. Çünkü sapsız yaprağa göre yapısal karbonhidratlar (selüloz, hemiselüloz ve lignin) yönünden zengin olup (Fales ve Fritz, 2007; Jung, 2012; Önal Aşçı ve Acar, 2018), kuru madde içeriğinin yüksek olmasına önemli oranda katkı sağlamaktadır. Nitekim kinoa'nın Mint Vanilla çeşidi ile öncesinde yürütülen bir çalışmada en yüksek yaprak oranının (%44.6) 70 cm sıra aralığında ekilen bitkilerden sağlandığı ifade edilmiştir (Temel ve Keskin, 2019b).

**Çizelge 1.** Farklı sıra aralıkları ile yetiştirilen kinoa çeşitlerinin yaprak ve kuru madde oranları (%)

Sıra aralıkları	Yaprak oranı (%)			Kuru madde oranı (%)		
	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama
17.5 cm	38.58	41.01	39.80 b	24.63	24.14	24.38 a
35.0 cm	38.90	41.69	40.29 b	24.54	23.76	24.15 a
52.5 cm	40.56	42.43	41.50 b	24.5	23.64	24.07 a
70.0 cm	48.11	50.70	49.40 a	23.88	23.01	23.45 b
<b>Ortalama</b>	41.54 b	43.96 a		24.39 a	23.64 b	
<b>LSD<sub>(0,05)</sub></b>	Ç: 2.21*, SA: 3.13**, Ç x SA: ö.d.			Ç: 0.26**, SA: 0.36**, Ç x SA: ö.d.		
<b>V.K. (%)</b>	5.91			1.21		

\*\* ve \* sırasıyla %1 ve %5 ihtimal seviyesinde önemli, ö.d ise önemsizdir. a, b, c; aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında önemli bir farklılık bulunmamaktadır. Ç: Çeşit, SA: Sıra aralığı, V.K.: Varyasyon katsayısı

Silaj kuru madde oranı üzerine çeşitlerin etkisi önemli bulunmuş ve %24.39 ile Oro de Valle çeşidinin Sandoval Mix çeşidine göre daha yüksek bir silaj kuru madde oranına sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 1). Öncesinde silaj kuru maddesinin belirlenmesine yönelik mevcut çeşitlerle yürütülmüş bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak ot üretim amacıyla 14 farklı kinoa çeşidi ile yürütülen bir çalışmada çeşitlerin kuru madde oranlarının %27.2-33.7 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Tan ve Temel, 2017). Bu sonuçlar mevcut çalışma bulgularımızı destekler niteliktedir. Sıra aralıkları bakımından önemli bulunan silaj kuru madde oranları en yüksek 17.5, 35.0 ve 52.5 cm sıra aralıklarında ekilen bitkilerden elde edilmiş ve bu üç sıra aralığı aynı istatistiki grupta yer almıştır (Çizelge 1). Kaba yemlerde selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi yapısal karbonhidratlar yönünden düşük olan yapraklar sapsızlara göre daha fazla oranda su içeriğine sahiptirler (Önal Aşçı ve Acar, 2018). Bu da, yaprakların kuru madde oranlarının sapsızlara göre daha düşük olmasına neden olmaktadır. Çizelge 1'de görüldüğü üzere sıra aralığı arttıkça yaprak oranının arttığı belirlenmiştir. Bu da, yaprak oranı yüksek olan geniş sıra aralıklarında kuru madde oranının dar sıra aralıklarına göre düşük olmasına neden olmuş olabilir.

### Silaj ham protein ve NDF oranı (%)

Çizelge 2'de silaj ham protein oranı ile NDF oranları verilmiş ve sadece ham protein oranı çeşit ve sıra aralığı açısından önemli farklılıklar göstermiştir. Buna göre Sandoval Mix çeşidinin (%17.20) Oro de Valle çeşidinden (%16.67) daha yüksek bir silaj ham protein oranına sahip olduğu görülmüştür. Çeşitler arasında ham protein içeriklerinin farklı çıkması beklenen bir sonuçtur. Nitekim genetik yapıya bağlı olarak değişkenlik gösteren ve ham protein içeriğine etki eden boylanma, sap kalınlığı, dallanma, sap/yaprak oranı ve yetiştirme süresi gibi kantatif özellikler türler hatta çeşitler arasında bile farklılık gösterebilmektedir (Tan ve Temel, 2020). Öncesinde yürütülen çalışmalarda da yem kaynağı olarak yetiştirilen bitkilerin ot ham protein içeriklerinin kinoa çeşitleri arasında benzerlik göstermediği ortaya konmuştur (Temel ve Tan, 2020; Çağlayan ve Kökten, 2021). Sıra aralıkları açısından değerlendirildiğinde, sıra aralığının artmasıyla silaj ham protein içeriklerinin de doğrusal bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, en yüksek silaj ham protein içeriği %17.83 ile 70.0 cm sıra aralığında, en düşük ham protein oranı ise dar sıra aralığında (%16.25) yetiştirilen bitkilerden elde edilmiştir (Çizelge 2). Bu, dar sıra aralığı ile yetiştirilen bitkilere göre geniş sıra aralığı ile yetiştirilen

Kuru Şartlarda Farklı Sıra Aralıkları ile Yetiştirilen Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Çeşitlerinin Silaj Kalitesinin Belirlenmesi

bitkilerin daha düşük bir yaprak oranına sahip olmasından kaynaklanmış olabilir. Nitekim dar sıra aralığı ile yetiştirilen parsellerde birim alanda daha fazla bitkinin olması nedeniyle daha fazla sap oluşumunun meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca dar sıra aralığı ile yetiştirilen bitkilerde alt yapraklarda sararma ve dökülmelerin olduğu saptanmıştır. Bilindiği üzere yapraklar saplara göre daha ince hücre çeperine ve daha fazla hücre içi bileşenlerine sahiptirler (Lyons ve ark., 1999). Bu da, yaprak oranı yüksek bitkilerin daha fazla ham protein oranına sahip olmasına neden olmaktadır. Konu ile ilgili yürütülen çalışmalarda da yaprak oranı yüksek bitkilerin daha fazla ham protein içeriğine sahip olduğu rapor edilmiştir (Temel ve Tan, 2020). Ayrıca farklı sıra aralıklarının denendiği kinoa bitkisinde, geniş sıra aralığı ile yetiştirilen bitkilerin daha yüksek ham protein oranına sahip olduğu vurgulanmıştır (Temel ve Keskin, 2019a). Bu sonuçlar mevcut araştırma sonuçlarımızla paralellik göstermektedir. Mevcut çalışmada her ne kadar çeşit ve sıra aralıkları açısından NDF oranı istatistiki olarak önemli bulunmamış olsa, özellikle sıra aralıkları arttıkça NDF içeriklerinde düşüşlerin olduğu belirlenmiştir.

**Çizelge 2.** Farklı Sıra aralıkları ile yetiştirilen kinoa çeşitlerinin silaj ham protein ve NDF oranları (%)

Sıra aralıkları	Ham protein oranı (%)			NDF oranı (%)		
	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama
17.5 cm	16.23	16.26	16.25 c	37.88	37.98	37.93
35.0 cm	16.39	16.71	16.55 bc	37.55	37.87	37.71
52.5 cm	16.72	17.49	17.11 b	36.8	37.58	37.19
70.0 cm	17.32	18.34	17.83 a	35.83	37.05	36.44
<b>Ortalama</b>	16.67 b	17.20 a		37.02	37.62	
<b>LSD (0.05)</b>	Ç: 0.43*, SA: 0.60**, Ç x SA: ö.d.			Ç: ö.d., SA: ö.d., Ç x SA: ö.d.		
<b>V.K. (%)</b>	2.88			6.17		

\*\* ve \* sırasıyla %1 ve %5 ihtimal seviyesinde önemli, ö.d ise önemsizdir. a, b, c; aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında önemli bir farklılık bulunmamaktadır. Ç: Çeşit, SA: Sıra aralığı, V.K.: Varyasyon katsayısı

### Silaj ADF oranı (%) ve amonyak üretimi (%)

Çizelge 3'de farklı sıra aralıklarıyla yetiştirilen kinoa çeşitlerinin silaj ADF oranları ile amonyak üretimleri yer almaktadır. Önemli yem kalite kriterlerinden olan ADF, hücre duvarındaki selüloz, lignin ve çözünmeyen protein miktarını ifade eder. Bir yemde ADF oranı arttıkça sindirim oranı düşmektedir (Van Soest ve ark., 1991). Dolayısıyla kaba yem kalite standartları dikkate alındığında, en iyi kaliteye sahip kaba yemlerde ADF içeriğinin ise %31'in altında olması arzu edilir (Rivera ve Parish, 2010). Bu bilgiler ışığında sıra aralığı açısından ADF oranı değerlendirildiğinde, silaj ADF içeriklerinin %16.13 ile %19.58 arasında değişim gösterdiği ve artan sıra aralığı ile birlikte silaj ADF içeriklerinin arttığı görülmüştür. Buna göre en düşük ve en yüksek silaj ADF oranları sırasıyla 17.5 cm ve 70.0 cm sıra aralıklarında ekilen bitkilerden belirlenmiştir. Geniş sıra aralığında yapılan ekimlerde bitkilerin daha fazla bir boylanma gösterdikleri, yaprak saplarının gelişmiş, yaprak ayalarının daha büyük ve daha fazla bir sap kalınlığına sahip oldukları görülmüştür. Mevcut bu faktörler ADF oranının geniş sıra aralığında yapılan ekimlerde yüksek çıkmasına neden olmuş olabilir. Nitekim daha kalın yapıdaki sapların hücre çeperlerinde daha fazla selüloz ve lignin gibi yapısal karbonhidrat birikmektedir (Kacar ve ark., 2006). Ayrıca bitkilerin yaprak sap ve damarlarında yapısal karbonhidrat olan lignin gibi bileşikler daha yoğun bir şekilde bulunmaktadır (Collins ve Fritz, 2003; Jung, 2012; Önal Aşçı ve Acar, 2018; Temel ve Keskin, 2022a). Öncesinde kinoa bitkisinde sıra aralığı ile ilgili yapılan bir çalışmada elde edilen kuru otun ADF içeriği sıra aralığı açısından istatistiki olarak önemli bir farklılık göstermemiş olsa da, geniş sıra aralıklarında ADF içeriğinin yüksek olduğu ve oranının %23.8 ile %25.8 aralığında değiştiği ifade edilmiştir (Temel ve Keskin, 2019a). Mevcut araştırmamızdan elde edilen sonuçların Temel ve Keskin (2019a) tarafından ortaya konulan

**Kuru Şartlarda Farklı Sıra Aralıkları ile Yetiştirilen Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Çeşitlerinin Silaj Kalitesinin Belirlenmesi**

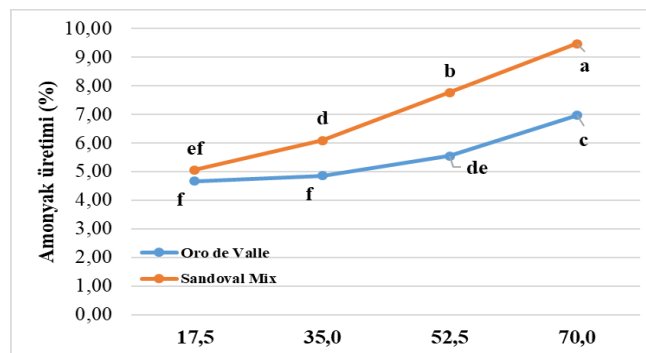
bulgulardan düşük olduğu görülmüş, bunun da silolamayla birlikte oluşan fermentasyonla selüloz ve lignin gibi bileşiklerin daha iyi bir şekilde parçalanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan kinoa silajı üzerine yapılan çalışmalarda Erdoğan ve Koca (2020) ADF oranını %34.4 ve Podkówka ve ark. (2018) ise %34.24 olarak belirlemişlerdir. Ancak bu değerler araştırma sonuçlarımızdan daha yüksek bulunmuştur. Oluşan bu farklılığın ise kullanılan çeşit, agronomik uygulamalar ve yetiştirme koşullarındaki ekolojik faktörlerin farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 3.** Farklı sıra aralıkları ile yetiştirilen kinoa çeşitlerinin silaj ADF oranları ve amonyak üretimi (%)

Sıra aralıkları	ADF oranı (%)			Amonyak üretimi (%)		
	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama
17.5 cm	16.17	16.08	16.13 c	4.67	5.05	4.86
35.0 cm	16.47	17.17	16.82 bc	4.86	6.09	5.47
52.5 cm	18.06	18.91	18.49 ab	5.55	7.76	6.66
70.0 cm	19.68	19.49	19.58 a	6.97	9.47	8.22
<b>Ortalama</b>	17.6	17.91		5.51	7.09	
<b>LSD<sub>(0.05)</sub></b>	Ç: ö.d., SA: 2.21*, Ç x SA: ö.d.			Ç: ö.d., SA: ö.d., Ç x SA: 0.68**		
<b>V.K. (%)</b>	10.05			6.12		

\*\* ve \* sırasıyla %1 ve %5 ihtimal seviyesinde önemli, ö.d ise önemsizdir. a, b, c; aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında önemli bir farklılık bulunmamaktadır. Ç: Çeşit, SA: Sıra aralığı, V.K.: Varyasyon katsayısı

Silaj amonyak üretimi üzerine her ne kadar çeşit ve sıra aralığının etkisi önemsiz bulunsa da; artan sıra aralığı ile birlikte amonyak üretiminin arttığı görülmüş ve ayrıca Sandoval Mix çeşidinin diğer çeşide göre daha yüksek bir amonyak üretimine sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3). Amonyak üretimi üzerine çeşit x sıra aralığı etkileşimi istatistiki olarak önemli bulunmuş ve en yüksek amonyak üretimi 70.0 cm sıra aralığında ekilen Sandoval Mix çeşidinde, en düşük oran ise 17.5 ve 35.0 cm sıra aralığında ekilen Oro de Valle çeşidinde belirlenmiştir (Şekil 2). 17.5 cm sıra aralığına göre 35.0 cm sıra aralığında Oro de Valle çeşidinde amonyak üretimi değişmezken, Sandoval Mix çeşidinde artış görülmüş, bu da ikili interaksiyonun önemli çıkmasına neden olmuş olabilir.



**Şekil 2.** Amonyak üretimi üzerine çeşit x sıra aralığı interaksiyonunun etkisi

### Silaj pH'sı ve olması gereken silaj pH değeri

Mevcut çalışmada sıra aralıkları ve çeşitlerin silaj pH'sı üzerine etkisi önemli bulunmazken, olması gereken silaj pH'sı üzerine etkisi çok önemli bulunmuştur (Çizelge 4). Her ne kadar silaj pH'sı faktörler açısından önemsiz bulunsa da, özellikle artan sıra aralığı ile birlikte silo yeminin pH değerlerinde kısmi düşüşlerin olduğu görülmüş ve en düşük silaj pH'sı 4.20 ile 70.0 cm sıra aralığında yapılan ekimlerde tespit edilmiştir. Çizelge 4 incelendiğinde, Oro de Valle çeşidinin (4.32) Sandoval Mix çeşidine (4.29) göre daha yüksek bir olması gereken silaj pH değerine sahip olduğu görülmüştür. Bu, Oro de Valle çeşidinin (%24.39) Sandoval Mix çeşidine göre (%23.64) daha yüksek kuru madde oranına sahip olmasından kaynaklanmış olabilir (Çizelge 1). Nitekim silajlarda olması gereken pH

Kuru Şartlarda Farklı Sıra Aralıkları ile Yetiştirilen Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Çeşitlerinin Silaj Kalitesinin Belirlenmesi

değeri, silaj kuru madde oranları temel alınarak hesaplanmaktadır (Meeske, 2005). Bu hesaplama göre ise kuru madde oranı yüksek olan silaj materyallerinden olması gereken pH değeri yüksek, tersi durumda ise düşük çıkmaktadır. Sıra aralıkları açısından değerlendirildiğinde, 17.5, 35.0 ve 52.5 cm sıra aralığında yapılan ekimlerde elde edilen yem materyalinin olması gereken silaj pH değerleri istatistiki olarak aynı grupta yer almış ve bu üç sıra aralığının olması gereken silaj pH değerlerinin en yüksek düzeyde olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4). Oluşan bu farklılık sıra aralıklarına göre silaj kuru madde oranlarının aynı olmamasından kaynaklanmış olabilir. Nitekim silaj kuru madde oranı olması gereken pH'yı doğrudan etkileyen bir unsurdur (Sayın, 2019). Mevcut çalışmada da ilk üç sıra aralığında yetişen bitkilerde (17.5, 35.0 ve 52.5 cm) kuru madde içeriğinin 70.0 cm sıra aralığına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.** Farklı sıra aralıkları ile yetiştirilen kinoa çeşitlerinin silaj pH'sı ve olması gereken pH değeri

Sıra aralıkları	Silaj pH'sı			Olmaması gereken pH		
	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama
17.5 cm	4.27	4.24	4.26	4.32	4.31	4.32 a
35.0 cm	4.26	4.24	4.25	4.32	4.29	4.31 a
52.5 cm	4.22	4.23	4.22	4.32	4.29	4.30 a
70.0 cm	4.18	4.22	4.20	4.3	4.27	4.28 b
<b>Ortalama</b>	4.23	4.23		4.32 a	4.29 b	
<b>LSD<sub>(0.05)</sub></b>	Ç: ö.d., SA: ö.d., Ç x SA: ö.d.			Ç: 0.01**, SA: 0.01**, Ç x SA: ö.d.		
<b>V.K. (%)</b>	1.04			0.24		

\*\* %1 ihtimal seviyesinde önemli, ö.d ise önemsizdir. a, b, c; aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında önemli bir farklılık bulunmamaktadır. Ç: Çeşit, SA: Sıra aralığı, V.K.: Varyasyon katsayısı

### Silaj fleig puanı ve duyusal analizler

Farklı sıra aralıklarında yetiştirilen kinoa çeşitlerinin ortalama silaj Fleig puanları ve kalite derecesi ile duyusal analiz sonuçları ve nitelik sınıfları Çizelge 5'de verilmiştir. Mevcut fleig puanları dikkate alınarak yapılan hesaplama göre, hem iki çeşidin hem de bütün sıra aralıklarından elde edilen silajların çok iyi kalitede bir silaj materyali ürettiği ortaya konmuştur. Oysa Podkówka ve ark. (2018) kinoa silajlarının Fleig puanına göre (78.0) iyi kalitede bir silaj materyali ürettiğini ve bu kalite düşüşünün de incelemeye aldıkları kinoa bitkisinin düşük kuru madde içeriğine sahip olmasından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Bu sonuçların mevcut çalışmamızdan elde edilen değerlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Çizelge 5 incelendiğinde fiziksel değerlendirme sonuçlarına göre çeşitlerin silaj kalite puanları 15.86-16.13 ve sıra aralıklarının kalite puanları ise 15.67-16.65 arasında değişim göstermiş ve elde edilen silaj materyallerinin tamamı iyi nitelik sınıfında yer almıştır. Yem bitkilerinde kalite genellikle yemin kimyasal, fiziksel ve biyolojik değerlerinin ölçülmesi ile belirlenmektedir. Kinoa silajının fiziksel özelliklerini belirlemeye yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bolsen (1995)'in belirlediği kritere göre silajlar yeşil renginde veya yeşile yakın olmalı, amonyak, tereyağı asidi veya küf kokmamalıdır. Her ne kadar çeşitler açısından elde edilen silajın nitelik sınıfı iyi olarak bulunsa da, en yüksek kalite puanına sahip çeşit Oro de Valle çeşidi (16.13) olmuştur. Bunun sebebi ise Sandoval Mix çeşidinde alınan amonyak kokusunun daha keskin oluşundan kaynaklanmaktadır. Nitekim Çizelge 3 incelendiğinde Sandoval Mix çeşidinin (7.09) Oro de Valle çeşidinden (5.51) daha yüksek amonyak üretimine sahip olduğu görülmüştür. Diğer taraftan renk koku ve strüktür değerlendirilmesinin nicel bir değerlendirme olmadığı, silaj kalitesi hakkında kesin ve net bilgiler veremeyeceği ve ayrıca farklı kişiler tarafından farklı değerlendirmeler yapılacağı bilinmelidir.

Kuru Şartlarda Farklı Sıra Aralıkları ile Yetiştirilen Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Çeşitlerinin Silaj Kalitesinin Belirlenmesi

Çizelge 5. Farklı sıra aralıkları ile yetiştirilen çeşitlerin Fleig ve fiziksel kalite puanları ile kalite derecesi

Sıra aralıkları	Fleig puanları				Duyusal Analizler			
	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama	Nitelik Sınıfı*	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama	Nitelik Sınıfı**
17.5 cm	83.6	83.53	83.57	Çok iyi kalite	16.53	15.33	15.93	İyi
35.0 cm	83.67	82.77	83.22	Çok iyi kalite	16.33	15.1	15.72	İyi
52.5 cm	85.33	83.07	84.2	Çok iyi kalite	15.67	15.67	15.67	İyi
70.0 cm	85.53	82.23	83.88	Çok iyi kalite	15.97	17.33	16.65	İyi
<b>Ortalama</b>	84.53	82.9			16.13	15.86		
<b>Nitelik sınıfı</b>	Çok iyi kalite		Çok iyi kalite		İyi	İyi		

\* Nitelik sınıfları: > 20 Çok kötü, 21-40: Düşük kalite, 41-60: Orta kalite, 61-80: İyi kalite, 81<: Çok iyi kalite. \*\* Nitelik sınıfları: 0-4: Fena, 5-9: Değeri az, 10-13: Orta, 14-17: iyi, 18-20: Pekiyi

## Silaj ham kül oranı ve laktik asit oranı (%)

Farklı sıra aralıklarında yetiştirilen kinoa çeşitlerinin silaj ham kül oranları ile laktik asit oranları Çizelge 6'da verilmiştir. Çeşitler açısından kinoa silajı ham kül oranları incelendiğinde en yüksek ham kül oranı %27.15 ile Sandoval Mix çeşidinde, en düşük ham kül oranı ise %26.37 ile Oro de Valle çeşidinde belirlenmiştir (Çizelge 6). Konu ile ilgili olarak Erdoğan ve Koca (2020) yalın mısır, yalın kinoa ve farklı karışım oranlarını kullanarak yürüttükleri çalışmada yalın kinoa genotipinde silaj ham kül oranını ortalama %2.25 olarak belirlemişlerdir. Diğer taraftan kaba yem olarak kullanılan kinoa otunda ham kül oranlarının çeşitler arasında farklılık gösterdiğini ve çeşitlerin ham kül oranının %12.21-15.24 (Üke, 2016) ve %15.32-17.53 (Çağlayan ve Kökten, 2021) aralığında değişim gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Mevcut bulgular, öncesinde farklı araştırmacılar tarafından ortaya konulan sonuçlardan daha yüksek bulunmuştur. Bu, çeşitlerin yetiştirme koşullarına (iklim-toprak) ve kültürel uygulamalara (sulama, gübreleme v.b.) farklı tepki vermesi ve çeşitlerin farklı genetik yapıya (boylanma, sap kalınlığı ve yaprak/sap oranı gibi bitkisel özellikler) sahip olmalarından kaynaklanmış olabilir. Sıra aralıkları açısından ham kül oranları değerlendirildiğinde, en yüksek silaj ham kül oranı 70.0 cm sıra aralığında, en düşük oranlar ise 17.5 ve 35.0 cm sıra aralığında yapılan ekimlerden tespit edilmiş ve bu iki sıra aralığı aynı istatistiksel grupta yer almıştır (Çizelge 6). Çizelge 6 incelendiğinde sıra aralığı arttıkça ham kül oranlarında da artışlar olduğu gözlenmektedir. Nitekim yem bezelyesinde yapılan çalışmada sıra aralıklarının artışına bağlı olarak ham kül oranlarında artışlar kaydedilmiştir (Alatürk ve ark., 2021). Silaj fermantasyon döneminde ortaya çıkan organik asitlerin miktar ve kompozisyonları fermantasyonun kalitesini belirlemektedir (Filya, 2001). Laktik asit bakterileri ise bu dönemde silaj içerisindeki mikrobiyolojik yapının en önemli üyeleridir (Seydoşoğlu, 2018). Silolamada fermentasyonun sağlıklı oluşması, pH'nın istenen seviyelere düşmesi (3.5-4.0) ve elde edilen silo yeminin uzun süre bozulmadan saklanabilmesi için laktik asit oranının %2.0 ve üzerine olması istenmektedir (McDonald ve ark., 1991).

Çizelge 6. Farklı sıra aralıkları ile yetiştirilen kinoa çeşitlerinin silaj ham kül ve laktik asit oranları

Sıra aralıkları	Ham kül oranı (%)			Laktik asit oranı (%)		
	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama
17.5 cm	25.41	26.01	25.71 c	0.98	0.70	0.84
35.0 cm	25.66	26.45	26.06 c	1.00	0.85	0.93
52.5 cm	26.97	27.08	27.03 b	1.08	0.66	0.87
70.0 cm	27.43	29.05	28.24 a	0.97	0.75	0.86
<b>Ortalama</b>	26.37 b	27.15 a		1.01 a	0.74 b	
<b>LSD (0.05)</b>	Ç: 0.41**, SA: 0.59**, Ç x SA: ö.d.			Ç: 0.09**, SA: ö.d., Ç x SA: ö.d.		
<b>V.K. (%)</b>	1.77			11.23		

\*\* %1 ihtimal seviyesinde önemli, ö.d ise önemsizdir. a, b, c; aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında önemli bir farklılık bulunmamaktadır. Ç: Çeşit, SA: Sıra aralığı, V.K.: Varyasyon katsayısı

Yürütülen mevcut çalışmada laktik asit oranı çeşitler arasında önemli bulunmuş ve en yüksek oran %1.01 ile Oro de Valle çeşidinde tespit edilmiştir (Çizelge 6). Her ne kadar silaj laktik asit oranları kinoa çeşitleri arasında belirlenmemiş olsa da, Yacout ve ark. (2021) tek bir çeşide ait kinoa silajında laktik asit oranını ortalama %1.5 ve Podkówka ve ark. (2018) ise %1.98 olarak belirlemişlerdir. Ayrıca Fang ve ark. (2022), kinoa bitkisinde (tüm bitki) kontrol olmak üzere 5 farklı katkı maddesi (fibrolitik enzim, LAB aşılama, melas, fibrolitik enzim+LAB aşılama, fibrolitik enzim+LAB aşılama ve melas+LAB aşılama kombinasyonu) kullanarak yaptıkları silajda, saf kinoa silajının laktik asit içeriğini %3.7 olarak belirlemişlerdir. Sonuçlar mevcut araştırma bulgularımızın önceki çalışmalardan elde edilen değerlerden daha düşük olduğunu göstermiştir. Bu da, çeşit özellikleri ile beraber çalışmaların yürütüldüğü bölgenin ekolojik koşulları ve agronomik uygulamaların farklılığından kaynaklanmış olabilir. Nitekim yapılan bir çalışmada 9 farklı mısır çeşidi kullanılmış ve elde edilen silajların laktik asit oranları çeşitler arasında farklılık gösterdiği rapor edilmiştir (Yozgatlı ve ark., 2019).

### Asetik asit oranı ve propiyonik asit oranı (%)

Farklı çeşit ve sıra aralıklarından elde edilen silo yeminin ortalama asetik asit ve propiyonik asit oranları Çizelge 7’de sunulmuştur. Silo yemlerinde asetik asit (sirke asidi) daima vardır ama fazla olması istenmez ve iyi bir silajda bu oranın %0.3-0.8 aralığında olması arzulanmaktadır (Menke ve Huss, 1975). Mevcut çalışmada da çeşitlerin asetik asit oranları %0.45-0.91 arasında değişim göstermiş ve Oro de Valle çeşidinin Sandoval mix çeşidine göre daha düşük ve arzu edilen aralıkta asetik asit içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Her ne kadar çeşitlerin asetik asit içeriği yönünden karşılaştırılması ile ilgili öncesinde yürütülmüş bir çalışma olmasa da, kinoa bitkisinde fermente edilmiş silajların asetik asit oranlarını Podkówka ve ark. (2018) %0.37 ve Yacout ve ark. (2021) ise %0.77 olarak belirlemişler ve bu değerler bizim bulgularımızla paralellik göstermiştir. Oysa Fang ve ark. (2022), hiçbir katkı maddesi kullanmadan elde ettikleri kinoa silajında ise asetik asit oranının ortalama %7.08 olduğunu belirtmişler ve bu değerlerin mevcut çalışma sonuçlarımızdan çok yüksek olduğu görülmüştür. Sıra aralıkları açısından değerlendirildiğinde, en yüksek (%1.09) ve en düşük (%0.40) asetik asit oranlarının sırasıyla 70.0 ve 35.0 cm sıra aralığında ekilen bitkilerden alındığı ortaya konulmuştur (Çizelge7). Çizelge 7 incelendiğinde, 70.0 cm sıra aralığında ekilen bitkiler hariç diğer sıra aralıklarından elde edilen yemin asetik asit oranlarının arzu edilen %0.3-0.8 aralıklarında olduğu görülmüştür. Geniş sıra aralığında (70.0 cm) ekilen bitkilerde asetik asit oranının yüksek çıkması, bu sıra aralığında elde edilen silajlar kuru madde oranının düşük olmasından kaynaklanmış olabilir (Çizelge 1). Nitekim yüksek nem içeriğine sahip bitkilerde ortamdaki fazla su, sirke asidi bakterilerinin etkinliğini ve yoğunluğunu arttırmaktadır.

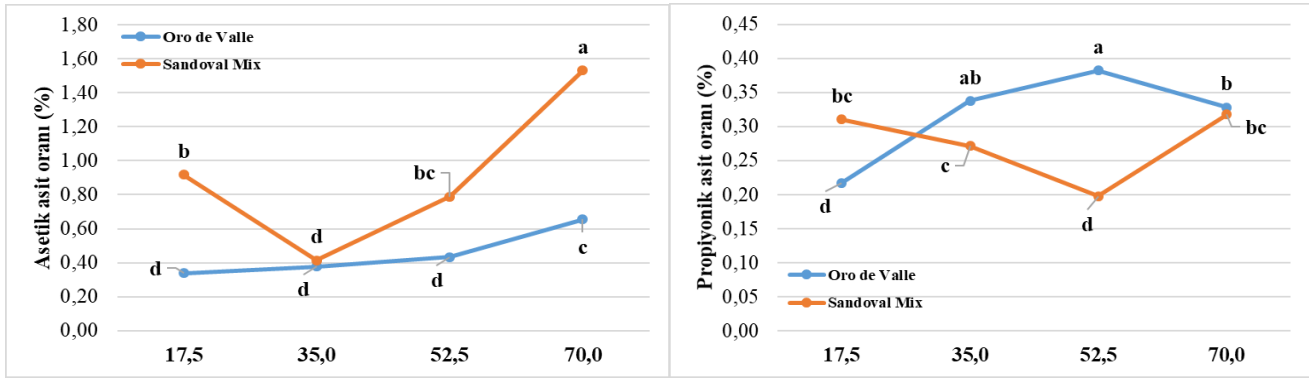
**Çizelge 7.** Farklı sıra aralıkları ile yetiştirilen kinoa çeşitlerinin Asetik asit ve Propiyonik asit oranları

Sıra aralıkları	Asetik asit oranı (%)			Propiyonik asit oranı (%)		
	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama	Oro de Valle	Sandoval Mix	Ortalama
17.5 cm	0.34	0.92	0.63 b	0.22	0.31	0.26 b
35.0 cm	0.38	0.41	0.40 c	0.34	0.27	0.30 a
52.5 cm	0.43	0.79	0.61 b	0.38	0.2	0.29 ab
70.0 cm	0.66	1.53	1.09 a	0.33	0.32	0.32 a
<b>Ortalama</b>	0.45 b	0.91 a		0.32 a	0.27 b	
<b>LSD<sub>(0.05)</sub></b>	Ç: 0.09**, SA: 0.13**, Ç x SA: 0.18**			Ç: 0.03**, SA: 0.04*, Ç x SA: 0.05**		
<b>V.K. (%)</b>	15.17			10.22		

\*\* ve \* sırasıyla %1 ve %5 ihtimal seviyesinde önemlidir. a, b, c; aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında önemli bir farklılık bulunmamaktadır. Ç: Çeşit, SA: Sıra aralığı, V.K.: Varyasyon katsayısı



Propiyonik asit, keskin koku ve tat üretir. Genellikle propiyonik asit iyi silolanmış ve fermente olmuş silajlarda düşük miktarlarda bulunur. Silaj çok nemli (<%25 kuru madde) olmadıkça, çoğu silaj çok düşük miktarlarda propiyonik asit (<%0.2 ila %0.3) içerir. Propiyonik asit oranı üzerine farklı çeşit ve sıra aralıklarının test edildiği mevcut çalışmada ise Sandoval Mix çeşidinin (%0.27) Oro de Valle çeşidine (%0.32) göre daha düşük bir propiyonik asit içeriğine sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 7). Sıra aralığı açısından değerlendirildiğinde, en düşük propiyonik asit oranı %0.26 ile dar sıra aralığında (17.5 cm) yapılan ekimlerde, en yüksek oranlar (%0.30-0.32) ise 35.0 ve 70.0 cm sıra aralığında ekilen bitkilerden alındığı belirlenmiştir (Çizelge 7). Mevcut çalışmadan elde edilen bu oranların bir silajda olması gereken değerlerle uyumlu, Fang ve ark. (2022) tarafından kinoa silajından belirlenen propiyonik asit oranından ise (%0.65) düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 3. Asetik asit ve Propiyonik asit oranı üzerine çeşit x sıra aralığı interaksiyonunun etkisi

Çeşit x sıra aralığı interaksiyonu açısından değerlendirildiğinde en yüksek asetik asit oranı 70.0 cm sıra aralığında ekilen Sandoval Mix çeşidinde, en düşük asetik asit oranları ise 35.0 cm sıra aralığında ekilen Sandoval mix çeşidi ile 17.5, 35.0 ve 52.5 cm sıra aralığında ekilen Oro de Valle çeşidinde belirlenmiştir (Şekil 3). Oro de Valle çeşidinde asetik asit oranları 17.5, 35.0 ve 52.5 cm sıra aralıklarında değişmezken, Sandoval Mix çeşidinde ise asetik asit oranları 17.5 cm sıra aralığına göre 35.0 cm sıra aralığında düşüş göstermiş ve daha sonraki sıra aralıklarında ise artış göstermiştir. Bu da, çeşit x sıra aralığı interaksiyonunun önemli çıkmasına neden olmuş olabilir. Şekil 3 incelendiğinde, en yüksek propiyonik asit oranının 52.5 cm sıra aralığında ekilen Oro de Valle çeşidinde, en düşük oranların ise 17.5 cm sıra aralığında ekilen Oro de Valle ile 52.5 cm aralığında ekilen Sandoval Mix çeşitlerinden belirlendiği görülmüştür. Propiyonik asit içeriği Sandoval Mix çeşidinde 52.5 cm'ye kadar düşüş ve sonrasında artış gösterirken, Oro de Valle çeşidinde ise tam tersi bir durum oluşmuş ve bu da, çeşit x sıra aralığı interaksiyonunun önemli çıkmasına neden olmuş olabilir (Şekil 3).

### Bütirik asit oranı (%)

Bütirik (tereyağı) asidi bakterileri proteinleri parçalayarak amin ve amonyanın açığa çıkmasına neden olmakta ve böylece proteinlerin biyolojik değerinin düşmesine neden olmaktadır. Bu yüzden silo yemlerde tereyağı asidi hiç istenmez. Genellikle silajlar %0.1-0.7 aralığında bir değere sahiptirler (Woolfort, 1984; Weinberg ve Ashbell, 2003). Mevcut çalışmada bütirik asit oranı çeşitler arasında önemli bulunmuş ve Sandoval Mix çeşidi %0.22'lik bir oranla Oro de Valle çeşidinden daha düşük bir bütirik asit içeriğine sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 8). Oluşan bu farklılık çeşitlerin kuru madde oranı, pH ve laktik asit içeriklerinin aynı olmamasından kaynaklanmış olabilir. Çünkü silajın bütirik asit oranı bu değerlerle doğrudan ilişkilidir. Kinoa bütirik asit oranlarının çeşitler arasında farklılığını belirlemeye yönelik bir çalışma mevcut değildir. Ancak tek bir çeşit kullanılarak yapılan kinoa silajında bütirik asit içeriğini Podkowka ve ark. (2018) %0.04, Yacout ve ark. (2021) %0.11 ve

Kuru Şartlarda Farklı Sıra Aralıkları ile Yetiştirilen Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Çeşitlerinin Silaj Kalitesinin Belirlenmesi

Fang ve ark. (2022) ise %0.43 olarak belirlemişlerdir. Diğer taraftan yem kaynağı olarak değerlendirilen farklı bitkilerde silaj bütirik asit oranlarının çeşitler arasında farklılık gösterdiğini rapor etmişlerdir (Kavut ve Soya, 2012; Yozgatlı ve ark., 2019).

**Çizelge 8.** Farklı sıra aralıkları ile yetiştirilen kinoa çeşitlerinin ortalama bütirik asit oranları (%)

Çeşitler (Ç)	Sıra aralıkları (SA) (cm)				Ortalama
	17.5	35.0	52.5	70.0	
Oro de Valle	0.23	0.24	0.25	0.24	0.24 a
Sandoval Mix	0.22	0.24	0.22	0.19	0.22 b
Ortalama	0.23	0.24	0.23	0.21	
LSD (0.05)	Ç: 0.01**, SA: ö.d., Ç x SA: ö.d.				
V.K. (%)	6.87				

\*\* %1 ihtimal seviyesinde önemli, ö.d ise önemsizdir. a, b, c; aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında önemli bir farklılık bulunmamaktadır. Ç: Çeşit, SA: Sıra aralığı, V.K.: Varyasyon katsayısı

## SONUÇ

Mikroklima özelliğe sahip Iğdır ili kuru koşullarda silaj kalite performansları üzerine farklı sıra aralıkları ve kinoa çeşitlerinin test edildiği mevcut çalışmada incelenen parametrelerin çeşit ve sıra aralıkları açısından önemli farklılıklar gösterdiği ortaya konmuştur. Mevcut sonuçlar dikkate alındığında uygun bir silaj materyali için çeşit ve sıra aralıklarından elde edilen yemin kuru madde oranı ve laktik asit içeriklerinin düşük, amonyak ve ham kül içeriklerinin yüksek ve diğer kalite parametrelerinin ise arzu edilen seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Bu verilere göre kaliteli bir silaj materyali elde edebilmek için kinoa bitkisinde kuru madde oranını ve laktik asit oluşumunu arttıran, pH'yı ve amonyak üretimini düşüren uygun katkı maddelerinin (örneğin tahıl kırmaları, melas, pancar posası ve mikrobiyal inokulantlar gibi) kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Iğdır Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "ZİF0321Y08" kodlu proje ile desteklenmiş ve finansman katlıklarından dolayı BAP Birimine teşekkür ederiz.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Acar Z, Sabancı, C O, Tan M, Sancak C, Kızılışımşek M, Bilgili U, Ayan İ, Karagöz A, Mut H, Önal Aşçı Ö, Başaran U, Kır B, Temel S, Bengisu Y, Ayşe G, Kırbaş R, Pelen MA, 2015. Yem Bitkileri Üretiminde Değişimler ve Yeni Arayışlar. Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi, Ankara.
- Alatürk F, Çınar C, Gökkuş A, 2021. Farklı sıra aralıklarının bazı yem bezelyesi çeşitlerinin verim ve kalitesi üzerine etkileri. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 8(1): 53-57.
- AOAC, 1990. Official Methods of Analysis, 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Inc., Arlington.
- AOAC, 1997. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists. 16. ed. 3. revision. Arlington, VA, USA.
- Bertero, HD, Ruiz RA, 2010. Reproductive Partitioning in Sea Level Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Cultivars. Field Crops Research, 118: 94-101.
- Bolsen KK, 1995. Silage Basic Principles. In Forages Vol. II. The Science Grassl and Agriculture. (R.F. Barnes, D.A. Miller, C.J. Nelson Eds.), Iowa Stat Univ. Pres, Ames, Iowa, USA, p: 163-176.
- Collins M, Fritz JO, 2003. Forage quality. In R.F. Barnes, C.J. Nelson, M. Collins, & K.J. Moore (Eds.), Forages (pp.363-390). Blackwell Publishing, Ames IA.

- Çağlayan B, Kökten K, 2021. Bingöl Koşullarında Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Genotiplerinin Adaptasyonu. Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 16(2); 220-225.
- De Baere S, Eeckhaut V, Stepepe M, De Maesschalck C, De Backer P, Van Immerseel F, Croubels S, 2013. Development of a HPLC-UV method for the quantitative determination of four short-chain fatty acids and lactic acid produced by intestinal bacteria during in vitro fermentation. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 80C:107-115.
- Erdoğan H, Koca YO, 2020. Effect of Quinoa-Corn Intercropping Production System on Yield and Quality of Mixture Silage. Turkish Journal of Range and Forage Science (TJRFS), 1(2): 57-65.
- Fales SL, Fritz JO, 2007. Factors Affecting Forage Quality. Forages. Ed. Barnes, R. F., Nelson, C. J., Moore, K. J. and Collins, M. 6th Edition Vol. II Chapter 37, A Blackwell Publishing, pp. 569-580.
- Fang D, Dong Z, Wang D, Li B, Shi P, Ya J, Zhuang D, Shao T, Wang W, Gu M, 2022. Evaluating the Fermentation Quality and Bacterial Community of High-Moisture Whole-Plant Quinoa Silage Ensiled with Different Additives. Applied Microbiology, 132: 3578-3589.
- FAO, 2008. Land and Plant Nutrition Management Service. Available from, [www.fao.org/ag/agl/agll/spush](http://www.fao.org/ag/agl/agll/spush). (25.09.2021).
- Filya İ, 2001. Silaj Fermantasyonu. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 32(1), 87-93.
- Geren H, Kavut YT, 2019. İkinci Ürün Koşullarında Yetiştirilen Bazı Sorgum (*Sorghum* sp.) Türlerinin Mısır (*Zea mays* L.) ile Verim ve Silaj Kalitesi Yönünden Karşılaştırılması Üzerine Bir Araştırma. Ege Üniversitesi Ziraat Fak. Dergisi, 46(1): 9-16.
- Jacobsen SE, Quispe H, Mujica A, 2001. Quinoa: An Alternative Crop for Saline Soils in The Andes. Scientists and Farmer-Partners in Research for the 21st Century, CIP Program Report 1999-2000, pp: 403-408.
- Jung HG, 2012. Forage Digestibility: The Intersection of Cell Wall Lignification and Plant Tissue Anatomy. Available at: <https://animal.ifas.ufl.edu/apps/dairymedia/rns/2012/12jungrns2012.pdf>.
- Kacar B, 2012. Toprak Analizleri. Nobel Akademik Yayıncılık, Yayın No: 484, Ankara.
- Kacar B, Katkat AV, Öztürk S, 2006. Plant Physiology. 2. ed. Ankara: Nobel Publication Distribution.
- Kavut YT, Soya H, 2012. Ege Bölgesi Koşullarında Bazı Mısır (*Zea mays* L.) Çeşitlerinin Silaj Kalite Özellikleri Üzerinde Bir Araştırma. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 49(3): 223-227.
- 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*) Grown in Rainfed Conditions. Turkish Journal of Agriculture Natural Science, 9(2): 340-349.
- Keskin B, Temel S, Çakmakçı S, Tosun R, 2021. Bazı *Amaranthus* spp. çeşitlerinin kurak ve sululu şartlardaki tohum verimleri ve verim unsurları üzerine araştırma. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 52(1), 11-17. <https://doi.org/10.17097/ataunizfd.715545>.
- Kılıç A, 1986. Silo Yemi (öğretim, öğrenim ve uygulama önerileri). Bilgehan Basım Evi, İzmir, 350.
- Koyro HW, Eisa SS, 2007. Effect of salinity on composition, viability and germination of seeds of *Chenopodium quinoa* Willd., Plant and Soil, 302: 79-90.
- Lyons RK, Machen RV, Forbes TDA, 1999. Why Range Forage Quality Changes. Texas Agric. Ext. Serv., B - 6036, p. 7.
- McDonald P, Henderson AR, Heron SJE, 1991. The Biochemistry of Silage. Second Edition, Chalcombe Publ., Marlow, UK. pp. 1-340.
- Meeske R, 2005. Silage additives: Do they Make a Difference?. South African Journal of Animal Scienc, 6, 49-55.
- Menke KH, Huss W, 1975. Tierernahrung und Futtermittelkunde. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart. p. 74-79.
- MGM, 2022. Başbakanlık DMİ Genel Müdürlüğü Meteoroloji Bültenleri, Ankara.
- Önal Aşçı Ö, Acar Z, 2018. Kaba Yemlerde Kalite. Pozitif Matbaacılık ve Ambalaj Sanayi Ticaret Limited Şirketi, Ankara.
- Peterson AJ, Murphy KM, 2015. Quinoa Cultivation for Temperate North America: Considerations and Areas for Investigation, In Quinoa: Improvement and Sustainable Production. Eds., Murphy K.M., Matanguihan J.G., Hoboken: Wiley-Blackwell.
- Podkówka Z, Gęsiński K, Podkówka L, 2018. The Influence of Additives Facilitating Ensiling on the Quality of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Silage. Journal of Central European Agriculture, 19(3), 607-614.
- Razzaghi F, Jacobsen SE, Jensen CR, Andersen MN, 2015. Ionic and photosynthetic homeostasis in quinoa challenged by salinity and drought—mechanisms of tolerance. Funct. Plant Biol. 42: 136-148.
- Rivera D, Parish J, 2010. Interpreting Forage and Feed Analysis Reports. 2620, Mississippi State University Extension Service, Publication 2620.
- Sayın HO, 2019. Iğdır İli Hayvancılığında Kullanılan Mısır Silajlarının Kimyasal Kompozisyonları, Silaj Kalitesi ve Aerobik Stabilitelerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Iğdır, 36.

- Seydoşoğlu S, 2018. Farklı Oranlarda Karıştırılan Yem Bezelyesi (*Pisum sativum* L.) ve Arpa (*Hordeum vulgare* L.) Hâsıllarının Silaj Kalitesine Etki Eden Organik Asit Oranlarının Belirlenmesi. Anadolu I. Uluslararası Multidisipliner Çalışmalar, 978-605-893.
- Sönmez B, 2008. Türkiye Çoraklık Kontrol Rehberi. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Toprak Gübre ve Su Kaynakları Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Teknik Yayın No: 33, Ankara.
- Tan M, Temel S, 2012. Alternatif Yem Bitkileri. Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Ders Yayınları No: 246, Erzurum.
- Tan M, Temel S, 2017. Erzurum ve Iğdır Şartlarında Yetiştirilen Farklı Kinoa Genotiplerinin Kuru Madde Verimi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7(4): 257-263.
- Tan M, Temel S, 2019. Her Yöneyle Kinoa, Önemi, Kullanılması ve Yetiştiriciliği. Iksad Publishing House, Ankara.
- Tan M, Temel S, 2020. Doğu Anadolu'nun Kuru Şartlarında Farklı Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Çeşit Kaba Yem Üretimlerinin Belirlenmesi. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 6 (3): 554-551.
- Temel I, Keskin B, 2019a. Farklı Sıra Arası ve Sıra Üzeri Mesafelerinin Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.)'nın Besin İçeriğine Etkisi. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi (UTYHBD), 5(1): 110-116.
- Temel I, Keskin B, 2019b. Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.)'nın Ot Verimi ve Bazı Verim Unsurlarına Farklı Sıra Üzeri ve Sıra Arası Mesafelerin Etkileri. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9(1): 522-532.
- Temel S, Keskin B, 2022a. Determination of Forage Quality Properties of Plant Parts in Different Amaranth Varieties Cultivated under Irrigated and Rainfed Conditions. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 53(2): 122-132.
- Temel S, Keskin B, 2022b. Alternatif Yem Kaynağı Olarak Selvi Sirken Bitkisinde Farklı Ekim ve Hasat Dönemlerinin Ot Verim ve Bazı Verim Bileşenlerine Etkisi. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 8(1): 92-107.
- Temel S, Keskin B, Çakmakçı S, Tosun R, 2020. Sulu ve Kuru Koşullarda Farklı Amaranth Türlerine Ait Çeşitlerin Ot Verim Performanslarının Belirlenmesi. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 6(3): 615-624.
- Temel S, Şahin K, 2011. Iğdır İlinde Yem Bitkilerinin Mevcut Durumu, Sorunları ve Çözüm Önerileri. YYÜ Tarım Bilimleri Dergisi, 21(1): 64-72.
- Temel S, Şimşek U, 2011. Iğdır Ovası Toprakların Çoraklaşma Süreci ve Çözüm Önerileri. Alinteri Journal of Agricultural Science, 21(B): 53-59.
- Temel S, Tan M, 2020. Kuru Koşullarda Yetiştirilen Farklı Kinoa Çeşitlerinin Kaba Yem Kalite Özellikleri Açısından Değerlendirilmesi. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 6(2): 347-354.
- 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.
- Üke O, 2016. Effects of Harvest Times on Herbage Yield and Quality of Quinoa and Teff Plants. Yüksek Lisans Tezi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Van Schooten HA, Pinxterhuis JB, 2003. Quinoa as an Alternative Forage Crop in Organic Dairy Farming. Optimal Forage Systems for Animal Production and the Environment Grassland Science in Europe, 26-28 May 2003, Pleven, Bulgaria, Vol: 8, p: 445- 448.
- Van Soest PJ, Robertson JD, Lewis BA, 1991. Methods for Dietary Fibre, Neutral Detergent Fibre and Non-Starch Polysaccharides in Relation to Animals Nutrition. Journal of Dairy Science, 74: 3583-3597.
- Weinberg ZG, Ashbell G, 2003. Engineering Aspects of Ensiling. Biochemical Engineering Journal, 13: 181-188.
- Woolfort MK, 1984. Silaj Mayası. Grassland Research Inst, Hurley, İngiltere, s.350.
- Yacout MH, Salama R, Elgzar MIT, Awad AA, 2021. *In Vivo* and *in Vitro* Studies to Evaluate Nutritional Value of (*Chenopodium quinoa* Wild.) as Unconventional Forage resource for Feeding Ruminants. Archives of Agricultural Sciences Journal, 4(1): 1-18.
- Yozgatlı O, Başaran U, Gülümser E, Mut H, Çopur Doğrusöz M, 2019. Yozgat Ekolojisinde Bazı Mısır Çeşitlerinin Morfolojik Özellikleri, Verim ve Silaj Kaliteleri. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi, 22(2): 170-177.

### Ekim Zamanı ve Sıra Arası Uygulamalarının Nohut Çeşitlerinde Verim ve Verim Özellikleri Üzerine Etkileri

Haluk KULAZ<sup>2</sup>, Mustafa ÇİRKA<sup>1,2\*</sup>, Fatih ERDİN<sup>3</sup>, İshak BARAN<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu araştırma 2016 ve 2017 yıllarında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi araştırma ve uygulama alanında 3 Ekim zamanı (28 Mart, 8 Nisan ve 22 Nisan) ve 3 sıra arası mesafesinin (15 cm, 30 cm ve 45 cm) ve 2 nohut çeşidinde (Azkan ve Çağatay) bitkisel ve verim özellikleri üzerine etkilerini belirlemek üzere yapılmıştır. Deneme tesadüf bloklarında bölünen bölünmüş parseller deneme desenine göre ve üç tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Bütün faktörlerin baklada tane sayıları üzerindeki etkileri önemsiz olmuştur. İki yıllık araştırmanın birleştirilmiş ortalama sonuçlarına göre bitki boyları 31.68-39.98 cm, bitki dal sayıları 3.25-7.65 adet bitki<sup>-1</sup>, ilk bakla yüksekliği 16.10-25.58 cm, bitkide bakla sayısı 6.69-16.95 adet bitki<sup>-1</sup>, bitkide tane sayısı 5.98-16.78 adet bitki<sup>-1</sup>, 100 tane ağırlığı 30.39-37.51 g, biyolojik verim 147-883 kg da<sup>-1</sup>, tane verimi 27.83-121.63 kg da<sup>-1</sup> ve hasat indeksi % 23.75-%51.57 arasında yer almıştır. En yüksek tane verimi Çağatay çeşidinin 15 cm sıra arası ve 28 Mart ekimlerinden ve en yüksek biyolojik verim (883 kg da<sup>-1</sup>) Çağatay çeşidinin 45 cm sıra arası ve 28 Mart ekimlerinden elde edilmiştir. Geciken ekim zamanının bütün özelliklerde gerilemeye neden olduğu, bu sebeple yüksek değerler elde etmek için erken tarihte ekim yapılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Tane verimi dışında en yüksek değerlerin 45 cm sıra arası ekimlerinden alındığı, bu nedenle yüksek bitkisel verimleri için sıra arası mesafenin daha geniş tutulması gerektiği, dar alanda bitkiler arası rekabetin bu verimleri sınırladığı görülmüştür. Van koşullarında 15 cm sıra arasında 28 Mart tarihinde yapılacak ekimlerin yüksek tane verimi için uygun olsa da diğer özelliklerde yüksek değerler elde etmek için daha geniş aralıklarda ekim yapılması gerektiği ve ekim zamanının sıra arası mesafeye göre bitkisel ve verim özellikleri üzerinde daha çok sınırlayıcı etkiye sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Ekim tarihi *Cicer arietinum*, sıra arası mesafe, verim özellikleri

#### The Effects of Sowing Date and Row Spacing Applications on Yield and Yield Properties of Chickpea

**ABSTRACT:** This research was carried out in 2016 and 2017 growing seasons in Van Yuzuncu Yıl University Faculty of Agriculture research and application area on 3 sowing times (28 March, 8 April and 22 April), 3 row spacing (15 cm, 30 cm and 45 cm) and 2 chickpea cultivars (Azkan and Çağatay) to determine the effects on vegetative and yield characteristics. The experiment was carried out according to split split plot design in randomized blocks with three replications. The effects of all factors on the number of grains per pod were insignificant. According to the combined average results of the two-year study, the plant height is 31.68-39.98 cm, the number of branches is 3.25-7.65 units plant<sup>-1</sup>, the first pod height is 16.10-25.58 cm, the number of pods per plant is 6.69-16.95 units plant<sup>-1</sup>, the number of seeds per plant is 5.98-16.78 units plant<sup>-1</sup>, 100 grain weight was 30.39-37.51 g, biological yield was 147-883 kg da<sup>-1</sup>, grain yield was 27.83-121.63 kg ha<sup>-1</sup> and harvest index was between 23.75-51.57%. The highest grain yield was obtained from 15 cm row spacing and 28 March sowing of Çağatay variety, and the highest biological yield (883 kg da<sup>-1</sup>) was obtained from 45 cm row spacing and 28 March sowing of Çağatay variety. It has been revealed that delayed sowing time causes regression in all properties, therefore, early sowing is required to obtain high values. It was observed that the highest values were obtained from the 45 cm row spacing, except for the grain yield. It was concluded that although the sowing to be made on March 28 between 15 cm rows in Van conditions is suitable for high grain yield, it is necessary to sow at wider intervals to obtain higher values in other characteristics and sowing time has more limiting effects on vegetative and yield characteristics than row spacing has been reached.

**Keywords:** Sowing date *Cicer arietinum*, Row spacing, Yield characteristics

<sup>1</sup>Mustafa ÇİRKA ([Orcid ID: 0000-0001-6506-7407](https://orcid.org/0000-0001-6506-7407)), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, İğdır, Türkiye

<sup>2</sup>Haluk KULAZ ([Orcid ID: 0000-0003-3044-5046](https://orcid.org/0000-0003-3044-5046)), Mustafa ÇİRKA ([Orcid ID: 0000-0001-6506-7407](https://orcid.org/0000-0001-6506-7407)), İshak BARAN ([Orcid ID: 0000-0002-6299-8043](https://orcid.org/0000-0002-6299-8043)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

<sup>3</sup>Fatih ERDİN ([Orcid ID: 0000-0002-1338-5582](https://orcid.org/0000-0002-1338-5582)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Özalp Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Tarla Bitkileri Programı, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa ÇİRKA, e-mail: m\_cirka@hotmail.com

## GİRİŞ

İnsanoğlu tarafından kültüre alınan ilk bitkilerden biri olan nohut, tek yıllık olmasına karşın kuvvetli kök yapısına sahip bir yemeklik tane baklagildir (Şehirli, 1988; Çiftçi ve Adak 2009). Araştırmalar nohutun %12.6-29 arasında protein, %10.6-16.6 arasında diyetel lif barındırdığını ve bunlarla beraber mineral madde ile vitamin bakımından da zengin olduğunu göstermiştir. Bu özellikleri sebebiyle nohut insan beslenmesinde çok tercih edilen bir bitki haline gelmiştir (Wood ve Grusak, 2007; Aydoğan ve ark., 2011). Bunların dışında nohutun sap kısmıyla hayvan beslenmesinde kullanılmaktadır (Bampidis ve Chritodoulou, 2011; Kaplan ve ark., 2015). 2017 yılı verilene göre Dünya’da 14.6 milyon ha alanda 14.7 milyon ton nohut üretilmiştir. 2018 yılında 514.4 bin ha alanda 630 bin ton üretimle nohut Türkiye’de yemeklik tane baklagiller arasında ilk sırada gelmektedir (FAO, 2019). Bu yönüyle 2017 yılı FAO verilerine göre Türkiye 223.2 bin ton nohut ihracatıyla 35.1 milyon dolar gelir etmiş, 90.2 bin ton ithalat karşılığında da 130.7 milyon dolar döviz ödemesi gerçekleştirmiştir (FAO, 2020). Bu durum, Türkiye’de nohut üretiminin artırılması gerektiğini ortaya koymaktadır (Ölmez ve ark., 2020).

Son yıllarda birim alandan yüksek ve kaliteli ürün elde etmek, tarımsal üretimin en öncelikli konusu haline gelmiştir. Bunu gerçekleştirmenin yollarından bazıları da uygun çeşitlerin, ideal ekim zamanı ve sıra arası mesafelerle ekilerek üretilmesidir. Ekim zamanının aşırı erken olmasından kaynaklanan aşırı vejetatif büyüme bitkilerin hastalıklara karşı hassas hale gelmesine neden olmaktadır. Topraktaki nemin azaldığı dönemde yapılan geç ekimlerde ise bitkilerde çıkış kayıpları artmakta ve toplam verimde azalmalar meydana getirmektedir (Erman ve Tüfenkçi, 2004). Geç ekim nohutun bitki boyu, bitkide bakla sayısı, ilk bakla yüksekliği, 100 tane ağırlığı ve protein içeriğini düşürmektedir (Ceran, 2015). Temel üretim amacı bol ve kaliteli tane ürün elde etmek olan nohut üretiminde uygun sıra arasının belirlenmesi de büyük önem arz etmektedir (Ölmez ve ark., 2020).

Bu çalışmada Van İli koşullarında nohut çeşitlerinin uygun ekim zamanı ve sıra arası mesafelerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

## MATERYAL VE METOT

Araştırma 2016 ve 2017 yılları yazlık yetiştirme sezonlarında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi deneme ve uygulama alanında yürütülmüştür.

**Çizelge 1.** Yetiştirme sezonları, deneme alanı bazı iklim verileri\* (Anonim, 2017)

Aylar	Yağış (mm)			Sıcaklık (°C)			Nispi Nem (%)		
	2016	2017	UYO	2016	2017	UYO	2016	2017	UYO
Mart	30.2	34.7	40.8	3.0	3.2	3.8	63.2	64.6	66.5
Nisan	33.1	60.5	51.5	9.5	8.5	9.9	56.7	54.9	52.7
Mayıs	61.6	90.6	35	13.8	13.9	14.6	56.8	52.5	53.6
Haziran	36.3	0.0	1.06	18.0	19.5	19.2	50.0	39.9	43.3
Temmuz	1.6	3.3	5.4	22.3	23.9	22	43.9	30.6	45
<b>Toplam</b>	162.8	189.1	133.76						
<b>Ortalama</b>				13.32	13.8	13.9	54.12	48.5	52.22

\*Van Meteoroloji Bölge Müdürlüğü kayıtları

Denemede bitkisel materyal olarak kullanılan nohut çeşitlerinden Azkan Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsünden ve Çağatay Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsünden temin edilmiştir. Yetiştirme sezonlarında deneme alanlarının bazı iklim verileri Çizelge 1’de verilmektedir. Buna göre yağış toplamları 2016 sezonunda 162.8 mm, 2017 sezonunda 189.1 mm ve Uzun Yıllar Ortalaması (UYO) 133.76 mm’dir. Her iki sezon ve UYO sıcaklık ile nispi nem ortalamaları ise birbirine yakın seviyede seyretmiştir.

Araştırmanın yürütüldüğü alanın farklı noktalarından ve 0-20 cm derinlikten alınan toprak örneklerinin Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü laboratuvarı analiz sonuçları Çizelge 2’de verilmektedir. Buna göre deneme alanı toprakları tınlı tekstürel yapıda, tuz içeriği düşük, alkali reaksiyonlu, kireç ve fosfor düzeyi orta, organik madde miktarı yetersiz, potasyum içeriği ise yeterli düzeydedir.

**Çizelge 2.** Deneme alanı topraklarına ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler

Derinlik (cm)	Tekstür	pH	Tuz (%)	Kireç (%)	Organik Madde (%)	K (ppm)	P (ppm)
0-20	Tınlı	8.88	0.01	6.60	1.89	70	8.9

Denemede iki nohut çeşidi, üç sıra ara arası mesafe (15.30 ve 45 cm) ve üç ekim zamanı (25 Mart, 8 Nisan ve 22 Nisan) ve üç tekerrür olmak üzere deneme 54 parselden oluşturulmuştur. Tesadüf bloklarında bölünen bölünmüş parseller deneme desenine göre üç tekerrürden oluşan ana parsellere ekim zamanları, alt parsellere sıra araları ve altın altı parsellere ise nohut çeşitleri konulmuştur. Parseller 5 m boyunda ve 4 sıra şeklinde ayarlanarak, her sıraya 100 adet tohum ekilmiştir. Ekimle birlikte 16 kg da<sup>-1</sup> DAP ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) gübresi verilmiştir. Ölçüm ve tartımlar ilgili literatür doğrultusunda (Ceylan ve Sepetoğlu, 1979), hasat ve harmanlar elle yapılmıştır. Bitki Boyu, Bitki Dal Sayısı, İlk Bakla Yüksekliği, Bitkide Bakla Sayısı, Baklada Tane Sayısı, Bitkide Tane Sayısı gibi özellikler parsellerde hasat öncesi rastgele seçilen 20 bitkiden, Biyolojik Verim, Tane Verimi ve Hasat İndeksi gibi özellikler ise parsellerde kenar tesiri atıldıktan sonra geriye kalan alandaki bitkiler % 0.1 hassasiyete sahip tartıyla ölçülerek, 100 Tane Ağırlığı her parselden alınan tane verimlerinden 4 tekrarlı 100 tanenin ortalaması alınarak ve Hasat İndeksi ise Tane Veriminin Biyolojik Verime oranlanmasıyla elde edilmiştir.

**Çizelge 3.** Çalışmada yapılan tohum ekimi ve hasat tarihini dair bilgiler

Birinci yıl ekim ve hasat tarihileri (2016)			İkinci yıl ekim ve hasat tarihileri (2017)		
Çeşitler	Ekim tarihi	Hasat tarihi	Çeşitler	Ekim tarihi	Hasat tarihi
Azkan	25 Mart	10 Temmuz	Azkan	23 Mart	13 Temmuz
Çağatay		4 Temmuz	Çağatay		8 Temmuz
Azkan	8 Nisan	20 Temmuz	Azkan	9 Nisan	19 Temmuz
Çağatay		15 Temmuz	Çağatay		16 Temmuz
Azkan	22 Nisan	25 Temmuz	Azkan	25 Nisan	22 Temmuz
Çağatay		19 Temmuz	Çağatay		18 Temmuz

Verilerin analizlerinde CoStat 6.303 (CoHort software) istatistik programı, çoklu karşılaştırmalar ise LSD (0.05) testine göre yapılmıştır. 2016 ve 2017 yılları arasında önemli bir fark oluşmadığı için analizler her iki yılın birleştirilmiş ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir. Araştırmada bitki boyu (cm), bitki dal sayısı (adet bitki<sup>-1</sup>), ilk bakla yüksekliği (cm), bitkide bakla sayısı (adet bitki<sup>-1</sup>), baklada tane sayısı (adet bitki<sup>-1</sup>), bitkide tane sayısı (adet bitki<sup>-1</sup>), 100 tane ağırlığı (g), biyolojik verim (kg da<sup>-1</sup>), tane verimi (kg da<sup>-1</sup>) ve hasat indeksi (%) gibi özellikler incelenmiştir (Ceylan ve Sepetoğlu, 1979).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Varyans Analizleri

Çizelge 4’te verilen varyans analiz sonuçlarına göre; Ekim zamanlarının baklada tane sayısı ve 100 tane ağırlığı arasında oluşan farklar üzerinde istatistiki olarak önemli bir etkisi olmamıştır (P>0.05). Bunun dışında ekim zamanlarının bitki boyları arasında oluşan farklar üzerindeki etkisi önemli (P<0.05), geriye kalan diğer özellikler üzerindeki etkileri ise çok önemli (P<0.01) seviyede gerçekleşmiştir.

Sıra arası uygulamalarının ilk bakla yüksekliği ve baklada tane sayıları üzerindeki etkileri önemsiz ( $P>0.05$ ), 100 tane ağırlığı üzerindeki etkileri önemli ( $P<0.05$ ) ve incelenen diğer özellikler üzerindeki etkileri ise çok önemli ( $P<0.01$ ) olmuştur. Sıra Arası x Ekim Zamanı interaksiyonlarının baklada tane sayısı ve 100 tane ağırlıkları üzerindeki etkileri önemsiz ( $P>0.05$ ), bitki boyu ve bitkide bakla sayıları üzerindeki etkileri önemli ( $P<0.05$ ) ve incelenen diğer özellikler üzerindeki etkileri ise çok önemli ( $P<0.01$ ) seviyede gerçekleşmiştir. Çeşitlerin bitki dal sayısı, baklada tane sayısı, biyolojik verim ve hasat indeksleri üzerindeki etkileri önemsiz ( $P>0.05$ ), incelenen diğer özellikler üzerindeki etkileri ise çok önemli ( $P<0.01$ ) olmuştur. Çeşitler x Ekim Zamanı interaksiyonlarının ilk bakla yüksekliği, bitkide bakla sayısı, baklada tane sayısı, bitkide tane sayısı ve 100 tane ağırlığı üzerindeki etkileri önemsiz ( $P>0.05$ ), bitki boyu ve bitki dal sayıları üzerindeki etkileri önemli ( $P<0.05$ ), geriye kalan özellikler üzerindeki etkileri ise çok önemli ( $P<0.01$ ) bulunmuştur. Çeşitler x Sıra Arası interaksiyonlarının baklada tane sayıları üzerindeki etkileri önemsiz ( $P>0.05$ ), bitki dal sayısı ve tane verimi üzerindeki etkileri önemli ( $P<0.05$ ), incelenen diğer özellikler üzerindeki etkileri ise çok önemli ( $P<0.01$ ) seviyede gerçekleşmiştir. Çeşitler x Sıra Arası x Ekim Zamanı interaksiyonlarının bitki boyu ve baklada tane sayısı üzerindeki etkileri önemsiz ( $P>0.05$ ), geriye kalan özellikler üzerindeki etkileri ise çok önemli ( $P<0.01$ ) bulunmuştur.

Bu durumda uygulanan tüm faktörlerin ve bunların interaksiyonlarının baklada tane sayıları üzerindeki etkilerinin önemsiz ( $P>0.05$ ) olduğu görülmektedir.

#### Çizelge 4. İncelenen özelliklerin varyans analiz sonuçları

Kareler Ortalaması										
Kaynakları Varyasyon	Bitki Boyu		Bitki Dal Sayısı		İlk Yüksekliği	Bakla Sayısı	Bitkide Sayısı	Bakla Sayısı	Baklada Sayısı	Tane
Ekim Zamanı	68.22	*	29.89	***	33.27	**	104.37	***	0.002	
Sıra Arası	20.70	**	2.30	**	2.59		64.19	***	0.004	
SA x EZ	13.03	*	4.42	***	11.28	**	1.99	*	0.004	
Çeşitler	22.33	**	0.43		47.90	***	15.60	***	0.028	
Ç x EZ	10.66	*	1.07	*	4.51		0.66		0.005	
Ç x SA	16.99	**	0.99	*	14.07	**	7.42	**	0.005	
Ç x SA x EZ	5.35		1.28	**	15.41	**	5.24	**	0.006	

Kareler Ortalaması										
Varyasyon Kaynakları	Bitkide Sayısı	Tane	100 Ağırlık	Tane	Biyolojik Verim	Tane Verimi	Hasat İndeksi			
Ekim Zamanı	75.52	***	1.23		378728.9	***	15365.96	***	57.93	**
Sıra Arası	75.40	***	5.25	*	435519.2	***	423.42	***	36.72	**
SA x EZ	4.66	**	1.5		26872.96	***	255.29	**	32.1	**
Çeşitler	20.21	***	268.98	***	979.63		1111.12	***	10.26	
Ç x EZ	2.03		1.42		9168.46	**	419.44		153.45	***
Ç x SA	6.68	**	9.96	***	42379.68	***	209.31	**	238.73	***
Ç x SA x EZ	12.07	***	5.22	**	11317.02	***	1790.71	***	176.77	***

\* ( $P<0.05$ ) ortalamalar arasında %5 oranında önemli düzeyde fark bulunmaktadır.

\*\*/\*\* (P<0.01) ortalamalar arasında %1 oranında çok önemli düzeyde fark bulunmaktadır.

Herhangi bir (\*) sembolü olmayan özelliğin ortalamaları arasında istatistiki olarak önemli bir fark bulunmamaktadır.

#### Bitki boyu

Ekim zamanı, sıra arası ile çeşit ortalamalarına göre bitkide boyları arasında oluşan farklar çok önemli ve interaksiyonlara göre ise önemli olmuştur (Çizelge 4).

Ekim zamanları (EZ) ortalamalarına göre bitki boyları 33.99-37.75 cm arasında değişmiş ve en yüksek aynı grupta yer alan EZ-1 ile EZ-2 (sırasıyla 25 Mart ile 8 Nisan) ve en düşük EZ-3 (22 Nisan) ortalamalarından alınmıştır. Sıra arası (SA) ortalamalarına göre bitki boyları bitki boyları 34.92-36.88 cm arasında değişmiş, en yüksek aynı grupta yer alan SA-2 ile SA-3 (30 cm ile 45 cm) ve en düşük



SA-1 (15 cm) ortalamalarından alınmıştır. Çeşitlerin ortalamalarına göre bitki boyları 35.51-36.80 cm arasında değişmiş ve en yüksek Azkan çeşidinden alınmıştır (Çizelge 5). Ekim zamanı, sıra arası ve çeşitlerin interaksiyonlarına göre bitki boyları 31.68-39.98 cm arasında değişmiş, en yüksek ve en düşük değerler aynı grupta yer alan pek çok sayıda interaksiyondan elde edilmiştir (Çizelge 4). Benzer bir araştırmada (Oğuz ve Erman, 2021), ekim zamanı ve çeşitlerin bitki boyu üzerinde çok önemli etkilerinin olduğu ve en yüksek ortalama bitki boyunun (58.4 cm) 1. ekim zamanından (3 Mart) elde edildiği belirlenmiştir. Bu durumda ekim zamanı geciktikçe yetersiz bitki besin maddesi alımına bağlı olarak bitki boyu kısalmaktadır (Ceritoğlu ve Erman, 2020). Araştırmamıza benzer şekilde ekim zamanının bitki boyu üzerinde önemli etkisi olduğu çeşitli araştırmalarda belirlenmiş ve bitki boyları 30.50-47.43 cm (Ercan ve ark., 2019) ile 38.23-41.93 cm (Yalçın ve ark., 2018) arasında tespit edilmiştir. Diğer taraftan Siirt koşullarında yürütülen bir araştırmada (Ölmez ve ark., 2020), bitki boyları 38.7-42.5 cm arasında ve en yüksek 25 cm sıra arası mesafeden alınarak, farklı sıra arası mesafelerin bitki boyunu önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Bu araştırmada yetiştirme sezonu içinde alınan düzenli yağışların bitki boyunu uzattığı belirlenmiştir. Araştırmamızda elde edilen bulgular bahsi geçen literatürle uyum göstermektedir.

### Bitki dal sayısı

Bitki dal sayısı üzerinde ekim zamanı, sıra arası ortalamalarının ve faktörlerin etkileşimini etkisi istatistiksel olarak çok önemli ( $P<0.01$ ) görülürken, çeşit ortalamalarının etkisinin önemli ( $P>0.05$ ) olmadığı tespit edilmiştir (Çizelge 4).

Ekim zamanı ortalamalarına göre bitki dal sayıları 3.96-6.42 dal bitki<sup>-1</sup> arasında değişmiş, en yüksek EZ-2 (8 Nisan) ve en düşük EZ-3 (22 Nisan) ortalamalarından elde edilmiştir. Sıra arası ortalamalarına göre bitki dal sayıları 4.74-5.39 dal bitki<sup>-1</sup> arasında değişmiş, en yüksek SA-3 (45 cm) ve en düşük aynı grupta yer alan SA-1 ile SA-2 (sırasıyla 15 cm ile 30 cm) ortalamalarından alınmıştır. Çeşitlerin ortalamalarına göre bitki dal sayıları 4.89-5.06 dal bitki<sup>-1</sup> şeklinde gerçekleşmiştir (Çizelge 5). Ekim zamanı, sıra arası ve çeşitlerin interaksiyonlarına göre bitki dal sayıları 3.25-7.65 dal bitki<sup>-1</sup> arasında değişmiş, en yüksek aynı grupta yer alan Çağatay ve Azkan çeşitlerinin EZ-2 x SA-3 (8 Nisan x 45 cm) interaksiyonlarından ve en düşük aynı grupta yer alan çok sayıda interaksiyondan alınmıştır (Çizelge 4). Benzer bir araştırmada (Oğuz ve Erman, 2021) ekim zamanının ana dal sayısı üzerinde çok önemli etkisi olduğu ve en yüksek ana dal sayısının 3 Mart ve 8 Nisan ekimlerinden (sırasıyla 1.8 ve 1.7 adet bitki<sup>-1</sup> elde edildiği belirlenmiştir. Aynı şekilde bir araştırmada (Ercan ve ark., 2019) ekim zamanının ana dal sayısını önemli ölçüde etkilediği ve 1.71-2.73 adet bitki<sup>-1</sup> ile en yüksek birinci ekim zamanında alındığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte bir araştırmada (Ölmez ve ark., 2020), yan dal sayıları 3.2-3.8 adet bitki<sup>-1</sup> arasında değişmiş, en yüksek değer araştırmamızda olduğu gibi en geniş sıra arası mesafeden alındığı ve sıra mesafesi arttıkça yan dal sayısının da arttığı belirlenmiştir. Sıra arası mesafe yönünden bulgularımız, benzer diğer araştırmaların (Tosun ve Eser, 1975; Sharar ve ark., 2001) sonuçlarıyla da uyumludur.

### İlk bakla yüksekliği

İlk bakla yüksekliğinde ekim zamanı, çeşitlerin ortalamaları ve faktörlerin interaksiyonları arasında oluşan farklar çok önemli iken, sıra arası ortalamalarında ise önemsiz bulunmuştur (Çizelge 4).

Ekim zamanı ortalamasına göre ilk bakla yükseklikleri 12.01-23.60 cm arasında değişmiş, en yüksek EZ-1 (25 Mart) ve en düşük aynı grupta yer alan EZ-2 ile EZ-3 (sırasıyla 8 Nisan ile 22 Nisan) ortalamalarından elde edilmiştir. Sıra arası ortalamalarına göre ilk bakla yükseklikleri 21.44-22.07 cm arasında değişmiştir. Çeşitlerin ortalamalarına göre ilk bakla yükseklikleri 21.12-23.01 cm arasında

değişmiş ve en yüksek Azkan çeşidinin ortalamasından alınmıştır (Çizelge 4). Ekim zamanı, sıra arası ve çeşitlerin interaksiyonlarına göre ilk bakla yükseklikleri 16.10-25.58 arasında değişmiş, en yüksek Azkan çeşidinin EZ-1 x SA-1 (25 Mart x 15 cm) interaksiyonu başta olmak üzere aynı grupta yer alan diğer interaksiyonlardan ve en düşük Çağatay çeşidinin aynı grupta yer alan EZ-3 x SA-3 ile EZ-2 x SA-1 (sırasıyla 22 Nisan x 45 cm ve 8 Nisan x 15 cm) interaksiyonlarından elde edilmiştir (Çizelge 5).

Benzer bir çalışmada (Oğuz ve Erman, 2021), ekim zamanı ve çeşitlerin ilk bakla yüksekliği üzerinde çok önemli etkilerinin olduğu ve en yüksek ilk bakla yüksekliğinin (37.6 cm) 3 Mart ekimlerinden alındığı belirlenmiştir. Az dallanan, ilk bakla yüksekliği fazla ve yüksek boylu bitkiler makineli hasada daha uygundur (Oğuz ve Erman, 2021). Araştırmamızda olduğu gibi geciken ekim zamanının ilk bakla yüksekliğini önemli ölçüde düşürdüğü gözlenen bir çalışmada (Ercan ve ark. 2019), ilk bakla yükseklikleri 12.16-30.27 cm arasında ve en yüksek 1. ekim zamanından alınmıştır. Bulgularımız Gürbüz (2017) ile de benzerlik göstermektedir.

### **Bitkide bakla sayısı**

Ekim zamanı, sıra arası ile çeşit ortalamalarına ve interaksiyonlara göre bitkide bakla sayıları arasında oluşan farklar çok önemli olmuştur (Çizelge 4).

Ekim zamanı ortalamalarına göre bitkide bakla sayıları 9.34-14.13 bakla/bitki arasında değişmiş, en yüksek EZ-2 ve en düşük EZ-3 (sırasıyla 8 Nisan ve 22 Nisan) ortalamalarından elde edilmiştir. Sıra arası ortalamalarına göre bitkide bakla sayıları 9.58-13.32 bakla/bitki arasında değişmiş, en yüksek SA-3 ve en düşük SA-1 (sırasıyla 45 cm ve 15 cm) ortalamalarından alınmıştır. Çeşitlerin ortalamalarına göre bitkide bakla sayıları 11.05-12.12 bakla/bitki arasında değişmiş ve en yüksek Azkan çeşidinin ortalamalarından elde edilmiştir (Çizelge 5). Ekim zamanı, sıra arası ve çeşit interaksiyonlarına göre bitkide bakla sayıları 6.69-16.95 bakla/bitki arasında değişmiş, en yüksek Azkan çeşidinin aynı grupta yer alan EZ-2 x SA-3 ile EZ-2 x SA-2 (sırasıyla 8 Nisan x 45 cm ile 8 Nisan x 30 cm) ve en düşük aynı grupta yer alan Çağatay ve Azkan çeşitlerinin EZ-3 x SA-1 (22 Nisan x 15 cm) interaksiyonlarından alınmıştır (Çizelge 4). Benzer bir çalışmada (Oğuz ve Erman, 2021), ekim zamanı ve çeşitlerin bitkide bakla sayısı üzerinde çok önemli etkilerinin olduğu ve en yüksek bitkide bakla sayısının (23.3 adet bitki<sup>-1</sup>) 3 Mart ekimlerinden alındığı belirlenmiştir. Bitkide bakla sayısının 8 Nisan ekimlerinde 22 Nisan ekimlerine göre daha fazla olduğu (Gürbüz, 2017), bakla sayısının 20.33-36.67 adet bitki<sup>-1</sup> arasında (Ceran ve Önder, 2016) değiştiği ve ekim zamanının bitkideki bakla sayısını önemli ölçüde etkilediği (Biçer ve ark., 2017) ifade edilmiştir. Bulgularımız bitkide bakla sayısının ekim zamanından önemli ölçüde etkilendiği belirlenen ve en yüksek 1. Ekim zamanından olmak üzere 13.38-18.04 cm arasında (Ercan ve ark., 2019), Bulgularımız Topalak ve Ceyhan (2015)'in sonuçlarıyla da benzerdir. Sıra arası mesafelerin verileri önemli ölçüde etkilediği belirlenen bir çalışmada (Ölmez ve ark., 2020), bitkide bakla sayıları 12.8-16.6 arasında değişmiş ve en yüksek değer en düşük sıra arası mesafeden (25 cm) alınmıştır. Araştırmamızdaki en yüksek değer ise bunun aksine en yüksek sıra arası mesafeden (45 cm) elde edilmiştir. Bu yönüyle bulgularımız Togay ve Togay (2001) ile Yücel (2004)'ün sonuçlarıyla uyumludur.

### **Baklada tane sayısı**

Ekim zamanı, sıra arası ile çeşit ortalamalarına ve interaksiyonlara göre baklada tane sayıları arasında oluşan farklar önemsiz bulunmuştur (Çizelge 4). Buna göre oluşan baklada tane sayıları sırasıyla 1.05-1.10 adet, 1.05-1.08 adet, 1.05-1.09 adet ve 1.01-1.22 adet arasında değişmiştir (Çizelge 5). Bulgularımıza benzer şekilde bir çalışmada (Ercan ve ark., 2019) baklada tane sayıları 0.93-0.97 adet bitki<sup>-1</sup> arasında belirlenmiş ve ekim zamanının bu veriyi etkilemediği tespit edilmiştir. Benzer bir

araştırmada (Barary ve ark., 2003) elde edilen sonuçlar sıra arası mesafenin de baklada tane sayısını etkilemediği açıklanmıştır.

### Bitkide tane sayısı

Bitkide tane sayısı üzerinde ekim zamanı, sıra arası, çeşit ortalamaları ve interaksiyonlar arasında oluşan farkların çok önemli olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4). Ekim zamanı ortalamalarına göre bitkide tane sayıları 9.08-13.11 tane/bitki arasında değişmiş, en yüksek EZ-2 ve en düşük EZ-3 (sırasıyla 8 Nisan ve 22 Nisan) ortalamalarından alınmıştır. Sıra arası ortalamalarına göre bitkide tane sayıları 8.90-12.99 tane/bitki arasında değişmiş, en yüksek SA-3 ve en düşük SA-1 (sırasıyla 45 cm ve 15 cm) ortalamalarından elde edilmiştir. Çeşitlerin ortalamasına bitkide tane sayıları 10.28-11.50 tane/bitki arasında değişmiş ve en yüksek Azkan çeşidinden elde edilmiştir (Çizelge 5).

Ekim zamanı, sıra arası ve çeşit interaksiyonlarına göre bitkide tane sayıları 5.98-16.78 arasında değişmiş, en yüksek aynı grupta yer alan Azkan ile Çağatay çeşitlerinin EZ-2 x SA-3 (8 Nisan x 45 cm) interaksiyonlarından ve en düşük aynı grupta yer alan Çağatay çeşidinin EZ-3 x SA-1 ile EZ-1 x SA-1 (sırasıyla 22 Nisan x 15 cm ile 25 Mart x 15 cm) interaksiyonlarından elde edilmiştir (Çizelge 5). Ekim zamanının gecikmesiyle bitkide bakla sayısının önemli ölçüde azaldığı belirlenen bir araştırmada (Ercan ve ark., 2019), en yüksek 1. ekim zamanından (10 Nisan) olmak üzere tane sayıları 14.17-19.51 adet bitki<sup>-1</sup> arasında belirlenmiştir. Buna benzer şekilde araştırmamızdaki en yüksek değerler 8 Nisan ekimlerinden (2. ekim zamanı) alınmış, 25 Mart ekimleri (1. ekim zamanı) bitkide tane sayısı yönünden ikinci sırada gelmiştir. Siirt koşullarında yürütülen bir araştırmada (Ölmez ve ark., 2020) bitkide tane sayıları 13.5-17.3 adet bitki<sup>-1</sup> arasında, en yüksek 25 cm (en dar) ve en düşük 35 cm (en geniş) sıra arası mesafelerden alınarak artan sıra arası mesafenin bitkide tane sayısını düşürdüğü belirlenmiştir. Araştırmamızda bunun aksine artan sıra arası mesafenin bitkide tane sayısını da arttırdığı tespit edilmiştir. Bazı araştırmalarda (Tosun ve Eser, 1975; Akdağ, 1990) elde edilen sonuçlar bulgularımıza benzemekte ve değerlerimiz benzer araştırmalarda (Toğay ve ark., 2005; Doğan ve Çiftçi, 2019) elde edilen sonuçlar arasında yer almaktadır.

### 100 tane ağırlığı

100 tane ağırlıkları yönünden ekim zamanı arasında oluşan farklar önemsiz, sıra arası ortalamaları arasında oluşan farklar önemli, çeşit ortalamaları ve üçlü interaksiyonlar arasında oluşan farklar ise çok önemli bulunmuştur (Çizelge 4).

Ekim zamanı ortalamasına göre 100 ağırlıkları 33.82-34.33 arasında gerçekleşmiştir. Sıra arası ortalamasına göre 100 tane ağırlıkları 33.51-34.01 arasında değişmiş, en yüksek SA-2 ve en düşük SA-1 (sırasıyla 30 cm ve 15 cm) ortalamalarından alınmıştır. Çeşitlerin ortalamasına göre 100 tane ağırlıkları 31.81-36.27 g arasında değişmiş ve en yüksek Çağatay çeşidinden elde edilmiştir (Çizelge 5). Ekim zamanı, sıra arası ve çeşitlerin interaksiyonlarına göre 100 tane ağırlıkları 30.39-37.51 arasında değişmiş, en yüksek ve en düşük değerler aynı grupta yer alan çok sayıda interaksiyondan alınmıştır (Çizelge 4). Araştırmamızın aksine bir araştırmada (Ercan ve ark., 2019), ekim zamanlarının yüz tane ağırlığını önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir.

### Biyolojik verim

Ekim zamanı, sıra arası ortalamalarına ve üçlü interaksiyonlara göre biyolojik verimler arasında oluşan farklar çok önemli iken, çeşitler arasında oluşan farkların ise önemsiz olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4).

Ekim zamanı ortalamalarına göre biyolojik verimler 266.72-552.06 kg da<sup>-1</sup> arasında değişmiş, en yüksek EZ-1 ve en düşük EZ-3 (sırasıyla 25 Mart ve 22 Nisan) ortalamalarından alınmıştır. Sıra arası

ortalamalarına göre biyolojik verimler 276.61-586.72 kg da<sup>-1</sup> arasında değişmiş, en yüksek SA-3 ve en düşük SA-1 (sırasıyla 45 cm ve 15 cm) ortalamalarından elde edilmiştir. Çeşitlerin ortalamalarına göre biyolojik verimler 420.26-428.78 kg da<sup>-1</sup> şeklinde olmuştur (Çizelge 5). Ekim zamanı, sıra arası ve çeşitlerin interaksiyonlarına göre biyolojik verimler 147.00-883.00 kg da<sup>-1</sup> arasında değişmiş, en yüksek Çağatay çeşidinin EZ-1 x SA-3 (25 Mart x 45 cm) interaksiyonundan ve en düşük aynı grupta yer alan Azkan ve Çağatay çeşitlerinin EZ-3 x SA-1 (22 Nisan x 15 cm) interaksiyonlarından elde edilmiştir (Çizelge 5).

Benzer bir çalışmada (Oğuz ve 2021), ekim zamanının biyolojik verim üzerinde çok önemli etkisinin olduğu ve en yüksek biyolojik verimin (477.6 kg da<sup>-1</sup>) 1. ekim zamanından (3 Mart) alındığı ve geç ekimin biyolojik verimi düşürdüğü (Sadeghipour ve Aghaei, 2012; Gürbüz, 2017; Oğuz ve Erman 2021) belirlenmiştir. Siirt koşullarında yürütülen bir çalışmada (Ölmez ve ark., 2020), artan sıra arası mesafenin biyolojik verimi düşürdüğü ve biyolojik verimin 525-635 kg da<sup>-1</sup> arasında değiştiği belirlenmiştir. Araştırmamızda bunun aksine sıra arası mesafe arttıkça biyolojik verimin de arttığı tespit edilmiştir. Bu yönüyle bulgularımız bazı çalışmalarda (Akdağ, 1990; Akdağ ve Şehirli, 1995) elde edilen sonuçlarla uyumludur.

### Tane verimi

Ekim zamanı, sıra arası ve çeşitlerin ortalamalarına ile bunların üçlü interaksiyonlarına göre tane verimleri arasında oluşan farklar çok önemli bulunmuştur (Çizelge 4).

Ekim zamanı ortalamalarına göre tane verimleri 49.16-106.47 kg da<sup>-1</sup> arasında değişmiş, en yüksek EZ-1 ve en düşük EZ-3 (sırasıyla 25 Mart ve 22 Nisan) ortalamalarından elde edilmiştir. Sıra arası ortalamalarına göre tane verimleri 70.84-80.02 kg da<sup>-1</sup> arasında değişmiş, en yüksek SA-1 (15 cm) ve en düşük aynı grupta yer alan diğer ortalamalardan elde edilmiştir. Çeşitlerin ortalamalarına göre tane verimleri 69.99-79.07 kg da<sup>-1</sup> arasında değişmiş ve en yüksek Çağatay çeşidinden alınmıştır (Çizelge 4). Ekim zamanı, sıra arası ve çeşitlerin interaksiyonlarına göre tane verimleri 27.83-121.63 kg da<sup>-1</sup> arasında değişmiş, en yüksek Çağatay çeşidinin EZ-1 x SA-1 (25 Mart x 15 cm) interaksiyonu başta olmak üzere aynı grupta yer alan diğer interaksiyonlardan ve en düşük aynı grupta yer alan Azkan çeşidinin EZ-3 x SA-1 ile EZ-3 x SA-3 (sırasıyla 22 Nisan x 15 cm ile 22 Nisan x 45 cm) ve Çağatay çeşidinin EZ-3 x SA-2 (22 Nisan x 30 cm) interaksiyonlarından elde edilmiştir (Çizelge 5). Bulgularımıza benzer şekilde bir çalışmada (Oğuz ve Erman, 2021), ekim zamanının tane verimi üzerinde çok önemli etkisinin olduğu ve en yüksek tane veriminin (183.3 kg da<sup>-1</sup>) 1. ekim zamanından (3 Mart) alındığı ve geç ekimin tane verimini önemli ölçüde düşürdüğü (Sadeghipour ve Aghaei, 2012; Oğuz ve Erman, 2021) belirlenmiştir. Aynı şekilde başka bir çalışmada (Ercan ve ark., 2019), tane verimleri en yüksek 1. ekim zamanından olmak 168.5-302.2 kg da<sup>-1</sup> arasında belirlenmiş ve geciken ekim zamanının tane verimlerini önemli ölçüde düşürdüğü tespit edilmiştir. Sıra arası mesafe yönünden bir çalışmada (Ölmez ve ark., 2020) tane verimlerinin 202.1-259.7 kg da<sup>-1</sup> arasında değiştiği ve araştırmamıza benzer şekilde en yüksek verimin en düşük sıra arası mesafede (25 cm) alındığı belirlenmiştir. Benzer çalışmalarda (Pramanik ve ark., 1990; Kulaz ve Çiftçi, 1999) elde edilen sonuçlar da bulgularımızla uyumludur.

### Hasat indeksi

Ekim zamanı, sıra arası ortalamalarına ve üçlü interaksiyonlara göre hasat indeksleri arasında oluşan farkların çok önemli olduğu ancak çeşitler arasında oluşan farkların ise önemsiz olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4).

Ekim zamanı ortalamalarına göre hasat indeksleri %40.14-43.25 arasında değişmiş, en yüksek EZ-1 (25 Mart) ve en düşük aynı grupta yer alan diğer ortalamalardan alınmıştır. Sıra arası

ortalamalarına göre %39.95-42.75 arasında değişmiş, en yüksek SA-3 (45 cm) ve en düşük aynı grupta yer alan diğer ortalamalardan alınmıştır. Çeşitlerin hasat indeksleri %40.74-41.62 şeklinde gerçekleşmiştir (Çizelge 5). Ekim zamanı, sıra arası ve çeşitlerin interaksyonlarına göre hasat indeksleri %23.75-51.75 arasında değişmiş, en yüksek Azkan çeşidinin EZ-3 x SA-1 (22 Nisan x 15 cm) başta olmak üzere aynı gruptaki diğer interaksyonlardan ve en düşük Çağatay çeşidinin EZ-3 x SA-1 (22 Nisan x 15 cm) interaksyonundan alınmıştır (Çizelge 5). Araştırmamıza aykırı şekilde bir araştırmada (Ercan ve ark., 2019), ekim zamanlarının hasat indekslerini etkilemediği belirlenmiş ve indeksler %37.7-44.98 arasında tespit edilmiştir. Diğer bir araştırmada da (Ölmez ve ark., 2020), hasat indeksleri %38.4-40.8 arasında değişmiş ve araştırmamızla uyumlu şekilde en yüksek indeks en düşük sıra arası mesafede bulunmuştur.

**Çizelge 5.** Araştırmada kullanılan nohut çeşitlerinde sıra arası ve ekim zamanının incelenen özellikler üzerindeki etkilerine ait grup tablosu\*

Ekim Zamanı	Sıra Arası	Çeşitler	Bitki Boyu (cm)	Bitki Dal Sayısı (Adet)	İlk Bakla Yüksekliği (cm)	Bitkide Bakla Sayısı (Adet)	Baklada Tane Sayısı (Adet)
EZ-1	SA-1	Azkan	37.13 abc	3.73 ghi	25.58 a	10.30 efg	1.11
EZ-1	SA-1	Çağatay	31.68 d	3.75 ghi	20.32 cd	8.06 gh	1.08
EZ-1	SA-2	Azkan	36.50 abc	4.40 fghi	23.35 abc	10.23 efg	1.22
EZ-1	SA-2	Çağatay	38.05 ab	4.65 efgh	25.03 ab	12.03 de	1.05
EZ-1	SA-3	Azkan	39.98 a	5.17 def	23.63 abc	14.25 bcd	1.07
EZ-1	SA-3	Çağatay	37.00 abc	5.58 cdef	23.68 abc	12.79 cde	1.08
EZ-2	SA-1	Azkan	39.85 a	6.33 bcd	23.87 abc	12.03 de	1.10
EZ-2	SA-1	Çağatay	36.35 abc	5.75 cde	18.48 de	12.17 de	1.08
EZ-2	SA-2	Azkan	38.50 a	6.80 abc	23.20 abc	15.33 ab	1.08
EZ-2	SA-2	Çağatay	36.42 abc	4.79 efg	20.88 cd	13.15 cd	1.04
EZ-2	SA-3	Azkan	37.93 ab	7.22 ab	22.23 abc	16.95 a	1.01
EZ-2	SA-3	Çağatay	37.43 ab	7.65 a	20.85 cd	15.15 abc	1.05
EZ-3	SA-1	Azkan	32.53 d	5.15 efg	22.13 abc	8.20 gh	1.09
EZ-3	SA-1	Çağatay	32.00 d	4.10 ghi	22.05 abc	6.69 h	1.04
EZ-3	SA-2	Azkan	34.50 bcd	3.53 hi	21.53 bc	9.60 fg	1.06
EZ-3	SA-2	Çağatay	37.25 ab	4.25 ghi	16.10 e	10.79 ef	1.01
EZ-3	SA-3	Azkan	34.20 cd	3.25 i	21.53 bc	12.20 de	1.11
EZ-3	SA-3	Çağatay	33.43 cd	3.45 i	22.72 abc	8.59 g	1.00
LSD (0.05)			4.55	1.44	4.50	2.87	0.25
V. K. (%)			4.24	9.76	6.87	8.34	7.86
Çeşit Ort.		Azkan	36.80 A	5.06	23.01 A	12.12 A	1.09
		Çağatay	35.51 B	4.89	21.12 B	11.05 B	1.05
S.A. Ort.		SA- 1	34.92 B	4.80 B	22.07	9.58 C	1.08
		SA- 2	36.88 A	4.74 B	21.68	11.86 B	1.08
		SA- 3	36.66 A	5.39 A	22.44	13.32 A	1.05
E.Z. Ort.		EZ- 1	36.74 A	4.55 B	23.60 A	11.28 B	1.10
		EZ- 2	37.75 A	6.42 A	21.59 B	14.13 A	1.06
		EZ- 3	33.99 B	3.96 C	21.01 B	9.34 C	1.05

\*Aynı sütunda aynı küçük ve büyük harfle gösterilen değerler arasında istatistiki açıdan önemli bir fark bulunmamaktadır.

EZ-1: 28 Mart, EZ-2: 8 Nisan, EZ-3: 22 Nisan ekimleri, SA-1: 15 cm, SA-2: 30 cm, SA-3: 45 cm sıra araları

**Çizelge 5 (Devamı).** Araştırmada kullanılan nohut çeşitlerinde sıra arası ve ekim zamanının incelenen özellikler üzerindeki etkilerine ait grup tablosu\*

Ekim Zamanı	Sıra Arası	Çeşitler	Bitkide Tane Sayısı (Adet)	100 Tane Ağırlığı (g)	Biyolojik Verim (kg da <sup>-1</sup> )	Tane Verimi (kg da <sup>-1</sup> )	Hasat İndeksi (%)
EZ-1	SA-1	Azkan	10.05 efg	33.68 bc	380.33 efg	103.55 ab	44.57 bc
EZ-1	SA-1	Çağatay	7.30 gh	33.83 bc	378.00 efg	121.63 a	46.18 abc
EZ-1	SA-2	Azkan	8.75 fg	31.47 cde	505.00 cd	105.42 ab	36.08 d
EZ-1	SA-2	Çağatay	11.58 def	36.88 a	482.00 cde	103.96 ab	45.82 abc
EZ-1	SA-3	Azkan	13.35 bcd	30.39 e	683.33 b	100.79 bc	41.42 cd
EZ-1	SA-3	Çağatay	11.90 cde	36.65 a	883.00 a	103.50 ab	45.43 bc
EZ-2	SA-1	Azkan	10.90 def	31.52 cde	384.00 efg	90.64 bcd	37.47 d
EZ-2	SA-1	Çağatay	11.23 def	34.15 b	220.00 hi	59.88 fg	41.53 cd
EZ-2	SA-2	Azkan	14.20 bc	31.82 cde	419.33 def	51.94 g	37.13 d
EZ-2	SA-2	Çağatay	10.25 ef	37.51 a	445.00 de	84.44 cde	43.14 bc
EZ-2	SA-3	Azkan	16.78 a	31.99 cde	565.67 c	59.78 fg	40.93 cd
EZ-2	SA-3	Çağatay	15.30 ab	36.84 a	694.00 b	61.05 fg	40.70 cd
EZ-3	SA-1	Azkan	7.95 g	31.22 de	149.67 ij	32.89 h	51.57 a
EZ-3	SA-1	Çağatay	5.98 h	36.67 a	147.00 j	71.55 ef	23.75 e
EZ-3	SA-2	Azkan	9.25 fg	32.58 bcd	364.00 fg	51.46 g	37.04 d
EZ-3	SA-2	Çağatay	10.65 ef	37.28 a	245.33 h	27.83 h	40.47 cd
EZ-3	SA-3	Azkan	12.30 cde	31.60 cde	331.00 g	33.47 h	40.48 cd
EZ-3	SA-3	Çağatay	8.32 g	36.62 a	363.00 fg	77.76 de	47.51 ab
LSD (0.05)			2.91	2.66	112.54	20.33	7.07
V.K. (%)			9.00	2.63	8.92	9.18	5.78
Çeşit Ort.		Azkan	11.50 A	31.81 B	420.26	69.99 B	40.74
		Çağatay	10.28 B	36.27 A	428.78	79.07 A	41.62
S.A. Ort.		SA- 1	8.90 C	33.51 B	276.61 C	80.02 A	40.85 B
		SA- 2	10.78 B	34.59 A	410.22 B	70.84 B	39.95 B
		SA- 3	12.99 A	34.01 AB	586.72 A	72.72 B	42.75 A
E.Z. Ort.		EZ-1	10.49 B	33.82	552.06 A	106.47 A	43.25 A
		EZ- 2	13.11 A	33.97	454.78 B	67.96 B	40.15 B
		EZ- 3	9.08 C	34.33	266.72 C	49.16 C	40.14 B

\*Aynı sütunda aynı küçük ve büyük harfle gösterilen değerler arasında istatistiki açıdan önemli bir fark bulunmamaktadır.

EZ-1: 28 Mart, EZ-2: 8 Nisan, EZ-3: 22 Nisan ekimleri, SA-1: 15 cm, SA-2: 30 cm, SA-3: 45 cm sıra aralar

## SONUÇ

İki yıllık araştırmanın birleştirilmiş ortalama sonuçlarına göre; Ekim zamanlarının baklada tane sayıları ile 100 tane ağırlıkları, sıra aralarının ilk bakla yüksekliği ile baklada tane sayıları, çeşitlerin bitki dal sayısı, baklada tane sayısı, biyolojik verim ile hasat indeksi, üçlü interaksyonların ise bitki boyu ile baklada tane sayısı üzerindeki etkileri önemsiz iken, faktörlerin geriye kalan tüm özellikler üzerindeki etkileri önemli olmuştur. Ekim zamanlarına göre en yüksek değerler 28 Mart ve 8 Nisan (1. Ve 2. ekim zamanı) ve en düşük değerler 22 Nisan (3. ekim zamanı) ekimlerinden alınmıştır. Bu durum erken ekimlerin verim ve bitkisel özelliklerde artış sağlarken, geç ekimlerin düşürdüğünü ortaya koymaktadır. Sıra arası mesafelere göre en yüksek değerler tane veriminde 15 cm, diğer özelliklerde ise 45 cm sıra arasında, en düşük değerler ise tane verimi haricinde 15 cm sıra arasına ekimlerden alınmıştır. Çeşitlere göre en yüksek değerler tane verimi ile 100 tane ağırlığında Çağatay, geri kalan tüm özelliklerde ise Azkan çeşidinden elde edilmiştir. İnteraksiyonlara göre en yüksek tane verimi (121.63 kg da<sup>-1</sup>) Çağatay çeşidinin 15 cm sıra arası ve 28 Mart ekimlerinden, en düşük tane verimi (27.83 kg da<sup>-1</sup>) ise Çağatay çeşidinin 30 cm sıra arası ve 22 Nisan, Azkan çeşidinin 45 cm sıra arası ve 22 Nisan ile Azkan çeşidinin 15 cm sıra arası ve 22 Nisan ekimlerinden elde edilmiştir. Tüm sıra arası mesafelerinin en düşük tane verimi grubunda yer alan interaksiyonlara sahipken, sadece 22 Nisan (3. ekim zamanı) ekimlerinin en düşük tane grubuna sahip olması, tane veriminin düşmesinde geç ekimin daha çok etkili olduğunu göstermektedir. Özellikle 28 Mart ekimlerinden alınan tane veriminin diğer ekim zamanlarından iki kat civarında tane verimine sahip olduğu belirlenmiştir. En

yüksek biyolojik verim (883 kg da<sup>-1</sup>) Çağatay çeşidinin 45 cm sıra arası ve 28 Mart ekimlerinden, en düşük biyolojik verim (147 kg da<sup>-1</sup>) ise Çağatay ve Azkan çeşitlerinin 15 cm sıra arası ve 22 Nisan ekimlerinden elde edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Akdağ C, 1990. Bakteri (*Rhizobium ssp.*) Aşılama, Azot Dozları ve Ekim Sıklığının Nohut (*Cicer arietinum L.*)'un Verim ve Verim Unsurlarına Etkileri. (Doktora tezi). A.Ü. Ziraat Fakültesi. 93 s. Ankara.
- Akdağ C, Şehirli S, 1995. Bakteri (*Rhizobium ssp.*) Aşılama, Azot Dozları ve Ekim Sıklığının Nohut (*Cicer arietinum L.*)'un Verim ve Verim Unsurlarına Etkileri. Gaziosman Paşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 12: 122-134.
- Anonim, 2017. Van İli 2016 ve 2017 Yılları İklim Verileri. Meteoroloji Genel Müdürlüğü ([mgm.gov.tr](http://mgm.gov.tr)) (Erişim tarihi: 18.07.2022).
- Aydoğan A, Gürbüz A, Evlice A.K, Karaca K, 2011. Nohut (*Cicer arietinum L.*) Çeşitlerinde Yaprak ve Un Rengi ile. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 20(2), 17-23.
- Bampidis VA, Christodoulou V, 2011. Chickpeas (*Cicer arietinum L.*) in Animal Nutrition: A review. Animal Feed Science and Technology, 168(1-2), 1-20.
- Barary M, Mazaheri D, Banai T, 2003. The Effect of Row and Plant Spacing on The Growth and Yield of Chickpea (*Cicer arietinum L.*). Proceedings of the 11th Australian Agronomy Conference, Geelong.
- Biçer BT, Albayrak Ö, Akıncı C, 2017. Farklı Ekim Zamanlarının Nohutta Verim ve Verim Unsurlarına Etkisi. Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 14(1), 51-57. DOI: 10.25308/aduziraat.295351
- Ceran F, 2015. Farklı Zamanlarda Ekilen Nohut (*Cicer arietinum L.*) Çeşitlerinin Bazı Tarımsal Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek lisans tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 49 s. Konya.
- Ceran F, Önder M, 2016. Farklı Dönemlerde Ekilen Nohut Çeşitlerinde (*Cicer arietinum L.*) Bazı Tarımsal Özelliklerin Belirlenmesi. Selçuk Tarım Bilimleri Dergisi, 3(1): 25-29.
- Ceritoglu M., Erman M., Yıldız F, 2020. Effect of Salinity on Germination and Some Agro-Morphological Traits in Chickpea Seedlings. ISPEC Journal of Agricultural Sciences, 4(1): 82-96.
- Ceylan A, Sepetoğlu H, 1979. Plant density research in lentil (*Lens culinaris Medic.*) Ege Univ. Agric. Faculty J. Vol. 25, No: 2
- Çiftçi CY, Adak MS, 2009. Yemeklik Tane Baklagiller. Tarla Bitkileri. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları. Yayın no: 1569. Ders kitabı: 521, 257- 308.
- Doğan Y, Çiftçi V, 2019. Van Ekolojik Koşullarında Farklı Bitki Sıklıkları ve Ekim Şekillerinin Bazı Nohut (*Cicer arietinum L.*) Çeşitlerinde Verim ve Bazı Verim Özelliklerine Etkisi. Bahri Dağdaş Bitkisel Araştırma Dergisi, 8(1), 91-105.
- Ercan MYİ, Uzun S, Özaktan H, 2019. Kayseri Ekolojik Koşullarında Farklı Ekim Zamanlarının Nohut (*Cicer arietinum L.*) Bitkisinde Verim, Verim Unsurları ve Kalite Üzerine Etkileri. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (16), 434-440. DOI: 10.31590/ejosat.548763
- Erman M, Tüfenkçi S, 2004. Farklı Ekim Zamanlarının Nohutta (*Cicer arietinum L.*) Verim ve Verimle İlgili Karakterlere Etkisi. Tarım Bilimleri Dergisi, 10(3), 342-345.
- FAO, 2019. Yield and Production of Chickpea in The World and Türkiye <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Erişim tarihi: 18.07. 2022).

- FAO, 2020. UN Food and Agriculture Organization, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. (Erişim tarihi: 18.07.2022).
- Gürbüz S, 2017. Farklı Ekim Zamanı ve Sıra Arası Mesafelerinin Nohutta (*Cicer arietinum* L.) Verim ve Verim Unsurlarına Etkisi. Yüksek lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 32s.
- Kaplan M, Kökten K, Yılmaz ŞH, Arslan M, Kale H, Bozkurt S, Temizgök R, 2015. Kara Nohutta (*Cicer arietinum* L.) Ekim Zamanının Ot, Tane ve Kes Verimi ile Kalite Özelliklerine Etkisi. 11. Tarla Bitkileri Kongresi. 7-10 Eylül 2015, Çanakkale.
- Kulaz H, Çiftçi V, 1999. Van Koşullarında Bitki Sıklığının Nohut (*Cicer arietinum* L.)'ta Verim ve Verim Öğelerine Etkisi. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 23(3), 599-601.
- Oğuz A, Erman M, 2021. Siirt Ekolojik Koşullarında Farklı Ekim Zamanlarında Ekilen Nohut Çeşitlerinin Verim, Verim Öğeleri ve Nodülasyon Üzerine Etkisi. *MAS Journal of Applied Sciences*, 6(3), 564-575.
- Ölmez M, Erman M, Erden Z, Çöçen E, 2020. Farklı Sıra Arası ve Bitki Sıklığı Uygulamalarının 'Aziziye-94' Nohut Çeşidinde Bitki Gelişimi ve Verime Etkisinin Belirlenmesi. Bahri Dağdaş Bitkisel Araştırma Dergisi, 9(2), 166-177.
- Pramanik MHR, Khan M.A.H, Mushi AAA, Sadeque MA, 1990. Optimum Plant Population for Chickpea in Bangladesh. Progressive Agriculture. Bangladesh, 1(1), 61-67.
- Sadeghipour O, Aghaei P, 2012. Comparison of Autumn and Spring Sowing on Performance of Chickpea (*Cicer arietinum* L.) Varieties. International Journal of Biosciences, 2(6): 49-58.
- Sharar MS, Ayub M, Nadeem MA, Noori SA, 2001. Effect of Different Row Spacings and Seeding Densities on The Growth and Yield of Gram (*Cicer arietinum* L.). Pak. J Agri. Sci. 38(3-4), 51-53.
- Şehirali S, 1988. Yemelik Dane Baklagiller, A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları, 1089, Ders Kitabı 314.
- Togay Y, Togay N, 2001. Effect of Different Row Space on Some Agronomic Characters in Chickpea (*Cicer arietinum* L.). Ankara University Faculty of Agriculture Journal of Agricultural Science 7(2), 32-35.
- Toğay N, Toğay Y, Erman M, Doğan Y, Çığ F, 2005. Kuru ve Sulu Koşullarda Farklı Bitki Sıklıklarının Bazı Nohut (*Cicer arietinum* L.) Çeşitlerinde Verim ve Verim Öğelerine Etkileri. Tarım Bilimleri Dergisi, 11(4), 417-421.
- Topalak C, Ceyhan E, 2015. Nohutta Farklı Ekim Zamanlarının Tane Verimi ve Bazı Tarımsal Özellikler Üzerine Etkileri. Selçuk Tarım Bilimleri Dergisi 2(2):128-135.
- Tosun, O., Eser, D. (1975). Nohut (*Cicer arietinum* L.)' ta Ekim Sıklığı Araştırmaları, II. Ekim Sıklığına Göre Değişen Bitki Özellikleri ile Verim Arasındaki İlişkiler. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yıllığı, 25(1), 1-19.
- Wood JA, Grusak MA, 2007. Nutritional Value of Chickpea. Chickpea Breeding and Management, 101-142.
- Yalçın F, Mut Z, Erbas Köse ÖD, 2018. Afyonkarahisar ve Yozgat Koşullarında Yüksek Verim Sağlayacak Uygun Nohut (*Cicer arietinum* L.) Çeşitlerinin Belirlenmesi. JAFAG, 35 (1), 46-59.
- Yücel D, 2004. Çukurova Koşullarında Farklı Ekim Zamanları ve Sıklıklarının Bazı Nohut (*Cicer arietinum* L.) Çeşitlerinde Verim ve Verim ile İlgili Özelliklere Etkisi Üzerine Araştırmalar. (Doktora tezi). Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Ana Bilim Dalı. 53 s., Adana.



**Atf İçin:** Yaşar M, Sezgin M, 2022. Farklı Çevre Şartlarında Yetiştirilen Yağlık Ayçiçeği Genotiplerinin AMMI Analizi ile Genotip x Çevre İnteraksiyonlarının İncelenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2532 - 2542.

**To Cite:** Yasar M, Sezgin M, 2022. Investigation of Genotype x Environment Interactions by AMMI Analysis of Oilseed Sunflower Genotypes Grown in Different Environmental Conditions. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2532 - 2542.

### **Farklı Çevre Şartlarında Yetiştirilen Yağlık Ayçiçeği Genotiplerinin AMMI Analizi ile Genotip x Çevre İnteraksiyonlarının İncelenmesi**

Mustafa YAŞAR<sup>1\*</sup>, Mehmet SEZGİN<sup>2</sup>

**ÖZET:** Genotip, çevre etkileşimini diğer bitkilerde olduğu gibi ayçiçeği bitkisinde de verimi sınırlayan önemli bir faktördür. Çoklu çevre şartlarında yetiştiriciliği yapılan yağlık ayçiçeği genotiplerinden elde edilen tane verimi bakımından AMMI analizi kullanılarak genotiplerin stabilite durumları incelenmiştir. Bu çalışma; toplam on iki yağlık ayçiçeği genotipi ile altı lokasyonda iki yıl (2016 ve 2017) süre ile tesadüf blokları deneme desenine göre dört tekrarlamalı olarak yürütülmüştür. AMMI analizi ile en stabil genotipler ve özel çevrelere uyumlu genotipler belirlenmeye çalışılmıştır. AMMI analizi ile kareler ortalamasının % 73.5 ile en fazla çevreden, % 19.5 ile etkileşimden ve % 7.0 ile genotipten etkilendiği tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre G3, G8 genotiplerinin oldukça stabil oldukları ve bu çeşitlerle birlikte G4, G6, G7, G9 ve G10 genotipleri ortalamanın üzerinde bir verime, G1 genotipinin oldukça düşük verime sahip olduğu ve G9, G10 ve G11'in stabilite çizgisinden oldukça uzakta konumlandıkları ve dolayısıyla stabil olmadıkları anlaşılmıştır. AMMI analizi ile çevreler değerlendirildiğinde E5'in en elverişli ve yüksek verimli olduğu, bu çevre ile birlikte E10 ve E11'in ortalama verimin üzerinde bir verim ile sonuçlandırıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan sektör analizinde ise G4 ve G6'nın E3, E4, E7, E10 ve E11 çevrelerinde, G8, G7 ve G1'nun E1, E2, E5, E6 E8 ve E12 çevrelerinde, G2 ve G9'un ise sadece E9 çevresinde yüksek performans sergiledikleri ve spesifik olarak bu çevrelerde önerilirken G1 ve G5 gibi diğer genotipler ise çevrelerle ilişkilendirilmemiştir. Sonuç olarak AMMI analizi ile görsel olarak en stabil ve yüksek verimli genotipler belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ayçiçeği, verim, etkileşim, stabilite, AMMI

#### **Investigation of Genotype x Environment Interactions by AMMI Analysis of Oilseed Sunflower Genotypes Grown in Different Environmental Conditions**

**ABSTRACT:** Genotype-environment interaction is an important factor limiting yield in sunflower as in other plants. Stability of the genotypes was investigated by using AMMI analysis in terms of seed yield obtained from oil sunflower genotypes grown under multi-environmental conditions. This work; The study was carried out with a total of twelve oil sunflower genotypes in six locations for two years (2016 and 2017) in a randomized block design with four replications. The most stable genotypes and genotypes compatible with special environments were tried to be determined by AMMI analysis. With AMMI analysis, it was determined that the mean of squares was affected by the environment with 73.5%, interaction with 19.5% and genotype with 7.0%. According to the results of the analysis, the G3, G8 genotypes are quite stable and together with these varieties, the G4, G6, G7, G9 and G10 genotypes have a seed yield above the average, the G1 genotype has a very low seed yield, and the G9, G10 and G11 are located quite far from the stability line. therefore, they were found to be unstable. When the environments were evaluated with AMMI analysis, it was determined that E5 was the most suitable and highly productive, and together with this environment, E10 and E11 resulted in a seed yield above the average yield. In addition, in the sector analysis made, it is seen that G4 and G6 are high in E3, E4, E7, E10 and E11 circles, G8, G7 and G1 are high in E1, E2, E5, E6 E8 and E12 circles, and G2 and G9 are only high in E9 circles. performance and were specifically recommended for these environments, while other remaining genotypes such as G1 and G5 were not associated with environments. As a result, visually the most stable and high yielding genotypes were determined by AMMI analysis.

**Keywords:** Sunflower, yield, interaction, stability, AMMI

<sup>1</sup>Mustafa YAŞAR (Orcid ID: 0000-0001-9348-7978) Muş Alparslan Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Bitkisel Üretim ve Teknolojileri Bölümü, Muş, Türkiye.

<sup>2</sup>Mehmet SEZGİN (Orcid ID: 0000-0002-1726-5641), Ankara Tohumluk Tescil ve Sertifikasyon Merkez Müdürlüğü, Ankara, Türkiye.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa YAŞAR, e-mail: mustafa.yasar@alparslan.edu.tr

## GİRİŞ

İnsan nüfusundaki sürekli artış ve gıdaya olan yüksek talep, açlık, salgın, hastalık ve hatta açlıktan ölümle sonuçlanmıştır (Pveey, 2018). İnsan nüfusunu beslemek için maksimum gıda üretimindeki tarımsal faaliyetlerin başlangıç aşamasında doğru ve akılcı kararlar vermek ve maksimum faydaya yönelmeye ihtiyaç vardır. İnsan beslenmesinin temel besin kaynaklarından olan yağlar, insan beslenmesinde ve yaşamsal faaliyetlerin devam etmesinde en temel besin kaynaklarıdır (Sefaoğlu ve Kaya, 2018). Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) bitkisi Asteraceae familyasından *Helianthus* türüne ait çoğu morfolojik özellikleri bakımından büyük bir varyasyona sahip ve tek yıllık formlarının olmasıyla birlikte çok yıllık formlara da sahiptir (Miller, 1987). Ayçiçeği bitkisinin anavatanı Kuzey Amerika (Heiser ve ark, 1969, Putt, 1978, Heiser, 1978, Zeven ve De Wet, 1982, Miller, 1987)'dan İspanyollar tarafından Avrupa'ya 1510 yılında getirilmiş olduğunu bildirmişlerdir (Zukovsky, 1950). İnsan beslenmesinde kullanılan bitkisel yemeklik yağlar içerisinde daha sağlıklı olmasının (Verade ve ark, 2011) bununla birlikte çerezlik olarakta kullanılması ayçiçeğinin ekonomik önemini daha da artırmaktadır (Tan ve Tan, 2010, Tan ve ark, 2013). Bitkisel yağ ve yan ürünleri sektöründeki gelişmeler, Dünya'da ve Türkiye'de yağlı tohumlu bitkilerin tarımına son yıllarda büyük bir hız kazandırmıştır. Bitkisel yağlardan biyoyakıt elde edilmesi de yağlı tohumlu bitkilerin üretimine olan talebi olumlu yönde etkilemiştir (Kaya ve Eryiğit 2020). Bununla birlikte, Covid-19 pandemisiyle birlikte küresel gıda krizlerinin çok ön plana çıktığı günümüzde özellikle yağ üretim ihtiyacı daha fazla önem kazanmıştır. Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) 72 ülkede ılıman ve subtropikal iklim bölgelerinde yetiştirilmektedir (Seiler ve ark, 2017). Soya, kolza ve yer fıstığından sonra dünyada en çok ekilen yağlı tohum bitkilerinden biridir. Ayçiçeğinin hem yağlık hem de çerez çeşitleri bulunurken, Ayçiçek yağı üretimi için yağlık çeşitlerin yetiştirilmesi daha fazla önemli olmuştur. Ayçiçeği, hem kolza hem de soyadan daha yüksek bir yağ içeriğine (%48) sahiptir ve yağ içeriğinin yaklaşık %70'i linoleik ve %20'si oleik asit içeriğine sahiptir (Verianasolo ve ark, 2016). Ancak, ayçiçeğinde yağ verimi (tane sayısı, tane ağırlığı ve tanenin yağ içeriği) ve kalitesi (yağ asidi bileşimi) genetik yapıdan kaynaklanmasının yanında çevresel faktörlerden de büyük oranda etkilenir. Ayçiçeği, kuraklık ve yağış düzensizliği gibi çevresel faktörlerden en çok etkilenen bitkilerden biridir. Günümüzde azalan yağış miktarı, artan sıcaklıklar ve/veya toprakta su kaybı ve kullanılabilir su miktarının azalması nedeniyle sürekli buharlaşma ile meydana gelen kuraklık, bitkilerde yaygın olarak karşılaşılan en önemli abiyotik stresler arasında yer almaktadır (Joshi ve ark. 2016, Yadav Sharma, 2016). Daha iyi verimin alınabilmesi için araştırmacılar çevreye uyumlu abiyotik stresten az etkilenen çeşitlerin ıslahına yönelik çalışmalara yönelmiştir. Genel olarak bitki yetiştiriciliğinde olduğu gibi, ayçiçeği yetiştiriciliğinde de çevreye uygun çeşit kullanımı, verim ve kaliteyi artıran temel faktörlerdendir (Boydak ve Fırat, 2019). Bu nedenle istenilen verim ve kaliteye ulaşmak için çevreye en uygun genotiplerin kullanılması başarı şansını artırmaktadır. Bundan dolayı geliştirilen çeşitlerin farklı çevre şartlarında performanslarının belirlenmesi amacıyla birçok bilimsel çalışmalar yapılmaktadır.

FAO (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü) verilerine göre, 26.3 milyon hektar alana ve hektar başına 1.8 ton verimle ayçiçeği ekimi yapılırken, Türkiye ayçiçeği üretiminde Rusya, Ukrayna, AB, Arjantin ve Çin'den sonra 6. sırada yer almaktadır. Türkiye'de 2021 yılında yağlık ayçiçeği üretim miktarı bir önceki sezona göre % 16.5 artarak 2.2 milyon ton olmuştur. 2021 yağlık ayçiçeği üretiminde Tekirdağ (399 bin ton), Konya (324 bin ton), Edirne (285 bin ton), Kırklareli (226 bin ton) ve Adana (201 bin ton) ile ilk sıralarda yer almıştır (TÜİK, 2022). Özellikle küresel ısınmayla birlikte ortaya çıkan kuraklıkla mücadele etmek ve gıda krizinde önemi artan bitkisel yağ açığını gidermek için hem Türkiye'de hem de dünyada ayçiçeği çalışmalarına daha fazla önem verilmelidir.

İklim koşullarına daha kolay uyum sağlayan, daha yüksek tane ve yağ verimi performansı gösteren çeşitler, farklı bölgelerdeki üreticiler tarafından daha çok tercih edilmektedir. Bu nedenle istenilen genotiplerin tane veriminin farklı çevre koşullarında fazla dalgalanmaması son derece önemlidir. G x E (Genotip x çevre) etkileşimi, uzun yıllar süren yoğun çalışmalar sonucunda geliştirilen çeşitlerin değişen çevre koşullarına göre farklılık gösteren performansı olarak tanımlanmaktadır. Ancak bu etkileşim farklı ortamlardaki genotiplerin verim sırasını değiştirmiyorsa çeşit önerisi açısından bir sorun yoktur (Kaya ve Atakişi 2002). G x E etkileşimleri, verim performansı denemelerinde ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, verim denemeleri kurmanın temel amacı, mevcut verileri kullanarak gelecekte en iyi çeşidin performansını tahmin etmektir. GEI, bir genotipin farklı çevrelerde etkinliğini devam ettirmesini ve stabil genotiplerin tanımlanmasını ve seçmesini sıklıkla engellediği için verimi ve üretimi etkilemektedir (Khomari ve ark 2017, Ansarifard ve ark, 2020).

Stres koşulları altında tane verimi açısından kararlı olan çeşitleri belirlemek ve GE etkileşiminin etkisini ortaya çıkarmak için her gün daha karmaşık istatistiksel modellere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu modellerden bazıları tek değişkenli analiz, temel bileşen analizi, küme analizi, temel etkiler ve çarpımsal etkileşim modelleridir (AMMI). Birçok araştırmacı tarafından kullanılan AMMI analiz modeli, yüksek doğrulama marjı nedeniyle GE etkileşiminin etkisini ortaya çıkarmak için son zamanlarda kullanımı yaygınlaşmıştır. Çünkü bu analiz modeli, hem genotip hem de çevresel ana etkiler açısından temel bileşen analizi ile etkileşimini birleştirerek varyans analizini açıklamaktadır (Yan ve ark, 2007). Ayrıca, AMMI analizi, özellikle G, E ve GE'nin etkileşim oranını benzersiz bir şekilde ayırt ettiği için, diğer modellerdeki yapısal varyasyonun karmaşıklığını ortadan kaldırmaktadır (Tekdal ve Kendal, 2018).

Bu çalışmadaki temel amacımız, ayçiçeğinde farklı çevre şartlarında yapılan çalışmalardan elde edilen genotip verilerini uygun bir yöntemle değerlendirmeye çalışmak ve en stabil genotipleri AMMI analiz modelleri ile belirleyerek araştırmacılara avantajlar sunmaktır.

## MATERYAL ve METOT

### Materyal

Çalışma, 2016-2017 yıllarında 6 lokasyonda 12 çeşit ile yürütülmüştür. Çalışmada kullanılan çeşitlere ait bilgiler Çizelge 1'de, lokasyonlara ait bilgiler Çizelge 2'de ve lokasyon ve yıllara ait iklim verileri Çizelge 3'te detaylı olarak verilmiştir.

**Çizelge 1.** Çeşitlere ait bazı bilgiler

Çeşitler	Çeşit Sahibi Kuruluş	Tescil Yılı	İslah Yeri	1000 Tohum ağırlığı (g)	Bitki boyu (cm)	Tabla çapı (cm)	% 50 Çiçeklenme gün sayısı	Fizyolojik olum gün sayısı	Yağ oranı (%)
11 TR 077	Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü	2014	Türkiye	33.4-49.0	143-178	13-19	53-72	89 - 112	43.6
RGT Inovell	Royal Tarım Ürünleri San.ve Tic. Ltd.Sti.	2018	Fransa	47.0-64.6	118-199	12-26	64-81	96-125	44.9
LG 5580	Limagrain Tohum İslah ve Üretim San. Tic. A.S.	2011	İspanya	45.6-77.4	130-211	15-24	61 - 69	91 - 112	46.1
LG50585	Limagrain Tohum İslah ve Üretim San. Tic. A.S.	2018	İspanya	44.2-63.4	129-189	15-24	62-78	96-125	45.2
LG 5400	Limagrain Tohum İslah ve Üretim San. Tic. A.S.	2012	Fransa	47.9-76.8	129-220	15-22	61-66	88-116	47.2
Alcantara	Syngenta Tarım Sanayi ve Ticaret A.S.	2018	Fransa	52.8-71.1	138-195	17-30	60-77	95-122	45.9
ES Romantic	Euralis Tohumculuk A.Ş.	2018	Fransa	44.2-58.5	134-194	17-22	64-80	97-126	46.8
SY Santos	Syngenta Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş.	2018	Fransa	46.2-63.7	123-173	15-23	59-76	95-121	46.1
P64LL62	Pioneer Tohumculuk Dağıtım ve Pazarlama Ltd. Şti.	2016	Türkiye	50.3-92.4	143-187	13-22	55 - 68	93 - 103	50.0

## Çizelge 1 Devamı

Tunca	Limagrain Tohum İslah ve Üretim San. Tic. A.Ş.	2008	İspanya	46.7-76.3	141-177	16-23	57-74	93-115	46.5
RGT LLuis	Royal Tarım Ürünleri San.ve Tic. Ltd.Şti.	2018	Fransa	38.4-58.3	138-190	14-20	64-82	97-125	49.8
ES Savana	Euralis Tohumculuk A.Ş.	2018	Fransa	43.9-53.4	136-184	16-25	60-78	96-119	46.8

*Kaynak: Ankara Tohumluk Tescil ve Sertifikasyon Merkez Müdürlüğü-2022*

## Çizelge 2. Lokasyon bilgileri

Lokasyon	Kodu	Rakım(m)	Enlem	Boylam
Edirne	E1-E7	42	41°39'0.60"K	26°36'5.57"D
Tekirdağ/Muratlı/Balıhoca	E2-E8	81	41°12'40.67"K	27°29'58.72"D
Adana/Sarıçam/Cihadiye	E3-E9	227	37° 2'48.64"K	35°32'47.22"D
Kırklareli/Lüleburgaz/Evrensekiz	E4-E10	79	41°22'13.56"K	27°30'9.22"D
Adana/Ceyhan/DATAE	E5-E11	12	36°51'7.50"K	35°20'32.98"D
Kırklareli/Lüleburgaz/Ahmetbey	E6-E12	144	41°26'37.58"K	27°36'16.98"D

## Çizelge 3. Lokasyonların iklim verileri

Lokasyonlar	Ortalama Yağış (mm)			Ortalama Sıcaklık (°C)			Ortalama Nispi Nem		
	Yıllar			Yıllar			Yıllar		
	2010-2021 (uzun yıllar)	2016	2017	2010-2021 (uzun yıllar)	2016	2017	2010-2021 (uzun yıllar)	2016	2017
Edirne	678	765	683.1	15.1	15.5	14.9	69.9	74.4	76.2
Tekirdağ/Muratlı/Balıhoca	579	501	678.3	15.2	14.6	13.7	78.5	76.0	79.7
Adana/Sarıçam/Cihadiye	636	723	458.5	20.5	20.9	19.9	74.2	72.1	67.2
Kırklareli/Lüleburgaz/Evrensekiz	502	565	770.5	15.0	15.3	13.4	74.2	76.0	78.8
Adana/Ceyhan/DATAE	636	735	584.4	19.2	19.1	19.9	66.1	67.1	63.9
Kırklareli/Lüleburgaz/Ahmetbey	502	565	471.8	15.0	14.8	14.7	79.2	82.4	70.7

*Kaynak: Meteoroloji Genel Müdürlüğü -2022*

## Yöntem

Bu çalışma, tesadüf blokları deneme desenine göre 4 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Lokasyonlarda toprak sıcaklığı 10-12°C bulunduğu mart ayı sonu ve nisan ayı başlarında deneme ekimleri yapılmıştır. Denemelerde ekim derinliği 6-8 cm, sıra arası mesafe 70 cm, sıra üzeri mesafe 30 cm, her sıradaki bitki sayısı 25, parsel uzunluğu 7.5 m ve 4 sıralı olarak ekim yapılmıştır. Denemede ortadaki 2 sıra hasat edilmiştir. Denemelerde genel olarak 8 kg.da<sup>-1</sup> saf N ve 5 kg.da<sup>-1</sup> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gübresi kullanılmıştır. Bitki boyu 10-15 cm'ye ulaştığında el çapası ve sıra aralarında ise makinalı çapa yapılmıştır. Hasat, tabla kenarlarındaki sarı yapraklar kuruyup dik çiçekler döküldükten sonra ve tane nemi yaklaşık % 10 olduğunda tablalar kesilerek yapılmıştır.

## İstatistiksel Analizler

AMMI modeli, 12 lokasyonda 12 yağlık ayçiçeği genotipinin verim stabilitesini göstermek için kullanılmıştır (Jockovic ve ark, 2019). Bu çalışmada, hangi genotipin tüm çevrelerde stabil olduğunu, hangi genotiplerin stabil olmadığını, hangi genotiplerin ortalamasının altında ve hangi genotiplerin ortalamasının üzerinde bir verime sahip olduğunu ve hangi çevrelerin hangi genotipler bakımından elverişli olduğunu görmek için bu ana etkiler ve çarpımsal interaksiyonlar (AMMI) analiz modeli kullanılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

AMMI analiz sonuçlarına göre, varyasyon kareler ortalaması sırasıyla % 73.5 çevre (E), % 19.5 çeşit (genotip) (G) ve % 19.5 genotipxçevre (GE) tarafından etkilendiğini göstermiştir. Ayçiçeği tane

verimindeki değişimin büyük bir bölümünün çevrenin etkisi altında olduğunu, dolayısıyla tane veriminin en çok çevreden etkilendiğini söylemek mümkündür. Ancak eksenin ilk iki bileşeni (PCA 1 ve PCA 2) % 48.4, diğer bileşenlerin dördü % 51.6 katkıda bulunmuştur (Çizelge 4).

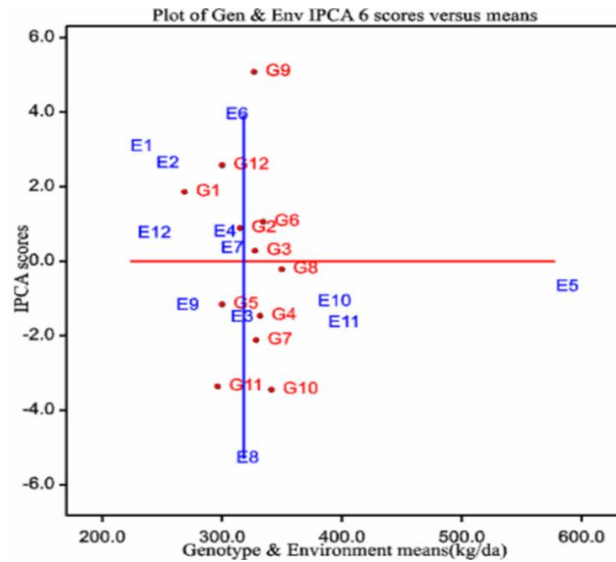
**Çizelge 4.** AMMI varyans analiz tablousu

Varyasyon Kaynağı	SD	Kareler toplamı	Karelerin ortalaması	F Değeri	İnteraksiyona olana etkisi (%)
Total	575	6675822	11610	*	
Uygulamalar	143	6133439	42891	37.59	
Genotipler	11	280003	25455	22.31**	7.0
Lokasyonlar	11	4958681	450789	179.33**	73.5
Blok	36	90493	2514	2.20	
İnteraksiyon	121	894755	7395	6.48**	19.5
IPCA 1	21	455947	21712	19.03**	26.9
IPCA 2	19	191401	10074	8.83**	21.6
IPCA 3	17	83675	4922	4.31**	19.8
IPCA 4	15	67362	4491	3.94**	14.1
IPCA 5	13	42190	3245	2.84**	10.2
IPCA 6	11	19108	1737	1.52ÖD	7.5
Kalanlar	25	35072	1403	1.23	
Hata	396	451890	1141	*	

SD, Serbestlik derecesi; \*\*, p<0.01; G, Çeşitler; L, Lokasyon.

### AMMI analizinde genotip x çevre interaksiyonu

AMMI analiz modeli iki farklı açıdan ifade edilmekte olup, genotiplerin ve çevrelerin ana etkisi x ekseninde ve interaksiyonun etkisi ise y ekseninde gösterilmektedir (Çizelge 7, Şekil 1).



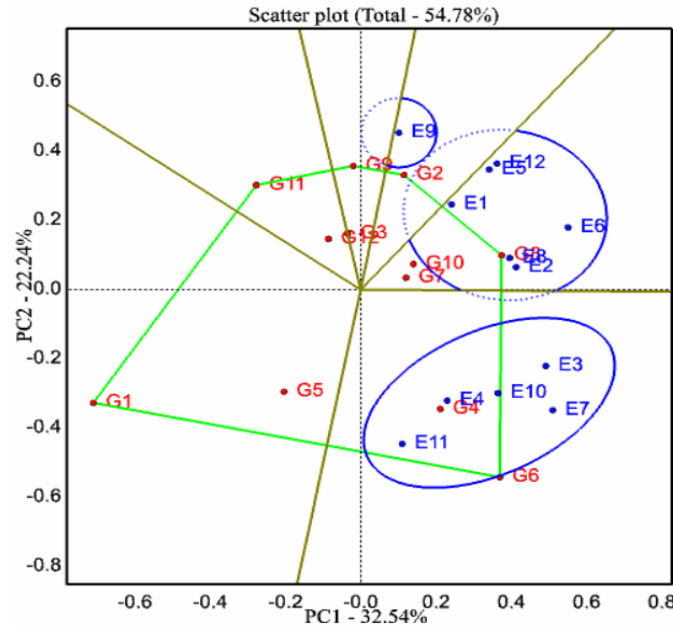
**Şekil 1.** AMMI 1 Genotiplerin 12 çevredeki stabilitesi

Buna göre genotiplerin ve çevrelerin ana etkileri yatay ekseninde, etkileşimin etkisi ise dikey ekseninde gösterilmiştir. Genotip yatay eksene (x) yakın ise stabil, yatay eksenden uzak ise stabil olmadığı anlaşılmaktadır (Çizelge 7). Genotipler, grafikte çok farklı bölgelerde buldukları için AMMI analizine göre yüksek varyasyon gösterdiğini söylemek mümkündür. Analiz sonuçlarına göre G3, G8 genotiplerinin oldukça stabil oldukları ve bu çeşitlerle birlikte G4, G6, G7, G9 ve G10 genotipleri ortalamadan bir verime, G1 genotipinin oldukça düşük verime sahip oldukları ve G9, G10 ve G11'in stabilite çizgisinden oldukça uzakta konumlandıkları ve dolayısıyla stabil olmadıkları

anlaşılmıştır. Ana etkiler ve çarpımsal interaksiyonlar analizi ile çevreler değerlendirildiğinde E5'in en elverişli ve yüksek verimli olduğu, bu çevre ile birlikte E10 ve E11'in ortalama verimin üzerinde bir verim ile sonuçlandığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan E1, E2 ve E12'nin oldukça düşük verim ortalamasına sahip oldukları anlaşılmıştır (Çizelge 5, Şekil 1) (Mirosavlievic ve ark, 2014) ve (Mohhamadi ve ark, 2013), düşük PCA değerine sahip genotiplerin diğer genotiplere göre daha stabil olduğunu bildirmişlerdir.

### AMMI 2-Hangi Genotip Hangi Çevrede/lerde Etkili

Tüm çevrelerin veya yılların verileri, hangisi-nerede-en iyi mantığı ile bir poligon ile gösterilmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. AMMI 2 sektör analizi genotip çevre ilişkisini göstermektedir

Şeklin ortasından kalın çizgilerle şekli bölen ve ikili açı ekseni ile ayrılan her bölgeye “sektör” adı verilmektedir (Stojakovic ve ark, 2015). Bu bölme grafiğinin sağ alt köşesinden başlayarak sağa doğru sayılarla 1, 2, 3 vb. şeklinde gösterilir. Aynı sektör veya çember içinde hem genotipler hem de çevreler yer alırsa bunların birbiri ile bağlı olduğu anlaşılmaktadır (Yan ve Tinker, 2006). Bu açıklama doğrultusunda (Şekil 2); iki ayrı çizgi açısıyla, bir birinden ayrılan toplam 6 sektöre bölünmüştür. G4 ve G6'nın E3, E4, E7, E10 ve E11 çevrelerde, G8, G7 ve G1'nun E1, E2, E5, E6 E8 ve E12 çevrelerde, G2 ve G9'un ise sadece E9 çevresinde yüksek performans sergiledikleri ve spesifik olarak bu çevrelere önerilirken, G1 ve G5 gibi kalan diğer genotipler ise çevrelerle ilişkilendirilmemiştir. Ayrıca her sektör içinde kalan ve çember ile gösterilen çevrelerin her biri bir mega-çevreyi tanımlamakta olup toplam 3 ana mega çevre oluşmuştur. Sonraki çalışmalarda bu her bir mega çevrede yer alan çevrelerden sadece bir tanesinin kullanılması zaman ve maliyeti düşürdüğü gibi benzer sonuçların elde edilmesine katkı sunabilecektir. Bu nedenle mega-çevreleri ortaya çıkarmak daha sonraki çalışmalar için oldukça önemlidir. Sonuç olarak hangi genotipin hangi mega-çevrede önerilmesi gerektiği konusunda görsel olarak gayet açık sonuçlar elde edilerek tavsiye edilebilecektir.

### Çevrelerin performansı ve genotiplere göre önerilmesi gereken çevreler

İki yıl toplam altı lokasyonda yani on iki çevrede yürütülen çalışmada çevrelerin tane verimi ortalama 223.4-578.5 kg da<sup>-1</sup> arasında değişim göstermiştir (Çizelge 5). Ana etkiler ve çarpımsal interaksiyon analizi (AMMI) sonuçlarına göre; en yüksek verim E5'ten en düşük verim ise E1'den elde

edildiği, E5 ile birlikte E10 ve E11 çevrelerinin tane verimi ortalama verimin üzerinde olduğu diğer çevrelerin ise geride kaldığı tespit edilmiştir.

**Çizelge 5.** Çeşitlerin lokasyonlardaki verim ortalamaları (kg da<sup>-1</sup>)

Çeşit Kodu	Çeşitler	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	Ortalama
G1	11TR077	201c	203de	249g	247e	428d	235d	255d	227e	220de	366b-d	413b	174d	268 D
G2	RGT Inovell	225bc	305a	264fg	166g	604bc	333a	303c	362a	247c-e	397ab	332g	237a-c	314 A-C
G3	LG 5580	225bc	192e	328b-d	319bc	697ab	308a-c	277cd	255de	321a	385a-c	386de	232a-c	327 A-C
G4	LG50585	207bc	249b-d	359ab	365a	545c	302a-c	348ab	316a-c	266b-d	406ab	396cd	218bc	331 A-C
G5	LG 5400	225bc	229c-e	277fg	343ab	431d	271cd	302c	342ab	205e	360b-d	399b-d	208cd	299 B-D
G6	Alcantara	210bc	267a-c	365ab	345ab	518cd	339a	353ab	320a-c	201e	426a	433a	225bc	334 A-C
G7	ES Romantic	206c	289ab	296d-f	308cd	563c	300a-c	314a-c	351a	286a-c	362b-d	410bc	248ab	328 A-C
G8	SY Santos	290a	285ab	337a-c	285d	672b	315ab	310bc	339ab	283a-c	398ab	434a	242a-c	349 A
G9	P64LL62	241bc	274a-c	287e-g	342ab	678b	320ab	281cd	296c-d	295ab	317d	358f	226bc	326 A-C
G10	Tunca	211bc	236b-e	323b-e	339a-c	774a	305a-c	291cd	319a-c	275a-c	402ab	378e	234a-c	341 AB
G11	RGT Lluis	222bc	208de	291d-f	203f	510cd	283bc	256d	325a-c	298ab	343cd	374ef	237a-c	296 CD
G12	ES Savana	212bc	195e	304c-f	247e	513cd	315ab	289cd	281c-e	239ce	390bc	342g	268a	300 B-D
	<b>Ortalama</b>	223 E	244 DE	307 C	292 C	578 A	302 C	298 C	311 C	261 D	379 B	388 B	229 E	
	CV (%)	10.69	15.18	9.25	7.77	11.47	9.03	9.11	11.95	12.63	8.93	2.85	12.07	
	LSD 0.05	69.89	108.89	83.16	66.63	194.21	79.99	79.69	109.01	96.79	99.27	32.45	81.1	83.97

\*, p<0.01;\*, p

**Çizelge 6.** AMMI ve PCA skorlarına göre her bir çevre için ilk dört sırada tercih edilen genotipler

Lokasyon	Ortalama (kg da <sup>-1</sup> )	Score	1	2	3	4	IPCAe[1]	IPCAe[2]	IPCAe[3]	IPCAe[4]	IPCAe[5]	IPCAe[6]
E1	223	0.841	G8	G9	G7	G3	0.84123	-232.786	-313.938	232.609	-252.697	306.604
E2	245	1.487	G2	G8	G7	G9	261.943	-0.39517	-0.22818	-674.363	-252.643	-109.129
E3	307	1.327	G6	G4	G10	G3	435.536	244.792	-305.346	167.676	-622.966	-165.869
E4	293	1.657	G4	G6	G9	G5	0.78880	-310.970	-272.486	-116.694	404.013	0.73793
E5	578	-16.597	G10	G3	G9	G8	148.693	-407.439	530.247	365.350	-247.621	261.662
E6	303	0.225	G2	G6	G12	G8	132.732	297.380	-109.605	-425.629	0.94128	-151.607
E7	299	3.676	G6	G4	G8	G5	165.729	1.174.685	199.685	337.955	256.252	0.77595
E8	312	2.516	G2	G7	G8	G5	-1.659.703	102.529	203.171	-0.88041	-176.362	-0.69295
E9	262	-2.896	G3	G11	G8	G9	0.22450	-223.217	0.97978	-250.345	263.905	392.143
E10	380	2.619	G6	G8	G4	G10	367.577	0.64661	287.586	-193.756	0.75256	0.33736
E11	388	4.355	G8	G6	G1	G4	251.615	-495.869	431.460	290.060	213.032	-529.869
E12	229	0.789	G12	G11	G2	G8	-289.575	-174.248	-725.933	355.177	245.703	-119.764

Ana etkiler ve çarpımsal interaksiyon analizi ayçiçeği genotiplerini test etmek için en uygun olan çevreleri belirlerken en verimli veya en verimsiz olan çevreleri de oluşturduğu çizelge ve grafik ile göstermektedir (Çizelge 5 ve Şekil 1). Xu ve ark, (2014), ana etkiler ve çarpımsal interaksiyon analizi hangi genotiplerin hangi çevrelerde test edilmesi gerektiği konusunda bize geniş bilgi sunduğunu bildirmiştir.

**Çizelge 7.** Genotip ortalamaları ve skorları

Genotipler	Gm	IPCAg[1]	IPCAg[2]	IPCAg[3]	IPCAg[4]	IPCAg[5]	IPCAg[6]
G1	269	596.451	0.94194	-455.646	0.64251	-571.249	185.990
G2	315	-179.473	-1.052.039	468.178	-191.684	-0.76993	-344.483
G3	328	-701.906	381.673	-518.731	-200.409	211.277	-335.919
G4	332	294.919	474.459	153.900	-145.312	457.445	257.899
G5	300	797.464	244.936	210.546	389.845	-0.71295	0.88898
G6	334	563.471	357.725	424.589	-454.480	0.38042	0.28201
G7	328	135.458	-104.839	154.016	421.835	213.267	-146.218
G8	350	-328.604	-163.458	-0.10867	0.79204	129.601	-115.700
G9	327	-602.138	175.563	137.449	577.405	-134.270	105.841
G10	341	-946.495	336.865	270.285	-185.862	121.513	-211.690
G11	296	157.049	-536.066	-556.189	155.719	-538.737	-0.21360
G12	300	213.805	-209.012	-277.530	-510.511	221.399	508.543

### Lokasyonlara göre genotip tavsiyesi

Çalışmada materyal olarak kullanılan çeşitlerin 12 lokasyondaki tane verimi 201.7-774.0 kg.da<sup>-1</sup> arasında değişim göstermektedir (Çizelge 6). Çevrelerin ortalama verimine göre en yüksek verim G8' den, en düşük verim ise G5'ten elde edilmiştir. Çevrelere göre genotiplerin tavsiye edildiği AMMI analiz modeli sonuçlarına göre öncelikle ilk sırada G2 (E2, E6, E8), G6 (E3, E7, E10) ve G8 (E1, E11)'in öne çıktığı, ikinci sırada G6 (E4, E6, E11) ve G8 (E2, E10), 3. sırada yine G8 (E7, E8, E9) ve 4. sırada ise G8 (E5, E6, E12) ile birlikte G5'in (E4, E7, E8) önerilmesi gerektiği tespit edilmiştir (Çizelge 6). Ana etkiler ve çarpımsal interaksiyon analizi her çevrede ilk dört sırada tercih edilmesi gereken çeşitleri belirlemek için iyi bir analiz modeli olduğu ve oluşturduğu tablo ile bize net bir şekilde bu kolaylığı sağladığı ortaya çıkmıştır.

Ayçiçeği tane verimi birçok faktörün etkisi altında meydana gelen ancak en çok çevre, genotip veya bu iki varyasyon kaynağının etkileşimlerinden etkilenen bir bitkidir. Çok farklı yıllarda veya çoklu genotipli ortamlarda yapılan çalışmalardan elde edilen genotiplerin tane verimini hangi varyasyon kaynağının etkilediğini veya varyasyon kaynağının etkisini belirlemek için bazı istatistik modeller geliştirilmiştir. Farklı çevrelerde tane verimi açısından stabil olan genotipleri tanımlamak ve GE interaksiyonunun etkisini ortaya çıkarmak için daha fazla karmaşık istatistiksel modellere ihtiyaç vardır. Bu modellerden bazıları tek değişkenli analiz, temel bileşen analizi, küme analizi, temel etki ve çarpımsal etkileşim modelleridir (AMMI). Bu teknik, genotip ve çevresel ana etki için varyans analizini GEI'nin temel bileşen analizi ile birleştirir (Gauch, 2006). AMMI analizi ile seçilen genotipler, araştırmacıları verime dayalı olarak genotipleri değerlendirmek için destekler ve daha sonra genotip, çevre ve interaksiyonun etki oranını açıklamaktadır (Kendal ve Sener, 2015). Ana etkiler ve çarpımsal interaksiyon analizi, yüksek varyasyon marjı nedeniyle birçok araştırmacı tarafından genotip x çevre interaksiyonunun etkisini ortaya çıkarmak için kullanılan bir yöntemdir (Balalic ve ark, 2013; Kendal ve Tekdal, 2016; Karami ve ark, 2018). Ayrıca, AMMI analizi özellikle G, E ve GE'nin etkileşim oranını benzersiz bir şekilde ayırt ettiğinden, diğer modellerdeki yapısal çeşitliliğin karmaşıklığını ortadan kaldırır. AMMI analizi, varyasyon kaynaklarından genotip (G), çevre (E) ve GE etkileşiminin etkisiyle 6 PCA etkisinin çok önemli olduğunu kanıtlamıştır (Şekil.1 ve Çizelge 4). AMMI analizi ile kareler ortalamasının % 73.5 ile en fazla çevreden, % 19.5 ile interaksiyondan ve % 7.0 ile genotipten etkilendiği tespit edilmiştir. Ayrıca ilk altı PCA değerlerinin kareler ortalamasına olan etkisi ortaya çıkarılmış ve ilk beş PCA'nın istatistiki olarak P<0.01 göre önemli olduğu belirlenmiştir. Varyasyon kaynaklarından biri olan çevrenin etkisi çok önemlidir ve verimde büyük dalgalanmalara neden olur. Bu nedenle



çevrenin etkisi hem genotip hem de interaksiyon etkisinden daha fazla olup daha fazla önem verilmesi gereken bir konudur (Mohammadi ve Amri, 2013; Oliveira ve ark, 2014). Kılıç (2014) AMMI analizi çalışmasında çevre etkisinin arpada, G ve GEI etkisinden daha yüksek olduğunu belirtmiştir. Torbaghan ve ark, (2014), aspir tane veriminin diğer varyasyonlardan daha çok çevreden etkilendiğini bildirmiştir. Farklı bitki grupları üzerinde çalışan birçok araştırmacı, çevrenin etkisinin diğer varyasyon kaynaklarına göre daha fazla olduğunu bildirerek çalışmamızın sonuçlarını doğrulamaktadır. Tekdal ve Kendal (2018), makarnalık buğdayın tane veriminin G ve GEI etkisinden daha çok çevreden etkilendiğini bildirmiş, Jockovic ve ark, (2019), ayçiçeğinde tane veriminin diğer varyasyonlardan daha çok çevreden etkilendiğini bildirmiştir. Movahedi ve ark, (2020), susamda varyasyonunun yüzdesi genellikle lokasyon ile açıklanırken, diğer varyasyonların etkisinin düşük olduğunu bildirmiştir. Khan ve ark, (2021), yerfıstığı tane veriminin diğer varyasyon kaynaklarına göre çevre ve lokasyondan etkilendiğini bildirmişlerdir. Aktaş ve Üre (2021), hibrit mısırdta tane veriminin diğer varyasyonlardan daha fazla çevreden etkilendiğini bildirmişlerdir.

Araştırmacıların ifadelerine göre, farklı bitkiler üzerinde yaptıkları çalışmalarda varyasyonun etkisi, bu çalışma sonucunda da bulduğumuz sonuçları desteklemektedir. Ayrıca, AMMI analizinde, varyansın çoğu için çarpımsal etkileşim, ilk iki PCA puanı ile açıklandığı bildirilmektedir. Vaezi ve ark. (2017), AMMI analiz modelini diğer stabilite analizi modellerinden ayıran özelliklerden biri, farklı parametrelerde birden fazla IPCA numarası kullanarak, tek bir IPCA puanı ile önerilen stabilite analizine göre varyasyondan etkilenme oranını daha iyi göstermesi olduğunu bildirmiştir. Çalışmada, AMMI modeli, oldukça karmaşık bir etkileşim olduğunu ve önemli GEI varyasyonunu hesaba katmak için maksimum dört PCA eksenini gerektirdiğini göstermiştir. Ayrıca, eksenin ilk iki bileşeni (PCA 1 ve PCA 2), etkileşimlerin %44.5 gibi yüksek oranına katkı sunduğunu, geriye kalan diğer PCA 3 –PCA 6 eksenleri ise sadece %55.5 oranına katkı sunduğunu bildirmişlerdir (Table 4). AMMI analizi sonucu, çeşitlerin grafikte çok farklı bölgelerde buldukları için yüksek varyasyon olduğunu göstermiştir. Analiz sonuçlarına göre G3, G8 genotiplerinin oldukça stabil oldukları ve bu çeşitlerle birlikte G4, G6, G7, G9 ve G10 genotipleri ortalamanın üzerinde bir verime, G1 genotipinin oldukça düşük verime sahip oldukları ve G9, G10 ve G11'in stabilite çizgisinden oldukça uzakta konumlandıkları ve dolayısıyla stabil olmadıkları anlaşılmıştır.

## SONUÇ

Çalışma, temel bileşen analizi kullanılarak, genotip x çevre veya interaksiyonun kareler toplamının büyük bir yüzdesinin ilk altı PCA'dan etkilendiği ilkesini doğruladığını göstermiştir. Bu nedenle, AMMI modeli, ayçiçeği stabilite çalışmalarında pratikte genotiplerin stabilitesini ve uyumluluğunu araştırmak için çok yararlı ve aydınlatıcı bir yöntem olduğunu göstermiştir. AMMI analizi, G3, G4, G6, G7, G8 ve G10 diğer genotiplerden daha verimli ve G3'ün oldukça stabil olduğunu göstermiştir. Bu iki görsel grafik ile çok farklı çevrelerde yürütülen çalışmada, genotipler bu çevrelerde test 2540'dir. Sonuç olarak ana etkiler ve çarpımsal interaksiyonlar analizi ile bu çalışmada en stabil ve yüksek verimli genotipler belirlenirken spesifik olarak da hangi genotiplerin hangi çevrelere önerileceği belirlenmiş ve bu analiz modelinin farklı çevrelerde yürütülen çalışmalarda genotiplerin performansını belirlemek için görsel olarak çok kolaylık sağladığı sonucuna varılmıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmadaki desteklerinden dolayı Ankara Tohumluk Tescil ve Sertifikasyon Merkez Müdürlüğüne 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.

**REFERENCES**

- Aktas B, Ure T, 2021. Evaluation of Multi-Environment Grain Yield Trials in Maize Hybrids by GGE-Biplot Analysis Method. *Maydica*, 65(3), 9.
- Ansarifard I, Mostafavi K, Khosroshahli M, Reza Bihamta M, Ramshini H, 2020. A Study on Genotype–Environment Interaction Based on GGE Biplot Graphical Method in Sunflower Genotypes (*Helianthus annuus* L.). *Food Science & Nutrition*, 8(7), 3327-3334.
- Balalic I, Brankovic G, Zoric M, Miklic V, Jovic S, Surlan-Momirovic G, 2013. Sunflower Mega-Environments in Serbia Revealed by GGE Biplot Analysis. *Field and Vegetable Crops Research*, 50(2), 20-27.
- Boydak E, Fırat R, 2020. Bazı Farklı Ayçiçeği (*Helianthus Annuus* L.) Genotiplerinin Geçit Bölgelerindeki Performanslarının Belirlenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(1): 288-294, 2019. ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618.
- Gauch HG, 2006. Statistical Analysis of Yield Trials by AMMI and GGE. *Crop Science* 46(4), 1488–1500.
- Heiser C.B, Smith D.M, Clevenger S.B, Martin W.C, 1969. The north american sunflowers (*Helianthus*). *Memoirs of the Torrey Botanical Club*, 22(3), 1-218.
- Heiser Jr. C.B, 1978. Taxonomy of *Helianthus* and Origin of Domesticated Sunflower. *Sunflower Science and Technology*, 19, 31-53.
- Jockovic M, Cvejic S, Jovic S, Marjanovic-Jeromela A, Miladinovic D, Jockovic B, Radic V, 2019. Evaluation of Sunflower Hybrids in Multi-Environment Trial (MET). *Turkish Journal of Field Crops*, 24(2), 202-210.
- Joshi R, Wani S.H, Singh B, Bohra A, Dar Z.A, Lone A.A, Pareek A, Singla-Pareek S.L, 2016. Transcription Factors and Plants Response to Drought Stress: Current Understveing ve Future Directions, *Frontiers in Plant Science*, vol. 7.
- Kaya Y, Atakişi İ. K, 2002. Ayçiçeğinde (*Helianthus annuus* L.) Farklı Verim Karakterlerinde Stabilitate Analiz. *ANADOLU, Journal of Aegean Agricultural Research Institute*. 12 (2) 2002, 1 - 20 MARA.
- Kaya A.R, Eryiğit T, 2020. Bazı Yağlık Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Çeşitlerinin Önemli Kalite Özelliklerinin Tespiti Üzerine Bir Araştırma. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(3): 2143-2152, 2020. ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618.
- Kendal E, Sener O, 2015. Examination of Genotype× Environment İnteractions by GGE Biplot Analysis in Spring Durum Wheat. *Indian J. Genet*, 75(3), 341-348.
- Kendal E, Tekdal S, 2016. Application of AMMI Model for Evaluation Spring Barley Genotypes in Multi-Environment Trials. *Bangladesh Journal of Botany*, 45(3), 613-620.
- Khan M.M.H, Rafii M.Y, Ramlee S. I, Jusoh M, Al Mamun M, 2021. AMMI ve GGE Biplot Analysis for Yield Performance and Stability Assessment of Selected Bambara Groundnut (*Vigna subterranea* L. Verdc.) Genotypes Under the Multi-Environmental Trials (METs). *Scientific Reports*, 11(1), 1-17.
- Khomari A, Mostafavi K, Mohammadi A, 2017. Stability Study of Yield in Sunflower (*Helianthus Annuus* L.) Cultivars Using AMMI Method. *Journal of Crop Breeding*, 9(23), 117–124.
- Miller J. F, 1987. Sunflower. Vol. 2. pp. 626-668. In: W. Fehr (Ed.) *Principle of Cultivar Development*. Macmillan Pub. Co. NY.
- Mohammadi R, Amri A, 2013. Genotype x Environment İnteraction and Genetic İmprovement for Yield and Yield Stability of Rainfed Durum Wheat in Iran. *Euphytica* 192 (2):227-249.
- Movahedi H, Mostafavi K, Shams M, Golparvar A.R, 2020. AMMI Analysis of Genotype× Environment İnteraction on Grain Yield of Sesame (*Sesamum indicum* L.) Genotypes in Iran. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 34:1, 1013-1018, DOI: 10.1080/13102818.2020.1816216.

- Pveey G, 2018. Challenges and Future Prospects of Agri-Nano-Technology for Sustainable Agriculture in India. *Environmental Echnology & Innovation*, 11, 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.06.012>.
- Putt E.D, 1978. History and Present Word Status. pp. 1-9. In: J. F. Carter (Ed.) *Sunflower Science and Technology*. American Society of Agronomy, Madison. WI.
- Oliveira E.J, Freitas J.P.X, Jesus O.N, 2014. AMMI Analysis of The Adaptability and Yield Stability of Yellow Passion Fruit Varieties. *Scientia Agricola* 71 (2): 139-145.
- Sefaoğlu F, Kaya C, 2018. Bazı Yağlık Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Genotiplerinin Erzurum Ekolojik Koşullarında Adaptasyon Kabiliyetlerinin Belirlenmesi. *Alınteri Zirai Bilimler Dergisi*. 2018, 33(1): 37-41.
- Seiler G.J, Qi L.L, Marek L.F, 2017. Utilization of Sunflower Crop Wild Relatives for Cultivated Sunflower Improvement, *Crop Science*.
- Stojakovic M, Mitrovic B, Zoric M, Ivanovic M, Stanisavljevic D, Nastasic A, Dodig D, 2015. Grouping Pattern of Maize Test Locations and İts İmpact on Hybrid Zoning. *Euphytica* 204 (2): 419-431.
- Tan A.Ş, Tan A. 2010. Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Landraces of Turkey, Their Collections Conservation and Morphmetric Characterization. *Helia* 33 (53): 55-62.
- Tan A.Ş, Aldemir M, Altunok A, Tan A, 2013. Characterization of Confectionary Sunflower (*Helianthus Annuus* L.) Genetic Resources of Denizli and Erzurum Provinces. *ANADOLU, Journal of Aegean Agricultural Research Institute (AARI)* 23 (1) 2013, 5 - 11 MARA.
- Tekdal S, Kendal E, 2018. AMMI Model To Assess Durum Wheat Genotypes in Multi-Environment Trials. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 20(1), 153-166.
- TÜİK 2022. Yağlık Ayçiçeği Üretim İstatistikleri. Erişim linki: <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=tarim-111&dil=1> (Erişim Tarihi: 08.08.2022).
- Xu N.Y, Fok M, Zhang G.W, Li J, Zhou Z.G, 2014. The Application of GGE Biplot Analysis For Evaluating Test Locations And Mega-Environment İnteraction Of Cotton Regional Trials. *Journal of Integrative Agriculture*, 13(9), 1921-1933.
- Vaezi B, Pour-Aboughadareh A, Mohammadi R, Armion M, Mehraban A, Hossein-Pour T, Dorii M, 2017. GGE Biplot and AMMI Analysis of Barley Yield Perfo Rmance in Iran. *Cereal Research Com.*, 45(3), 500-511.
- Verianasolo F.N, Casadebaig P, Langlade N, Debaeke P, Maury P, 2016. Effects of Plant Growth Stage and Leaf Aging on the Response of Transpiration and Photosynthesis to Water Deficit in Sunflower, *Functional Plant Biology*, vol. 43, no. 8, pp. 797-805.
- Yadav S, Sharma K.D, 2016. Molecular and Morphophysiological Analysis of Drought Stress in Plants," *Plant Growth*,150-173.
- Yan W, Kang M.S, Ma B, Woods S, Cornelius P.L, 2007. GGE Biplot vs. AMMI Analysis of Genotype-by-Environment Data. *Crop Science* 47(2), 643–653.
- Yan W, Tinker N.A, 2006. An Biplot Analysis of Multi-Environment Trial Data; Principles and Applications, *Canadian Journal of Plant Science* 86, 623-64.
- Zeven A.C, De Wet J.M, 1982. *Dictionary of Cultivated Plants and Their Regions of Diversity: Excluding Most Ornamentals, Forest Trees and Lower Plants*. Pudoc, Wageningen, the Netherlves.

**Atf İçin:** Karaoğlu M, Erdel E, 2022. İğdır ili arazi kullanımı/örtü değişiminin Corine izlemesi ile değerlendirilmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2543 - 2557.

**To Cite:** Karaoğlu M, Erdel E , 2022. Evaluation of İğdır Province Land Use/Cover Change with CORINE Monitoring. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2543 - 2557.

### **İğdır ili arazi kullanımı/örtü değişiminin Corine izlemesi ile değerlendirilmesi**

Mücahit Karaoğlu<sup>1\*</sup>, Erhan Erdel<sup>2</sup>

**ÖZET:** Arazi kullanımı/örtü (AK/AÖ) değişimlerinin milli ve milletlerarası seviyede doğru olarak izlenmesine, analizine ve hesaplanmasına imkân veren, uzaktan algılama (UA) ve coğrafi bilgi sistemlerinden (CBS) yararlanan yeni dijital veri kümeleri kullanımı yaygınlaşmıştır. Bu dijital veri kümelerinden birisi Avrupa ölçekli çevre ile ilgili veri elde etme görevini yürüten Avrupa Çevre Ajansı'nın (European Environment Agency-EEA) yöntemini geliştirdiği ve Türkiye'nin de dahil olduğu 39 ülke tarafından kullanılan CORINE izleme sistemidir. Bu çalışmada Çevresel Bilgi Koordinasyonu (Coordination of Information on the Environment-CORINE) izleme yöntemine göre İğdır ili için 2000-2006-2012-2018 yıllarında arazi kullanımı/örtü mevcut durumu ve meydana gelen değişikliklerin alan ve oran olarak hesaplanması, değişimin sebeplerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. İğdır ili için CORINE yöntemine göre; AK/AÖ çeşitleri 1. düzeyde yer alan 5 ana başlık altında (yapay yüzeyler, tarım alanları, ormanlık ve doğal alanlar, sulak alanlar ve su kütleleri), 2. düzeyde 12 ve 3. düzeyde 23 farklı izleme sınıfı olarak belirlenmiştir. Bu sınıfların her altı yıllık dönemi için alansal ve oransal hesaplamaları yapılarak 2000-2018 döneminde arazi kullanımı/örtü durumundaki değişimler, yapay yüzeylerde 358.9 ha, tarım alanlarında 1850.8 ha, su kütlelerinde 18.5 ha artış; ormanlık ve doğal alanlarda 2187.9 ha, sulak alanlarda 153.6 ha azalış olarak belirlenmiştir. İl arazisi üzerinde en yaygın arazi kullanımı/örtü sınıfını (16407.6 ha) ve artışını (4165.6 ha), seyrek bitki örtüsü ile kaplı eğimli, sığ ve düşük verimli alanlar oluşturmaktadır

**Anahtar Kelimeler:** Arazi kullanımı/örtü, CORINE izlemesi, coğrafi bilgi sistemleri, uzaktan algılama, İğdır

### **Evaluation of İğdır Province Land Use/Cover Change with CORINE Monitoring**

**ABSTRACT:**The use of new digital datasets, which allow for accurate monitoring, analysis, and calculation of land use/cover (LU/LC) changes at national and international level using remote sensing (RS) and geographic information systems (GIS), has become widespread. The Coordination of Information on the Environment (CORINE) monitoring system methodology was improved by the European Environment Agency (EEA), which is responsible for obtaining environmental data on a European scale and is used in 39 countries including Turkey. In this study, the aim was to determine the current situation for land use/cover and the changes that occurred between 2000-2006-2012-2018 in İğdır according to the CORINE monitoring system and to reveal the causes for these changes. In the province of İğdır, land use/cover types were defined accordingly the CORINE monitoring method and under 5 main headings at the 1st level (artificial surfaces, agricultural areas, forests and natural areas, wetlands, and water bodies), 12 different monitoring classes at the 2nd level and 23 different monitoring classes at the 3rd level were created. By making areal and proportional calculations for each six-year period of these classes, the changes in land use/cover status between 2000-2018 period were determined as an increase of 358.9 ha on artificial surfaces, 1850.8 ha in agricultural areas, and 18.5 ha in waterbodies; as a decrease of 2187.9 ha in forest and natural areas, and 153.6 ha in wetlands. The most common land use/cover class (16407.6 ha) and increase (4165.6 ha) on provincial land consists of sloping, shallow and low-yield areas covered with sparse vegetation.

**Keywords:** Land use/cover, CORINE monitoring, geographic information system, remote sensing, İğdır

<sup>1</sup>Mücahit KARAOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-7388-9192), Erhan ERDEL (Orcid ID: 0000-0002-8011-9452), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, İğdır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mücahit KARAOĞLU, e-mail: mucahitkaraoglu@hotmail.com

## GİRİŞ

Günümüzde doğal ve antropojenik etkiler sonucu ekosistemler üzerinde meydana gelen mahalli, bölgesel ve global ölçekteki olumsuz değişiklikler en büyük çevre problemine yol açmaktadır. Bu sebeple, temel kaynaklar ile ilgili üretim sürdürülürken, aynı zamanda, arazi kullanımı/örtü (AK/AÖ) üzerinde meydana gelen değişimlerle ilgili istenmeyen durumların takip edilmesi ve önlenmesi, araştırmacıların önceliği olmuştur (Lwuji ve ark., 2017). Arazi kullanımı/örtü konusundaki söz konusu değişimlere; hızlı endüstrileşme, aşırı şehirleşme, nüfustaki geometrik artış, ulaştırma hizmetleri ve her türlü tarım çalışmaları etki etmektedir (Polat ve Yalçın, 2020).

Arazi kullanımı/örtü (AK/AÖ) değişikliği; başta toprak olmak üzere, temel kaynakları kontrol altına almak ve kontrol altında tutmak için yürütülen insan faaliyetlerinin direkt ve/veya dolaylı neticesidir ve toprağın kullanım ve kalite yönünden, insan tarafından değiştirilmesini açıklayan genel bir terimdir. İnsan ve arazi ilişkileri ve etkileşimleri insanlık tarihi boyunca devam etmesine rağmen, günümüzdeki arazi kullanımı/örtü değişikliği; kapsam, yoğunluk, hız, çeşit ve oran olarak tarihteki tüm dönemlerden daha fazladır (Ellis ve Pontius, 2007).

Arazi kullanımı (AK) ve arazi örtüsü (AÖ) terimleri temel olarak farklı ancak iç içe geçmiş ifadelerdir. Son zamanlarda bu iki ifadenin AK/AÖ olarak kullanıldığı (Sarı ve Özşahin, 2016) görülmekle birlikte “arazi kullanımı/örtü” şeklinde de kullanılmaktadır. Arazi örtüsü, genel olarak, arazi kullanım durumunu da şekillendirmektedir. Bu sebeple, “arazi kullanımı” ve “arazi örtüsü” arasındaki farkın daha somut terimlerle ele alınması öngörülmektedir (Weber ve EEA, 2009). Arazi örtüsü, antropojenik eylemleri de kapsayan, arazi yüzeyindeki vejetasyon, su, toprak ve arazideki diğer izlenebilen doğal durumu ifade eder. Arazi kullanımı ise, arazinin ve kaynakların ekonomik olarak değerlendirilme şeklidir (Majumder, 2011; Poongothai ve ark., 2014). Arazi örtüsü; uzaktan algılama, küçük ölçekli hava fotoğrafları ve haritalar yardımıyla, doğrudan çıplak gözle ve sistematik olarak kolaylıkla gözlenebilirken (Somuncu ve ark., 2010), arazi örtüsünde herhangi bir değişiklik olmadan da değişebilen arazi kullanımını “izlemek” güçtür (European Communities, 2001). Diğer yandan, bir yörenin arazi kullanımı/örtü durumu, tabii ve sosyo-ekonomik etkenlerin insan tarafından zamansal ve mekânsal olarak kullanılmasının bir sonucudur (Rawat, 2015).

Arazi kullanımı/örtü değişikliklerinin izlenmesi ve yorumlanması; ülkesel ve global büyüklükteki çevre etkinliklerinde, şehir ve arazi düzenlemesinden ziraat, ormanlaştırma ve su idaresine kadar değişen farklı hedefler için gerekli olan başat veri setleridir (Weber ve EEA, 2009). Bu nedenle, önemli bir doğal varlık olan toprağın dolayısıyla arazinin etkin bir şekilde kullanılması için, çevresel süreçlerle uyumlu planlar yapmak ve bunun için de arazi kullanımı/örtü hakkında gerçek bilgiye sahip olmak gerekir. Yıllardır arazi kullanımı/örtü ile ilgili elde edilen veriler, zaman alan, pahalı, değişimleri izlemek için kolay ve güvenli olmayan zemin inceleme metotları ile üretilmiştir (Chaudhary ve ark., 2008). Bu sınırlamalar, uzaktan algılama çalışmalarıyla önemli ölçüde çözülmüştür. UA ve CBS ile ilgili teknik gelişmeler, yüksek çözünürlüğe sahip uydu görüntülerinden; detaylı, çabuk, daha fazla alan kapsayan ve zamansal arazi kullanımı/örtü haritaları elde etmede yeni, kolay, etkili ve ekonomik imkanlar sunmaktadır (Sudhakar ve Rao 2010; Çölkesen ve Yomralıoğlu, 2014). Nitekim, son dönemlerde uydu görüntüleri üzerinden görsel analiz yöntemiyle arazi kullanımı/örtü bilgisi elde edilebilmektedir. Elde edilen arazi kullanımı/örtü verisinin geçerli ve karşılaştırmalara uygun olması için belirli standartlar altında üretimi gerçekleştirilmektedir (Sarıyılmaz ve Musaoğlu, 2016). Bu amaca hizmet etmesi için farklı ülke ve kuruluşlarca arazi kullanımı/örtü verisi elde etmek için geliştirilmiş, farklı sınıfları kapsayan disiplinler vardır ve bunlardan birisi de Avrupa Birliği (AB) orijinli CORINE sistemidir (Sertel ve ark., 2018).

CORINE, AB üye ülkelerini kapsayan ve 1980'li yılların ortalarından itibaren, belli dönemlerde, tüm üye ülkeleri içerecek bir şekilde AK/AÖ durumunu belirlemeye yönelik olarak uygulanan bir oluşumdur (Disperati ve Virdis, 2015). CORINE sistemi, Avrupa Çevre Ajansı tarafından belirlenmiş olan arazi kullanımı/örtü gruplandırma ölçütlerine göre, uydu görüntülerinden, bilgisayar destekli görsel analiz yöntemi ile elde edilen arazi kullanımı/örtü verisidir. Avrupa Birliği-Çevre ve Güvenlik için Küresel İzleme (Global Monitoring for Environment and Security-GMES) birliği bünyesindeki önemli arazi izleme programlarından birisi olan CORINE sistemi, 1985 yılında AB ölçeğinde, çevresel konuların öncelikli olduğu (toprak, arazi örtüsü, hava, su vb.) verileri elde etmek için başlatılmış ve 1994 yılında Avrupa Çevre Ajansı'na katılmıştır. Bu konuda Avrupa'nın en büyük arazi programı olan CORINE'in esas hedefi; Avrupa Çevre Ajansı'na bağlı tüm ülkelerin, arazilerindeki değişikliklerin izlenmesi, doğal kaynakların en uygun şekilde kullanımı ve çevre yönetimi ile ilgili politikaların oluşturulması için standart bir arazi kullanımı/örtü veri tabanı elde etmektir. Bu amaca uygun olarak, 5.8 milyon km<sup>2</sup> büyüklüğündeki bir alanda sürdürülen çalışma, bugün Türkiye'nin de dahil olduğu 39 ülkede devam etmektedir (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2019).

CORINE bünyesinde, 39 ülkenin 10 yıllık dönemlerle arazi kullanımı/örtü değişimlerinin belirlenmesi için ilk haritalar 1990 yılında elde edilmiştir. 2004 yılına gelindiğinde, 10 yıllık sürelerin yüzey değişimlerinin izlenmesi için uzun olduğu anlaşılmış ve bu süre 6 yıla indirilmiş, 2006 yılında çalışma yapılmıştır. CORINE projesi ile ülkemizde 1990, 2000, 2006, 2012, 2018 yılları arazi kullanımı/örtü verileri hazırlanmıştır (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2019). Ulusal arazi kullanımı/örtü envanterini oluşturmak amacıyla 2001 yılında Türkiye İstatistik Kurumu'nun (TÜİK) başlattığı çalışmalar, 2005-2008 yıllarında Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'nca sürdürülmüş ve halen ülkemiz için arazi kullanımı/örtü veri setlerinin oluşturulması ve web sayfasında kullanıma sunulması devam etmektedir (Özür ve Ataol, 2018).

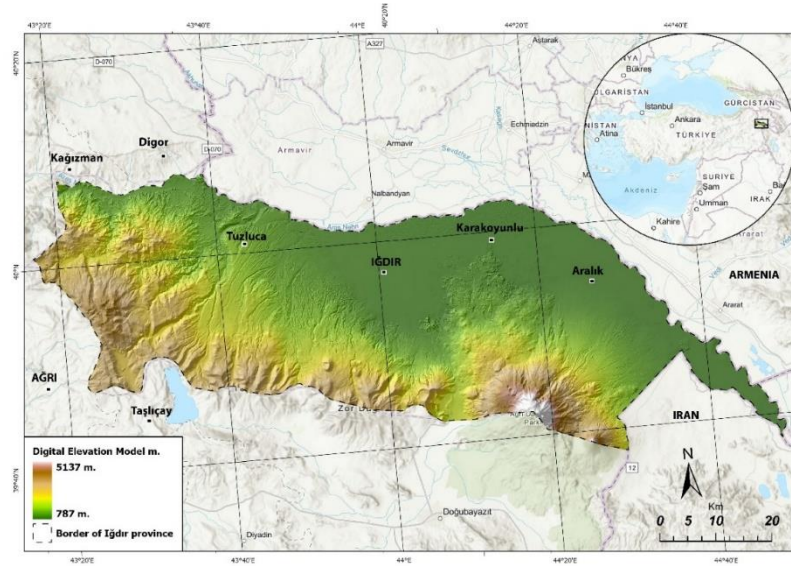
Arazi kullanımı/örtü ile ilgili CORINE veri setleri kullanıma sunulduktan sonra; ülkemizde de bazı araştırmacılar, arazi kullanımı/örtü değişikliğini konu alan çalışmalarda temel veri kaynağı olarak kullanmıştır. Bilecik (Kılıç ve Başkaya, 2018), Çanakkale (Güre, 2009), Erzincan (Polat ve Yalçın, 2020), Isparta (Başayığı, 2004), Mersin (Vural ve ark., 2001), Tekirdağ (Sarı ve Özşahin, 2016), Bartın ve Uşak (Ateşoğlu, 2016) gibi illerde uygulanmış ve önemli sonuçlar elde edilmiştir.

İğdır ilinde yürütülen bu çalışmada, CORINE izlemesi arazi kullanımı/örtü verileriyle 2000-2006-2012-2018 dönemindeki durum ve meydana gelen değişimler ve bunların sebep ve sonuçlarının belirlenmesi ve ileriye dönük önerilerin sunulması amaçlanmıştır. Bu çalışmanın, yerel, bölgesel planlamalar, ulusal ve uluslararası arazi izleme sistemlerine destek olacağı, arazi kullanımı/örtü amaçlı çalışmalar için bir altlık oluşturacağı, ilin arazi varlığının en uygun şekilde kullanımına ve ekolojik çevrenin sürdürülebilirliği için atılacak adımların belirlenmesine katkı sağlayacağı umulmaktadır.

## **MATERYAL ve METOT**

### **Materyal**

Kuzeyinde Ermenistan, doğusunda Nahcivan ve güneyinde İran olmak üzere üç ülke ile sınırı olan İğdır ili yer buldur haritası Şekil 1 de verilmiştir.



Şekil 1. İğdır ili yükselti ve yer buldur haritası

Doğu Anadolu Bölgesi'nin en doğu ucunda Erzurum-Kars Bölümü sınırları içinde, Coğrafi koordinatları yaklaşık  $39^{\circ}$ - $41^{\circ}$  kuzey enlemleri ile  $43^{\circ}$ - $45^{\circ}$  doğu boylamları arasında yer alan İğdır ilinin yüzölçümü  $3.674,42 \text{ km}^2$ 'dir.

### İğdır ili topografyası

İğdır ilinin orta, doğu ve kuzey kesimlerinde yer alan ve işlemeli tarım yapılan (I-IV. sınıf) ova arazileri düz ve düze yakın ( $0$ - $2^{\circ}$ ) eğimli ve  $109.647 \text{ ha}$  alanı kaplamakta ve il yüzölçümünün  $\%29.8$ 'ini oluşturmaktadır. Orta eğime sahip ( $2$ - $6^{\circ}$ ) araziler  $88.371,3 \text{ ha}$  olup il yüzölçümünün  $\%24.05$ 'ini oluşturmaktadır. İğdır ilinin batı ve güney kesimleri Perili, Tekelti, Kızılcazyaret, Oyuklu, Pamuk, Koçak, Aracık, Büyük ve Küçük Ağrı dağları; Arpa, Kuzkuzbabadağı, Karakaya tepeleri ile çevrilmiştir. Bu yükseltilerin etekleri yüksek rakım değerlerine sahiptir ve sonuç olarak, eğim dereceleri yüksek ( $>12^{\circ}$ ) ve  $90.167,8 \text{ ha}$  alanı kaplamakta ve işlemeli tarıma uygun olmayan araziler (V-VII. sınıf) olarak il yüzölçümünün  $\%24.54$ 'ünü kapsamaktadır (KHGM, 1998).

### İğdır ili iklimi

İğdır'ın iklimi Doğu Anadolu tipi karasal iklimdir ve farklı iklim sınıflamalarına göre yarı kurak, kurak ve çok kurak iklim özelliği göstermektedir (MGM, 2022). Türkiye Don Takvimine (Şimşek ve ark., 2017) göre  $137$ - $191$  gün arasında değişen vejetasyon dönemine sahiptir. Yıllık ortalama sıcaklık  $12.1^{\circ}\text{C}$ ; yıllık ortalama yağış  $256 \text{ mm}$ ; ortalama bağıl nem  $\%55.3$ ; uzun yıllar ortalama rüzgâr değeri  $1.3 \text{ m s}^{-1}$  ve yıllık toplam buharlaşma miktarı  $1116.3 \text{ mm}$ 'dir.

### İğdır ili arazi kullanımı/örtü (AK/AÖ) durumu ile ilgili mevcut veriler

İğdır ili toprak haritasını alüvyal (Aras nehri boyunca  $75.076 \text{ ha}$ ), kolüvyal ( $17.868 \text{ ha}$ ), kestane rengi (Tuzluca'da  $2.771 \text{ ha}$ ), kahverengi (İğdır'da  $486 \text{ ha}$ , Tuzluca'da  $45.209 \text{ ha}$ ), regosol (İğdır'da  $7.090 \text{ ha}$  ve Tuzluca'da  $7.027 \text{ ha}$ ), bazaltik ( $162.959 \text{ ha}$ ) toprak grupları oluşturmaktadır. Büyük toprak gruplarının yanında toprak örtüsünden yoksun; taşkın yatakları (İğdır'da  $1.226 \text{ ha}$ , Tuzluca'da  $190 \text{ ha}$ ), çıplak kaya ve molozlar da ( $28.845 \text{ ha}$ ) görülmektedir (KHGM, 1998). İğdır iline ait, önceki çalışmalarda belirlenen, arazi kullanımı/örtü verileri Çizelge 1 de verilmiştir. Bu çalışmaların başlatıldığı dönemde; İğdır henüz il ve Karakoyunlu henüz ilçe olmadığı için verileri birlikte hazırlanmıştır.

**Çizelge 1.** İğdır ili arazi kullanımı/örtü verileri (KHGM, 1998)

Yerleşim	Arazi kullanımı/örtü ve sınıfları (ha)					
	Sulu tarım (I, II, III)	Kuru tarım (II, III, IV)	Bağ-Bahçe (I)	Çayır-Mera (II, III, IV, VI, VII)	Orman ve fundalık	Tarım dışı (VIII)
İğdir*	31290	2964	1273	86760	-	24595
Tuzluca	5267	13706	1042	99404	476	4522
Aralık	4734	1130	167	62867	7408	6111

\*Karakoyunlu ilçesi verileri dahildir.

Bu verilere göre, toplam olarak, sulu tarım yapılan alanlar 41.291 ha; kuru tarım yapılan alanlar 17.800 ha; bağ ve bahçelik alanlar 2.482 ha; çayır ve mera alanları 249.031 ha; orman ve fundalık alanlar 7.884 ha; tarım dışı alanlar 35.228 ha kaplamaktadır.

### Haritalar ve dijital veriler

Bu çalışmada CORINE sistemine göre hazırlanmış ve 2000-2006-2012-2018 dönemini kapsayan arazi kullanımı/örtü verileri esas alınarak, İğdır ilinin, arazi kullanımı/örtü (AK/AÖ) durumunun belirlenmesi, ortaya çıkan değişikliklerin çözümlemesinin yapılması, sebeplerinin belirlenmesi için; CORINE Land Cover/Copernicus Land Monitoring Service web sayfasında CLC 2000-CLC 2006-CLC 2012-CLC 2018 adıyla paylaşılan ve 100 metre çözünürlüğe sahip olan ESRI Geodatabase shapefile (shp) formatındaki vector verileri, Harita Genel Komutanlığı 1/25.000 ölçekli topografya haritası ve ArcGIS Pro 2.5 software kullanılmıştır.

### Yöntem

#### CORINE İzlemesi

CORINE AK/AÖ veri tabanının oluşturulması; belirli ayırıcı özelliklere göre, Landsat TM uydu görüntülerinin bilgisayar destekli analizine ve yardımcı verilerin (hava fotoğrafları, topografya haritaları, saha çalışmaları) eşzamanlı olarak kullanımına dayanmaktadır.

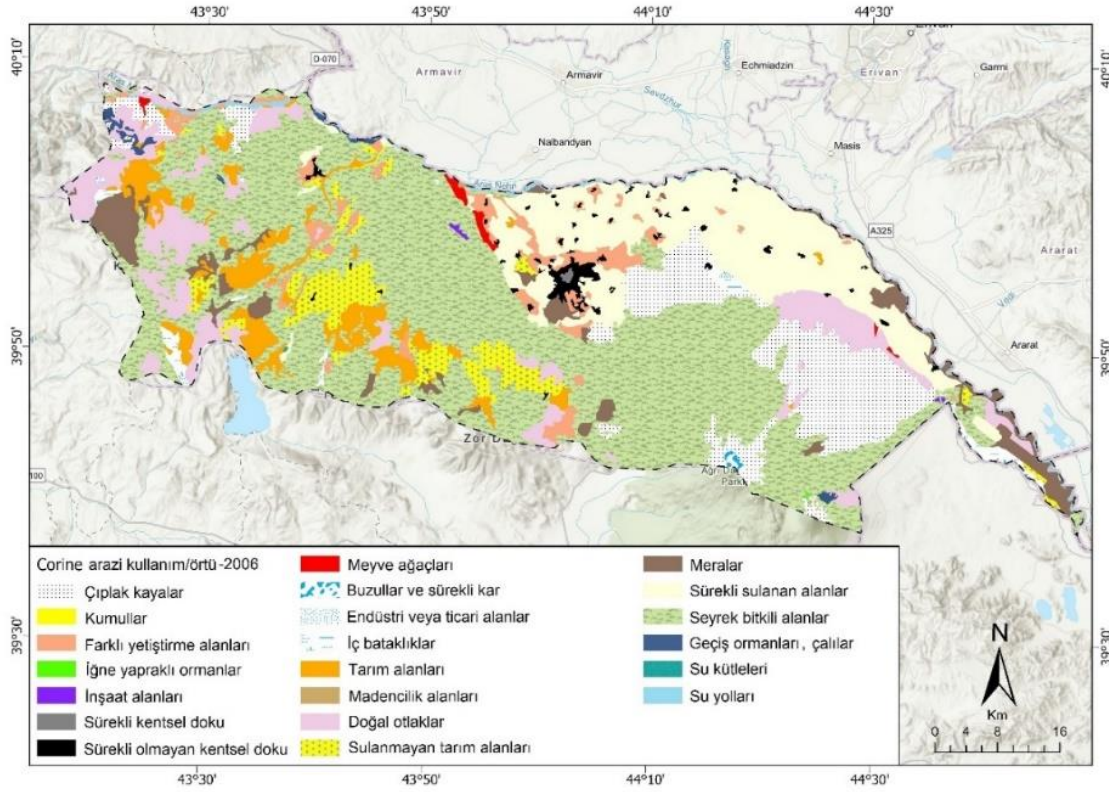
CORINE izlemesinde, yüzey arazi birimleri bitki örtüsü tipine, kullanım şekline (yerleşim, sanayi, bayındırlık) veya sulak alanlar ve su kütleleri esas alınarak sınıflandırılmıştır. CORINE arazi kullanımı/örtü sınıflandırması üç seviyeli bir yapıya sahiptir. Sınıflandırma için 1. seviyede 5, ikinci seviyede 15 ve 3. seviyede her türlü arazi örtüsünü kapsayan 44 farklı tanımlama yapılmış olup, bu 3 seviyeli 44 sınıf tanımlaması tüm ülkeler için aynıdır (ELD/CLCD, 2016). Haritalamada en küçük birim 25 ha ve standart ölçek 1/100.000 olarak belirlenmiştir (Steenmans ve Bergström, 1998). Ancak ülkeler kendi ihtiyaçlarına göre 4. seviyede yeni alt sınıflar ilave edebilmektedir. Ülkemiz için 4. Seviyede 12 adet alt sınıf tanımlaması yapılmıştır (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2019).

#### Uygulama

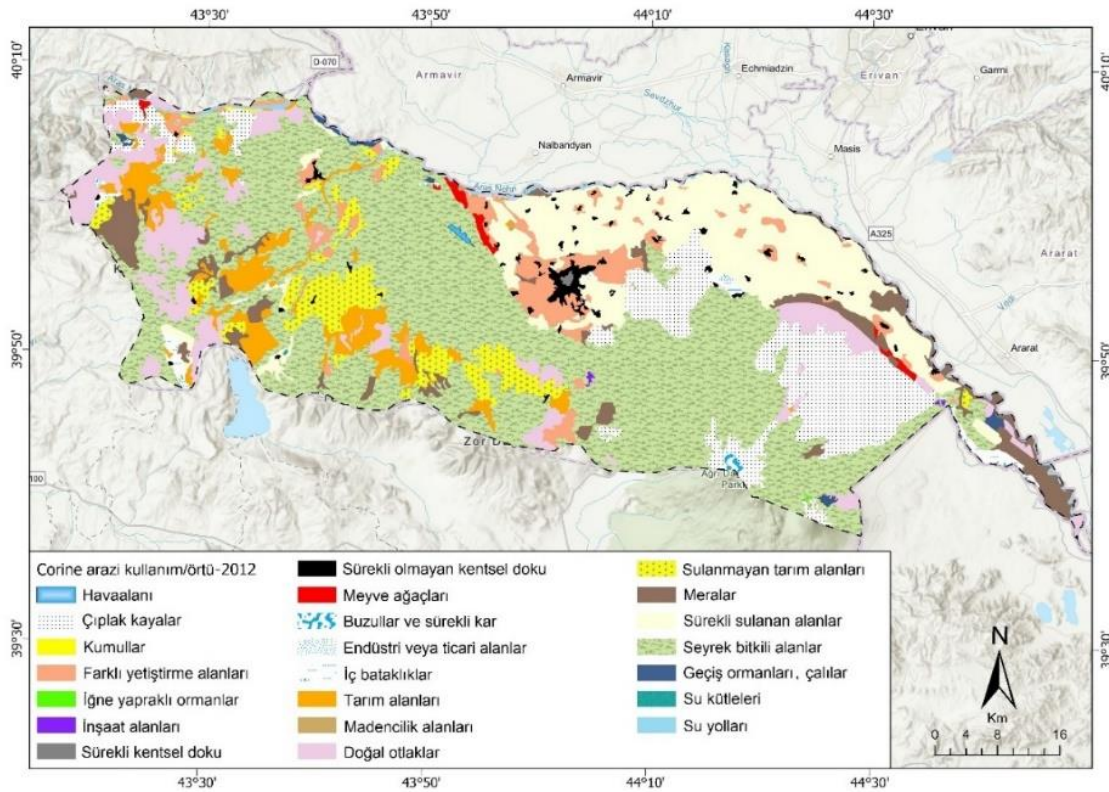
Araştırmanın ana ögesini oluşturan vector (shp) veri formatındaki arazi kullanımı/örtü sınıflandırma verileri, CORINE veri tabanından elde edilmiştir. Türkiye bölümü ArcGIS Pro 2.5 yazılımı ile ayrılmış ve İğdır iline ait arazi kullanımı/örtü ham verileri, vector veri formatında olan “shp” uzantısına sahip verilerinden elde edilmiştir. İğdır il ölçeğinde oluşturulan arazi kullanımı/örtü verisine ait veri tabanı, excel ortamında yer alan lejant bilgileri “join” yöntemiyle İğdır ölçeğine eklenmiş ve çalışma, haritalamalar için hazır hale getirilmiştir. Corine Lejant sisteminin bu ham verilerle İğdır ölçeğinde, 2000-2006-2012-2018 yılları için arazi kullanımı/örtü sınıflandırmaları yeniden hazırlanmış ve İğdır ili için 2000-2006-2012-2018 yıllarına ait arazi kullanımı/örtü değişimini gösteren tematik haritalar elde edilmiştir. ArcGIS Pro 2.5 programında, İğdır ili ölçeğinde her bir yıl için elde edilen arazi kullanımı/örtü verileri “calculate geometry” modülü kullanılarak alanlar (km<sup>2</sup>) hesaplanmıştır. Ayrıca, arazi kullanım sınıflarının İğdır ilinin toplam yüzey alanı içerisindeki oranları, alansal değerleri ve değişim miktarları çizelge halinde sunulmuştur. Harita Genel Komutanlığına ait



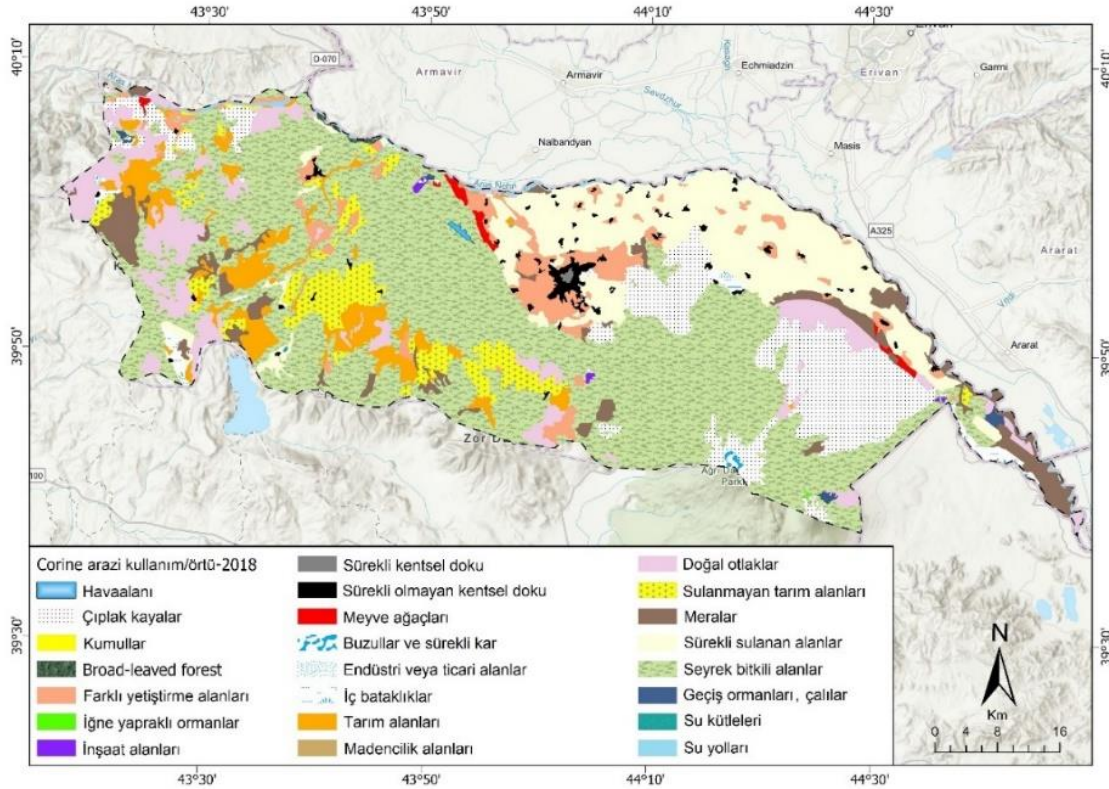




Şekil 3. İğdır ili arazi kullanımı/örtü haritası (CORINE-2006)



Şekil 4. İğdır ili arazi kullanımı/örtü haritası (CORINE-2012)



Şekil 5. İğdır ili arazi kullanımı/örtü haritası (CORINE-2018)

CORINE izlemesinde, veri elde etme ortamlarının ve kullanılan uydu görüntülerinin çözünürlüklerinin farklı olması ve bazı yapay yüzeylerin henüz oluşturulmaması sebebiyle arazi kullanımı/örtü alt sınıfları 2000 yılı için 17; 2006 yılı için 21; 2012 yılı için 22 ve 2018 yılı için ise 23 olarak belirlenmiştir. 2000 yılı arazi kullanımı/örtü izlemesinde, Landsat 7 ETM+ 30 m çözünürlükte uydu görüntüsünün kullanılmış olması ve bunun sonucunda elde edilen arazi kullanım sınıflarındaki doğrulukla ilgili değerlendirmenin çok geniş alanlarda yapılmamış olması elde edilen sonuçlarda hem alansal hem de arazi kullanım açısından farklılıklara sebep olmuştur. Bu yüzden, elde edilen sonuçlar belirtilen yıllar arasında farklılık göstermiştir.

### Çizelge 2. İğdır ili arazi kullanımı/örtü hesaplamaları

CORINE ARAZİ SINIFLARI VE KODLARI		YILLAR											
		2000		2006		2012		2018		Fark			
1. Düzey	2. Düzey	3. Düzey	Alan km <sup>2</sup>	Oran %	Alan km <sup>2</sup>	Oran %	Alan km <sup>2</sup>	Oran %	Alan km <sup>2</sup>	Oran %	Alan km <sup>2</sup>	Oran %	
1. Yapay yüzeyler	1.1. Yerleşim	1.1.1. Sürekli	0.3	0.01	1.86	0.05	1.86	0.05	1.86	0.05	1.56	0.04	
		1.1.2. Süreksiz	16.8	0.46	37.45	1.02	40.68	1.11	40.68	1.11	23.88	0.64	
	1.2. Sanayi, ticaret ve ulaşım	1.2.1. Sanayi ve ticaret	0.5	0.01	0.88	0.02	2.27	0.06	2.56	0.07	2.06	0.06	
		1.2.4. Havaalanı	-	-	-	-	2.73	0.07	2.73	0.07	2.73	0.07	
	1.3. Maden, inşaat ve boşaltım	1.3.1. Maden ocakları	1.6	0.04	2.2	0.06	1.65	0.04	3.55	0.1	3.51	0.09	
		1.3.3. İnşaat sahaları	-	-	0.45	0.01	2.11	0.06	2.6	0.07	2.15	0.06	
	<b>DÜZEY TOPLAMI</b>			<b>19.2</b>	<b>0.52</b>	<b>42.84</b>	<b>1.16</b>	<b>51.3</b>	<b>1.39</b>	<b>53.98</b>	<b>1.47</b>	<b>35.89</b>	<b>0.96</b>

Çizelge 2 devamı

2. Tarım alanları	2.1. Uygun alanlar	2.1.1. Susuz tarım alanları	241.4	6.57	161.93	4.41	171.94	4.68	171.94	4.68	-69,46	-1,89	
		2.1.2. Sulu tarım alanları	478.7	13.03	547.97	14.91	529.21	14.4	529.21	14.4	50,51	1,37	
	2.2. Sürekli	2.2.2. Meyve bahçeleri	-	-	12.03	0.33	15.68	0.43	15.68	0.43	3,65	0,10	
	2.3. Meralar	2.3.1. Meralar	51.2	1.39	155.94	4.24	179.03	4.87	179.04	4.87	127,84	3,48	
	2.4. Heterojen tarım alanları	2.4.2. Karışık tarım alanları	142.2	3.87	123.89	3.37	174.45	4.75	174.58	4.75	32,38	0,88	
		2.4.3. Doğal bitkili tarım alanları	140.8	3.83	190.26	5.18	180.96	4.92	180.96	4.92	40,16	1,09	
<b>DÜZEY TOPLAMI</b>			<b>1054.3</b>	<b>28.69</b>	<b>1192.02</b>	<b>32.44</b>	<b>1251.27</b>	<b>34.05</b>	<b>1251.41</b>	<b>34.05</b>	<b>185.08</b>	<b>5.03</b>	
3. Ormanlık ve doğal alanlar	3.1. Orman	3.1.1. Geniş yapraklı O.	-	-	-	-	-	-	3.43	0.09	3,43	0,09	
		3.1.2. İğne yapraklı O.	-	-	0.35	0.01	0.35	0.01	0.35	0.01	0,35	0,01	
		3.1.3. Karışık ormanlar	20.9	0.57	15.55	0.42	11.72	0.32	8.09	0.22	-12,81	-0,35	
	3.2. Maki ve otsu bitkiler	3.2.1. Doğal çayırlar	274.7	7.48	298.18	8.12	259.81	7.07	259.77	7.07	-14,93	-0,41	
	3.3. Bitki olmayan veya az bitkili açık alanlar	3.3.1. Kumullar	2.1	0.06	1.18	0.03	1.48	0.04	1.48	0.04	-0,62	-0,02	
		3.3.2. Çıplak kayalar	999	27.19	380.15	10.35	388.23	10.57	388.23	10.57	-610,77	-16,62	
		3.3.3. Seyrek bitkili alanlar	1224.2	33.32	1669.18	45.43	1643.34	44.72	1640.76	44.65	416,56	11,34	
		3.3.5. Buzullar ve sürekli kar	4.71	0.13	4.7	0.13	4.71	0.13	4.71	0.13	-	-	
		<b>DÜZEY TOPLAMI</b>			<b>2525.61</b>	<b>68.75</b>	<b>2369.29</b>	<b>64.49</b>	<b>2309.64</b>	<b>62.86</b>	<b>2306.82</b>	<b>62.78</b>	<b>-218.79</b>
	4. Sulak alanlar	4.1. Anakara sulak alanları	4.1.1. İç bataklıklar	51.3	1.4	42.23	1.15	35.94	0.98	35.94	0.98	-15,36	-0,42
<b>DÜZEY TOPLAMI</b>			<b>51.3</b>	<b>1.4</b>	<b>42.23</b>	<b>1.15</b>	<b>35.94</b>	<b>0.98</b>	<b>35.94</b>	<b>0.98</b>	<b>-15.36</b>	<b>-0.42</b>	
5. Su kütleleri	5.1. Karasal sular	5.1.1. Su yolları	24	0.65	27.62	0.75	25.97	0.71	25.97	0.71	1,97	0,05	
		5.1.2. Su kütleleri	-	-	0.42	0.01	0.3	0.01	0.3	0.01	-0,12	-0,00	
<b>DÜZEY TOPLAMI</b>			<b>24</b>	<b>0.65</b>	<b>28.04</b>	<b>0.76</b>	<b>26.27</b>	<b>0.72</b>	<b>26.27</b>	<b>0.72</b>	<b>1.85</b>	<b>0.05</b>	
<b>GENEL TOPLAM</b>			<b>3674.42</b>	<b>100</b>	<b>3674.42</b>	<b>100</b>	<b>3674.42</b>	<b>100</b>	<b>3674.42</b>	<b>100</b>	<b>1210.2</b>	<b>32.9</b>	

### Yapay alanlar

1992 yılında il olan İğdır'ın yerleşim alanlarındaki 2000-2018 dönemi değişimi, sürekli şehir yapısı için 1.56 km<sup>2</sup> artış ve %0.04'lük bir oran; süreksiz şehir yapısı için 23.88 km<sup>2</sup> artış ve %0.64'lük bir oran olarak hesaplanmıştır. Tersine olarak, Tekirdağ için 2000-2015 döneminde sürekli şehir dokusunda 39.5 km<sup>2</sup> artış; süreksiz şehir dokusunda 29.3 km<sup>2</sup> azalış (Sarı ve Özşahin, 2016), Erzincan için 2000-2018 döneminde sürekli şehirleşmede 3.4 km<sup>2</sup> artış; süreksiz şehirleşmede 14.1 km<sup>2</sup> azalış görülmüştür (Polat ve Yalçın, 2020). Sürekli şehirleşme, bina, yol ve diğer yapay yüzey alanları tarafından arazinin büyük bir bölümünün kaplandığı yerlerdir. Bu sınıfta (111) bulunan

arazilerde yapay yüzeyler, toplam yüzey alanının %80'ini kaplamış durumdadır. Arazide bir bölümün ulaştırma şebekesi ve binalarla kaplanmış olan süreksiz şehirleşme sınıfı (112); yapay yüzeyler (bina, yol vb.) ile süreksiz fakat yüzeyleri belirgin bitki örtülü ve çıplak toprakların birlikte yer aldığı arazilerdir (Bossard ve ark., 2000). İğdır ilinde, 2000-2018 döneminde sürekli yapının yavaş ve süreksiz yapının düşme beklenirken hızlı artışı; sürekli şehirleşmenin geç, yavaş ve düzensiz olması, kadastral problemler, geçim kaynağının büyük bir bölümünün küçükbaş hayvancılık olması ve modern olmayan işletmelerin geniş alanlara yayılması ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Sanayi ve ticaret alanları, karmaşık bir yapıya (daha büyük binalar, araçlar için park alanları, sosyal tesisler, boşaltım tesisleri vb.) sahiptir ve genellikle, yapılar ile bitki dokusunun birlikte yer aldığı alanları içermektedir (ELD/CLCD, 2016). Sağlık birimleri, savunma alanları, eğitim yerleşkeleri, sosyal alanlar, tarım yönetim ve uygulama birimleri (kooperatifler, tarım işletmeleri), organize sanayileri ve ticaret merkezleri bu sınıf (121) içerisinde (Bossard ve ark., 2000; Koca ve ark., 2009). 2000-2018 döneminde, İğdır ili sanayi ve ticaret alanlarındaki artış 2.06 km<sup>2</sup> ve oranı %0.06; 2012 yılında inşaatına başlanan havaalanının kapladığı alan 2.73 km<sup>2</sup> ve oranı %0.07 olarak belirlenmiştir. Sanayi ve ticaret alanlarındaki artış ve havaalanının kapladığı alan, Tekirdağ için 2000-2015 döneminde sırasıyla 14.1 km<sup>2</sup> ve 4.9 km<sup>2</sup> (Sarı ve Özşahin, 2016), Erzincan için 2000-2018 döneminde sırasıyla 4.1 km<sup>2</sup> ve 4.5 km<sup>2</sup> (Polat ve Yalçın, 2020) olarak belirlenmiştir. İğdır'ın sonradan il olması, sanayileşmenin yetersiz ve yavaş olması, Tuzluca ilçesindeki kaya tuzu yatağı dışında sanayileşmeyi tetikleyecek maden yataklarından yoksun olması, yerli yatırımcıların başka yerleri tercih etmesi bu yetersiz sonuçları doğurmuştur.

Maden ocakları ve inşaat sahalarındaki 2000-2018 arasındaki artış, İğdır ili için sırasıyla, 3.51 km<sup>2</sup> ve oranı %0.09; 2.15 km<sup>2</sup> ve oranı %0.06 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, Tekirdağ için 2000-2015 döneminde sırasıyla 15.4 km<sup>2</sup> ve -0.6 km<sup>2</sup> (Sarı ve Özşahin, 2016), Erzincan için 2000-2018 döneminde sırasıyla 15.1 km<sup>2</sup> ve -1.1 km<sup>2</sup> (Polat ve Yalçın, 2020) olarak belirlenmiştir. Tekirdağ ve Erzincan illerindeki inşaat alanlarında belirtilen dönemler için azalma görülmüştür. Açık alan işletmesiyle yürütülen madencilik çalışmalarının yer aldığı arazileri içeren 3. düzey maden ocakları sınıfı, aynı anda inşaat için gerekli malzemelerinin elde edildiği taş ve kum ile kireç ocaklarını kapsamaktadır (ELD/CLCD, 2016). İğdır ilinde az bir alan kaplayan maden ocakları, taş, kum ve kireç ocakları ile sınırlıdır.

Türkiye genelinde, 1990-2006 dönemi için yapay alanlardaki toplam artış, sürekli ve süreksiz şehirleşme için 14556.3 km<sup>2</sup> ve oranı %18.95; endüstriyel, ticari ve taşıma birimleri için 9590.5 km<sup>2</sup> ve oranı %1.21; maden, boşaltım ve inşaat alanları için 3614.3 km<sup>2</sup> ve oranı %0.47 olarak bildirilmiştir (Dikmen ve Gül, 2015).

### **Tarım alanları**

Sulanmayan ekilebilir alanlar (211), belli dönemlerde kültürel işlemler yapılan arazilerdir. Tarla bitkilerinin tarımı yapılan alanlar ve nadas alanları bu 3. düzey sınıf içerisinde yer alır. Diğer yandan doğal çiçekler, ağaçlıklar (açık/sera fidanlıkları, sebze yetiştirme ortamları, bahçecilik), tıbbi-aromatikler ile mutfak ürünleri de bu sınıfta değerlendirilir (Koca ve ark., 2009; Güre, 2009; ELD/CLCD, 2016). Sürülmüş alanlar; rotasyona tabi tutulmuş, yem üretilen, süreksiz ve suni meralar; sulanmayan ekilebilir alanlar sınıfına dahil edilir, ancak sürekli ve doğal meralar bu sınıfa dahil edilmez (Koca ve ark., 2009; ELD/CLCD, 2016). Devamlı sulanan alanlar (212), sürekli bir sulama şebekesi (kanal, boşaltım kanalları, sulama amaçlı havuz) olan, devamlı veya dönemsel bir şekilde sulama yapılan arazilerdir. Bu tip arazilerde, pek çok ürün, insan yapımı su kaynağı olmaksızın ekilmez. Seyrek sulama yapılan ürünler, bu sınıf içerisinde yer almaz (Güre, 2009; Koca ve ark., 2009;

ELD/CLCD, 2016). 2000-2018 yılları arasında, İğdır ilinde, tarıma uygun alanlardan, sulanmayan ekilebilir alanların azalış miktarı 69.46 km<sup>2</sup> ve oranı %1.89; sulu tarım alanlarının artış miktarı 50.51 km<sup>2</sup> ve oranı %1.37 olarak hesaplanmıştır. Bu değişim, ürün verimini ve çeşidini artıracığı için, İğdır tarımı açısından, olumlu bir durumdur. Benzer durum, Tekirdağ ili için 2000-2015 döneminde, sulanmayan ekilebilir alanlardaki azalış miktarı 23.80 km<sup>2</sup> ve sulu tarım alanlarındaki artış 8.3 km<sup>2</sup> (Sarı ve Özşahin, 2016); Erzincan ili için 2000-2018 yılları arasında, sulanmayan ekilebilir alanlar azalışı 117.80 km<sup>2</sup> ve sulu tarım alanları artışı 66.8 km<sup>2</sup> (Polat ve Yalçın, 2020) olarak bildirilmiştir.

2. seviye sürekli ürünlerin alt düzeyi olarak 3. seviyede, İğdır için izlenen, meyve bahçelerinin 2000-2018 dönemi artış miktarı 3.65 km<sup>2</sup> ve oranı %0.10 olarak elde edilmiştir. İğdır için bu artış olumlu fakat yeterli değildir. İklim özelliklerine göre İğdır daha fazla tarımı ve meyveciliği kaldırarak potansiyele sahiptir. Meyve bahçelerindeki alansal değişim, Tekirdağ ili için 2000-2015 arasında, değişim kaydedilmemiş (Sarı ve Özşahin, 2016); Erzincan ili için 2000-2018 döneminde, yine değişim olmamıştır (Polat ve Yalçın, 2020).

Meralar, nöbet sistemine dahil olmayan, hayvan beslemek için değerlendirilen, genellikle ilkbahar aylarında sel veya taşkınlara maruz kalan, ot yönünden zengin arazilerdir (ELD/CLCD, 2016). Bu araziler (231); taban arazi meralarına, yeraltı suyunun yüksek olduğu akarsuya yakın çayırılara, karşılık gelir ve sürekli yerleşim dokusuna ve ekili tarım alanlarına yakındır. Çiftlik yapılı doğal otlak olarak ifade edilen meralarda, yer yer kültürel faaliyetler olmakla beraber, bazen yem (saman vs.) elde edilmektedir (Bossard ve ark., 2000). Meralardaki değişim, İğdır ili için 2000-2018 yılları arasında, 127.84 km<sup>2</sup>'lik alan artışı ve %3.48'lik oran tespit edilmiştir. Bu artış değeri, eğer işlemeli tarıma uygun olmayan araziler üzerinde ise olumlu, düz ve düze yakın araziler üzerinde ise olumsuz olarak değerlendirilir. Tekirdağ ili için 2000-2015 döneminde, meralarda 3.3 km<sup>2</sup>'lik azalma (Sarı ve Özşahin, 2016); Erzincan ili için 2000-2018 yıllarında, 93.3 km<sup>2</sup>'lik azalma (Polat ve Yalçın, 2020) kaydedilmiştir.

Heterojen tarım arazileri (24), aynı alanda devamlı ve yıllık ürünlerin birlikte yer aldığı küçük meraları ve kültürel işlemlerin yapılabildiği arazileri oluşturmaktadır Söz konusu üç farklı bitki deseninden hiç birisi, tek bir arazi birimi üzerinde 25 ha alandan daha fazla bir yüzey alanına sahip değildir (ELD/CLCD, 2016). Özel yansıma özellikleri ile fark edilebilen tek bir bölge içerisindeki alanlar da bu grupta değerlendirilir (Koca ve ark., 2009; Güre, 2009). 2. seviye heterojen tarım alanlarının alt düzeyi olarak 3. seviyede, İğdır için belirlenen; karışık tarım alanlarında (242), 2000-2018 dönemi için, 32.38 km<sup>2</sup>'lik artış ve %0.88'lik bir oran; doğal bitki örtüsü ile birlikte bulunan tarım alanlarında (243), 2000-2018 dönemi için, 40.16 km<sup>2</sup>'lik artış ve %1.09'luk bir oran hesaplanmıştır. Tekirdağ ili için 2000-2015 periyodunda, karışık tarım alanlarında 17.6 km<sup>2</sup>'lik bir azalış ve doğal bitki örtüsü ile birlikte bulunan tarım alanlarında 7.6 km<sup>2</sup>'lik bir azalış görülmüştür (Sarı ve Özşahin, 2016). Erzincan ili için 2000-2018 yılları arasında, karışık tarım alanlarında 57.6 km<sup>2</sup>'lik bir azalış ve doğal bitki örtüsü ile birlikte bulunan tarım alanlarında 20.5 km<sup>2</sup>'lik bir artış belirlenmiştir (Polat ve Yalçın, 2020). Karışık tarım alanları, İğdır ilinin batı ve kuzeyindeki yüksek rakımlı arazilerde yer almaktadır. Yüksek eğimleri sebebiyle, bu arazilerdeki alan artışının, olumlu olmadığı düşünülmektedir. Ağaçlandırma alanları ve mera olarak değerlendirilmesi su erozyonunu azaltmak açısından önemlidir.

### **Ormanlık ve doğal alanlar**

Geniş ve iğne yapraklı ağaçlardan oluşan karışık ormanlar ile kozalaklı ağaçların baskın olarak bulunduğu iğne yapraklı ormanlar sınıflarına ait araziler 2. seviyede orman alanlarını (31) oluşturmaktadır (ELD/CLCD, 2016). 2. Düzeyde, orman alanlarının alt düzeyi olarak sınıflandırılan,

geniş yapraklı ormanlar 3.43 km<sup>2</sup> alan ve %0.09 oran (2018 Corine izlemesi) ile çok düşük bir değerdedir ve 2010-2013 yılları arasında dikimi yapılmış ağaçlardır. İğne yapraklı ormanlar 0.35 km<sup>2</sup> alan ve %0.01 oran değerini 2006 yılından beri korumuştur. Bu ormanlık alanın da 2000'li yılların başlarında dikimi yapılmıştır. İğdır ilinin tek doğal ormanı olan ve Küçük Ağrı Dağı eteklerinde yer alan karışık ormanlar için durum pek iç açıcı değildir. 2000-2018 dönemindeki azalış 12.81 km<sup>2</sup> alan ve %0.35 orana ulaşmıştır. Tekirdağ ilinde, 2000-2015 arasında, geniş yapraklı ormanların 0.7 km<sup>2</sup> azaldığı, iğne yapraklı ormanların 0.1 km<sup>2</sup> azaldığı ve karışık ormanların 0.2 km<sup>2</sup> arttığı bildirilmiştir (Sarı ve Özşahin, 2016). Erzincan ilinin 2000-2018 periyodu orman değişimi, geniş yapraklı ormanlarda 75.9 km<sup>2</sup> azalış, iğne yapraklı ormanlarda 9.3 km<sup>2</sup> azalış ve karışık ormanlarda 9.8 km<sup>2</sup> azalış olarak hesaplanmıştır (Polat ve Yalçın, 2020).

Eğimli arazilerde yer alan doğal çayırlar, kayalıklar, yabancı dikenli çalılar, çalılar ve fundalık formundaki arazi örtülerini içeren verimi düşük otlaklardır (ELD/CLCD, 2016). Bunlara ilave olarak, tarıma uygun olmayan arazilerin, haziran-eylül döneminde arazilerde hayvanların yayıldığı doğal çayırlar veya küçükbaş hayvan ağıllarının da bu sahalara dâhil edilebileceği bildirilmiştir (Güre, 2009). İğdır ili 2000-2018 Corine izlemesinde, maki ve otsu bitkilerin (32) alt sınıflarından sadece doğal çayırlarda (321) 14.93 km<sup>2</sup>'lik azalma ve %0.41'lik oran hesaplanmıştır. Tekirdağ ilinde, 2000-2015 arası doğal çayır azalımı 1.3 km<sup>2</sup> olmuştur (Sarı ve Özşahin, 2016). Erzincan ilinde ise 636.7 km<sup>2</sup>'lik bir artış (Polat ve Yalçın, 2020) kaydedilmiştir.

İğdır ili 2000-2018 Corine izlemesine göre, 2. seviyede bitki olmayan veya az bitkili açık alanların (33) alt sınıfları olan, 3. seviyede kumullar (331) 0.62 km<sup>2</sup>'lik azalma ve %0.02'lik oran, aynı şekilde Erzincan ilinde (2000-2018 döneminde) ise, kumullarda 11.4 km<sup>2</sup>'lik azalma (Polat ve Yalçın, 2020), farklı olarak Tekirdağ ilinde (2000-2015 döneminde) kumullarda herhangi bir değişiklik olmamıştır (Sarı ve Özşahin, 2016). En az %90'ı kayalık olan, hiç bitki örtüsü bulunmayan veya doğal, seyrek bitkili veya kalkerli alanların da dahil olduğu; hızlandırılmış erozyon, kaya çığları ve kaymaların görüldüğü yerler olan (ELD/CLCD, 2016) çıplak kayalık alanlarda (332), 610.77 km<sup>2</sup>'lik azalma ve %16.62'lik oran; benzer olarak, Erzincan ilinde, çıplak kayalıklarda 847.1 km<sup>2</sup>'lik azalma (Polat ve Yalçın, 2020) görülmüştür. İğdır ilinde en fazla alanı kaplayan arazi çeşidi, seyrek bitkili alanlar (333) olarak karşımıza çıkmış ve 2000-2018 periyodu için 416.56 km<sup>2</sup>'lik artış ve %11.34'lik oran hesaplanmıştır. Erzincan ilinde de en fazla alanı seyrek bitkili alanlar kaplamış ve 2000-2018 periyodu için 739.90 km<sup>2</sup>'lik artış bildirilmiştir. Tekirdağ ilinde (2000-2015), seyrek bitkili alanların alanı oldukça azdır (25.9 km<sup>2</sup>) ve artış miktarı 0.4 km<sup>2</sup>'dir (Sarı ve Özşahin, 2016). Buzullar ve sürekli kar (335), 1/3'ü İğdır ili sınırları içerisinde yer alan Büyük Ağrı Dağının zirvesinde yer almaktadır ve 2000-2018 değişimi sabit ve kapladığı alan 4.71 km<sup>2</sup> ve oranı %0.13 olarak belirlenmiştir.

1. düzeydeki sulak alanların (4), 2. seviyesi olan ana karada sulak alanlar (41) ve 3. düzeyi olarak belirlenen iç bataklıklar (411); etrafına kıyasla daha alçak seviyeli ve yıl boyunca hemen hemen suyla doymuş halde olan ve kış aylarında taşkınların olduğu çukur alanlardır. Taban suyunun çok yüksek, hatta çoğunlukla yüzeye çıktığı bu araziler ağaçtan yoksun olup, yarı odunsu veya otsu bitki örtüsüne sahiptir (ELD/CLCD, 2016). İç bataklıklar, İğdır ilinde, 2000-2018 yılları arasında, 15.36 km<sup>2</sup>'lik azalma ve %0.42'lik oran bulunmuştur. Tekirdağ ili 2000-2015 Corine izlemesine göre, iç bataklık alanlar 0.3 km<sup>2</sup> azalış (Sarı ve Özşahin, 2016); Erzincan ilinde ise, iç bataklık alanlar 17 km<sup>2</sup>'lik artış gösterdiği bildirilmiştir (Polat ve Yalçın, 2020).

Su kütleleri (5), karasal sular (51) kapsamında; İğdır ili için, 2000-2018 döneminde, su yolları (511), 1.97 km<sup>2</sup>'lik artış ve %0.05'lik oran; su kütleleri (512) ise, 0.12 km<sup>2</sup>'lik azalış ve %0.00'lik oran değerlerine sahip olmuştur. Erzincan ili için 2000-2018 yılları değişimi; su yollarında 2.3 km<sup>2</sup>'lik artış

ve su kütlelerinde 2.2 km<sup>2</sup>'lik artış olarak elde edilmiştir (Polat ve Yalçın, 2020). Tekirdağ ilinde, 2000-2015 periyodu için su kütlesi artışı 10.6 km<sup>2</sup> olarak bildirilmiştir.

### Genel değerlendirme

Iğdır ilinde 2000-2018 döneminde CORINE AK/AÖ sınıflarında toplamda 1210.2 km<sup>2</sup>'lik alanda AK/AÖ farklılaşması meydana gelmiştir. 3. düzey sınıflar içerisinde en büyük farklılaşmalar çıplak kayalarda (-610.77 km<sup>2</sup>) azalış olarak ve seyrek bitkili alanlarda (416.56 km<sup>2</sup>) artış olarak gerçekleşmiştir. Bu sınıfların tarım açısından ekonomik bir değeri yoktur. Buzullar ve sürekli kar sahasında değişiklik olmamıştır. En, en az artış iğne yapraklı orman alanlarında (0.35 km<sup>2</sup>) olmuştur. Bu orman türü sonradan oluşturulmuştur ve ormanlaştırma yavaş ilerlemektedir. Doğal çayırlar, kumullar ve iç bataklıklardaki azalışlar göreceli olarak olumlu değerlendirilebilir. Ancak su kütlelerine ait azalma (-0.12 km<sup>2</sup>), yağışı çok düşük olan Iğdır ili için olumsuz bir durumdur. 1. seviye sınıfların ara toplamları dikkate alındığında, tarım alanları (2) en fazla toplam artışın (185.08 km<sup>2</sup>), ormanlık ve doğal alanlar (3) en fazla azalışın (-218.79 km<sup>2</sup>) hesaplandığı sınıflar olarak karşımıza çıkmaktadır. Ormanlık ve doğal alanlara ait azalışın büyük bir kısmı çıplak kayalık alanlara (332) ait olması olumlu bir durumdur. Üç ülkeye sınırı olan Iğdır ilimiz, yapılacak araştırmalar sonucunda alınacak önlemler ve doğru değerlendirmeler ile mevcut potansiyeli, daha efektif kullanılabilir.

### SONUÇ

Iğdır ili için, CORINE izlemesinde 1. seviyede 5 temel bölümden oluşan arazi kullanımı/örtü (AK/AÖ) sınıfları, 2. seviyede 12 ve 3. seviyede 2000 yılı için 17; 2006 yılı için 20; 2012 yılı için 22 ve 2018 yılı için 23 sınıf olarak belirlenmiştir. 2000 yılı verilerinde bazı eksik veriler vardır. Bu durum CORINE izlemesinin çalışma prensipleri ve 2004 yılındaki değişiklikler ile ilgilidir. Iğdır'ın meyvelik alanları ve su kütleleri ile ilgili dijital veri bulunmamaktadır. Yine 2000 yılında dijital verisi olmayan havaalanı ve ormanlık alanlar için sebep farklıdır. Havaalanı yapımı 2010 yılında başlamış olup, 2014 yılında tamamlanmıştır ve alan olarak 2012 yılı verilerinde yerini almıştır. Halen çok sınırlı bir alanda yer alan geniş yapraklı ağaçlarla ormanlaştırılmış alanlar 2000, 2006 ve 2012 verilerinde mevcut değildir. Kozalaklı (iğne yapraklı) ağaçlardan oluşan ormanlık alan verilerindeki 2000 yılına ait eksiklik yine CORINE izlemesi ile ilgilidir. Bu durum ile ilgili diğer bir örnek ise, çıplak kayalık verilerinin 2000 yılı için çok yüksek olması ve 2006 yılında yaklaşık üçte biri değerine düşmesidir. Doğal olarak böyle bir değişim mümkün değildir. Algılama veya algılama komutlarıyla ilgili bir durum olarak değerlendirilmiştir.

1992 yılında il olan Iğdır çeşitli sebeplerle şehirleşmekte gecikmiştir. 2018 CORINE izlemesi sonuçlarına göre yapay yüzeyler bölümünün (1) toplam alan değeri 53.98 km<sup>2</sup> olup, il yüzölçümünde sadece %1.47 oran oluşturmaktadır. Bu, tarım açısından olumlu bir durum olmasına rağmen, şehirleşme işlemeli tarıma uygun I-IV. sınıf arazilerin yer aldığı ovada ilerlemektedir.

Tarım alanları (2) bünyesinde, meralar dışındaki, işlemeli tarım yapılan arazilerde artış son noktaya ulaşmış ve Iğdır ovasının tamamı kullanılabilir hale gelmiştir. Iğdır ili ve üçte birini oluşturan ovası oldukça küçüktür. Ancak, mikro klima özelliği sebebiyle endüstri bitkileri ve özellikle kuru tarım pamuk yetiştiriciliği yapılmaktadır. Sulu tarım yapılan arazilerin kapladığı alan diğerlerinin toplamına yakın olması ve sulanmayan tarım arazilerindeki azalış, tarım ekonomisi açısından olumlu bir durum olarak değerlendirilmiştir.

Iğdır ili tarımında, bölgedeki hayvancılık potansiyeli sebebiyle, önemli bir yer tutan ormanlık ve doğal alanların (3) alt sınıfları olan doğal çayırlar, yapılan hesaplamalar sonucu il ihtiyaçlarını karşılayacak seviyede bulunmamıştır. Tarım potansiyeli düşük olan seyrek bitki örtülü alanlar doğal çayırların beş katından daha fazla bir alan kaplamaktadır. Aşırı otlatma, çözümü güç olan ayrı bir



problemdir. Bütün bu olumsuzluklar yayla göçüne ve sosyal zorluklara sebep olmaktadır. Ormanlık alanların yok denecek kadar az olmasının yanında, doğal ağaçlık ve çalılarının antropojenik etkiler sonucu azalması, akciğerlerin iflas etmesi gibi bir durumdur. İğdır yağışı az, yarı kurak ve kurak bir iklime sahip olduğundan; nem kaynağı olan ve toprak nemini koruyan geniş orman alanlarına ihtiyacı vardır. Kumulların azalması olumlu bir durumdur. Çıplak kayalık olan alanlar spor ve rekreasyon alanları olarak değerlendirilebilir. İğdır ilinin bu tür insan odaklı çalışmalara acil ihtiyacı vardır. Ağrı dağı zirvesindeki buzullar, doğa sporları ve doğa turizmi açısından ilgi çeken alanlardır.

Sulak alanlar (4) ve su kütlelerindeki (5), hesaplamalar sonucu elde edilen veriler tatmin edici değildir. İç bataklıkların (411) azalması olumlu, su kütlelerine (512) ait alanın azalması olumsuz bir durumdur. Su yolları, kontrolsüz taşkınlar ve yılın büyük bir bölümünde kurak olduğundan yeterli değildir. Bu açıdan da eğimli ve tarım için elverişsiz alanlarda ormanlaştırma mutlak gerekli bir çalışma konusudur.

İğdır ilinin jeopolitik konumu, mikro klima özelliği, doğa ve sağlık turizmi potansiyeli, küçük ancak verimli ovası, “şalak” adıyla meşhur sofralık kayısı ve tarihi ipek yolu üzerinde bir durak olma potansiyeli ile mevcut durumundan her yönden daha ileriye gidebilmesine yönelik bu alanda yapılacak farklı araştırmalara ve yatırıma ihtiyaç duyulmaktadır.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Ateşoğlu A, 2016. Havza Çalışmalarında Kullanılan CORINE 2006 Arazi Sınıflandırma Verilerinin Doğruluğunun Araştırılması. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 66(1): 173-183.
- Başayığıt L, 2004. CORINE Arazi Kullanımı Sınıflandırma Sistemine Göre Arazi Kullanım Haritasının Hazırlanmasında Isparta Örneği. Ankara Üniversitesi, Tarım Bilimleri Dergisi, 10: 366-374.
- Bossard M, Feranec J, Otahel J, 2000. CORINE Land Cover Technical Guide: Addendum-2000. Copenhagen: European Environment Agency, vol. 40. Technical Report, 105 p.
- Chaudhary BS, Saroha GP, Yadav M, 2008. Human Induced Land Use/Land Cover Changes in Northern Part of Gurgaon District, Haryana, India: Natural Resources Census Concept. Journal of Human Ecology, 23(3): 243-252.
- Çölkesen İ, Yomralıoğlu T, 2014. Arazi Örtüsü ve Kullanımının Haritalanmasında WorldView-2 Uydu Görüntüsü ve Yardımcı Verilerin Kullanımı. Harita Dergisi, 152(2): 12-24.
- CORINE, 2018. Corine land cover. <https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover> Erişim tarihi: 17.04.2021.
- Dikmen AÇ, Gül A, 2015. Türkiye’de Arazi Kullanımı Dinamikleri ve Madencilik Sektöründe Yaşanan Mekânsal Değişimler. Y. Umucu, S. Özün (Ed.), İçinde 5. Madencilik ve Çevre Sempozyumu Bildiriler Kitabı (26-27 Kasım 2015), (ss. 195-210), Antalya.
- Disperati L, Viridis SGP, 2015. Assessment of Land-Use and Land-Cover Changes from 1965 to 2014 in Tam Giang-Cau Hai Lagoon, central Vietnam. Applied Geography, Volume 58, March 2015, Pages 48-64.
- ELD/CLCD, 2016. European Landscape Dynamics/Corine Land Cover Data. J. Feranec, T. Soukup, G. Hazeu, G. Jaffrain (Eds.). Taylor & Francis Group, pp. 367, New York.
- Ellis E, Pontius R, 2007. Land-use and Land-Cover Change. C. J. Cleveland (Ed.) Encyclopedia of Earth. Washington, D.C.: Environmental Information Coalition, National Council for Science and the Environment.
- European Communities, 2001. Manual of Concepts on Land Cover and Land Use Information Systems. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

- Güre M, 2009. Avrupa Birliği CORINE Arazi Kullanımı Sınıflandırma Sistemi ve Çanakkale İli Uygulaması. Yayınlanmamış Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- KHGM, 1998. Kars ili arazi varlığı. Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Yayınları, İl Rapor No: 36, 149 sf. Ankara.
- Kılıç T, Başkaya Z, 2018. Corine Sınıflandırmasına Göre Bilecik İli Arazi Kullanımının Değişimi (1990-2012). Akademisyen Yayınevi, Bilimsel Araştırmalar Kitabı, Ed. Mustafa Fedai Çavuş, İbrahim Demirkale, sf. 167-182.
- Koca YK, Doran İ, Kılıç T, 2009. Arazi Sınıflandırma Yöntemi CORINE'e Eleştirel Bir Yaklaşım. İçinde TÜCAUM-V. Coğrafya Sempozyumu Bildiriler Kitabı (16-17 Ekim 2008), (ss. 71-80). Ankara.
- Lwuji M, Amangabara G, Anyanwu S, Ukaegbu KOE, 2017. Analysis of Land Use and Land Cover Dynamics in Orlu. Asian Journal of Environment & Ecology, 4(1): 1-10.
- Majumder B, 2011. Land Use and Land Cover Change Detection Study at Sukinda Valley using Remote Sensing and GIS. Department of Mining Engineering National Institute of Technology, Rourkela.
- MGM, 2022. İklim Sınıflandırmaları. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Meteoroloji Genel Müdürlüğü. (<https://www.mgm.gov.tr/iklim/iklim-siniflandirmalari.aspx>). Erişim tarihi: 27.03.2022.
- Özür NK, Ataol M, 2018. Coğrafya Araştırmalarında CORINE Verilerinin Kullanılması. İçinde TÜCAUM-30. Yıl Uluslararası Coğrafya Sempozyumu (3-6 Ekim 2018), ss. 893-906, Ankara.
- Polat P, Yalçın F, 2020. Erzincan ili arazi kullanımının (2000-2018 yılları arası) Corine sistemi ile değerlendirilmesi. Doğu Coğrafya Dergisi, 25(44): 125-150.
- Poongothai S, Sridhar N, Shourie RA, 2014. Change Detection of Land use/Land Cover of a Watershed using Remote Sensing and GIS. International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT), 3(6): 2249-8958.
- Rawat JS, 2015. Monitoring Land Use/Land Cover Change Using Remote Sensing and GIS Techniques: A case study of Hawalbagh Block, District Almora, Uttarakhand, India. The Egyptian Journal of Remote Sensing and Space Sciences, 18(1): 77-84.
- Sarı H, Özşahin E, 2016. CORINE Sistemine Göre Tekirdağ İlinin AK/AÖ (Arazi Kullanımı/Arazi Örtüsü) Özelliklerinin Analizi. Alinteri Zirai Bilimler Dergisi, 30(1): 13-26.
- Sarıyılmaz FB, Musaoğlu N, 2016. Uydu Görüntülerinden Üretilen Arazi Örtüsü/Kullanımı Haritalarında Doğruluk Analizi: LUCA Metodolojisi. İçinde 6. Uzaktan Algılama-CBS Sempozyumu (UZAL-CBS, 5-7 Ekim 2016), (ss. 86-91). Adana.
- Sertel E, Musaoğlu N, Alp G, Algan İY, Kaya Ş, Yüksel B, Yılmaz A, 2018. 1:25.000 Ölçekli Ulusal Arazi Örtüsü/Kullanımı Sınıflandırma Sistemi ile HGK TOPOVT Veri tabanının Karşılaştırılması. Harita Dergisi, 160: 34-46
- Şimşek O, Nadaroğlu Y, Yücel G, Yıldırım M, Erciyas H, 2017. Don hadisesi ve Türkiye don takvimi. Meteoroloji Genel Müdürlüğü Yayınları, 177 sayfa, Ankara.
- Somuncu M, Akpınar N, Kurum E, Çabukkaya N, Eceral TÖ, 2010. Gümüşhane İli Yaylalarındaki Arazi Kullanımı ve İşlev Değişiminin Değerlendirilmesi: Kazıkbeli ve Alistire Yaylaları Örneği. Ankara Üniversitesi Çevrebilimleri Dergisi, 2(2), 107-127.
- Steenmans C, Bergström R, 1998). State of Play of the EEA European Topic Centre on Land Cover. Land Cover and Land Use Information Systems for European Union Policy Needs (ss. 37-43). European Communities, Proceedings of the seminar 21-23 January 1998, Luxembourg.
- Sudhakar S, Rao KS, 2010. Land Use and Land Cover Analysis. P. S. Roy, R. S. Dwivedi, D. Vijayan (Ed.) Remote Sensing Applications (pp. 21-48), Indian: NRSC (National Remote Sensing Centre).
- Tarım ve Orman Bakanlığı, 2019. CORINE Sistemi/Tarım ve Orman Bakanlığı-Arazi Örtüsü İstatistikleri (Meta veri). <https://CORINE.tarimorman.gov.tr/CORINEportal/files/metaveri.pdf>, Erişim Tarihi: 25.04.2021.
- Vural H, Dinç U, Öztürk N, 2001. Sayısal uydu verileri yardımıyla arazi kullanım haritaları hazırlanmasının Doğu Akdeniz örneğinde araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 16(3): 41-46
- Weber J, EEA, 2009. Land Cover Classification for Land Cover Accounting. 14th Meeting of the London Group on Environmental Accounting 27-30 April 2009, (Session: 4, Point: 11) Canberra.

**Atf İçin:** Ayaşan T, Gürsoy E, Çetin M, Karadaş K, Çelik Ş, Ayaşan Ş, 2022. Organik Bitkisel ve Hayvansal Üretim, Ürün, Bilgi ve Tüketim Alışkanlıkları. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2558-2567.

**To Cite:** Ayaşan T, Gürsoy E, Çetin M, Karadaş K, Çelik Ş, Ayaşan Ş, 2022. Organic Crop and Animal Production, Product, Knowledge, and Consumption Habits. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2558-2567.

### **Organik Bitkisel ve Hayvansal Üretim, Ürün, Bilgi ve Tüketim Alışkanlıkları**

Tugay AYAŞAN<sup>1\*</sup>, Esra GÜRSOY<sup>2</sup>, Merve ÇETİN<sup>1</sup>, Köksal KARADAŞ<sup>3</sup>, Şenol ÇELİK<sup>4</sup>, Şevval AYAŞAN<sup>5</sup>

**ÖZET:** Bu araştırma, bireylerin organik bitkisel ve hayvansal üretim, organik ürün tüketim alışkanlıkları ile bilgi kaynaklarını ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. Çalışmada Ana Kitle Oranlarına Dayalı Basit Tesadüfi Olasılık Örnekleme Yöntemi'ne göre belirlenen 399 kişiyle anket çalışması yapılmıştır. Araştırmada, katılımcıların %95.0'i organik tarım hakkında bilgi sahibiyken, %5.0'i herhangi bir bilgiye sahip olmadıklarını bildirmişlerdir. "Tüketilen gıdanın güvenilir olduğunu düşünüyor musunuz?" sorusuna en yüksek frekansla "bazen" cevabı (%33.8) verilmiştir, "hayır" şeklinde cevap verenlerin oranının da %15.3 olduğu görülmüştür. En önemli gıda riski olarak, çoğunlukla (%60.4) kimyasallar, genetiği değiştirilmiş organizma (GDO), deli dana hastalığı ve radyasyon uygulamaları; en az oranda da (%16.0) mikroorganizmaların olduğu belirtmiştir. Katılımcıların %55.1'i gıda üzerindeki etiketleri bazen okuduklarını; %4.5'i ise hiçbir zaman okumadıklarını ifade etmişlerdir. Organik gıdayı daha mı güvenilir buldukları sorusuna ise, %77.9'u evet cevabını vermiştir. Katılımcıların %80.2'sinin organik ürün tükettiği belirlenmiştir. Organik ürün tüketmeyen tüketicilere, organik ürün satın almama nedenleri sorulduğunda, %55.9 ile organik olduğuna güvenmeme, %12.8 ile ek bir fayda getireceğine inanmama, %9.8 ile de fiyatının yüksek olması olarak belirtilmiştir. Katılımcıların çoğu (%84.2) daha önce organik yem kavramını duyduklarını ayrıca barınak koşullarının hayvansal ürün kalitesine etkisinin (%97.5) olduğunu belirtmişlerdir. Katılımcıların organik, güvenilir ve sağlıklı ürünlere daha fazla fiyat ödemeye razı oldukları (%78.7) ve organik hayvansal ürün satın alırken ürünlerin tanınmış marka olmasına dikkat ettikleri (%82.0) görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Anket, hayvansal üretim, organik hayvancılık, organik ürün

### **Organic Crop and Animal Production, Product, Knowledge, and Consumption Habits**

**ABSTRACT:** This research was organized in order to reveal people's organic plant and animal production, product, information, and consumption habits. In this study, a survey was applied to 399 people. In the study, while 95.0% of the participants knew about organic agriculture, 5.0% reported that they had no information. Do you think the food consumed is safe? The most frequently answered question was sometimes (33.8%), and the rate of those who answered no was 15.3%. They stated that the most important food risk was chemicals (60.4%), GMOs, mad cow disease, and radiation applications, and the least amount (16.0%) was microorganisms. Considering the rate of those who read the labels on the food, 55.1% answered sometimes; 4.5% stated that they have never read. When asked whether organic food is more reliable, 77.9% replied yes. It was determined that 80.2% of the participants consumed organic products. When consumers were asked what their reasons were for not buying organic products, 55.9% said they did not trust that it was organic, 12.8% did not believe that it would bring any additional benefit, and 9.8% said it had a high price. Participants stated that they had heard of the concept of organic feed (84.2%) before, and that the conditions of the shelter affected the quality of animal products (97.5%). It has been observed that the participants are willing to pay more for organic, reliable, and healthy products (78.7%), and they pay attention to being a well-known brand (82.0%) when buying organic animal products.

**Keywords:** Animal production, organic livestock, organic product, survey

<sup>1</sup>Tugay AYAŞAN (Orcid ID: 0000-0001-7397-6483), Merve ÇETİN (Orcid ID: 0000-0002-4227-9228), Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Kadırlı Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Osmaniye, Türkiye

<sup>2</sup>Esra GÜRSOY (Orcid ID: 0000-0002-4697-7365), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Celal Oruç Hayvansal Üretim Yüksekokulu, Ağrı, Türkiye

<sup>3</sup>Köksal KARADAŞ (Orcid ID: 0000-0003-1176-3313), İğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü, İğdir, Türkiye

<sup>4</sup>Şenol ÇELİK (Orcid ID: 0000-0001-5894-8986), Bingöl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü, Bingöl, Türkiye

<sup>5</sup>Şevval AYAŞAN (Orcid ID: 0000-0001-8816-3928), İstanbul Aydın Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi, İstanbul, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tugay AYAŞAN, e-mail: tayasan@gmail.com

## GİRİŞ

Organik tarım, doğadaki dengeyi koruyan, toprak verimliliğinde devamlılığı sağlayan, her aşaması kontrol altında olan bir üretim şeklidir. Üreticilerin organik tarıma yönelmelerinde, sağlıklı olmak veya yaşamak istemeleri öncelikli sebeplerdendir. Organik tarımın avantajları organik ürünlerin kimyasal içermemesi, kullanılan yöntemlerin çevre dostu olması, kimyasal ürün ve yenilenemeyen enerji kullanımını azaltması, toprak oluşumunda etki göstermesi, sera etkisinde azaltmayı sağlaması, atık geri dönüşümde etkili olması, toprağı yumuşatmayı sağlaması sıralanabilir. Covid 19 çıktıktan sonra sağlığa daha çok önem verilmeye başlanmış olup; bu çerçevede organik ürün konusu daha çok dikkat çekmeye başlamıştır.

Organik yumurta ve et tüketiminin araştırıldığı bir çalışmada, tüketicilerin yaklaşık üçte ikisinin organik ürünlerden haberdar olduğu, tüketicilerin kendisini ve ailesi için organik ürünler tükettikleri ifade edilmiştir (Bardakçı, 2021).

Organik tarım işletmeciliğine bakış açısının değerlendirildiği bir çalışmada, ankete katılan ziraat mühendislerinin organik tarım bilgisini, çoğunlukla (%50.8), mezun oldukları bölümden aldıklarını ifade ederek organik bitkisel ve hayvansal üretim yapmanın gerekli olduğunu belirtmişlerdir (Bulanıklı ve ark., 2021).

Çınar ve ark., (2021), organik gıda satın alma düşüncelerinin ahlaki tutum, kişisel tercih, sağlık bilinci ve çevre endişesi ile doğrudan ilişkili olduğunu açıklarken; İnan ve ark., (2021), ürünlerin sağlıklı olması, kimyasal madde içermemesi ve ürün kalitesi ile ilişkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Bu araştırma, katılımcıların organik bitkisel ve hayvansal üretim durumunu, organik ürün tüketim alışkanlıklarını ortaya koymayı amaçlamaktadır.

## MATERYAL ve METOT

Çalışmanın popülasyonunu 2021 yılı Osmaniye İl nüfusunun (553012 kişi) %50.63'ünü oluşturan Merkez ilçe (279992 kişi) Gayeli Örneklem Yöntemi ile seçilmiştir (Anonim, 2021).

Araştırmanın örnek hacminin belirlenmesinde Collins (1986)'ın önerdiği "Ana Kitle Oranlarına Dayalı Basit Tesadüfi Olasılık Örneklemesi" yöntemi uygulanmıştır. Popülasyonu temsil edecek maksimum seviyeye ulaşmak için oran %50 tutulmuştur.

Hatalı ve yetersiz cevap verilmesi ihtimaline karşılık örneklem büyüklüğü %10 artırılmıştır. Buna göre 422 anket uygulanmış ancak değerlendirme 399 anket üzerinden yapılmıştır. Anket soruları belirlenirken, bu konuda çalışmaları olan öğretim üyelerinden fikirleri alınmıştır.

$$n = \frac{z^2}{e^2} p x q \quad (1)$$

n: Örnek hacmi

z: % 95 önem derecesine karşılık gelen standart tablo değeri

e: örneklemede kabul edilen hata payı (bu çalışmada %5'lik hata kabul edilmiştir.)

p: Hesaplanması istenen oran,

$$q = p - 1 \quad (2)$$

$$n = \frac{1,96^2}{0,05^2} 0,5 x 0,5 = 384 \quad (3)$$

Bu çalışmada 2021/3/7 sayılı karar çerçevesinde Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Kurulundan resmi onay alınmıştır. Anketlerden elde edilen veriler, frekans dağılımları ile değerlendirilmiştir. Cinsiyete göre görüşler Mann-Whitney U testi, eğitim düzeyi ve öğrencilerin mezun oldukları bölüme göre kişilerin görüşleri Kruskal-Wallis testi ile değerlendirilmiştir.

Mann-Whitney U testi, bağımsız örnekler için düzenlenen t-testinin parametrik olmayan çeşidi olarak karşımıza çıkmaktadır (Kalaycı ve ark., 2006). Bu testte verilerin ordinal ölçekte olması gerekir (Kartal, 2006).

X gözlem değerlerine atanan sıra sayılarının toplamı S olmak üzere, Mann-Whitney test istatistiği,

$$T = S - \frac{n_1(n_1+1)}{2} \quad (4)$$

olarak tanımlanır (Gamgam ve Altunkaynak, 2013).

Kruskal-Wallis testi ise tek yönlü varyans analizinin parametrik olmayan kısmı olarak karşımıza çıkar. Bu test için gerekli olan model aşağıdadır:

$$X_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad j = 1, 2, \dots, c \quad (5)$$

şeklinde (Hollander ve Wolfe, 1973).

Burada;  $X_{ij}$ : i. grupta j. işlem için gözlem değerleri,  $\mu$ : Genel ortalama,  $\alpha_i$ : i. grup etkisi,  $\varepsilon_{ij}$ : Hata terimi c: grup sayısıdır. Kruskal-Wallis (1952) tarafından önerilen test istatistiği

$$S = \frac{12}{n(n+1)} \sum_{i=1}^c \frac{R_i^2}{n_i} - 3(n+1) \quad (6)$$

şeklinde (Hollander ve Wolfe, 1973). Burada,  $R_i^2$ : i. gruba ait sıra sayıları karesidir.

Anket sonucunda elde edilen veriler SPSS 22.00 programında analize tabi tutulmuştur.

## BULGULAR ve TARTIŞMA

Ankete katılan kişilerin büyük bir çoğunluğunu üniversiteyi okuyan ve bitirmiş kişiler, öğrenciler oluşturmuştur. Ankete katılan 399 kişinin %51.4'ünü erkek, %48.6'sını kadınlar oluşturmuştur (Çizelge 1). Katılımcıların yaş aralıklarının 18-61 yaş arasında değiştiği görülmüştür. Tüketicilerden öğrenci olanlar eğitim durumlarına göre değerlendirildiğinde, üniversite öğrencileri incelenmiş olup; 1. Sınıf %19, 2. Sınıf %15.5, 3. Sınıf %10.3, 4. sınıf %13.3, mezun %18.5, yüksek lisans %10, doktora öğrencisi %9 olup %4.3'ü diğer grupta yer almıştır. Tüketicilerin %30.1'i zootekni, %13.0'ü öğretmenlik, %9.0'u tarım ekonomisi, %18.5'i organik tarım işletmeciliği, %7.5'u ziraat mühendisliği, %5.0'i tarım teknolojisi, %4.3'ü gıda teknolojisi ve %12.6'sının diğer bölümlerde eğitim gördükleri saptanmıştır. Tüketicilerden mezun olanların eğitim durumu olarak en fazla %49.9 ile lisans ve %18.3 ile doktora olduğu tespit edilmiştir. Ağır ve ark., (2014), tüketicilerin eğitim durumları inceledikleri çalışmalarında %41.9'unun lisans eğitimi gördükleri, %32'sinin lise, %8.8'inin ortaokul, %14.1'inin ilkokul ve de %2.1'inin lisansüstü mezunu olduğunu açıklamışlardır. İnci ve ark., (2017), lise ve üniversitede eğitim gören tüketicilerin diğer tüketicilere göre daha fazla organik ürün tükettiklerini ifade ederken, Bahşi ve Akça (2019) tüketicilerin organik tarıma bakış açılarını inceledikleri çalışmada, ankete katılan tüketicilerin en fazla lise ve lisans mezunu olduklarını bildirmişlerdir.

Katılımcıların %38,3'ünün öğrencilik dışında başka işinin de olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2). Tüketilen gıdanın güvenilir olduğunu düşünüyor musunuz? sorusuna en fazla "bazen" cevabı (%33.8) verilmiş, "hayır" şeklinde cevap verenlerin oranının da %15.3 olduğu görülmüştür. Bu oranlara göre tüketicilerin gıda güvenilirliği hakkında tereddüt yaşadıkları görülmüştür. En önemli gıda riski olarak, çoğunluğun (%60.4) kimyasallar, GDO, deli dana hastalığı ve radyasyon uygulamalarını, en az oranda (%16.0) ise mikroorganizmaların olduğunu belirtmişlerdir. Gıda güvenilirliği ve gıda riski konularında daha fazla çalışma yapılması ve ayrıca ilgili kurumların gıda riski konularının gıda güvenilirliğine etkilerini açıklayıcı çalışmalar yapması önerilebilir.

Avrupa Birliği Gıda Güvenliği İdaresi tarafından denetlenen katkı maddelerinde bulunan "E" harfi, "Avrupa (Europe)" anlamındadır. Gıda etiketleri üzerindeki E numarasının ne anlama geldiği

sorusuna %46.9'u bilmediklerini ifade ederken, %20.8'i koruyucular ve %14.5'i ise AB onaylı katkı maddeleri demıştır.

**Çizelge 1.** Görüşme yapılan tüketici profili (n=399)

	Tanımlama	Sayı, n	Oran (%)
Cinsiyet	Erkek	205	51.4
	Kadın	194	48.6
Sınıf	1	76	19.0
	2	62	15.5
	3	41	10.3
	4	53	13.3
	Mezun	74	18.5
	Yüksek Lisans	40	10.0
	Doktora	36	9.0
	Diğerleri	17	4.3
Bölümünüz	Zootekni	120	30.1
	Öğretmenlik	52	13.0
	Tarım Ekonomisi	36	9.0
	Organik Tarım ve İşletmeciliği	74	18.5
	Ziraat Mühendisi	30	7.5
	Tarım Teknolojisi	20	5.0
	Gıda Teknolojisi	17	4.3
	Diğerleri	50	12.6
Eğitim durumu	Lisans	199	49.9
	Yüksek lisans	50	12.5
	Doktora	73	18.3
	Ön lisans	72	18.0
	Okuryazar-Lise	5	1.3

Gıda üzerindeki etiketleri okuyanların oranına bakıldığında %55.1'i bazen cevabını verirken; %4.5'i de hiç okumadıklarını ifade etmişlerdir. Doğan (2017), tüketicilerin organik ürün ayırt etme şekillerine göre dağılımını inceledikleri çalışmada, %18.56'sının etiket bilgisine bakarak bu işi yaptıklarını söylemiştir.

**Çizelge 2.** Tüketicilerin gıda riski ve gıda tüketimi hakkındaki görüşleri

	Tanımlama	Sayı, n	Oran (%)
Tükettiğiniz gıdanın güvenilir olduğunu düşünüyor musunuz?	Evet, kesinlikle	101	25.3
	Genellikle	102	25.6
	Bazen	135	33.8
	Hayır	61	15.3
En önemli gıda riski sizce nedir?	Mikroorganizmalar	64	16.0
	Pestisitler	94	23.6
	Kimyasallar, GDO, Deli dana hastalığı, radyasyon uygulamaları	241	60.4
Gıda etiketleri üzerindeki E numarasının ne anlama geldiğini biliyor musunuz?	AB onaylı katkı maddeleri	74	14.5
	Zararlı maddeler	11	2.8
	Koruyucular	83	20.8
	Doğal olmayan katkı maddeleri	44	11.0
	Bilmiyorum	187	46.9
Gıda üzerindeki etiketleri okur musunuz?	Evet, kesinlikle	158	39.6
	Evet, bazen	220	55.1
	Hayır	18	4.5
Gıda katkı maddeleri hakkında yeterli bilgiye sahip olduğunuzu düşünüyor musunuz?	Evet, kesinlikle	93	23.3
	Evet fakat yeterli değil	204	51.1
	Çok az	102	25.6

Anket yapılan tüketicilerin %38.3'ünün (n=153) öğrencilik dışında herhangi işinin bulunmadığı belirlenmiştir.

Tüketicilerin tükettiği gıda içeriklerinin ne olduğuna dair bilinçlerinin orta düzeyde olduğu görülmüştür. Gıda katkı maddeleri hakkında yeterli bilgiye sahip misiniz sorusuna %23.3'ü evet kesinlikle derken; %51.1'i evet ama yeterli değil cevabını vermiş; %25.6'sı da çok az bilgiye sahibim demiştir. Bilgiye sahip kişilerin okudukları bölümden dolayı bilgi sahibi oldukları düşünülmektedir. Naspetti ve Zanolı (2009), tüketicilerin organik gıdalar hakkında bilgi düzeylerini değerlendirdikleri çalışmada, organik gıdaların üretim sürecinde nasıl bir süreçten geçtiği konusunda tüketicilerin yeterli bilgiye sahip olmadıklarını ifade etmişlerdir.

Katılımcıların %95.0'i organik tarım hakkında bilgiye sahipken, %5.0'i herhangi bir bilgiye sahip olmadıklarını bildirmişler (Çizelge 3). Doğan (2017), tüketicilerin %72.45'inin organik tarım hakkında bilgi sahibi olduğunu, %0.60'ının bilgisiz olduğunu, %26.95'inin de kararsız olduklarını söylemiştir. Acıbuca ve ark., (2018), organik tarım hakkında bilgi sahibi olduklarını belirten tüketicilerin büyük bir çoğunluğunun (%73.1'i), Tarım Orman Bakanlığının İl/ilçe Müdürlüklerinden, %17.3'ünün tavsiye üzerine, %9.6'sının da sosyal medya aracılığıyla organik tarımdan haberdar olduklarını söylemişlerdir. Yapılan bir diğer çalışmada, organik ürün tanımı sorulmuş olup; ankete katılanların %48.5'u kimyasal madde içermeyen ürün derken, %24.8'i doğal ürünler şeklinde bilgi vermişlerdir (Kekeç ve Seçer, 2021).

Sizce organik gıda daha mı güvenilir sorusuna, %77.9'u evet cevabını vermiştir. Katılımcıların %80.2'sinin organik ürün tükettiği belirlenmiştir. İnci ve ark., (2017), tüketicilerin büyük çoğunluğunun (%54.5) organik ürün tükettiğini bildirirken; Merdan (2018) organik ürün tüketimine etki eden faktörleri incelediği çalışmasında, %87.9 oranında katılımcıların organik ürün tükettiğini bildirmiştir.

Ne kadar sıklıkla organik ürün tüketiyorsunuz sorusuna katılımcıların %29.8'i tüketmiyorum derken; %26.3'ü çok az, %16.0'sı haftada bir, %6.3'ü sıklıkla, %3.8'i çok sık ve %8.8'i hergün cevabını vermiştir.

**Çizelge 3.** Tüketicilerin organik ürün satın alma ve tüketim alışkanlıkları

	Tanımlama	Sayı, n	Oran (%)
Organik tarım hakkında bilginiz var mı?	Evet	379	95.0
	Hayır	20	5.0
Sizce organik ürün daha mı güvenlidir?	Evet	311	77.9
	Bazen	71	17.8
	Hayır	17	4.3
Organik ürün tüketiyor musunuz?	Evet	320	80.2
	Hayır	79	19.8
Ne kadar sıklıkla organik ürün tüketiyorsunuz?	Tüketmiyorum	119	29.8
	Çok az	105	26.3
	Bazen	36	9.0
	Haftada bir	64	16.0
	Sıklıkla	25	6.3
	Çok sık	15	3.8
	Hergün	35	8.8
Organik ürün satın almak / tercih etmek isterseniz sebepleriniz neler olur?	Sağlıklı olması	246	61.7
	Güvenilir olması	22	5.5
	Ürünlerin test edilmiş olması	38	9.5
	Çevre dostu yöntemlerle üretilmiş olması	35	8.8
	Hayvan refahı yönünden katkıları olması	11	2.8
	Tat kalitesi	7	1.8
	Damak zevki	4	1.0
Fikrime uygun	36	9.0	

Dağıstan ve ark., (2010), organik ürün tüketim eğilimi isimli çalışmalarında, tüketicilerin organik ürün tüketim oranını %66.67 olarak saptadıklarını bu oranın da çok yüksek olduğunu bildirmiştir. Özbağ (2010) ise organik ürün tüketenlerin %21.8'inin her zaman organik ürün tükettikleri, %32.7'sinin haftada 1-2 kez, %5.5'inin ayda 1-2 kez ve de %40'ının da değişen sıklıkta organik ürün tükettiklerini ifade etmiştir. Erbaşlar (2013), Uludağ üniversitesinde okuyan öğrencilerin en az haftada bir (%47), en az ayda bir (%38), en az yılda bir kez (%14 oranında) bitkisel ve hayvansal organik ürün tükettiklerini açıklamıştır. Yazar bu öğrencilerin yaş aralıklarının çoğunlukla 18-29 yaş arası olduğuna da dikkat çekmiştir.

Tüketicilerin organik ürün satın alma/tercih etme sebepleri olarak, %61.7'si sağlıklı olması, %9.5'i ürünlerin test edilmiş olması, %9.0'u fikirlerine uygun olması, %8.8'i çevre dostu yöntemlerle üretilmiş olması, %5.5'i güvenilir olması, %2.8'i hayvan refahı yönünde katkıları olması, %1.8'i tat kalitesinden ve %1.0'i de damak zevkenden dolayı tercih ettikleri görülmüştür (Çizelge 3). Sarıkaya (2007), yaptığı çalışmada, hormonsuz olduğu için organik ürünlerin daha çok (%80.6) tercih edildiğini bildirmiştir. Güney ve Giraldo (2019), organik ürünlerin tüketilme sebebinin daha sağlıklı olması olduğunu bildirirken; Güngör (2019), sağlık, çevre duyarlılığı ve tat/lezzet gibi faktörlerin, organik ürün almayı etkileyen en önemli 3 faktör olduğunu açıklamıştır. Kekeç ve Seçer (2021), tüketicilerin organik ürünleri tüketme sebeplerinin %50.5 ile sağlık problemleri, %18.8 ile medyada GDO'lu ürünlerle ilgili çıkan haberlerden olumsuz olarak etkilenme, %15.8 ile merak etmeleri, %5.9 ile çevreye zarar vermeden üretilmesi, %5.0 ile arkadaşlarının tavsiyesi, %3.0 ile haberlerden etkilenme, %1.0 ile de yeni bir eğilim olması olduğu olduğunu bildirmişlerdir.

Organik ürün tüketmeyen tüketicilere, organik ürün satın almama nedenleriniz nelerdir diye sorulduğunda, %55.9 ile organik olduğuna güvenmeme, %12.8 ile ek bir fayda getireceğine inanmama, %9.8 ile de fiyatının yüksek olması demişlerdir. Yapılan bir çalışmada kişilerin gelir düzeyinin organik ürün tüketim düzeyi ile direkt ilişki içerisinde olduğu görülürken (Çelik, 2013); İnci ve ark., (2017), tüketicilerin gelir durumları arttıkça, organik ürün harcamasında artışlar meydana geldiğini tespit etmiştir. Bıykoğlu (2010), organik gıdalarla ilgili tüketici davranışlarını incelediği çalışmada, tüketicilerin organik her gıdayı kolaylıkla her yerde bulamayışlarından (%73.4) dolayı tüketemediklerini açıklamıştır. Bu konuda yapılan bir araştırmada, Kekeç ve Seçer (2021), organik ürün tüketimindeki artışın çok fazla neden yüzünden olumsuz etkilendiğini bildirerek, bunlara örnek olarak yeterli bilgi eksikliği, organik ürünlerin her yerde satılmaması, organik ürünlere verilen sertifikalara güvenilmemesini vermişlerdir. Medya, reklam vb. yollarla tüketicilere organik üretimin öneminin anlatılmasının sürdürülebilir tarımsal üretim sağlanması bakımından önem arz etmektedir.

Katılımcıların organik, güvenilir ve sağlıklı ürünlere daha fazla fiyat ödemeye razı oldukları (%78.7) ve organik hayvansal ürün alırken tanınmış marka olmasına dikkat ettikleri (%82.0) görülmüştür. Ağır ve ark., (2014), organik ürün fiyatlarının normal ürünlerden daha pahalı olduklarını söylemişlerdir. Doğan (2017) ise organik ürünlerin fiyatının çok yüksek (%40.12), yüksek (%52.69) ve normal (%7.19) olduğunu ifade etmiştir.

Organik ürünlerin nerede satılmasını istersiniz sorusuna katılımcılar, %32.1 oranında fark etmez derken, %30.6 oranında süpermarketlerden, %21.8 oranında organik ürün satış mağazalarından, %14.5 oranında semt pazarlarından ve %1.0 oranında bakkal ve manavlardan almak isteriz demişlerdir. Tüketicilerin bu konuda kolay ulaşılabilmesi dahilinde satışının nerede olduğunun önemli olmadığını düşündükleri kanısına varılmıştır. İnci ve ark., (2017), organik ürünleri %54 ile market/süpermarketlerden, %24.6 ile semt/yöre pazarlarından, %10.8'de direkt üreticiden satın almayı istediklerini ifade etmişlerdir. Merdan (2018), tüketicilerin organik ürünleri satın almak için



başvurdukları yerin en fazla (%55.8) köyler olduğunu bildirmiştir. Güngör (2019) ise diğerlerine ek olarak %30.5 ile internetten de organik ürünlerin alındığını bildirmiştir.

Katılımcıların organik gıda organizasyonları hakkında bilgi sahibi oldukları (%71.2) anlaşılmıştır. Organik ürünlerin yeterli miktarda üretilmesi durumunda pazar payının katılımcılar tarafından en fazla %50.0 olacağı düşünülmektedir.

Çalışmaya katılım sağlayan tüketicilerin çoğunlukla organik hayvancılık hakkında bilgileri olduğu (%90.0), organik hayvancılığa geçiş hakkında bilgileri olduğu (%76.9), organik hayvancılığa geçiş için sağlanması gereken koşulların neler olduğunu bildikleri (%68.9) ve organik hayvancılık ilkelerinin neler olduğunu öğrendikleri (%63.7) görülmüştür.

Katılımcılar daha önce organik yem kavramını (%84.2) duyduklarını ayrıca barınak koşullarının hayvansal ürün kalitesine etkisinin (%97.5) olduğunu belirtmişlerdir. Hayvancılıkta uygun damızlık ve ırk seçiminin hayvansal üretim için önemini çoğunlukla bildikleri (%86.0), geleneksel etlerde antibiyotik kalıntısının varlığına inandıkları (%72.4) belirlenmiştir.

Tüketiciler daha fazla oranda Türkiye hayvancılığında organik üretime geçilmesini (%92.5) ve organik hayvancılık derneği kurulmasını istedikleri de (%86.2) saptanmıştır.

Organik ürünler yüksek gelirli kişilerin olduğu yerde satılır şeklindeki bir ifadeye, ankete katılanların %43.1'i katılıyorum, %27.1'i kesinlikle katılıyorum derken; %13.8'i kararsızım, %7.5'i katılmıyorum, %8.5'i de kesinlikle katılmıyorum demiştir.

Gelecekte organik ürün üretimi artacaktır ifadesine, ankete katılanların %36.8'i katılıyorum derken; %10.3'ü kesinlikle katılmıyorum demiştir. Organik ürün satışında internet veya web sitesi kullanılmalı şeklindeki ifadeye %42.6'sı katılıyorum demiştir.

Cinsiyete göre organik tarım hakkındaki düşünceler Mann-Whintey U testi ile yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4 incelendiğinde, Mann-Whintey U testi sonucunda p değerleri 0.05'den büyük olduğundan cinsiyete göre ele alınan değişkenlerde düşünceler farklı değildir, yani düşüncelerin farklılığı cinsiyete göre önemsizdir.

Mezun oldukları bölüme göre organik hayvancılık hakkındaki düşüncelerin değerlendirilmesi Kruskal-Wallis Testi ile yapılmıştır. Çizelge 5'de bu durum daha net görülmektedir.

**Çizelge 4.** Mann-Whintey U testi sonuçları

Organik Hayvancılık Gelişmeme Nedenleri	Mann-Whitney U	Wilcoxon W	Z	p
Organik hayvancılık gelişmeme nedenleri	19150	40265	-0.6725	0.5013
Yetersiz sürü büyüklüğü	18305.5	39420.5	-1.4713	0.1412
Geçimlik üretimin esas alınması	19379	40494	-0.4743	0.6353
Hayvan refahına önem verilmemesi	18369	39484	-1.4084	0.159
Üretici örgütlerinin yetersizliği	17985	39100	-1.7533	0.0796
Teknik bilgi teknik eleman Yetersizliği	19307	40422	-0.5335	0.5937
Yeterli araştırma yapılmaması	17989.5	39104.5	-1.7719	0.0764
Yetersiz teşvik politikaları ve uygulanması	19391.5	40506.5	-0.4607	0.645
Yetersiz Kalite Kontrol hizmetleri	19712.5	38627.5	-0.1613	0.8718
Tüketici bilincinin oluşmaması	19121.5	40236.5	-0.7005	0.4836
Girdi fiyatlarındaki artışlar	18115.5	39230.5	-1.6189	0.1055
Düşük iç talep	19574.5	40689.5	-0.2895	0.7722
Dış pazar yönünden rakip ülkelerin olması	19825.5	40940.5	-0.0562	0.9552
Bazı sektörlerin olumsuz etkilenmesi	19019.5	40134.5	-0.8122	0.4167
Ek maliyet gerektirmesi	19429.5	40544.5	-0.4261	0.67
Kaliteli sağlıklı ürün talebinin artması	19762.5	40877.5	-0.1144	0.9089
Üretici kararlarının desteklenmesi	19761.5	40876.5	-0.1153	0.9082
Sosyo-ekonomik araştırmaların yapılması	19629	40744	-0.2375	0.8123
Organik Ürün maliyet ve Karlarının Belirlenmesi	17858.5	38973.5	-1.8961	0.0579

## Çizelge 4 devamı

Deneyimli kişilerin politika oluşturması	19223.5	40338.5	-0.6152	0.5384
Organik tarım kurslarının verilmesi	19642.5	38557.5	-0.1387	0.8897
İç ve dış Pazarların Araştırılması	19492.5	38407.5	-0.3711	0.7106
Organik hayvancılığın teşvik edilmesi	19042	39952	-0.7032	0.4819
Meralık alanlarda organik küçükbaş üretimi	19293	38208	-0.4658	0.6413
Yem bitkisi alanlarının artırılması	19459	40574	-0.4006	0.6887
Organik ürünlerin kooperatiflerde satılması	18853	39763	-0.8835	0.3769
Organik ürünlerde düşük KDV uygulanması	19319.5	40434.5	-0.5332	0.5939
Organik ürünlerde farklı etiket ve ambalajlama	18906.5	40021.5	-0.89	0.3735
Organik üretim politikalarının oluşturulması	18658.5	39773.5	-1.0432	0.2969
Ulusal ve bölgesel planlar hazırlanması	18121.5	39031.5	-1.5006	0.1335
Organik hayvancılık desteklerinin artırılması	18767	39882	-0.9195	0.3579
Gelecekte organik ürün üretimi artacaktır	19312.5	40427.5	-0.5252	0.5995
Organik ürünler yüksek gelirli kişilerin olduğu yerde satılır	19020	39930	-0.7077	0.4791
Organik ürün satışında internet veya web sitesi kullanılmalı	19347	38068	-0.4013	0.6882
Organik ürünler güvenilirdir	19867.5	38782.5	-0.016	0.9872
Organik ürünler sağlıklıdır	19811.5	40926.5	-0.0676	0.9461

## Çizelge 5. Kruskal-Wallis Testi sonuçları

Organik hayvancılık gelişme nedenleri	Ki-kare	sd	p
Yetersiz sürü büyüklüğü	20.1607	13	0.0913
Geçimlik üretimin esas alınması	16.3942	13	0.2285
Hayvan refahına önem verilmemesi	13.6664	13	0.3977
Üretici örgütlerinin yetersizliği	11.8056	13	0.5436
Teknik bilgi teknik eleman Yetersizliği	18.6886	13	0.1331
Yeterli araştırma yapılmaması	14.6549	13	0.3294
Yetersiz teşvik politikaları ve uygulanması	19.449	13	0.1098
Yetersiz Kalite Kontrol hizmetleri	12.4195	13	0.4936
Tüketici bilincinin oluşmaması	19.792	13	0.1005
Girdi fiyatlarındaki artışlar	26.944	13	0.0127
Düşük iç talep	21.1716	13	0.0696
Dış pazar yönünden rakip ülkelerin olması	16.3928	13	0.2286
Bazı sektörlerin olumsuz etkilenmesi	17.6481	13	0.1713
Ek maliyet gerektirmesi	20.6111	13	0.081
Kaliteli sağlıklı ürün talebinin artması	27.8352	13	0.0095
Üretici kararlarının desteklenmesi	27.0458	13	0.0123
Sosyo-ekonomik araştırmaların yapılması	25.493	13	0.0199
Organik ürün maliyet ve karlarının belirlenmesi	29.6109	13	0.0054
Deneyimli kişilerin politika oluşturması	18.2675	13	0.1476
Organik tarım kurslarının verilmesi	26.1256	13	0.0164
İç ve dış pazarların araştırılması	25.9202	13	0.0174
Organik hayvancılığın teşvik edilmesi	21.9749	13	0.0558
Meralık alanlarda organik küçükbaş üretimi	20.3403	13	0.087
Yem bitkisi alanlarının artırılması	17.0812	13	0.1956
Organik ürünlerin kooperatiflerde satılması	27.8097	13	0.0096
Organik ürünlerde düşük KDV uygulanması	20.3847	13	0.086
Organik ürünlerde farklı etiket ve ambalajlama	16.1824	13	0.2394
Organik üretim politikalarının oluşturulması	36.387	13	0.0005
Ulusal ve bölgesel planlar hazırlanması	27.8676	13	0.0094
Organik hayvancılık desteklerinin artırılması	17.9352	13	0.16
Gelecekte organik ürün üretimi artacaktır	6.4491	13	0.9283
Organik ürünler yüksek gelirli kişilerin olduğu yerde satılır	15.623	13	0.2701
Organik ürün satışında internet veya web sitesi kullanılmalı	16.8402	13	0.2067
Organik ürünler güvenilirdir	13.3351	13	0.4223
Organik ürünler sağlıklıdır	10.7565	13	0.6312
Organik ürünler kalitelidir	13.2392	13	0.4295

Organik tarımla ilgili düşüncelerin eğitim durumuna göre istatistiki analizleri Kruskal-Wallis Testi ile incelendiğinde aşağıdaki maddelerin de önemli oldukları görülmüştür ( $P < 0.05$ ).

Organik hayvancılık gelişme nedeni yetersiz sürü büyüklüğü ( $P = 0,01912$ )

Organik hayvancılık gelişmeme nedeni geçimlik üretimin esas alınması (P=0,04262)

Organik hayvancılık gelişmeme nedeni yeterli araştırma yapılmaması (P=0,04679)

Organik hayvancılık gelişmeme nedeni dış pazar yönünden rakip ülkelerin olması (P=0,02997)

Organik hayvancılık gelişmeme nedeni organik üretim politikalarının oluşturulması (P=0,02759)

Organik hayvancılık gelişmeme nedeni ulusal ve bölgesel planlar hazırlanması (P=0,01764) Organik

hayvancılık gelişmeme nedeni organik hayvancılık desteklerinin artırılması (P=0,01311)

Organik ürün satışında internet veya web sitesi kullanılmalı (P=0,02836)

Organik ürünler kalitelidir (P=0,04564). Bu konuda yapılan bir çalışmada Fidan (2017), eğitim durumu ile organik ürün tüketimi arasında istatistiki bir farklılığın olmadığını ifade etmiştir.

Organik hayvancılığın gelişme nedenleri ile gelişmeme nedenleri sorulduğunda, tüm Asymp. Sig. Yani p değerleri 0.05'den büyük olduğundan cinsiyete göre araştırılan değişkenlerde düşünceler farklı bulunmamıştır, yani düşüncelerin farklılığı cinsiyete göre önemsiz saptanmıştır. Fidan (2017), cinsiyet ile organik ürün tüketimi arasında istatistiki bir farklılığın olmadığını ifade etmiştir. Organik hayvancılığın gerek girdi ve gerekse ürün bazında daha fazla miktarda desteklenmesinin üretimin artırılması bakımında önemli görülmektedir.

## SONUÇ

Ankete katılan katılımcıların, organik bitkisel ve hayvansal üretime karşı olumlu baktıkları, organik gıdaları daha güvenli buldukları, organik ürünlere daha fazla fiyat ödemeye razı oldukları görülmüştür. Çalışmada organik hayvancılığın gelişmeme nedenleri olarak çok sayıda faktörün etkisi olduğu, insanlara organik bitkisel ve hayvansal üretim ile ilgili daha çok bilgi verilmesinin gerekli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca organik bitkisel ve hayvansal üretimin devamlılığı ve daha fazla organik ürün üretilmesi noktasında organik üretimin ilgili bakanlıkça daha fazla desteklenmesi gerektiği önerilmektedir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

## KAYNAKLAR

- Acıbuca V, Eren A, Budak DB, 2018. Organik tarımda üreticilerin karşılaştıkları sorunlar (Mardin İli Örneği). Bahri Dağdaş Bitkisel Araştırma Dergisi, 7(2): 39-46.
- Ağır HB, Poyraz N, Yılmaz Hİ, Boz İ, 2014. Tüketicilerin organik ürün algısı: Kayseri ili örneği. XI. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, s: 3-5.
- Anonim 2021. <https://www.nufusu.com/il/osmaniye-nufusu#:~:text=Osmaniye%20n%C3%BCfusu%20bir%20%C3%B6nceki%20y%C4%B1la,%2C%20%49%2C58%20kad%C4%B1nd%C4%B1r>. Erişim tarihi: 10 Ocak 2022.
- Bahşi N, Akça A, 2019. Tüketicilerin organik tarım ürünlerine bakış açılarının belirlenmesi üzerine bir araştırma: Osmaniye ve Şanlıurfa illeri örneği. KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi, 22(1): 26-34.
- Bardakçı B, 2021. Organik yumurta ve tavuk eti tüketimini etkileyen faktörler: Bursa ili örneği. Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- Bıyıkoğlu Ş, 2010. Organik gıdalarla ilgili tüketici davranışlarının belirlenmesi üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.

- Bulanıklı M, Ayaşan T, Karadaş K, Çelik Ş, 2021. Ziraat mühendislerinin organik tarım işletmeciliğine bakış açısı. Kadirli Uygulamalı Bilimler Fakültesi Dergisi, 1(1): 1-12.
- Collins M, 1986. Sampling. consumer market research handbook. (Ed.) R. Worcester, Elsevier Science Publishing Company Inc., Amsterdam.
- Çelik S, 2013. Kimler, neden organik gıda satın alıyor? Bir alan araştırması. Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 30: 93-108.
- Çınar N, Engindeniz S, Çınar G, 2021. Tüketicilerin organik gıda ürünü satın alma niyeti; Aydın ili örneği. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 8(1): 15-26.
- Dağıstan E, Demirtaş B, Yılmaz Y, Tapkı N, 2010. Organik ürün tüketim eğilimi. Türkiye IX. Tarım Ekonomisi Kongresi, 312-319, Şanlıurfa.
- Doğan EG, 2017. Organik tarım ekonomisi ve tüketici eğilimleri. Namık Kemal Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, s:145, Tekirdağ.
- Doğan İ, Doğan N, 2014. Çoklu karşılaştırma yöntemleri. Detay Yayıncılık, Ankara.
- Erbaşlar ÖGG, 2013. Uludağ üniversitesi öğrencilerinin organik ürünler konusunda tüketici bilincinin ölçülmesi. Türkiye II. Organik Hayvancılık Kongresi, 24-26 Ekim 2013, s: 1-12, Bursa.
- Fidan F, 2017. Bartın ilinde organik tarımın ekonomik boyutu. Bartın Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, s:167, Bartın.
- Gamgam H, Altunkaynak H, 2013. SPSS uygulamalı parametrik olmayan yöntemler. Seçkin Yayıncılık, Ankara.
- Güney Oİ, Giraldo L, 2019. Consumers' attitudes and willingness to pay for organic eggs. A discrete choice experiment study in Turkey. British Food Journal, 122(2): 678-692.
- Güngör M, 2019. Organik ürünlere yönelik tüketici ilgilenimi ile satın alma nedenleri arasındaki ilişkinin incelenmesi üzerine bir pilot araştırma. İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü İşletme Anabilim Dalı Pazarlama Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, s:137, İstanbul.
- Hollander M, Wolfe DA, 1973. Nonparametric istatistikal methods. John Wiley and Sons, New York.
- İnan R, Bekar A, Urlu H, 2021. Tüketicilerin organik gıda satın alma davranışları ve tutumlarına ilişkin bir değerlendirme. Journal of Tourism and Gastronomy Studies, 9(1): 220-235.
- İnci H, Karakaya E, Şengül AY, 2017. Organik ürün tüketimini etkileyen faktörler (Diyarbakır ili örneği). KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi, 20(2): 137-147.
- Kekeç U, Seçer A, 2021. Tüketicilerin organik ürünleri tüketim alışkanlıkları ve satın almayı etkileyen unsurlar: Kahramanmaraş ili örneği. Mediterranean Agricultural Sciences, 34(1): 87-92.
- Kruskal WH, 1952. Use of ranks in one-criterion analysis of variance. Journal of the American İstatistikal Associations, 47: 583-621.
- Merdan K, 2018. Organik ürün tüketimine etki eden faktörler: Tüketicilerin tutumlarının Gümüşhane ölçeğinde belirlenmesi. International Journal of Disciplines Economics & Administrative Sciences Studies, 4(8): 174-188.
- Naspetti S, Zanolli R, 2009. Organic food quality and safety perception throughout Europe. Journal of Food Products Marketing, 15(3): 249-266.
- Özbağ BC, 2010. Türkiye'de organik tarımın ekonomik analizi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, s:139, Bursa.
- Sarikaya N, 2007. Organik ürün tüketimini etkileyen faktörler ve tutumlar üzerine bir saha çalışması. Kocaeli Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 14(2): 110-125.

**Atf İçin:** Erten K, Kaya A, Koç F, 2022. Bakteriye İnokulant ve Organik Asit İlavesi ile Yeniden Silolamanın Mısır Silajının Aerobik Stabilitesi ve *In Vitro* Gaz Üretim Parametreleri Üzerine Olan Etkileri. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2568 - 2580.

**To Cite:** Erten K, Kaya A, Koç F, 2022. Effects of Re-ensilage with Bacterial Inoculant and Organic Acid Addition on Aerobic Stability and *In Vitro* Gas Production Parameters of Corn Silage. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2568 - 2580.

### Bakteriyel İnokulant ve Organik Asit İlavesi ile Yeniden Silolamanın Mısır Silajının Aerobik Stabilitesi ve *In Vitro* Gaz Üretim Parametreleri Üzerine Olan Etkileri

Kadir ERTEN<sup>1</sup>, Ali KAYA<sup>2</sup>, Fisun KOÇ<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, mısır silajının, inokulant ve organik asit ilave edilerek farklı sürelerde yeniden silolanmasının silaj kalitesi ve aerobik stabilite açısından değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın bitkisel materyalini II. ürün mısır silajı oluşturmuştur. Fermantasyon döneminin 150. gününde açılan mısır silajı 3 muamele grubuna bölünmüştür. Muamele grupları 1- Kontrol, 2- *Lactobacillus buchneri* (LB) 3- Organik Asit (OA)'ten oluşturulmuştur. Yeniden silolama süresinin etkisini ortaya koyabilmek amacı ile her bir muamele grubu kendi içerisinde alt muamele gruplarına ayrılarak oksijene maruz kaldığı sürenin 6., 12. ve 24. saatinde yeniden silolanarak fermantasyona tabi tutulmuştur. Yeniden silolamanın 60. günü açılan silajlarda kimyasal ve mikrobiyolojik analizler yapılmıştır. Ayrıca, silajların *in vitro* gaz üretim değerleri saptanmıştır. Silolama döneminde (60. gün) açılan tüm silajlara 7 gün süre ile aerobik stabilite testi uygulanmıştır. Araştırma sonuçları, mısır silajlarının katkı maddesi ilave etmeden yeniden silolanabileceğini, ancak yeniden silolamada organik asit kullanımının aerobik stabiliteyi geliştirdiği yönündedir. Yemlerin *in vitro* gaz değerlerinden elde edilen verilere göre, inkübasyon süresinin 24. saatinden 96. saatine kadar silolama süresinin 6. saatinde LB ve OA silajların metan üretimi, kontrol grubuna göre yüksek bulunmuştur (P<0.05).

**Anahtar Kelimeler:** Mısır silajı, yeniden silolama, aerobik stabilite, *in vitro* gaz üretimi

#### Effects of Re-ensilage with Bacterial Inoculant and Organic Acid Addition on Aerobic Stability and *In Vitro* Gas Production Parameters of Corn Silage

**ABSTRACT:** In this study, it was aimed to evaluate the re-ensilage of corn silage with the addition of inoculant and organic acid at different times in terms of silage quality and aerobic stability. The herbal material of the study II. The product formed corn silage. Corn silage opened on the 150<sup>th</sup> day of the fermentation period was divided into 3 treatment groups. Treatment groups were formed from 1- Control, 2- *Lactobacillus buchneri* (LB) 3- Organic Acid (OA). In order to reveal the effect of the re-ensilage time, each treatment group was divided into sub-treatment groups within itself, and again ensiled and fermented at 6, 12 and 24 hours of the time it was exposed to oxygen. Chemical and microbiological analyzes were performed on silages opened on the 60<sup>th</sup> day of re-ensilage. In addition, *in vitro* gas production values of silages were determined. Aerobic stability test was applied to all silages opened during the ensiling period (60<sup>th</sup> day) for 7 days. Research results indicate that maize silages can be re-ensiled without adding additives, but the use of organic acid in re-ensilage improves aerobic stability. According to the data obtained from the *in vitro* gas values of the feeds, the methane production of LB and OA silages at the 6<sup>th</sup> hour of the ensiling period from the 24<sup>th</sup> to the 96<sup>th</sup> hour of the incubation period was found to be higher than the control group (P<0.05).

**Keywords:** Corn silage, re-ensilage, aerobic stability, *in vitro* gas production

<sup>1</sup> Kadir ERTEN (Orcid ID: 0000-0002-6307-1573), Fisun KOÇ (Orcid ID: 0000-0002-5978-9232), Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Tekirdağ, Türkiye

<sup>2</sup> Ali KAYA (Orcid ID: 0000-0002-7694-7220), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fisun KOÇ, e-mail: fkoc@nku.edu.tr

Bu çalışma Kadir Erten'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Son yıllarda Dünya genelinde silaj üretiminin artması ile birlikte silajın alım ve satımı yaygın bir faaliyet haline gelmiştir. Büyük ölçekli çiftliklerde yapılan silajlar başka işletmelere nakledilmekte ve nakledildiği çiftliklerde yeniden silolanmaktadır. Uygulamada bank tipi silolarda, silolan materyaller ya balya silaj haline getirilmekte ya da yeniden bir bunker siloda silolanmaktadır. Bu işlem (açma ve yer değiştirme) silajın belli bir süre havaya maruz kalmasına sebep olmaktadır. Son zamanlarda yeniden silolama ile ilgili Brezilya'da, İsrail'de dünyanın diğer bölgelerinde uygulamalar yapılmaktadır (Chen ve Weinberg, 2014; Lima ve ark., 2017; Michel ve ark., 2017; Dos Anjos ve ark., 2018; Faria ve ark., 2020; Medeiros ve ark., 2022). Yeniden silolama, ekim için uygun bir alanı veya ekim ve hasat için makineleri olmayan üreticiler içinde avantajlıdır. Ayrıca sulama imkânı olan ve verimli arazilere sahip üreticilerde silaj satışını ticari bir stratejiye dönüştürebilirler (Lima ve ark., 2017). Yeniden silolamanın silajın kalitesi üzerindeki etkilerine ilişkin çalışma sayısı oldukça sınırlıdır. Bu çalışmalarda kaba yem kalitesine olumsuz bir etki yapmadan silajların yeniden silolama yapılabileceğini göstermektedir (Michel ve ark., 2017; Dos Anjos ve ark., 2018; Faria ve ark., 2020).

Mısır silajı, çiftlikler arasında en çok alım satımı yapılan kaba yemdir. Türkiye'de 2019 yılı itibariyle yaklaşık 25,5 milyon ton silajlık mısır üretilmiş ve bunun yaklaşık %40'ını ikinci ürün mısır oluşturmuştur (Anonim, 2021). Bazı bölgelerde özellikle ikinci ürün olarak yetiştirilen mısır silajlarının bir bölümü bunker silolarda silolandıktan sonra işletmenin ihtiyacından fazla olması durumunda kamyonlara yüklenerek ya başka bir bunker siloda ya da balya silaj haline getirilerek yeniden silolanmaktadır. Silajlar, yeniden silolanana kadar da ortalama 1-2 gün havaya maruz kalmaktadır. İkinci ürün olarak yetiştirilecek mısırın ekim zamanı bölgeye ve ana ürünün tarladan kalkma zamanına göre değişmektedir. Ülkemizde genellikle mısır bitkisi buğday hasadından sonra Temmuz ayında ekilmekte ve Ekim sonu bazen Kasım ayının ilk haftalarında biçilmektedir (Okumuş, 2021). Bu dönemde hasat zamanının yağışların yüksek olduğu döneme gelmesi nedeni ile silajlar genellikle %23-25 KM ile hasat edilmekte ve silolanmaktadır (Okumuş, 2021). Bu durum, silajın besin madde içeriği ve aerobik stabilitesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu açıdan bakıldığında silajların besin değerini korumak ve aerobik stabiliteyi iyileştirme açısından katkı maddesi kullanımı, özellikle yeniden silolanma sırasında havaya maruz kalmanın neden olduğu hasarı en aza indirmek için alternatif bir seçenek olarak görülmektedir (Michel ve ark., 2017; Faria ve ark., 2020; Medeiros ve ark., 2022).

Bu çalışmada, mısır silajlarının katkı maddesi ilave edilerek yeniden silolanması ve silolamaya kadar oksijene maruz kaldıkları sürenin, silajların besin madde kompozisyonu, *in vitro* sindirilebilirliği ve aerobik stabilite üzerine etkilerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL ve METOT

Çalışmanın bitkisel materyalini Tekirdağ ili Osmanlı köyünde II. ürün olarak yetiştirilen (DKC6777) mısır silajı oluşturmuştur. Fermantasyonun 150. gününde açılan bank silodan yaklaşık 120 kg örnek laboratuvara ortamına getirilmiştir. Daha sonra materyaller temiz bir örtü üzerine serilip, tüm yüzeyleri havaya maruz bırakılmış ve 3 muamele grubuna bölünmüştür. Muamele grupları 1- Kontrol, 2- *Lactobacillus buchneri* (LB) 3- Organik Asit (OA)'ten oluşturulmuştur. Yeniden silolama süresinin etkisini ortaya koyabilmek amacı ile her bir muamele grubu kendi içerisinde alt muamele gruplarına ayrılarak oksijene maruz kaldığı sürenin 6., 12. ve 24. saatinde yeniden silolanarak 60 gün süre ile laboratuvar koşullarında fermantasyona tabi tutulmuştur. Her bir muamele grubunda 3 paket silajın yapıldığı çalışmada toplam 27 adet paket silaj yapılmıştır. Örneklerin vakumlanarak paketlenmesi amacıyla CAS CVP 260 PD marka vakum makinesi kullanılmıştır.

### Katkı Maddeleri

**LB:** Heterofermantatif LAB inokulantı (NCIMB 40788-CNCM I-4323; Lalsil AS, Lallemand Inc., Canada). *Lactobacillus buchneri* içermekte olup firma önerisi doğrultusunda silajlara  $3 \times 10^8$  kob  $g^{-1}$  olacak şekilde ilave edilmiştir.

**OA:** Propiyonik asit temeline dayalı bir koruyucu olup (KOFA®): Üretici firmanın bildirdiğine göre ürün bileşiminde  $507.000 \text{ mg kg}^{-1}$  propiyonik asit,  $240.000 \text{ mg kg}^{-1}$  sodyum propiyonat,  $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$  sorbik asit,  $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$  propandiol ve %25 su içermektedir. Silajlara %1.5 düzeyinde katılmıştır.

### Kimyasal ve Mikrobiyolojik Analizler

Araştırmada silaj örneklerinde yeniden silolamanın başlangıcında ve yeniden silolamanın 60. gününde kimyasal ve mikrobiyolojik analizler gerçekleştirilmiştir. Araştırma süresince örnekler üzerinde pH Chen ve ark. (1994), kuru madde (KM), ham protein (HP), ham kül (HK) ve ham yağ (HY) Akyıldız (1984), laktik asit (LA) Koç ve Coşkuntuna (2003)'nın bildirdikleri spektrofotometrik yöntem ile saptanmıştır. Asetik asit (AA), bütirik asit (BA) Supelco (1998), suda çözünebilir karbonhidrat (SÇK) Dubois ve ark. (1956), amonyak azotu ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ) Anonim (1986), nötral çözücülerde çözünmeyen lif (NDF), asit çözücülerde çözünmeyen lif (ADF) ve asit çözücülerde çözülmeyen lignin (ADL), Van Soest ve ark. (1991) analiz yöntemine göre belirlenmiştir. Laktik asit bakterileri (LAB), maya ve küf sayımları Seale ve ark. (1990) tarafından bildirilen yöntemler doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Altmışıncı gün sonrası açılan silajlara 7 günlük aerobik stabilite testi uygulanmıştır (Ashbell ve ark., 1991). Ayrıca aerobik stabilite döneminde silaj örneklerindeki sıcaklık değişimleri ve ortam sıcaklığı 30 dakikada bir 7 gün süreyle (hobo pentant data logger) takip edilmiştir (Chen ve ark., 1994).

### *In Vitro* Gaz Üretimi Değerinin Saptanması

Silaj örneklerinin *in vitro* koşullarda sindirilebilirlik özelliklerinin değerlendirilmesinde Menke ve Steingass (1988) tarafından bildirilen Gaz Üretim Tekniği kullanılmıştır. Yöntemde yemlerin gaz üretimini saptayabilmek için 100 ml hacimli özel cam şırıngalar kullanılmış ve yaklaşık  $0.200 \pm 10 \text{ g}$  yem örneği üç tekerrürlü olarak cam şırıngalar içerisine konulmuştur. Gaz üretim miktarlarının düzeltilmesi için kör ve standart yem de dahil edilmiştir. Gaz oluşumunu sağlamak amacıyla tüplerin içerisine 10 ml rumen sıvısı ve 20 ml buffer çözelti karışımı eklenmiştir. Bu işlemden sonra tüpler  $39 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki su banyosunda inkübasyona bırakılmıştır. Daha sonra sırasıyla inkübasyonun 24, 48, 72 ve 96. saatlerinde tüpler içerisinde üretilen gaz miktarları saptanmıştır. Oluşan gaz miktarları enjektör ile alınarak metan üretimi "Sensors Europe Analysentechnik GmbH, Erkath, Germany" cihazıyla ölçülmüştür. Yemlerin metabolik enerji (ME) ve net enerji laktasyon ( $\text{NE}_L$ ) düzeyleri (1) Blümmel ve Ørskov (1993), sindirilebilir organik madde derecesi (OMS) ise Menke ve ark. (1979) tarafından geliştirilen (2) aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$ME (MJ \text{ kg}^{-1}, KM) = 2.20 + 0.136 \times G\ddot{U} + 0.0057 \times HP + 0.00029 \times HY^2 \quad (1)$$

$$NE_L (MJ \text{ kg}^{-1}, KM) = 0.1149 \times G\ddot{U} + 0.0054 \times HP + 0.0139 \times HY - 0.0054 \times HK - 0.36$$

$$OMS (\%) = 14.88 + 0.8893 \times G\ddot{U} + 0.0448 \times HP + 0.0651 \times HK \quad (2)$$

G $\ddot{U}$ : 24 saatte üretilen gaz üretim miktarı (ml); HP: Yem örneklerindeki ham protein ( $\text{g kg}^{-1}$  KM); HY: Yem örneklerindeki ham yağ ( $\text{g kg}^{-1}$  KM); HK: Yem örneklerindeki ham kül içeriği ( $\text{g kg}^{-1}$  KM).

### İstatistiksel Analizler

Araştırma verilerinin istatistiksel değerlendirilmesinde, gruplar arası farklılığın belirlenmesinde tek yönlü varyans analizi, grup etkilerinin karşılaştırmasında ise Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır (Efe ve ark., 2000).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Mısır Silajlarının Yeniden Silolama Sonrası Ham Besin Madde ve Hücre Çeperi İçerikleri ile İlgili Bulgular

Mısır silajının yeniden silolama öncesi ve sonrası ham besin madde, hücre çeperi içeriklerine ilişkin analiz sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir.

Silajların yeniden silolama öncesi KM değeri  $241.8 \text{ g kg}^{-1}$  olarak tespit edilmiş, yeniden silolama süresi sonunda silajların KM değerleri  $208.6-267.8 \text{ g kg}^{-1}$  arasında değişmiştir. Silajların oksijene maruz kaldığı süreye (OA grubu hariç) ve katkı maddesi ilavesine bağlı olarak (24. saat hariç) KM değerleri artmıştır ( $P<0.000$ ). Süre\*Katkı interaksiyonunun etkisi önemli bulunmuştur ( $P<0.05$ ). Bu konuda yapılan benzer çalışmalarda, mısır silajlarına inokulant ve organik asit ilavesinin kontrol grubuna göre KM değerlerini etkilemediği bildirilmiştir (Filya ve ark., 2006, Kleinschmit ve Kung, 2006; Altınçekiç ve Filya, 2018). Bazı araştırmacılar ise LB katkısının mısır silajlarında kuru madde kaybına neden olduğunu bildirmişlerdir (Nishino ve ark., 2003; Kleinschmit ve Kung, 2006; Hu ve ark., 2009). Silajların yeniden silolama öncesi HK değeri ( $40.5 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$ ) olarak tespit edilmiş, silolama süresi sonunda silajların HK değerleri  $43.2-50.7 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$  arasında değişmiştir. Silajlara katkı maddesi ilavesi HK değerini etkilememiştir ( $P>0.255$ ), yeniden silolama süresi ise silajların HK değerlerini düşürmüştür ( $P<0.001$ ). Bu konuda yapılan benzer çalışmalarda bakteriyel inokulantların mısır silajlarının yeniden silolanması sonrası HK içeriğini etkilemediğini bildirmişlerdir (Michel ve ark., 2017; Coelho ve ark., 2018). Silajların silolama öncesi HP değeri  $79.2 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$  olarak tespit edilmiştir. Silolama süresi sonunda silajların HP değerleri ( $70.7-73.3 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$ ) arasında değişmiştir. Silolama süresi ( $P>0.643$ ), katkı ilavesi ( $P>0.890$ ) ve Süre\* Katkı interaksiyonu silajların HP değerini etkilememiştir. Bu konuda sorgum ve mısır silajlarında yapılan benzer çalışmalarda yeniden silolamanın, silajların HP içeriğini etkilemediği bulunmuştur (Lima ve ark., 2020; Medeiros ve ark., 2022). Silajların yeniden silolama öncesi HY değeri ( $37.2 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$ ) olarak tespit edilmiş, silolama süresi sonunda silajların HY değerleri ( $24.4-32.9 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$ ) arasında değişmiştir. Silajlara katkı maddesi ilavesinin HY değeri üzerinde etkileri önemsiz bulunurken ( $P>0.268$ ), yeniden silolama süresine bağlı olarak (kontrol ve LB grupları hariç) silajların HY değerleri düşmüştür ( $P<0.005$ ). Medeiros ve ark. (2022) tarafından yapılan benzer bir çalışmada inokulant ilavesinin yeniden silolama sonrası HY içeriğini arttırdığı, Dos Anjos ve ark. (2018) tarafında yapılan bir çalışmada ise HY içeriğini etkilemediği bildirilmiştir. Silajların yeniden silolama öncesi HS değeri ( $205.3 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$ ) olarak tespit edilmiş, silolama süresi sonunda silajların HS değerleri ( $218.9-238.0 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$ ) arasında değişmiştir. Çalışmada silajların yeniden silolama öncesi açıkta kaldıkları süreye bağlı olarak (OA grubu hariç) HS değerleri artmıştır ( $P<0.001$ ). Bu artışın sebebi mısırın KM içeriğinin düşük olması nedeni ile oluşan KM kayıplarına bağlanabilir. Silajların yeniden silolama öncesi NDF değeri ( $444.8 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$ ), silolama süresi sonunda ( $507.0-542.6 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$ ) arasında değişmiştir. Silajlara katkı maddesi ilavesi (12. saat hariç) NDF içeriğinin artmasına neden olmuştur ( $P<0.003$ ), yeniden silolama süresi ise silajların (LB grubu hariç) NDF içeriğini etkilememiştir ( $P>0.400$ ). NDF içeriğinde yeniden silolama öncesine göre artış tespit edilmiştir. Bu artışın sebebi mısırın KM içeriğinin düşük olması nedeni ile kolay çözünebilir karbonhidrat, amonyak vb. uçucu diğer bileşiklerdeki kayıplardan kaynaklanmış olabilir. Çünkü silaj da oluşan KM kayıpları hücre duvarı bileşenlerini oransal olarak arttırabilmektedir (Pahlow ve ark., 2003; Filya, 2007). Benzer bulgular, (Altınçekiç ve Filya, 2018; Michel ark., 2017; Coelho ve ark., 2018) çalışmalarından da elde edilmiştir. Silajların yeniden silolama öncesi ADF değeri ( $269.6 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$ ) olarak tespit edilmiş, silolama süresi sonunda silajların ADF değerleri ( $274.9-314.1 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$ ) arasında değişim göstermiştir. Sorgum silajlarında Dos Anjos ve ark. (2018) ve mısır silajlarında Coelho ve ark. (2018), tarafından yapılan



benzer bir çalışmada inokulant kullanımı ve yeniden silolama öncesi sürenin silajların ADF içeriği üzerine bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Bu çalışmada ise, en yüksek ADF değerleri yeniden silolama süresinin 6 saatindeki kontrol ve OA gruplarında bulunmuştur. Silajların yeniden silolama öncesi oksijene maruz kaldıkları süreye bağlı olarak ADF değerleri (LB hariç) düşmüştür ( $P<0.000$ ). Silajlara katkı maddesi ilavesi ADF değerini etkilememiştir. Süre\*Katkı interaksyonunun etkisi ise önemli bulunmuştur ( $P<0.05$ ). Silajların yeniden silolama öncesi ( $28.0 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$ ) olan ADL değeri, silolama süresi sonunda artarak ( $31.8\text{-}40.5 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$ ) değerlerine yükselmiştir. En düşük ADL değerleri (24 saat hariç) kontrol grubu silajlarda tespit edilmiştir ( $P<0.000$ ). Silajların ADL değeri üzerine Katkı\*Süre interaksyonunun etkisi önemli bulunmuştur ( $P<0.000$ ). Mısır silajlarında yapılan benzer bir çalışmada inokulant kullanımı ve yeniden silolama öncesi sürenin silajların ADL içeriği üzerine bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir (Coelho ve ark., 2018; Mederios ve ark., 2022).

**Çizelge 1.** Mısır silajlarının yeniden silolama öncesi ve sonrası ham besin madde ve hücre çeperi içerikleri,  $\text{g kg}^{-1} \text{ KM}$

		KM	HK	HP	HY	HS	NDF	ADF	ADL
		Yeniden Silolama Öncesi							
		241.8	40.5	79.2	37.2	205.3	444.8	269.6	28.0
Süre	Katkı	Yeniden Silolama Sonrası							
6. saat	Kontrol	233.3 d	48.8 ab	72.2	32.9 a	218.9 b	512.7 bc	314.1 a	31.8 e
	LB	235.1 d	48.5 a-c	72.0	32.8 a	220.4 b	516.8 bc	292.3 b	40.5 a
	OA	254.4 a-c	50.7 a	73.3	31.2 a	223.4 ab	531.6 ab	308.3 a	39.1 a
12. saat	Kontrol	208.6 e	47.7 a-c	72.0	30.8 a	219.8 b	511.9 bc	275.5 b	33.1 c-e
	LB	247.5 b-d	48.5 a-c	71.7	30.5 a	224.9 ab	530.1 ab	290.0 b	33.9 c-e
	OA	244.1 cd	48.0 a-c	72.8	29.2 ab	231.7 ab	516.2 bc	286.2 b	32.2 de
24. saat	Kontrol	250.5 a-d	44.5 cd	72.4	27.7 ab	236.3 a	507.1 c	274.9 b	35.2 bc
	LB	265.3 ab	43.2 d	71.9	27.9 ab	236.3 a	542.6 a	278.1 b	34.1 cd
	OA	267.8 a	46.4 b-d	70.7	24.4 b	238.0 a	528.1 ab	279.6 b	36.4 b
SEM		0.370	0.055	0.032	0.072	0.191	0.276	0.301	0.059
		<i>P</i>							
Süre		0.000	0.001	0.643	0.005	0.001	0.400	0.000	0.000
Katkı		0.000	0.255	0.890	0.268	0.274	0.003	0.563	0.000
Süre*Katkı		0.047	0.643	0.616	0.970	0.840	0.067	0.05	0.000

KM: Kuru madde, HK: Ham kül, HP: Ham protein, HY: Ham yağ, HS: Ham selüloz, NDF: Nötr deterjanda çözünmeyen lif, ADF: Asit deterjanda çözünmeyen lif, ADL: Asit çözücülerde çözünmeyen lignin, LB: *Lactobacillus buchneri*, OA: Organik asit, SEM: Ortalamanın standart hatası, <sup>a-c</sup>: Aynı sütunda farklı harf içeren gruplar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir.

### Mısır Silajlarının Yeniden Silolama Sonrası Fermantasyon Parametrelerine İlişkin Bulgular

Mısır silajının yeniden silolama sonrası fermantasyon parametrelerine ilişkin analiz sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Silajların yeniden silolama öncesi pH değeri 3.74 olarak tespit edilmiş, silolama süresi sonunda silajların pH değerleri (3.59-3.75) arasında değişmiştir. Silajlara OA ilave edilmesi silajların pH değerlerinin daha yüksek olmasına sebep olmuştur ( $P<0.000$ ). Bu konuda yapılan benzer çalışmalarda da kontrol grubuna göre OA katkılı silajların pH değerlerinin daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Koc ve ark., 2009; Altınçekiç ve Filya, 2018). Mısır silajlarında *L. buchneri*’nin inokulant olarak kullanıldığı çalışmaların çoğu pH’da artış olduğu yönündedir. Bu durumun heterofermentatif özellikteki *L. buchneri*’nin LA’i parçalayarak AA’e dönüştürmesinden kaynaklandığı belirtilmektedir (Ranjit ve Kung, 2000; Kleinschmit ve Kung, 2006; Hu ve ark., 2009; Kristensen ve ark., 2010). Elde edilen veriler bu sonuçları destekler niteliktedir. Silajların yeniden silolama öncesi  $\text{NH}_3\text{-N/TN}$  değeri  $56.50 \text{ g kg}^{-1} \text{ KM}$  olarak tespit edilmiştir. En yüksek  $\text{NH}_3\text{-N /TN}$  değeri 24. saatte OA ilavesi yapılan silajlarda tespit edilmiştir ( $P<0.000$ ). McDonald ve ark. (2002) kaliteli bir silajda  $\text{NH}_3\text{-N}$  içeriğinin  $100 \text{ g/kg TN}$  (toplam nitrojen) den yüksek olmaması gerektiğini bildirmektedir. Araştırmadan elde edilen

**Bakteriyel İnokulant ve Organik Asit İlavesi ile Yeniden Silolamanın Mısır Silajının Aerobik Stabilitesi ve *In Vitro* Gaz Üretim Parametreleri Üzerine Etkileri**

bulgular, tüm silajlarının NH<sub>3</sub>-N/TN içerikleri bakımından iyi kalitede olduğunu göstermekle birlikte yeniden silolanma sonrası silajların NH<sub>3</sub>-N/TN değerleri yükselmiştir. Silajlarda yeniden silolanma öncesine göre HP içeriğinde kayıplar ve BA oluşumu bu bulgu ile paralellik göstermiştir. Mısır silajlarının SÇK içerikleri üzerine silolama süresi (24. saat hariç) ve katkı maddesi ilave edilmesi (LB ve OA grupları hariç) söz konusu parametreyi etkilememiştir. Siloma öncesi (4.44 g kg<sup>-1</sup> KM) olan SÇK içeriği 24. saatin sonunda en düşük (1.73 g kg<sup>-1</sup> KM) olarak OA ilave edilen gruplarda bulunmuştur.

**Çizelge 2.** Mısır silajlarının yeniden silolama sonrası fermantasyon parametrelerine ilişkin bulgular

		pH	LA <sup>1</sup>	AA <sup>1</sup>	BA <sup>1</sup>	NH <sub>3</sub> -N/TN <sup>1</sup>	SÇK <sup>1</sup>	KMK %	LAB <sup>2</sup>	Maya <sup>2</sup>
		Yeniden Silolama Öncesi								
		3.74	11.03	6.48	0.00	56.50	4.44	-	4.09	4.62
Süre	Katkı	Yeniden Silolama Sonrası								
6. saat	Kontrol	3.59 c	9.98 c	12.74 b	0.00 c	57.17 bc	3.67 ab	0.60 ab	6.79 a	6.24 a
	LB	3.61 c	5.61 f	22.69 a	0.04 c	68.10 a	4.52 a	0.53 a-c	6.11 ab	6.06 a
	OA	3.69 b	6.64 e	24.74 a	0.47 a	59.89 b	3.27 a-c	0.42 cd	3.85 cd	3.29 c
12. saat	Kontrol	3.61 c	14.13 a	14.95 b	0.01 c	59.48 b	4.07 ab	0.63 a	5.93 b	5.78 ab
	LB	3.61 c	5.63 f	21.96 a	0.00 c	70.01 a	3.20 a-c	0.20 ef	6.60 ab	6.23 a
	OA	3.68 b	7.73 d	22.48 a	0.23 c	59.74 b	3.47 a-c	0.06 f	3.40 d	3.18 c
24. saat	Kontrol	3.60 c	10.10 c	14.09 b	0.00 c	59.73 b	4.12 ab	0.46 b-d	6.05 ab	5.44 ab
	LB	3.59 c	7.32 d	21.15 a	0.00 c	54.01 c	2.56 bc	0.47 a-d	6.00 ab	5.10 b
	OA	3.75 a	12.2 b	19.97 a	0.30 b	70.47 a	1.73 c	0.32 de	4.23 c	3.61 c
SEM		0.012	0.556	0.917	0.034	1.148	0.217	0.037	0.243	0.250
<b>P</b>										
Süre		0.436	0.000	0.411	0.018	0.232	0.075	0.000	0.410	0.145
Katkı		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.058	0.000	0.000	0.000
Süre*Katkı		0.148	0.000	0.424	0.024	0.000	0.145	0.001	0.02	0.093

<sup>1</sup> g kg<sup>-1</sup> KM; <sup>2</sup>log<sub>10</sub> kob/g KM; LA: Laktik asit, AA: Asetik asit, BA: Bütirik asit, NH<sub>3</sub>-N: Amonyak azotu, TN: Toplam nitrojen, SÇK: Suda çözünebilir karbonhidrat, KMK: Kuru madde kaybı, LB: *Lactobacillus buchneri*, LAB: Laktik asit bakterisi, OA: Organik asit, SEM: Ortalamanın standart hatası, <sup>a-f</sup>: Aynı sütunda farklı harf içeren gruplar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir.

Silajların LA değeri üzerine yeniden siloma süresinin etkisi önemli olmuş ve süreye bağlı olarak tüm gruplarda LA değeri artmıştır (P<0.000). En yüksek LA değeri kontrol grubunda, en düşük LB katkılı gruplarda bulunmuştur (P<0.000). Araştırmada yeniden silolanma sonrası silajların AA içerikleri artış göstermiş ve (12.74-24.74 g kg<sup>-1</sup> KM) değerleri arasında değişmiştir. Silajlara LB ve OA ilave edilmesi silajların AA değerlerinin daha yüksek olmasına sebep olmuştur (P<0.000). Silajların yeniden silolama süresi söz konusu parametreyi etkilememiştir (P>0.411). Medeiros ve ark. (2022)'nin yaptıkları benzer bir çalışmada yeniden silolamanın mısır silajlarının LA içeriğini düşürdüğü, AA değerini ise arttırdığı yönünde bulgular elde edilmiştir. Yeniden silolanmış silajlarda daha yüksek AA içeriğinin sebebi asetik asit bakterilerin ve fakültatif heterofermentatif laktik asit bakterilerinin gelişimi ile ilgili olabilir. Silajların oksijene maruz kalmaları AA üreten mikroorganizmaların büyümesine uygun ortam hazırlamaktadır. Ayrıca, fakültatif heterofermentatif laktik asit bakterileri de AA üretmektedir (Pahlow ve ark., 2003). Bu çalışmada kullanılan katkı maddeleri fermantasyonun heterofermentatif yöne kaymasını ve AA içeriğinin artmasına sebep olmuştur. Silajlarda yeniden silolama öncesi BA tespit edilmemiştir. Katkı maddesi ilave edilerek yeniden silolama sonunda ise silajların BA değerleri (0.00-0.47 g kg<sup>-1</sup> KM) arasında değişim göstermiştir. Silajlara OA ilave edilmesi silajların (12. saat hariç) BA değerlerinin daha yüksek olmasına sebep olmuştur (P<0.000). Silajların havaya maruz kaldığı sürenin uzaması kontrol ve inokulant gruplarında BA oluşumunu önlemiştir (P<0.01). Clostridia türü bakteriler silajlarda bulunan şekerleri ve organik asitleri fermente ederek BA üretirler (McDonald ve ark., 1991). Dolayısıyla BA clostridial aktivitenin önemli bir göstergesidir (Heron ve ark., 1986). Silajların katkı maddesi ilave edilerek 60 günlük silolama sonrasında ki KM kayıpları (%0.06-0.63) arasında

değişmiştir. Silajlara OA ilave edilmesi silajların KM kayıplarının (24. saat hariç) daha düşük olmasına sebep olmuştur ( $P<0.000$ ). Bu konuda yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Araştırmacılar bu artışı antifungal özelliğe sahip katkı maddelerinin istenmeyen mikroorganizma gelişimini önleyerek KM ve kayıplarını azaltmasına bağlamaktadır (Wen ve ark., 2017; Yuan ve ark., 2017).

### Mısır Silajının Yeniden Silolama Sonrası Mikrobiyolojik Kompozisyonuna İlişkin Bulgular

Mısır silajının yeniden silolama sonrası mikrobiyolojik kompozisyonuna ilişkin analiz sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Altmış günlük yeniden silolama süresi sonunda silajların LAB değerleri (3.40-6.79 kob  $g^{-1}$  KM) arasında değişmiştir. En yüksek LAB değeri kontrol ve LB grubu silajlarda tespit edilirken, en düşük LAB değeri OA uygulamasının olduğu silajlarda tespit edilmiştir. Silajlara OA ilave edilmesi silajların LAB değerlerinin daha düşük olmasına sebep olmuştur ( $P<0.000$ ). Benzer şekilde Filya ve Sucu (2005) formik asit temeline dayalı bir koruyucunun mısır ve sorgum silajlarının LAB, maya ve küf sayılarını kontrol grubu silajlara göre düşürdüğünü saptamışlardır. Nitekim Potkanski ve ark. (2000) formik asidin buğdaygil+baklagil karışımı silajların hijyenik yapılarını ve silaj kalitesini geliştirdiğini belirlemişlerdir. Silajların LAB değeri üzerine, silolama süresinin etkisi istatistiki anlamda önemsiz ( $P>0.410$ ), Süre\*Katkı interaksiyonunun etkisi ise önemli bulunmuştur ( $P<0.02$ ). Silajların yeniden silolama öncesi maya değeri (4.62 kob  $g^{-1}$  KM) olarak tespit edilmiştir. Silolama dönemi sonunda en yüksek maya değeri kontrol grubunda (6.24 kob  $g^{-1}$  KM), en düşük ise OA grubunda (3.18 kob  $g^{-1}$  KM) olarak belirlenmiştir. Silajlara OA ilave edilmesi silajların maya değerlerinin daha düşük olmasına sebep olmuştur ( $P<0.000$ ). Silajların maya değeri üzerine silolama süresinin etkisi, istatistiki anlamda önemsiz bulunmuştur ( $P>0.145$ ). Mısır silajının yeniden silolama sonrası aerobik stabilite özelliklerine ilişkin bulgular Çizelge 3’de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.** Mısır silajlarının yeniden silolama sonrası 7 günlük aerobik stabilite değerleri

Süre	Katkı	KM, g $kg^{-1}$	pH	CO <sub>2</sub> , g $kg^{-1}$ , KM	Maya, log <sub>10</sub> kob $g^{-1}$ , KM
6. saat	Kontrol	233.7 c	7.01 a	47.71 b	7.29 bc
	LB	225.0 c	6.53 d	42.19 c	7.45 a
	OA	245.8 b	3.86 e	3.03 d	4.25 e
12. saat	Kontrol	245.8 b	6.64 c	53.00 a	7.35 abc
	LB	227.1 c	6.88 b	48.91 b	6.86 d
	OA	245.0 b	3.84 e	4.07 d	4.19 e
24. saat	Kontrol	250.1 b	6.62 c	47.23 b	7.41 ab
	LB	251.5 b	6.64 c	40.84 c	7.24 c
	OA	273.8 a	3.74 f	3.70 d	4.33 e
SEM		0.285	0.270	4.047	0.281
<i>P</i>					
Süre		0.000	0.000	0.000	0.000
Katkı		0.000	0.000	0.000	0.000
Süre*Katkı		0.008	0.000	0.043	0.000

LB: *Lactobacillus buchneri*, OA: Organik asit, SEM: Ortalamanın standart hatası; kob: koloni oluşturan birim

<sup>a-f</sup>: Aynı sütunda farklı harf içeren gruplar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir.

Aerobik stabilite dönemi sonunda silajların pH değerleri (3.74-7.01) arasında değişmiştir. Silajların pH değerleri oksijene maruz kaldıkları süreye bağlı olarak (LB hariç) düşmüştür ( $P<0.000$ ). En düşük pH değerleri OA kullanılan gruptaki silajlarda tespit edilmiştir ( $P<0.000$ ). pH değeri üzerinde Süre\*Katkı interaksiyonunun etkisi önemli bulunmuştur ( $P<0.000$ ). Silajların CO<sub>2</sub> değerleri (3.03-53.00 g  $kg^{-1}$ , KM) arasında değişmiştir. Silajların CO<sub>2</sub> değeri oksijene maruz kaldıkları süreye bağlı olarak 12. saatte artmış (OA hariç), OA ilavesi silajların CO<sub>2</sub> değerini düşürmüştür ( $P<0.000$ ). CO<sub>2</sub> değeri üzerinde Süre\*Katkı interaksiyonunun etkisi önemli bulunmuştur ( $P<0.043$ ). Aerobik stabilite dönemi sonunda

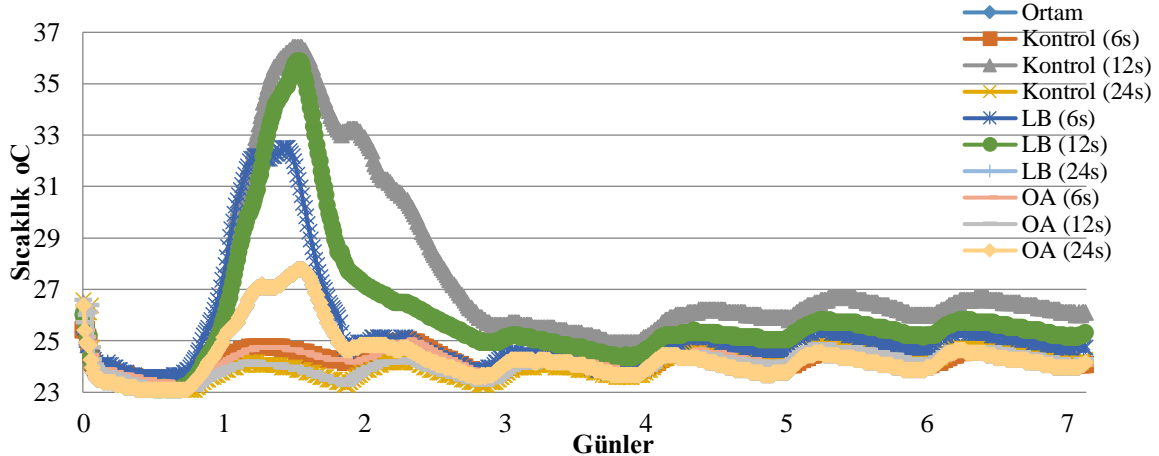
silajların maya değerleri ( $4.19-7.45 \text{ kob g}^{-1}$ , KM) arasında değişmiştir. LB grubunda ki silajların oksijene maruz kaldıkları süreye bağlı olarak 12. ve 24. saatinde maya değerleri düşmüştür ( $P<0.000$ ). OA ilavesi silajların maya içeriklerini düşürmüştür ( $P<0.000$ ). Maya değeri üzerinde Süre\*Katkı interaksiyonunun etkisi önemli bulunmuştur ( $P<0.000$ ). Mayalar aerobik stabilite üzerinde etkili olan mikroorganizmalardır. Anaerobik ve aerobik koşullarda büyüyebilirler, şekerleri etanole fermente edebilirler (Pahlow ve ark., 2003). Wilkinson ve Davies (2012)'de maya sayısının  $5 \log_{10} \text{ kob g}^{-1}$ 'in üzerindeki silajların aerobik stabilitesinde azalma olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmadan elde edilen verilerde bu bulguyu destekler niteliktedir.

**Çizelge 4.** Mısır silajlarının aerobik stabilite süresince sensör verilerine ilişkin ortalama değerler ( $^{\circ}\text{C}$ )

Süre	Katkı	Aerobik bozulma (saat)	Sıcaklık Max	Sıcaklık Min	Sıcaklık Ort
6. saat	Kontrol	>168	25.70	23.29	24.25
12. saat		22	36.40	23.19	27.13
24. saat		>168	26.58	23.10	24.06
6. saat	LB	13	32.49	23.58	25.31
12. saat		25	35.86	23.10	25.91
24. saat		>168	27.76	23.10	24.36
6. saat	OA	>168	25.70	23.29	24.25
12. saat		>168	26.58	23.10	24.06
24. saat		>168	27.76	23.10	24.36

LB: *Lactobacillus buchneri*, OA: Organik asit

Mısır silajlarının yeniden silolama sonrası 7 günlük aerobik stabilite süresince sensör verilerine ilişkin ortalama değerler Çizelge 4 ve Şekil 1'de verilmiştir.



**Şekil 1.** Aerobik stabilite süresince yeniden silolanan silajların sensör grafiği

Aerobik stabilite, açılan bir silajın ısınmadan, bozulmadan kaldığı sürenin uzunluğu olarak tanımlanmaktadır (Erdoğan ve Koç, 2020). Araştırmalarda, silaj sıcaklığının, ortam sıcaklığının  $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$  üzerine çıkması aerobik bozulma olarak değerlendirilmektedir (Barmaki ve ark., 2018; Da Silva ve ark., 2019; Carvalho ve ark., 2021). Sensör verileri de OA uygulamasının aerobik stabiliteyi olumlu etkilediğini destekler niteliktedir.

#### Mısır Silajlarının Yeniden Silolama Sonrası Gaz Üretim Parametrelerine İlişkin Bulgular

Yeniden silolanan mısır silajlarının 96 saatlik inkübasyon süresi sonundaki *in vitro* gaz ve metan üretim parametrelerine ilişkin bulgular Çizelge 5 ve Şekil 2'de verilmiştir.

Yemlerin toplam *in vitro* gaz üretim miktarları inkübasyon süresinin artışına bağlı olarak artmıştır. Yemlerin gaz üretimi inkübasyonun 24. saatinden 96. saatine kadar (35.00 ile 62.67 ml) arasında

değişmiştir. İnkübasyon süresinin 24. saatinden 96. saatine kadar silolama süresinin 6. saatinde LB ve OA silajların gaz üretimi, kontrol grubuna göre rakamsal olarak daha yüksek bulunmuştur. Ancak söz konusu parametre açısından sadece Süre\*Katkı interaksiyonunun etkisi önemli bulunmuştur ( $P<0.05$ ). Araştırmada kontrol grubunda *in vitro* gaz üretiminin düşük olmasının nedeni, rumen mikroorganizmaları için daha az yararlanabildiği ADF içeriğinin daha yüksek olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Yemlerin NDF, ADF ve ADL içeriğinin düşmesinin gaz üretimini olumlu etkilediği birçok araştırmada bildirilmektedir (Canbolat ve Karaman, 2009; Canbolat, 2012). Bu konuda yapılan çalışmalarda ise katkı maddesi olarak organik asit kullanımının *in vitro* gaz üretimine etki göstermediği bildirilmiştir (Çiftçi ve Gül, 2021). Kızılsimşek ve ark. (2016) mısır silajı ile yaptıkları bir çalışmada inokulant katkısı olarak *L. buchneri*'nin *in vitro* gaz üretimi<sub>24</sub>, ME ve OMS değeri sırasıyla, 39.85 ml, 8.04 MJ kg<sup>-1</sup> ve % 60.11 olarak tespit etmişler ve araştırmacılar, *L. buchneri*'nin *in vitro* gaz üretimi üzerine istatistiki bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir. Yemlerin metan üretim miktarları inkübasyon süresinin artışına bağlı olarak artmıştır. Yemlerin 96 saatlik metan üretimi 4.83 ile 9.92 ml arasında değişmiştir. İnkübasyon süresinin 24. saatinden 96. saatine kadar silolama süresinin 6. saatinde LB ve OA silajların metan üretimi, kontrol grubuna göre yüksek bulunmuştur ( $P<0.05$ ).

**Çizelge 5.** Mısır silajının yeniden silolama sonrasındaki *in vitro* gaz ve metan üretimleri (200 mg ml<sup>-1</sup>)

Süre	Katkı	Gaz Üretimi				Metan Üretimi			
		24. saat	48. saat	72. saat	96. saat	24. saat	48. saat	72. saat	96. saat
		Yeniden Silolama Öncesi							
		49.00	58.00	63.50	65.50	7.97	9.28	10.13	10.13
		Yeniden Silolama Sonrası							
	<b>Kontrol</b>	35.00 c	44.00 b	50.00 b	52.00b	4.83 b	6.04 b	6.66 b	6.66 b
<b>6. saat</b>	<b>LB</b>	42.33 ab	53.33 a	60.33 a	62.67a	6.63 a	8.41 a	9.62 a	9.62 a
	<b>OA</b>	43.00 a	53.50 a	59.00 a	61.50a	6.67 a	8.44 a	9.23 a	9.23 a
	<b>Kontrol</b>	44.00 a	54.00 a	59.33 a	61.67a	6.78 a	8.50 a	9.49 a	9.49 a
<b>12. saat</b>	<b>LB</b>	39.00 a-c	48.67 ab	55.33 ab	58.33 ab	6.72 a	8.24 a	9.38 a	9.38 a
	<b>OA</b>	38.33 a-c	48.00 ab	54.00 ab	57.00 ab	6.67 a	8.33 a	9.34 a	9.34 a
	<b>Kontrol</b>	36.50 bc	48.00 ab	55.00 ab	58.50 ab	6.23 a	8.12 a	9.24 a	9.24 a
<b>24. saat</b>	<b>LB</b>	41.00 a-c	52.50 a	58.50 a	62.00 a	7.00 a	8.94 a	9.92 a	9.92 a
	<b>OA</b>	38.33 a-c	48.67 ab	55.00 ab	58.00 ab	6.54 a	8.28 a	9.42 a	9.42 a
<b>SEM</b>		0.777	0.866	0.868	0.900	0.156	0.189	0.210	0.210
		<i>P</i>							
<b>Süre</b>		0.477	0.941	0.987	0.919	0.05	0.05	0.05	0.05
<b>Katkı</b>		0.36	0.29	0.21	0.193	0.02	0.02	0.05	0.00
<b>Süre*Katkı</b>		0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05	0.00	0.00

<sup>a-c</sup>: Aynı sütunda farklı harf içeren gruplar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir, LB: *Lactobacillus bunchneri*, OA: Organik asit ve SEM: Ortalamanın standart hatası

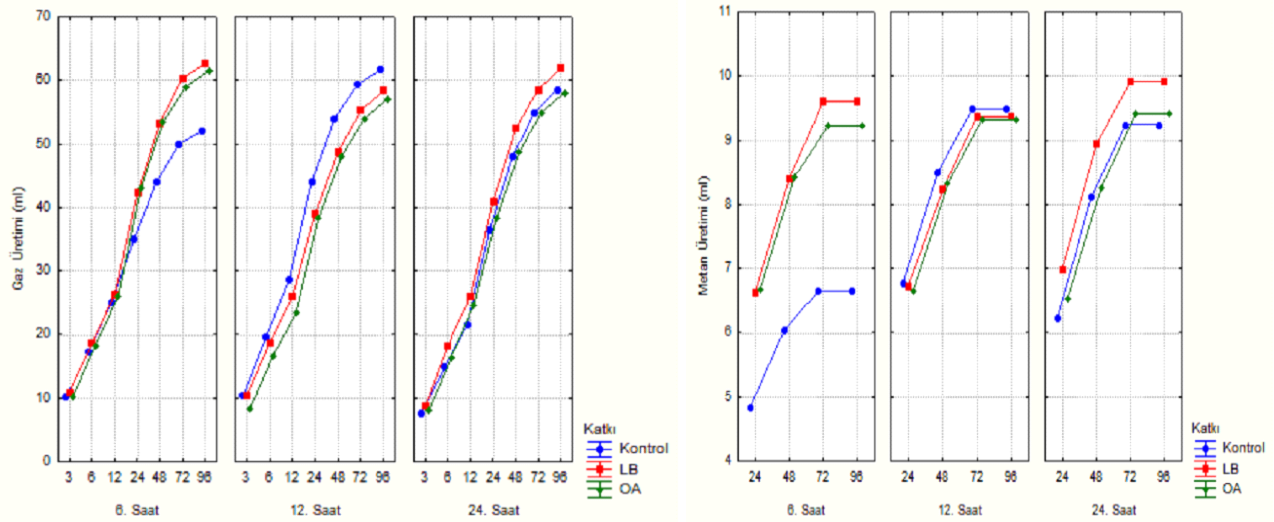
Yeniden silolanan mısır silajlarının OMS, ME ve NE<sub>L</sub> içerikleri Çizelge 6'da verilmiştir. Mısır silajlarının sırası ile OMS, ME ve NE<sub>L</sub> değerleri %46.65-%54.64; 7.00-8.23 MJ kg<sup>-1</sup>, KM; 3.72-4.75 MJ kg<sup>-1</sup>, KM olarak bulunmuştur. Yeniden silolama süresi (12. saat kontrol grubu hariç) ve katkı maddesi ilavesinin (6. saat kontrol grubu hariç) silajların OMS, ME ve NE<sub>L</sub> değerleri üzerine etkisinin önemsiz olduğu belirlenmiştir ( $P>0.05$ ). Söz konusu parametreler açısından sadece Süre\*Katkı interaksiyonunun etkisi önemli bulunmuştur ( $P<0.05$ ). Araştırma bulguları değerlendirildiğinde yeniden silolama sonrası yemlerin NDF, ADF ve ADL içeriklerinin artmasının mikrobiyal fermantasyonu sınırlayarak OMS düşürdüğünü söyleyebiliriz. Araştırmadan elde edilen veriler bu konuda çalışan Kızılsimşek ve ark. (2016)'nın bildirdiklerinden değerlerden daha düşük, Okumuş (2021)'in değerlerine ise benzer bulunmuştur.

**Bakteriyel İnokulant ve Organik Asit İlavesi ile Yeniden Silolamanın Mısır Silajının Aerobik Stabilitesi ve *In Vitro* Gaz Üretim Parametreleri Üzerine Etkileri**

**Çizelge 6.** Mısır silajının yeniden silolama sonrası OMS, ME ve NE<sub>L</sub> içerikleri

Süre	Katkı	OMS (%)	ME (MJ kg <sup>-1</sup> , KM)	NE <sub>L</sub> (MJ kg <sup>-1</sup> , KM)
		Yeniden Silolama Öncesi		
		59.17	8.91	5.32
		Yeniden Silolama Sonrası		
<b>6. saat</b>	<b>Kontrol</b>	46.65 c	7.00 c	3.72 c
	<b>LB</b>	53.17 ab	8.00 ab	4.56 ab
	<b>OA</b>	53.78 a	8.09 a	4.64 a
<b>12. saat</b>	<b>Kontrol</b>	54.64 a	8.23 a	4.75 a
	<b>LB</b>	50.20 a-c	7.55 a-c	4.18 a-c
	<b>OA</b>	49.61 a-c	7.46 a-c	4.10 a-c
<b>24. saat</b>	<b>Kontrol</b>	47.95 bc	7.21 bc	3.89 bc
	<b>LB</b>	51.95 a-c	7.82 a-c	4.41 a-c
	<b>OA</b>	49.59 a-c	7.46 a-c	4.09 a-c
<b>SEM</b>		0.692	0.106	0.090
<b>P</b>				
<b>Süre</b>		0.466	0.475	0.466
<b>Katkı</b>		0.366	0.366	0.371
<b>Süre*Katkı</b>		0.05	0.05	0.05

<sup>a-c</sup>: Aynı sütunda farklı harf içeren gruplar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir. OMS: Organik madde sindirilebilirlikleri, ME: Metabolik enerji, NE<sub>L</sub>: Net enerji laktasyon, SEM: Ortalamanın standart hatası, LB: *Lactobacillus buchneri*, OA: Organik asit.



**Şekil 2.** Mısır silajının yeniden silolama sonrası *in vitro* gaz ve metan üretimleri

## SONUÇ

Günümüzde silaj yapımında ki teknolojik ilerlemeler özellikle balya silaj yapımının artması, silajın alınıp satılabilmesine yol açmıştır. Büyük ölçekli çiftliklerde yapılan silajlar başka işletmelere nakledilmekte ve nakledildiği çiftliklerde yeniden silolanabilmektedir. Saha koşullarında yeniden silolamada ikinci ürün mısır silajı önemli bir yer tutmaktadır. Ancak ikinci ürün mısır silajlarının KM değerleri, birinci ürün mısır silajlarına göre oldukça düşüktür. Düşük KM ise silajlarda, besin madde kayıplarını ve aerobik stabilite özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu çalışmadan elde edilen veriler ışığında; hayvancılık işletmeleri besin madde kayıpları nedeniyle yeniden silolanmış mısır silajı satın almaktan kaçınmalıdır. Silaj satın almalarının zorunlu olduğu durumlarda ise, KM içeriği yüksek (>%30) mısır silajları tercih edilmelidir. Besin madde kayıplarını azaltmak için, siloyu açma ve yeniden silolama arasındaki süre mümkün olduğunca kısa olmalıdır. Yeniden silolamada bank silolar yerine,

balya silajı tercih edilmelidir. Ayrıca, yeniden silolamada OA kullanımını mısır silajlarının aerobik stabilitelelerini geliştirdiğinden önerilebilir.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Akyıldız AR, 1984. Yemler bilgisi laboratuvar kılavuzu. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 895.
- Altınçekiç E, Filya İ, 2018. Bakteriyel inokulant ve organik asit kullanımının düşük kuru maddeli küçük balya mısır silajlarının aerobik stabilite ve yem değeri üzerine etkisi. Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6(7), 887-892.
- Anonim, 1986. The Analysis of Agricultural Material, Reference Book: pp. 427, 428, London.
- Anonim, 2021. Yem bitkisi istatistikleri. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr>-(Erişim tarihi: 19.8.2022).
- Ashbell G, Weinberg ZG, Azriel A, Hen Y, Horev B, 1991. A simple system to study the aerobic deterioration of silages. Can. Agric. Eng., 33, 391-393.
- Barmaki S, Alamouti AA, Khadem AA Afzalzadeh A, 2018. Effectiveness of chopped lucerne hay as a moisture absorbent for low dry-matter maize silage: Effluent reduction, fermentation quality and intake by sheep. Grass and Forage Science, 73(2), 406-412.
- Blümmel M, Ørskov ER, 1993. Comparison of *in vitro* gas production and nylon bag degradability of roughages in predicting of food intake in cattle. Anim Feed Sci Technol, 40,109-119.
- Canbolat O, 2012. Bazı buğdaygil kaba yemlerinin *in vitro* gaz üretimi, sindirilebilir organik madde, nispi yem değeri ve metabolik enerji içeriklerinin karşılaştırılması. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 18(4): 571-577.
- Canbolat O, Karaman Ş, 2009. Bazı baklagil kaba yemlerinin *in vitro* gaz üretimi, organik madde sindirimi, nispi yem değeri ve metabolik enerji içeriklerinin karşılaştırılması. Tarım Bilim Derg, 15 (2): 188-195.
- Carvalho BF, Sales GFC, Schwan RF, Ávila CLS, 2021. Criteria for lactic acid bacteria screening to enhance silage quality. Journal of Applied Microbiology, 130(2), 341-355.
- Chen J, Stokes MR, Wallace CR, 1994. Effects of enzyme-inoculant systems on preservation and nutritive value of haycrop and corn silages. Journal of Dairy Science, 77(2), 501-512.
- Chen Y, Weinberg, ZG, 2014. The effect of relocation of whole-crop wheat and corn silages on their quality. Journal of Dairy Science, 97(1), 406-410.
- Coelho MM, Gonçalves LC, Rodrigues JAS, Keller KM, Anjos GVDS, Ottoni D, Michel P. HF, Jayme DG, 2018. Chemical characteristics, aerobic stability, and microbiological counts in corn silage re-ensiled with bacterial inoculant. Pesquisa Agropecuária Brasileira, 53, 1045-1052.
- Çiftçi R, Gül M, 2021. Saman, arpa ve fiğın propiyonik asit ile muamelesinin *in vitro* gaz üretimi, metan üretimi ve yem değeri üzerine etkisi. Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi, 16(3), 275-282.
- Da Silva NC, Nascimento CF, Campos VM, Alves MA, Resende FD, Daniel JL, Siqueira GR, 2019. Influence of storage length and inoculation with *Lactobacillus buchneri* on the fermentation, aerobic stability, and ruminal degradability of high-moisture corn and rehydrated corn grain silage. Animal Feed Science and Technology, 251, 124-133.
- Dos Anjos GVS, Gonçalves LC, Rodrigues JAS, Keller KM, Coelho MM, Michel PHF, Ottoni D, Jayme DG, 2018. Effect of re-ensiling on the quality of sorghum silage. Journal of Dairy Science, 101(7), 6047-6054.
- Dubois M, Giles K., Hamilton JK, Rebes PA, Smith F, 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Analytical Chemistry, 28: 350-356.

- Efe E, Bek Y, Şahin M, 2000. SPSS'te çözümleri ile istatistik yöntemler II. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Rektörlüğü Yayınları, Kahramanmaraş, s. 223.
- Erdoğan A, Koç F, 2020. Saha şartlarında aerobik stabilite süresince mikrobiyal kompozisyondaki değişikliklerin termal kamera görüntüleme tekniği ile değerlendirilmesi, Hayvansal Üretim, 61 (1): 9-16.
- Faria, EFS, da Silva TC, Pina D, Santos EM, de Araujo MLGML, da Silva LO, Carvalho GGP de, 2020. Do re-ensiling time and application of *Lactobacillus buchneri* alter the characteristics of sugarcane silage? The Journal of Agricultural Science, 158(5): 438-446.
- Filya I, Sucu E, Karabulut A, 2006. The effect of *lactobacillus buchneri* on the fermentation, aerobic stability and ruminal degradability of maize silage. Journal of Applied Microbiology, 101(6), 1216-1223.
- Filya İ, 2007. Ülkemizde silaj yapımı ve silaj kalitesinin artırılma yolları. Yem Magazin Dergisi, 15(47), 37-45.
- Filya İ, Sucu E, 2005. Silaj fermantasyonunda organik asit kullanımı üzerinde araştırmalar 1. Formik asit temeline dayalı bir koruyucunun laboratuvar koşullarında yapılan mısır silajlarının fermantasyon, mikrobiyal flora, aerobik stabilite ve in situ rumen parçalanabilirlik özellikleri üzerine etkisi. Journal of Agricultural Sciences, 11(01), 51-56.
- Heron SJ, Edwards RA, McDonald P, 1986. Changes in the nitrogenous components of gamma-irradiated and inoculated ensiled ryegrass. Journal of the Science of Food and Agriculture, 37(10), 979-985.
- Hu W, Schmidt RJ, McDonell EE, Klingerman C. M. and Kung Jr, L, 2009. The effect of *lactobacillus buchneri* 40788 or *lactobacillus plantarum* MTD-1 on the fermentation and aerobic stability of corn silages ensiled at two dry matter contents. Journal of Dairy Science, 92(8), 3907-3914.
- Kızılsimsek M, Mokhtari NEP, Erol A, Öztürk Ç, Gürkan L, 2016. Laktik asit üretme yeteneklerinin yüksek olduğu bilinen izolatların mısır silajının *in vitro* gaz üretim değerleri ve yem kalitesi özelliklerine etkileri. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 25 (Özel Sayı 2), 285-288.
- Kleinschmit DH, Kung Jr, L, 2006. A meta-analysis of the effects of *lactobacillus buchneri* on the fermentation and aerobic stability of corn and grass and small-grain silages. Journal of Dairy Science, 89(10), 4005-4013.
- Koç F, Coşkuntuna L, Özdüven ML, Coşkuntuna A, Şamlı HE, 2009. The effects of temperature on the silage microbiology and aerobic stability of corn and vetch-grain silages. Acta Agriculturae Scandinavica, Section A-Animal Science, (4), 239-246.
- Koç F, Coşkuntuna, L, 2003. Silo yemlerinde organik asit belirlemede iki farklı metodun karşılaştırması. Hayvansal Üretim, 44(2), 37-46.
- Kristensen NB, Sloth KH, Højberg O, Spliid NH, Jensen C, Thøgersen R, 2010. Effects of microbial inoculants on corn silage fermentation, microbial contents, aerobic stability, and milk production under field conditions. Journal of Dairy Science, 93(8), 3764-3774.
- Lima EMD, Gonçalves, LC, Keller KM, Rodrigues JADS, Santos FPC, Michel PHF, Raposo VS, Jayme DG, 2017. Re-ensiling and its effects on chemical composition, *in vitro* digestibility, and quality of corn silage after different lengths of exposure to air. Canadian Journal of Animal Science, 97(2), 250-257.
- McDonald P, Edwards RA, Greenhalgh JFD, 2002. Animal Nutrition. 6th Edition. Longman, London and New York. 543 p.
- McDonald P, Henderson AR, Heron SJE, 1991. The Biochemistry of Silage. Second Edition. Chalcombe Publication, Marlow, England. 340 p.
- Medeiros PHA de, Figueiredo de OA, Lima E M de, Gonçalves LC, dos Santos Rodrigues JA, Keller KM, da Glória JR, Borges AL da CC, Lana ÂMQ, Jayme DG, 2022. Re-ensiling and microbial inoculant use effects on the quality of maize silages exposed to air. Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável (RBAS), 12(1): 19-28.
- Menke, K. H., Raab, L., Salewski, A., Steingass, H., Fritz, D., & Schneider, W. (1979). The estimation of the digestibility and metabolizable energy content of ruminant feedingstuffs from the gas production when they are incubated with rumen liquor *in vitro*. The Journal of Agricultural Science, 93(1), 217-222.



- Menke KH, Steingass H, 1988. Estimation of the energetic feed value obtained from chemical analysis and in vitro gas production using rumen fluid. Anim. Res. Develop., 28: 7–55.
- Michel PHF, Gonçalves LC, Rodrigues JAS, Keller KM, Raposo VS, Lima EM, Santos FPC, Jayme DG, 2017. Re-ensiling and inoculant application with *Lactobacillus plantarum* and *Propionibacterium acidipropionici* on sorghum silages. Grass and Forage Science, 72(3), 432-440.
- Nishino, N., Yoshida, M., Shiota, H, Sakaguchi, E. 2003. Accumulation of 1,2-propanediol and enhancement of aerobic stability in whole crop maize silage inoculated with *Lactobacillus buchneri*. J. Appl. Microbiol. 94: 800–807p.
- Okumuş A, 2021. İkinci ürün mısır silajına fındık zurufu ilavesinin silaj fermantasyonu, aerobik stabilite ve *in vitro* gaz üretimi üzerine etkileri. Yüksek lisans tezi, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Anabilim Dalı, Bursa.
- Pahlow G, Muck RE, Driehuis F, Elferink SJO, Spoelstra SF, 2003. Microbiology of ensiling. Silage Science and Technology, 42, 31-93.
- Potkański A, Kostulak-Zielińska M, Selwet M, 2000. The effect of additives containing formic acid on the nutritive and hygienic value of silages made from grass-legume mixtures. In International Conference of Animal Nutrition in Tartu, Estonia, 25-26 May, 2000. (pp. 83-87). Estonian Agricultural University.
- Ranjit NK, Kung Jr L, 2000. The effect of *Lactobacillus buchneri*, *Lactobacillus plantarum*, or a chemical preservative on the fermentation and aerobic stability of corn silage. Journal of Dairy Science, 83(3), 526-535.
- Seale DR, Pahlow G, Spoelstra SF, Lindgren S, Dellaglio F, Lowe JF, 1990. Methods for the microbiological analysis of silage. Grovfoder (Sweden).
- Supelco, 1998. Solid phase microextraction: Solventless sample preparation for monitoring flavor compounds by capillary gas chromatography. Bulletin 869A. Beaufort, PA.
- 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.
- Wen AY, Yuan XJ, Wang J, Desta ST, Shao T, 2017. Effects of four short-chain fatty acids or salts on dynamics of fermentation and microbial characteristics of alfalfa silage. Animal Feed Science Technology. 223: 141-148.
- Wilkinson JM, Davies DR, 2012. The Aerobic Stability of Silage: Key Finding and Recent Developments. Grass and Forage Science, 68: 1- 19.
- Yuan X, Wen A, Desta ST, Wang J, Shao T, 2017. Effects of sodium diacetate on the fermentation profile, chemical composition and aerobic stability of alfalfa silage. Asian-Australasian Journal of Animal Sciences, 30(6), 804.

**Atf İçin:** Aldemir R, Tekeli A, Üstündağ B, Bilgeçli K, Çelik L B, 2022. Türkiye’de Karadeniz’in Farklı Bölgelerinde Üretilen Balık Unlarının Hayvan Besleme Açısından Değeri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2581 - 2589.

**To Cite:** Aldemir R, Tekeli A, Üstündağ B, Bilgeçli K, Çelik L B, 2022. Evaluation in terms of Animal Nutrition of Fish Meal Produced in Different Regions of the Black Sea Region in Türkiye. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2581 - 2589.

### **Türkiye’de Karadeniz’in Farklı Bölgelerinde Üretilen Balık Unlarının Hayvan Besleme Açısından Değeri**

Reşit ALDEMİR<sup>1\*</sup>, Ahmet TEKELİ<sup>2</sup>, Berk ÜSTÜNDAĞ<sup>3</sup>, Kazım BİLGEÇLİ<sup>4</sup>, Ladine BAYKAL ÇELİK<sup>5</sup>

**ÖZET:** Balık unu gerek insan tüketimine uygun olmayan balıkların, gerekse balıkçılık endüstrisinde arta kalan atıkların işlenip kurutulması veya çeşitli teknolojik işlemlerden geçirilmesi sonucu elde edilmektedir. Balıkçılık endüstrisinin iki ana temel ürünlerinden biri olan balık unu, yüksek aminoasit, vitamin ve mineral madde içeriğiyle yüksek sindirilebilirliğe sahip bir protein kaynağı olarak yemlerde kullanılmaktadır. Balık ununu diğer yem hammaddelerinden üstün kılan en önemli özelliklerden biri de içerdiği esansiyel aminoasitler ve uzun zincirli çoklu doymamış yağ asitleridir. Balık ununun rasyona katılması ile genç hayvanlarda performans ve bağışıklık sistemi olumlu etkilenmektedir. Balık ununun kanatlı rasyonlarına %3-10, sığır ve koyun rasyonlarına %5, domuz rasyonlarına da %10 katılabileceği ifade edilmektedir. Türkiye’de balık unu ve yağı üretiminin önemli kısmı Karadeniz Bölgesinde yapılmaktadır. Bu çalışmada, Karadeniz Bölgesinde yer alan dört farklı balık unu fabrikasında alınan balık unlarının besin madde içeriği değerlendirilmiştir. Buna göre en yüksek değerler; kuru madde (KM) %95.90 (p<0.0001) ve ham kül (HK) %17.20 (p<0.0001) ile D, ham protein (HP) %73.40 (p<0.0001) ile A, ham yağ (HY) %11.33 (p<0.01) ile B, metabolik enerji (ME, kanatlı) 3537.5 Kcal kg<sup>-1</sup> (p<0.001) ile B fabrikasında tespit edilmiştir. Çalışmada genel olarak bütün amino asitler bakımından en yüksek değerler A fabrikasında, en düşük değerler D fabrikasında elde edilmiştir (p<0.0001). Esansiyel yağ asitlerinden linoleik ve linolenik asit miktarları bakımından fabrikalar arasında istatistiksel bir farkın olmadığı (p>0.01), palmitik asit, palmitoleik asit ve oleik asit düzeylerinin ise önemli düzeyde (p>0.001) B fabrikasında görüldüğü tespit edilmiştir. Ülkemizde yaygın olarak Karadeniz Bölgesinde üretilen balık unları arasında besin madde bileşenleri açısından farklılık olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Amino asitler, balık unu, besin madde içeriği, Karadeniz bölgesi, yağ asitleri

#### **Evaluation in terms of Animal Nutrition of Fish Meal Produced in Different Regions of the Black Sea Region in Türkiye**

**ABSTRACT:** Fish meal is obtained as a result of the processing and drying of fish that are not suitable for human consumption and the wastes left in the fishing industry, or by passing them through various technological processes. Fish meal, one of the two main products of the fishing industry, is used in feeds as a protein source with high digestibility with its high content of amino acids, vitamins, and minerals. Fish meal is one of the most important features that makes it superior to other feed raw materials due to the essential amino acids and long-chain polyunsaturated fatty acids it contains. With the addition of fish meal to the ration performance and immune system of young animals are positively affected. It is stated that fish meal can be added 3-10% to poultry rations, 5% to cattle and sheep rations, and 10% to pig rations. In Türkiye, a significant part of fish meal and oil production is carried out in the Black Sea Region. In this study, the nutrient content of fish meals taken from four different fish meal production factory in the Black Sea Region was evaluated. Accordingly, the highest values are; dry matter (DM) 95.90% (p<0.0001) and ash 17.20% (p<0.0001) in D factory, crude protein (CP) 73.40% (p<0.0001) in A factory, crude oil ether extract (EE) 11.33% (p<0.01) in B factory, metabolic energy (ME, poultry) 3537.5 Kcal kg<sup>-1</sup> (p<0.001) in B factory were determined. It was determined that there was no statistical difference among the factories in terms of linoleic acid and linolenic acid amounts of essential fatty acids (p>0.01), while palmitic acid, palmitoleic acid and oleic acid levels were found to be significant in B factory (p>0.001). It has been observed that there is a difference in nutrient contents among the fish meal mostly produced in the Black Sea Region in our country.

**Keywords:** Amino acids, fish meal, nutrient content, Black Sea region, fatty acids

<sup>1</sup> Reşit ALDEMİR (Orcid ID: 0000- 0001- 8810- 4848), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Gevaş Meslek Yüksekokulu, Veterinerlik Bölümü, Van Türkiye

<sup>2</sup> Ahmet TEKELİ (Orcid ID: 0000- 0002-6525-7267), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Van, Türkiye

<sup>3</sup>Berk ÜSTÜNDAĞ (Orcid ID: 0000- 0002-4270-2743), Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Eskişehir, Türkiye

<sup>4</sup>Kazım BİLGEÇLİ (Orcid ID: 0000-0001-5727-8300), Trouw Nutrition TR, Ankara, Türkiye,

<sup>5</sup>Ladine BAYKAL ÇELİK (Orcid ID: 0000-0003-3352-9181), Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü Adana, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Reşit ALDEMİR, e-mail: resitaldemir@yyu.edu.tr

## GİRİŞ

Balık unu, genellikle insan tüketiminde kullanılmayan kısa ömürlü ve hızlı gelişen balıklardan ya da deniz ürünü işleyen fabrikaların yan ürünlerinden insan tüketimine uygun olmayan atıklarının (kafa, kuyruk, bağırsaklar, vb) çeşitli teknolojik işlemlerden geçirilmesi sonucu elde edilen üründür (Koning 2005; Bilgüven ve Can, 2018). Balık unu yüksek amino asit, vitamin ve mineral madde içeriğiyle yüksek sindirilebilirliğe sahip bir protein kaynağı olarak tanımlanmaktadır (Cho ve Kim, 2011). Balık unu birim miktarda yüksek kaliteli protein, yüksek sindirilebilirliğe sahip esansiyel aminoasitler ve yağ asitleri içermektedir (Zinn ve ark., 2009). Balık ununu diğer yem hammaddelerinden üstün kılan en önemli özellik içerdiği esansiyel aminoasitler ve uzun zincirli çoklu doymamış omega 3 yağ asitleridir (Boyd, 2015). Balık unları makro minerallerden kalsiyum, fosfor, sodyum klorür, magnezyum, iz elementlerden demir, çinko, selenyum, vitaminlerden de B grubu vitaminleri (özellikle B12 ve kolin) bakımından da zengin kaynaklardır (Barlow, 2003). Balık unu çiftlik hayvanlarının rasyonlarında tercih edilen protein kaynaklarından biridir (Cho ve Kim, 2011). Balık unu yüksek lizin içeriğine sahip olduğundan kanatlı rasyonlarında %3-10, sığır ve koyun rasyonlarına %5, domuz rasyonlarına da %10 katılabileceği ifade edilmiştir (Koning, 2005). Başka bir çalışmada ise, balık ununun yumurta tavuğu karma yem rasyonlarına %2 oranında katılabileceği, %5 kullanılırsa taşlık erozyonuna ve yumurtada koku problemlerine neden olabileceği bildirilmiştir (Anonim, 2019). Birçok çalışma balık ununun etlik piliçlerde (Jassim, 2010), yumurta tavuklarında (Silva ve ark., 2017), domuzlarda (Lee ve ark., 2017), sığırlarda (Kumar ve ark., 2018) ve balıklarda (Miles ve Chapman, 2021; Peluesio ve ark., 2022) performansı ve ürün kalitesini iyileştirmek amacıyla alternatif bir protein kaynağı olarak kullanılabilirliğini göstermektedir. Balık unu ve yağının takviyesi ile genç hayvanların verimi, performansı ve bağışıklığının artabileceği bildirilmiştir. Balık unu ile diğer hayvansal ve bitkisel protein kaynaklarının birlikte yer aldığı rasyonlarda sinerjik etki oluşmakta, bu da hayvanların hızlı büyümesini teşvik etmektedir (Cho ve Kim, 2011). Balık ununun içerdiği zengin besin maddelerinin, yumurta tavuklarının dalaklarında T hücrelerinin (CD4) popülasyonunu ve fitohemaglutin kaynaklı proliferasyon artışını sağlayarak, hastalıklara karşı direnç kazanılmasına yardımcı olduğu bildirilmektedir (Babu ve ark., 2005). Benzer şekilde, Cho ve Kim (2011) isimli araştırmacılar da, balık ununun içerisindeki yağ asitlerinin hayvanların performanslarını ve bağışıklık sistemlerini iyileştirebilecek bir etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Balık unu %60-72 arasında ham protein içerir. Balık ununun üretim aşamasında yağlarının çoğu ekstrakte edilmesine rağmen, balık unundan genelde %6-10 arasında yağ da kalmaktadır (Cho ve Kim, 2011). Balık ununun ham yağ içeriği %4 ile %20 arasında değişebilmektedir (Barlow, 2003). Yüksek düzeyde esansiyel yağ asidi içeren balık unlarıyla beslenen özellikle kanatlı hayvanlarının dokularında bu yağ asitlerinin miktarı artmaktadır (Cho ve Kim, 2011). Balık ununun kalitesi ve besin madde içeriğinin işleme tekniğine, uygulanan sıcaklığa ve kullanılan balık türüne bağlı olarak değişebileceği bildirilmektedir (Rahim ve ark., 2017). İşlenmemiş balıktan balık unu üretilmesinin çeşitli yöntemleri vardır. Bunlardan en eski ve basit olanı, özellikle balığın düşük fiyatlı olduğu yerlerde güneşte kurutulması ile gerçekleştirilmektedir (Windsor, 2011). Modern teknolojiye ise balık unu ve yağı genel olarak ıslak presleme (wetpressing) metodu ile üretilmektedir (Emir ve ark., 2012). Üç tip balık unu vardır. Bunlardan birincisi insanların tüketimine sunulan balıkların (somon, tuna gibi) işlenmesi sonucu elde edilen balıkçılık artıklarından, ikincisi özel olarak avcılığı yapılan balıklardan (ringa, menhaden, pollack gibi) elde edilen balık unu olup üçüncüsü ise deniz ürünlerinin işlenmesi sonucu elde edilen ürünlerdir. Balık ununun üretim randımanı, üretimde kullanılan balık türlerine göre değişmekle birlikte ortalama olarak 4.56 kg canlı bir balıktan, 1 kg balık unu elde edilmektedir (Boyd,

2015). Koning (2005) ise balığın balık ununa dönüştürülme oranını %23 olarak bildirmiştir. Yani, 1 ton balık unu üretimi için 4.35 ton balığa ihtiyaç vardır.

Türkiye’de su ürünlerini işleyen ve değerlendiren tesislerin sayısı giderek artmaktadır. İşlenmiş su ürünleri arasında ilk sırayı özellikle hamsiden üretilen balık unu (BU) ve balık yağı (BY) almaktadır. Yapılan bir araştırmada bir ton hamsiden ortalama 170 kg balık unu, 120 kg balık yağı elde edildiği; çaça balığında ise randımanın BU için %14, BY için %4 olduğu bildirilmiştir (Emir ve ark., 2012). FAO, 2020 verilerine göre Dünya balık unu üretim miktarının yaklaşık 5 milyon ton olduğu, 2030 yılı itibariyle bu üretimin 6 milyon tona ulaşacağı bildirilmektedir (Lopes, 2022). Türkiye’de faaliyet gösteren balık unu fabrikaları sadece Karadeniz bölgesinde bulunmaktadır. Türkiye’de aktif faaliyet gösteren balık unu-yağı fabrika sayısı 11’dir. Bu fabrikalardan 5 adeti Sinop ilinde, 3’ü Samsun’da, 3 tanesi Trabzon’da, 1 adeti de Rize’de bulunmaktadır (Bayraklı ve ark., 2019). Bu çalışmanın amacı, Türkiye’de balık unu üretiminde önemli bir yere sahip olan Karadeniz bölgesinin farklı işletmelerinde üretilen balık unlarının besin madde, yağ asidi, aminoasit profilleri ve bu amino asitlerin sindirilebilirliklerinin belirleyerek hayvan besleme açısından mevcut potansiyelini ortaya koymak ve bölgede üretilen balık unlarının, kalitesine dikkat çekmektir.

## MATERYAL ve METOT

Araştırma materyalini oluşturan balık unları Mayıs 2018 tarihinde, Karadeniz bölgesinin Samsun ve Trabzon illerinde bulunan dört farklı balık unu üreten fabrikadan bir kerede 3 tekerrürlü olacak şekilde 12 numune temin edilmiştir. Balık unları, çoğunluk Karadeniz hamsisi olup iz miktarda çaça balığından üretilmiştir. Balık unu üreten fabrikaların çalışma prensibi; balık ve kullanılmayan balık atıklarının önce buharda kurutulması sonra değirmenden geçirilip yağı alındıktan sonra ürünün elde edilmesi şeklindedir. Gruplar, balık unlarının elde edildiği şehirlere/fabrikalara bakılmaksızın, A, B, C ve D fabrikası olarak isimlendirilmiştir. Balık unu fabrikasından numune alma işleminde, yem örnekleri bütün yığın çeşitli yerlerinden ve homojen olmasına dikkat edilerek ağzı kilitli steril naylon poşetlere 1 kg olacak şekilde alınmıştır. Naylon poşetlerin üzerine üretim bilgileri kayıt edilerek soğuk hava zinciri ile Ankara’da özel bir firmaya ait olan yem laboratuvarına getirilerek tüm analizler burada yapılmıştır. Arta kalan balık unları -20 °C’de muhafaza edilmiştir. Balık unlarının ham besin madde, ME (Kcal kg<sup>-1</sup>), amino asit, yağ asit içerikleri ve amino asitlerinin kanatlı hayvanlardaki sindirilebilirlik düzeyleri NIR (NearInfrared–Yakın Kızılötesi) Spektroskopisi cihazında yapılmıştır. Balık unlarının farklı çiftlik hayvanları için metabolik enerji değerleri ve amino asit sindirilebilirlikleri NIR cihazına tanımlanan algortimaya göre otomatik olarak hesaplanmıştır.

Mevcut çalışma tesadüf parselleri deneme planına göre tasarlanmış. Seviyeler (Gruplar): 0, 1, 2, 3 ve her seviye üç tekerrür olacak şekilde planlanmıştır (Montgomery, 2001). Elde edilen verilerin istatistik analizleri GLM (Genel Doğrusal Model) prosedürüne göre SAS (2015) paket programı kullanılarak yapılmıştır. Grupların karşılaştırılmasında Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır (Bek ve Efe, 1988). Çalışmada kullanılan matematiksel model aşağıdaki denklem 1’de verilmiştir.

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \quad (1)$$

$y_{ij}$  : i. gruba ait j. gözlem değeri

$\mu$ : Populasyon ortalaması

$\tau_i$ : i. grubun etkisi

$\varepsilon_{ij}$ : Şansa bağlı hata

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Karadeniz bölgesinde, dört farklı fabrikadan temin edilen balık unlarının besin madde içerikleri Çizelge 1’de verilmiştir. Balık unlarının nem içerikleri %4.10-8.10 arasında değişmektedir. Balık unlarının Kuru madde (KM) içerikleri %90’nın üzerinde bulunmuştur. Ham kül (HK) içerikleri en düşük 10.70 ile C fabrikasında tespit edilirken, en yüksek HK değeri 12.57, 12.30 ve 17.20 ile sırasıyla A, B ve D fabrikalarında bulunmuştur ( $P<0.0001$ ). Ham yağ (HY) değeri en düşük sırasıyla 10.80 ve 10.60 ile A ve C fabrikasında, en yüksek ise yine sırasıyla 11.33 ve 11.07 ile B ve D fabrikalarında elde edilmiştir ( $P<0.01$ ). En yüksek Ham protein (HP) içeriği 73.40 ile A ve B fabrikalarında tespit edilmiştir ( $p<0.0001$ ). Balık unlarının ham protein içerikleri 70.37-73.40 arasında değişmiştir. Balık unlarının ME değerleri ( $\text{Kcal kg}^{-1}$ ) etlik piliçler için 2986.00-3074.75  $\text{Kcal kg}^{-1}$  arasında değişirken, yumurtacı tavuklar için bu değer 3561.33-3669.25  $\text{Kcal kg}^{-1}$  arasında belirlenmiştir.

**Çizelge 1:** Karadeniz Bölgesinde Dört Balık Unu Fabrikasından Temin Edilen Balık Unlarının Besin Madde İçerikleri

Besin Madde İçerikleri	Balık Unu Çeşitleri				SED	P
	A	B	C	D		
Nem (%)	6.40 <sup>b</sup>	6.48 <sup>b</sup>	8.10 <sup>a</sup>	4.10 <sup>c</sup>	0.0325	<.0001
KM (%)	93.60 <sup>b</sup>	93.53 <sup>b</sup>	91.90 <sup>c</sup>	95.90 <sup>a</sup>	0.0325	<.0001
HK (%)	12.57 <sup>a</sup>	12.30 <sup>a</sup>	10.70 <sup>c</sup>	17.20 <sup>a</sup>	0.1661	<.0001
HP (%)	73.40 <sup>a</sup>	73.13 <sup>a</sup>	72.25 <sup>b</sup>	70.37 <sup>c</sup>	1.1468	<.0001
HY (%)	10.80 <sup>bc</sup>	11.33 <sup>a</sup>	10.60 <sup>c</sup>	11.07 <sup>ab</sup>	0.0630	0.0057
ME (Kanatlı, $\text{Kcal kg}^{-1}$ )	3508.00 <sup>a</sup>	3537.50 <sup>a</sup>	3507.50 <sup>a</sup>	3431.00 <sup>b</sup>	7.0084	0.0008
ME (Yumurtacı, $\text{Kcal kg}^{-1}$ )	3633.33 <sup>a</sup>	3669.25 <sup>a</sup>	3630.50 <sup>a</sup>	3561.33 <sup>b</sup>	7.5525	0.0013
ME (Etlik piliç, $\text{Kcal kg}^{-1}$ )	3044.33 <sup>a</sup>	3074.25 <sup>a</sup>	3050.50 <sup>a</sup>	2986.00 <sup>b</sup>	6.8213	0.0023

SED: Ortalamalar arası farkın standart hatası (Standart error of difference between means)

\*: Aynı satırda farklı harflerle gösterilen grup ortalaması arasındaki farklılık istatistiki olarak önemlidir ( $p<0.05$ )

Ween ve ark. (2017), Norveç’te yaptıkları çalışmada balık unlarının sırasıyla ortalama ham protein, ham yağ, nem ve ham kül değerlerinin %61.9, %8.9, %5 ve %22.4 olduğunu bildirmişlerdir. Rahim ve ark., (2017), ise Pakistan’da üretilen balık unlarının ham protein içeriğinin %50.51-61.26, enerjinin 4042.0-4558.0  $\text{Kcal kg}^{-1}$ , kuru madde %87.43-93.13, ham yağ %15.29-26.23, ham kül %12.32-18.32 ve ham selülozunun ise %7.52-13.12 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, Pakistan’da üretilen balık unlarının kalitesinin balık yemi üretimi için uygun olduğunu bildirmişlerdir. Balık unu üretimindeki azalmanın önüne geçmek ve uluslararası standartları yakalamak için ülkelerindeki balık unu üretim tekniklerinin iyileştirilmesi gerektiği sonucuna varmışlardır. Bu araştırmamızda elde edilen HP düzeyleri yukarıdaki araştırmacıların elde ettiği HP düzeylerinden yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, işlenen balık çeşidinin ve işleme tekniğinin farklı olmasına bağlanabilir. Rahim ve ark. (2017)’nin bulgularından farklı olarak, Türkiye’de üretilen balık unlarının HY içerikleri daha düşük, dolayısıyla ME ( $\text{Kcal kg}^{-1}$ ) içerikleri de daha düşük tespit edilmiştir. Bu da, bölgede üretilen balık unlarının HP içeriğinin daha yüksek olmasına neden olmuştur. Ayrıca balık unlarında HY içeriğinin bir miktar düşük olması, oksidasyon riskini azaltacağı için üretilen balık unlarının üstünlüğü ve avantajı olarak değerlendirilebilir.

Özellikle kanatlı hayvan beslemede önemli bir yere sahip olan balık unlarının aminoasit içerikleri ise Çizelge 2’de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Karadeniz Bölgesinde Dört Balık Unu Fabrikasından Temin Edilen Balık Unlarının Aminoasit İçerikleri

Aminoasit İçerikleri (g kg <sup>-1</sup> )	Balık Unu Çeşitleri					
	A	B	C	D	SED	P
Lizin	56.43 <sup>a</sup>	55.58 <sup>ab</sup>	54.90 <sup>b</sup>	53.43 <sup>c</sup>	0.2243	0.0024
Metiyonin	20.53 <sup>a</sup>	20.45 <sup>a</sup>	20.20 <sup>a</sup>	19.70 <sup>c</sup>	0.0427	0.0001
Sistin	6.60 <sup>a</sup>	6.60 <sup>a</sup>	6.50 <sup>a</sup>	6.30 <sup>b</sup>	0.0177	0.0002
Metiyonin +Sistin	27.13 <sup>a</sup>	27.05 <sup>ab</sup>	26.75 <sup>b</sup>	26.03 <sup>c</sup>	0.0597	0.0001
Tireonin	30.83 <sup>a</sup>	30.73 <sup>a</sup>	30.35 <sup>b</sup>	29.57 <sup>c</sup>	0.0539	<.0001
Triptofan	8.10 <sup>a</sup>	8.03 <sup>ab</sup>	7.95 <sup>b</sup>	7.73 <sup>c</sup>	0.0173	<.0001
İzolösün	30.83 <sup>a</sup>	30.73 <sup>a</sup>	30.35 <sup>b</sup>	29.57 <sup>c</sup>	0.0539	<.0001
Arjinin	43.30 <sup>a</sup>	43.18 <sup>a</sup>	42.60 <sup>b</sup>	41.50 <sup>c</sup>	0.0890	<.0001
Fenilalanin	28.63	28.53	28.15	27.43	0.0539	<.0001
Histidin	19.10 <sup>a</sup>	19.03 <sup>a</sup>	18.75 <sup>b</sup>	18.27 <sup>c</sup>	0.0394	<.0001
Lözin	53.57 <sup>a</sup>	53.40 <sup>a</sup>	52.75 <sup>b</sup>	51.33 <sup>c</sup>	0.1030	<.0001
Tirozin	22.73 <sup>a</sup>	22.65 <sup>a</sup>	22.40 <sup>b</sup>	21.80 <sup>c</sup>	0.0427	<.0001
Valin	35.93 <sup>a</sup>	35.85 <sup>a</sup>	35.40 <sup>b</sup>	34.47 <sup>c</sup>	0.0665	<.0001
Alanin	46.23 <sup>a</sup>	46.08 <sup>a</sup>	45.50 <sup>b</sup>	44.30 <sup>c</sup>	0.0879	<.0001
Aspartik Asit	68.27 <sup>a</sup>	68.00 <sup>a</sup>	67.20 <sup>b</sup>	65.40 <sup>c</sup>	0.1362	<.0001
Glutamik Asit	95.43 <sup>a</sup>	95.08 <sup>a</sup>	93.90 <sup>b</sup>	91.47 <sup>c</sup>	0.1812	<.0001
Glisin	47.70 <sup>a</sup>	47.55 <sup>a</sup>	46.95 <sup>b</sup>	45.70 <sup>c</sup>	0.0996	<.0001
Prolin	32.33 <sup>a</sup>	32.15 <sup>ab</sup>	31.80 <sup>b</sup>	30.97 <sup>c</sup>	0.0666	<.0001
Serin	29.33 <sup>a</sup>	29.25 <sup>ab</sup>	28.90 <sup>b</sup>	28.13 <sup>c</sup>	0.0210	0.0002

SED: Ortalamalar arası farkın standart hatası (Standart error of difference between means)

\*: Aynı satırda farklı harflerle gösterilen grup ortalaması arasındaki farklılık istatistiki olarak önemlidir (p<0.05).

Çizelge 2’de görüldüğü gibi, Karadeniz bölgesinin farklı balık unu fabrikalarından temin edilen balık unlarının sınırlayıcı aminoasit değerleri lizin (p<0.01), metiyonin (p<0.0001) ve triptofan (p<.0001) bakımından, fabrikalar arasında görülen farklılık istatistiki olarak önemli bulunmuştur. Lizin, metiyonin ve triptofan esansiyel aminoasitleri için en düşük değerler sırasıyla 53.43, 19.70 ve 7.73 g kg<sup>-1</sup> ile D fabrikasında tespit edilmiştir. En yüksek değerler ise lizin için sırasıyla 56.43 ve 55.58 g kg<sup>-1</sup> ile A ve B fabrikalarında, metiyonin için sırasıyla 20.53, 20.45 ve 20.20 g kg<sup>-1</sup> ile A, B ve C fabrikalarında, triptofan için sırasıyla 8.10 ve 8.03 g kg<sup>-1</sup> ile A ve B fabrikalarında elde edilmiştir. Her üç esansiyel aminoasit bakımından da mevcut çalışmada tespit edilen değerler, Ween ve ark. (2017)’nin bildirmiş oldukları değerlerden (sırasıyla; 47.80, 17.40 ve 7.00 g kg<sup>-1</sup>) daha yüksek bulunmuştur. Park ve Adeola (2022), Amerika Birleşik Devlet’inde yapmış olduğu çalışmada balık unlarının aminoasit içeriklerini lizin, metiyonin ve triptofan için değerleri sırasıyla 47.1, 16.9 ve 6.2 g kg<sup>-1</sup> belirlemişlerdir. Bu sonuçlar Türkiye’de Karadeniz bölgesinde üretilen balık unlarının sadece ham protein açısından değil, sınırlayıcı esansiyel amino asitler bakımından da üstün kaliteye sahip olduğunu göstermektedir. Bu esansiyel aminoasitlerin dışında metiyonin+sistin, tireonin, izolösün, arjinin, fenilalanin, histidin, lözin, alanin, aspartik asit, glutamik asit, glisin ve prolin içekleri bakımından da balık unlarının elde edildikleri bölgelere göre istatistiki açıdan önemli farklılık gösterdikleri belirlenmiştir (p<0.0001).

Karadeniz bölgesininin farklı balık unu fabrikalarında temin edilen balık unlarının sindirilebilir aminoasit içerikleri Çizelge 3’de verilmiştir. Çizelge 3 incelendiğinde, gerek esansiyel aminoasitler gerekse diğer aminoasitler bakımından genel olarak en düşük değerlerin ise D fabrikasında tespit edildiği görülmektedir (p<0.0001).

**Çizelge 3.** Karadeniz Bölgesinde Dört Balık Unu Fabrikasından Temin Edilen Balık Unlarının Sindirilebilir Aminoasit İçerikleri

Sindirilebilir Aminoasit İçerikleri (g kg <sup>-1</sup> )	Balık Unu Çeşitleri					
	A	B	C	D	SED	P
d-Lizin	50.77 <sup>a</sup>	50.60 <sup>a</sup>	49.95 <sup>b</sup>	48.63 <sup>c</sup>	0.1030	<.0001
d-Metiyonin	19.13 <sup>a</sup>	19.05 <sup>ab</sup>	18.85 <sup>b</sup>	18.33 <sup>c</sup>	0.0372	<.0001
d-Sistin	5.90 <sup>a</sup>	5.88 <sup>a</sup>	5.75 <sup>b</sup>	5.60 <sup>c</sup>	0.0140	<.0001
d-Metiyonin +Sistin	25.00 <sup>a</sup>	24.93 <sup>a</sup>	24.60 <sup>b</sup>	23.97 <sup>c</sup>	0.0458	<.0001
d-Tireonin	25.90 <sup>a</sup>	25.83 <sup>a</sup>	25.50 <sup>b</sup>	24.83 <sup>c</sup>	0.0458	<.0001
d-Triptofan	7.10 <sup>a</sup>	7.10 <sup>a</sup>	7.00 <sup>a</sup>	6.80 <sup>b</sup>	0.0177	0.0002
d-İzolösin	26.53 <sup>a</sup>	26.43 <sup>a</sup>	26.10 <sup>b</sup>	25.43 <sup>c</sup>	0.0469	<.0001
d.Arjinin	39.83	39.68 <sup>ab</sup>	39.25 <sup>b</sup>	38.17 <sup>c</sup>	0.0796	<.0001
d-Fenilalanin	24.33 <sup>a</sup>	24.23 <sup>ab</sup>	23.95 <sup>b</sup>	23.33 <sup>c</sup>	0.3535	0.0002
d-Histidin	16.80 <sup>a</sup>	16.75 <sup>a</sup>	16.55 <sup>b</sup>	16.10 <sup>c</sup>	0.0342	<.0001
d-Lözin	48.23 <sup>a</sup>	48.05 <sup>a</sup>	47.45 <sup>b</sup>	46.20 <sup>c</sup>	0.0982	<.0001
d-Tirozin	19.80 <sup>a</sup>	19.73 <sup>ab</sup>	19.50 <sup>b</sup>	18.97 <sup>c</sup>	0.0458	0.0002
d-Valin	31.30 <sup>a</sup>	31.15 <sup>ab</sup>	30.80 <sup>b</sup>	29.97 <sup>c</sup>	0.0681	0.0001
d-Alanin	41.13 <sup>a</sup>	40.98 <sup>ab</sup>	40.50 <sup>b</sup>	39.47 <sup>c</sup>	0.0867	0.0001
d-Aspartik Asid	57.33 <sup>a</sup>	57.13 <sup>a</sup>	56.40 <sup>b</sup>	54.97 <sup>c</sup>	0.1160	<.0001
d-Glutamik Asid	85.87 <sup>a</sup>	85.55 <sup>a</sup>	84.55 <sup>b</sup>	82.27 <sup>c</sup>	0.1672	<.0001
d-Glisin	41.53 <sup>a</sup>	41.38 <sup>a</sup>	40.85 <sup>b</sup>	39.80 <sup>c</sup>	0.0809	<.0001
d-Prolin	27.77 <sup>a</sup>	27.68 <sup>a</sup>	27.35 <sup>b</sup>	26.63 <sup>c</sup>	0.0567	<.0001
d-Serin	24.07 <sup>a</sup>	23.98 <sup>ab</sup>	23.70 <sup>b</sup>	23.07 <sup>c</sup>	0.0501	<.0001

SED: Ortalamalar arası farkın standart hatası (Standart error of difference between means)

\*: Aynı satırda farklı harflerle gösterilen grup ortalaması arasındaki farklılık istatistiki olarak önemlidir (p<0.05).

Çizelge 3’de görüldüğü üzere sindirilebilir lizin için, en yüksek değerler sırasıyla 50.77 ve 50.60 g kg<sup>-1</sup> ile A ve B, en düşük ise 48.63 g kg<sup>-1</sup> ile D fabrikasında bulunmuştur (P<0.0001). Sindirilebilir metiyoninde en yüksek değerler sırasıyla 19.13 ve 19.05 g kg<sup>-1</sup> ile A ve B, en düşük değer ise 18.33 g kg<sup>-1</sup> D fabrikasında tespit edilmiştir (P<0.0001). Sistin sindirilebilirliği ise en yüksek 5.90 ve 5.88 g kg<sup>-1</sup> A ve B, en düşük 5.60 g kg<sup>-1</sup> D fabrikasında tespit edilmiştir (P<0.0001). Sindirilebilir triptofan için ise en yüksek değerler sırasıyla 7.10, 7.10 ve 7.00 g kg<sup>-1</sup> ile A, B, C fabrikalarında gerçekleşirken en düşük değer ise 6.80 g kg<sup>-1</sup> D fabrikasında gerçekleşmiştir (P<0.001). Lizin, metiyonin, sistin ve triptofan sindirilebilirlikleri sırasıyla A fabrikasında; 50.77, 19.13, 5.90 ve 7.10 g kg<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Balık unlarının aminoasit içerikleri ve sindirilebilirlik değerleri dikkate alınarak % sindirilebilir değerleri hesaplandığında, bu sindirilebilirlikler yine sırasıyla; % 89.96, 93.18, 89.39 ve 87.65 olarak saptanmıştır. Lizin, metiyonin, sistin ve triptofan için sindirim değerleri en düşük D fabrikasında elde edilmiştir. Bu değerler sırasıyla; 48.63, 18.33, 5.60 ve 6.80 g kg<sup>-1</sup> olarak saptanmıştır. Balık unlarının aminoasit içerikleri ve sindirilebilirlik değerleri dikkate alınarak % sindirilebilir değerleri hesaplandığında ise, bu sindirilebilirlikler yine sırasıyla; % 91.01, 93.04, 88.88 ve 87.97 olarak hesaplanmıştır. Kim ve ark. (2012), etlik piliçlerde balık ununun sindirilebilirliği üzerine yapmış olduğu çalışmada lizin, metiyonin, sistin ve triptofan ileum sindirilebilirliklerini % olarak sırasıyla, 87.2, 87.7, 76.1 ve 84.6 olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmada esansiyel aminoasitlerin sindirilebilirliği üzerine bulunan değerler yukarıda bahsedilen araştırmaların sonuçlarından daha yüksek bulunmuştur. Balık unlarının farklı hayvan türlerinde de sindirilebilirliği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ribeiro ve ark. (2012), Nil Tilapyası balık türünde balık ununun sindirilebilirliği üzerine yapmış olduğu çalışmada lizin, metiyonin ve sistin amino asitlerinin sindirilebilirliklerini % olarak sırasıyla; 72.34, 78.81 ve 84.81 olarak hesaplamışlardır. Park ve Adeola (2022), balık ununun domuzlarda sindirilebilirliği üzerine yapmış olduğu çalışmada lizin, metiyonin, sistin ve triptofan aminoasitlerinin sindirilebilirliklerini sırasıyla % olarak; 85.4, 88.9, 71.7 ve 90.5 olarak

hesaplamışlardır. Bu sonuçlarda, Türkiye’de Karadeniz Bölgesinde işlenen balık unlarının kalitesinin yüksek olduğunu, sindirilebilirlik açısından da desteklemektedir.

Karadeniz bölgesinde farklı fabrikalarında elde edilen balık unlarının yağ asidi içeriklerine ait değerler Çizelge 4’te verilmiştir. Esansiyel yağ asitlerinden linoleik ve linolenik yağ asitleri miktarları bakımından fabrikalar arasında istatistiksel bir farkın olmadığı görülmektedir ( $p>0.01$ ). Aynı şekilde fabrikalar arasında stearik asit içeriğinde de sadece rakamsal farklılıklar tespit edilmiştir ( $p>0.01$ ). Palmitik, palmitoleik ve oleik yağ asit değerleri açısından fabrikalar arasında görülen farklılık istatistiki olarak önemli bulunmuştur ( $p<0.01$ ). Balık unlarının palmitik asit içeriği en yüksek 14.47 ve 14.17 ile  $g\ kg^{-1}$  A ve B fabrikasında, en düşük ise sırasıyla 13.80 ve 13.55  $g\ kg^{-1}$  ile A ve C fabrikasında belirlenmiştir. Palmitoleik asit içeriği ise sırasıyla en yüksek 6.33 ve 6.20  $g\ kg^{-1}$  ile B ve D fabrikalarında belirlenirken, en düşük değerler 6.00 ve 5.90  $g\ kg^{-1}$  ile A ve C fabrikalarında tespit edilmiştir. Balık unlarının en yüksek oleik asit içeriği sırasıyla 13.55 ve 13.28  $g\ kg^{-1}$  ile B ve D fabrikalarında, en düşük ise yine sırasıyla 12.90 ve 12.70  $g\ kg^{-1}$  ile A ve C fabrikalarında bulunmuştur.

**Çizelge 4:** Karadeniz Bölgesinde Dört Balık Unu Fabrikasından Temin Edilen Balık Unlarının Yağ Asit İçerikleri

Yağ Asit İçerikleri ( $g\ kg^{-1}$ )	Balık Unu Çeşitleri					
	A	B	C	D	SED	P
C16:0 (palmitik asit)	13.80 <sup>bc</sup>	14.47 <sup>a</sup>	13.55 <sup>c</sup>	14.17 <sup>ab</sup>	0.0847	0.007
C16:1 (palmitoleik asit)	6.00 <sup>b</sup>	6.33 <sup>a</sup>	5.90 <sup>b</sup>	6.20 <sup>a</sup>	0.0325	0.0021
C18:0 (stearik asit)	1.90	1.98	1.90	1.97	0.0149	0.1069
C18:1 (oleik asit)	12.90 <sup>bc</sup>	13.55 <sup>a</sup>	12.70 <sup>c</sup>	13.28 <sup>ab</sup>	0.0826	0.0095
C18:2 (linoleik asit)	0.90	0.90	0.85	0.90	0.0088	0.1631
C18:3 (linolenik asit)	0.90	0.90	0.85	0.90	0.0088	0.1631

SED: Ortalamalar arası farkın standart hatası (Standart error of difference between means)

\*: Aynı satırda farklı harflerle gösterilen grup ortalaması arasındaki farklılık istatistiki olarak önemlidir ( $p<0.05$ )

Turan ve ark. (2007), Türkiye’de Karadeniz bölgesinde Sinop ilinde kasım, aralık ve ocak aylarında hamsiden üretilen balık unlarının yağ asit profillerini Gas Kromatografisi ile belirlemişlerdir. Palmitoleik asit içeriğini 5.04-5.60  $g\ kg^{-1}$  olarak bildirmişlerdir. Bu değer, araştırmamızda elde edilen değerden düşüktür. Turan ve ark. (2007), hamsiden elde edilen balık unlarının oleik asit içeriğini 12.28-13.44 ve linolenik asit içeriğini ise 0.93-1.05  $g\ kg^{-1}$  arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Oleik ve linolenik asit için elde edilen değerler, çalışmamızda elde edilen değerler ile uyum içerisinde olmuştur. Keleştemur ve Uslu (2017), balık beslemede yeni besin maddelerinin kullanımı isimli yapmış olduğu derleme çalışmasında, balık unundaki linolenik asit içeriğini 0.8  $g\ kg^{-1}$  olarak bildirmişlerdir. Yukarıda bahsedilen araştırmacıların balık ununun oleik ve linolenik yağ asit içeriklerine ait değerler, çalışmamızda bahsedilen yağ asitleriyle uyum içerisinde olmuştur.

Çalışmamızda elde edilen balık unlarının bazı yağ asit içeriğine ilişkin farklı bulgular da mevcuttur. Turan ve ark. (2007), Türkiye’de Karadeniz bölgesi Sinop ilinde yaptıkları çalışmada balık unlarının palmitik yağ asit içeriğini 19.95-20.66, stearik asit içeriğini 4.21-4.45 ve linoleik asit içeriğini 1.51-1.71  $g\ kg^{-1}$  arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Aynı şekilde, Keleştemur ve Uslu (2017), balık unundaki yağ asidi miktarlarını palmitik asit için 19, palmitoleik asit için de 8.3, stearik asit için 2.9, oleik asit için 19.7 ve linoleik asit için 1.2  $g\ kg^{-1}$  olarak bildirmişlerdir. Bu değerler genel olarak çalışmamızda elde edilen değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Bu farklılığın nedeni ise balık türü, yağ asit analiz yöntemleri ve elde edildiği ayların/mevsimlerin farklı olmasına bağlanılabilir.

## SONUÇ

Karadeniz bölgesinde dört farklı fabrikada üretilen balık unlarının hayvan besleme açısından ham besin madde içeriği, amino asit içeriği, yağ asit içeriği ve amino asit sindirilebilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada kuru madde, ham kül ve ham protein içeriğinin sırasıyla %91.90-95.90, 10.70-17.20 ve



70.30-73.40 arasında olduğu tespit edilmiştir. Başta sınırlayıcı aminoasitlerden lizin, metiyonin ve triptofan olmak üzere neredeyse bütün amino asitler bakımından Karadeniz Bölgesinde üretilen balık unlarının zengin bir amino asit içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Balık unlarının lizin, metiyonin ve triptofan esansiyel amino asit içerikleri sırasıyla; 53.43-56.43; 19.70-20.53 ve 7.73-8.10 g kg<sup>-1</sup> arasında değiştiği saptanmıştır. Aynı şekilde sindirilebilir aminoasit miktarlarında da benzer bir durum gözlenmiştir. Balık unlarının yağ asit içerikleri ise; palmitik, palmitoleik ve oleik asit için yine sırasıyla 13.55-14.47, 5.90-6.33 ve 12.70-13.55 g kg<sup>-1</sup> arasında değiştiği görülmüştür. Bu yağ asit içerikleri açısından işletmeler arasında önemli bir farkın olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak Karadeniz bölgesinde üretilen balık unlarının hayvan besleme açısından yüksek besleme değerine sahip olduğu ve fabrikalar arasında bir takım farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Küresel iklim değişiklikleri ve balık ununun fiyatının sürekli artma eğilimi, rasyon maliyetini daha da artırmaktadır. Ancak buna rağmen, Türkiye’de Karadeniz bölgesinde üretilen balık unları gerek iç, gerekse dış piyasada aranan bir yem hammaddesi olarak önemini korumaktadır. Mevcut çalışmada elde edilen sonuçlar da gerek ham besin madde olarak gerekse sindirilebilirlik olarak bu durumu desteklemektedir. Ancak, bu sonucun sahada da desteklenmesi için, hayvanlar üzerinde yapılacak performans sonuçları ve ürün kalitesini içeren yeni çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Anonim, 2019. [http://www.eryas.com.tr/uploads/file/yumurta\\_tavuk\\_rasyon\\_kriterleri.pdf](http://www.eryas.com.tr/uploads/file/yumurta_tavuk_rasyon_kriterleri.pdf) (Erişim tarihi: 06.11.2019)
- Babu US, Wiesenfeld PL, Raybourne, R B, Myers MJ, Gaines D, 2005. Effect of Dietary Fish Meal on Cell Mediated Immune Response of Laying Hens. *International Journal of Poultry Science* 4, 652–656.
- Barlow SM, 2003. Fish Meal. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. Second Edition, Academic Press, 2486-2491.
- Bayraklı B, Özdemir S, Duyar HA, 2019. Karadeniz’de Hamsi (*Engraulis encrasicolus*) ve Çaçı (*Sprattus sprattus*) Balıklarının Avcılığı ile Balık unu-yağı İşleme Teknolojisi Üzerine Bir Araştırma. *Menba Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 5(2): 9-16.
- Bek Y, Efe E, 1988. Araştırma ve Deneme Metotları. Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ders Kitabı, Adana.
- Bilgüven M. Can G. 2018. Balık Yemlerinde Balık Unu Yerine Tavuk Ununun Kullanılma Olanakları. *Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*. Cilt 32, Sayı 2, 189-200.  
<https://www.sciencedirect.com/topics/medicine-and-dentistry/fish-meal> (Erişim tarihi:10.03.2020).
- Boyd CE, 2015. Overview of Aquaculture Feeds: Global Impacts of Ingredient Use. *Feed and Feeding Practices in Aquaculture*. Springer Publishing, 1-23p.  
<https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/fish-meal> (Erişimtarihi:10.03.2020).
- Cho JH, Kim IH, 2011. Fish Meal-Nutritive Value. *Animal Physiology and Animal Nutrition*. 95: 685-692.
- Emir F, Karadağ ÖH, Ege F, Ceyhan V, 2012. Türkiyede Balık Unu ve Yağı Üretimi veTicaret: Mevcut Durum, Sorunlar ve Çözüm Önerileri. 10. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi. 5-7 Eylül 2012. Konya.
- Jassim JM, 2010. Effect of Using Local Fishmeal (Liza abu) as Protein Concentration in Broiler Diets. *International Journal of Poultry Science* 9 (12): 1097-1099.
- Keleştemur GT, Uslu A, 2017. Balık Beslemede Yeni Besin Maddelerinin Kullanımı. *International Journal of Innovative Engineering Applications* 1, 1,23-26.

- Kim EJ, Utterback PL, Parsons CM, 2012. Comparison of Amino Acid Digestibility Coefficients for Soybean Meal, Canola Meal, Fish Meal, and Meat and Bone Meal Among 3 Different Bioassays. *Poultry Science*, 91:1350-1355.
- Koning AJ, 2005. Properties of South African Fish Meal: A Review. *South African Journal of Science* 101, January/February.
- Kumar R, Karı DK, Kumarı D, Singh V, Sihag S, 2018. Effect of Rumen Protectal Amino Acid and Fish Meal on Feed Conversion Ratio of Murrah Buffalo Heifers. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 7(3):2587-2595.
- Lee HJ, Choi IH, Kim DH, Joo YH, Kim SC, 2017. Influence of Fermented Fish meal Supplementation on Growth Performance, Blood Metabolites and Fecal Mikroflora of Weaning Pigs. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 46(5):433-437.
- Lopes JCO, 2022. Reducing Dependence on Fishmeal in Aquaculture - the Role of Insects as a Sustainable Alternative. Meeting CISAS 2022 Online Sustainability in Biosystems. <https://www.researchgate.net/publication/360561666> (Erişim Tarihi: 23.08.2022).
- Miles RD, Chapman FA, 2021. The Benefits of Fish Meal in Aquaculture Diets. UF/IFAS Extension University of Florida FA 122: 1-7. <https://edis.ifas.ufl.edu/pdf%5CFA%5CFA12200.pdf> (Erişim Tarihi: 23.08.2022).
- Montgomery, D.C., 2001. Design and Analysis of Experiments. John Wiley & sons. Quinta Ediction. New York.
- Park CS, Adeola O, 2022. Digestibility of Amino Acids in Fish Meal and Blood-derived Protein Sources Fed to Pigs. *Animal Bioscience*. Vol. 35, No. 9:1418-1425.
- Peluesio NF, Bonaldo A, Gisbert E, Andree KB, Esteban MA, Dondi F, Sebatti MC, Gatta PP, Parma L, 2022. Different Fish Meal and Fish Oil Dietary Levels in European Sea Bass: Welfare Implications After Acute Confinement Stress. *Frontiers in Marine Science*, Volume 8, Article 779053.
- Rahim A, Abbas G, Naaem M, Ferrando S, Gallus L, Khan N, Rahman MH, Gaffar A, Mateen A, (2017). Fish meal: Production and Quality Assessment for Aqua Feed Formulation in Pakistan. *Pakistan Journal Zoology*, vol. 49(1), pp 337-344.
- Ribeiro FB, Lanna EAT, Bomfim MAD, Donzeles JL, Quadros M, Cunha PSL, Takishita SS, Vianna RA, 2012. Apparent and True Digestibility of Protein and Amino Acid in Feedstuffs Used in Nile Tilapia Feed as Determined by the Technique of Dissection. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.41, n.5, p. 1075-1081.
- SAS, 2015. SAS/STAT. Statistical Analysis System for Windows. Released Version 9.4. SAS Institute Incorporation, Carry, NC, USA.
- Silva AF, Guimaraes FG, Rufino JPF, Miller WMP, Flor NS, Assante RT, 2017. Fish By-product Meal in Diets for Commerical Laying Hens. *Acta Scientiarum. Animal Sciences Maringa*, v. 39, n. 3, p. 273-279, July-Sept.
- Turan H, Kaya Y, Erkoyuncu İ, 2007. Protein and Lipid Content and Fatty Acid Composition of Anchovy Meal Produced in Turkey. *Turk Journal Veterinary Animimal Science* 31(2): 113-117.
- Ween O, Stangeland JK, Fylling T, Aas GH, 2017. Nutritional and Functional Properties of Fish Meal Produced From Fresh By-products of Cod(*Gradus morhua L.*) and Saithe(*Pollachius virens*). *Heliyon* 3, e00343.
- Windsor ML, 2001. Fish Meal, Department of Trade and Industry Torry Research Statio, Torry Advisory Note No.49, <http://www.fao.org/wairdocs/tan/x5926e/x5926e00.htm>, (Erişim Tarihi: 15.12.2011).
- Zinn KE, Hernot DC, Fastinger ND, Linnethal LKK, Bechtell PJ, Swanson KS, Fahey GC, 2009. Fish Protein Substrates can Substitute Effectively for Poultry By-productmeal When Incorporated in High Quality Senior Dog diets. *Journal of Animal Physiology Animal Nutrition*. Volume 93, Issue 4, p: 447-455.