



YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

YUZUNCU YIL UNIVERSITY

Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>

ISSN: 1300 - 5413 / e-ISSN: 2667-467X

Yıl / Year : 2022

Cilt / Volume : 27

Sayı / Issue : 3

**YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ /
YÜZÜNCÜ YIL UNIVERSITY JOURNAL OF THE INSTITUTE OF NATURAL AND
APPLIED SCIENCES**

SAHİBİ / OWNER

Prof. Dr. Hamdullah ŞEVLİ

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Rektörü / Rector of Van Yüzüncü Yıl University

EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF

Prof. Dr. Harun AKKUŞ

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü / Director of Van Yüzüncü Yıl
University the Institute of Natural and Applied Sciences

YARDIMCI EDİTÖRLER / ASSOCIATE EDITORS

Doç. Dr. Ferda KARAKUŞ

Dr. Öğr. Üyesi Dilara ÖZTÜRK

Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÇELİKYÜREK

Dr. Öğr. Üyesi Ömer Faruk ÖZDEMİR

YAYIN KURULU / EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Burak DİKİCİ, Atatürk Üniversitesi

Prof. Dr. Burak ORDİN, Ege Üniversitesi

Prof. Dr. Cemil TUNÇ, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Prof. Dr. Csaba SZABO, Debrecen University

Prof. Dr. Çağdaş Hakan ALADAĞ, Hacettepe Üniversitesi

Prof. Dr. Esin İSPİR, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Fatih ÖZ, Atatürk Üniversitesi

Prof. Dr. Feyyaz DURAP, Dicle Üniversitesi

Prof. Dr. Hasan BULUT, Fırat Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin MERDAN, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Prof. Dr. Hüsnü KOÇ, Siirt Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail KASAP, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Prof. Dr. Kenan SÖĞÜT, Mersin Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet Emin MERAL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet Sait TAYLAN, Hakkari Üniversitesi

Prof. Dr. Mubariz KARAEV, King Saud University

Prof. Dr. Naci GENÇ, Yalova Üniversitesi

Prof. Dr. Özdemir ADİZEL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Prof. Dr. Özlem SELÇUK ZORER, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Prof. Dr. Sedat YAYLA, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Prof. Dr. Semra DEMİR, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Doç. Dr. Alper HAMZADAYI, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Doç. Dr. Baran YOĞURTÇUOĞLU, Hacettepe Üniversitesi

Doç. Dr. Barış ERDİL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Doç. Dr. Çeknas ERDİNÇ, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Doç. Dr. Ekrem MUTLU, Kastamonu Üniversitesi

Doç. Dr. Erdal AĞLAR, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Doç. Dr. Ferhat KIZILGEÇİ, Mardin Artuklu Üniversitesi

Doç. Dr. Harun AYDIN, Hacettepe Üniversitesi

Doç. Dr. Hüseyin KARAKUŞ, Dumlupınar Üniversitesi

Doç. Dr. Mohammed J. K. BASHİR, University of Tunku Abdul Rahman

Doç. Dr. Nergiz YILDIZ YORGUN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Onur ŞATIR, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Özal YILDIRIM, Fırat Üniversitesi
Doç. Dr. Reza ABDİ-GHALEH, University of Bonab
Doç. Dr. Sabri GÜL, Mustafa Kemal Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Altuğ KARABEY, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Atabak ELMİ, Deakin University
Dr. Öğr. Üyesi Zehra Funda AKBULUT, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Dr. Danielle RODRIGUES MAGALHAES, Zaragoza University
Dr. Madhumita MUKHOPADHYAY, Maulana Abul Kalam Azad University of Technology
Dr. Müge ÜNAL ÇİLEK, Fırat Üniversitesi

İSTATİSTİK EDİTÖRÜ / STATISTICS EDITOR

Prof. Dr. Abdullah YEŞİLOVA, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

DİL EDİTÖRLERİ / LANGUAGE EDITORS

Doç. Dr. Selçuk TOPAL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Arş. Gör. Dr. Gül ŞEN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Arş. Gör. Murat TURAN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

MİZANPAJ EDİTÖRÜ / LAYOUT EDITOR

Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÇELİKÜREK

SEKRETER / SECRETARY

Arş. Gör. Dr. Ogün Ozan VAROL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

YAZI İŞLERİ / EDITORIAL AFFAIRS

Arş. Gör. Bahar KALKAN
Arş. Gör. Murat TURAN
Arş. Gör. Muhammed Coşkun IRMAK
Mehmet ERZEN
Zilan ŞİRP

YAZIŞMA ADRESİ / CORRESPONDENCE ADDRESS

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 65080 Tuşba/VAN
Van Yüzüncü Yıl University the Institute of Natural and Applied Sciences, 65080
Tuşba/VAN

Telefon / Telephone: +90 432 225 10 97

Belgegeçer / Fax: +90 432 225 11 23

E-posta / E-mail: fbedergi@yyu.edu.tr

Cilt / Volume: 27

Sayı / Issue: 3

Web: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>

Basım Yeri ve Tarih / Published in: Van, 2022

DERGİ BİLGİLERİ / INFORMATION

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
Yüzüncü Yıl University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences
ISSN 1300-5413 | e-ISSN 2667-467X | **Yayın Aralığı** Yılda 3 Sayı / 3 Issues Per Year

İçindekiler / Contents

Araştırma Makaleleri / Research Articles

-
- | | |
|--|---------|
| ◆ Alaçatı-Alapietra Taşının Otoklavsız Gazbeton Üretiminde Değerlendirilebilirliği Üzerine Bir Analiz
<i>Lütfullah GÜNDÜZ, Şevket Onur KALKAN</i> | 467-488 |
| ◆ Dönel Kaplama Yöntemi ile Üretilen Ag Katkılı CuO İnce Filmlerin Yapısal, Optik ve Morfolojik Özellikleri
<i>Şilan BATURAY, İlhan CANDAN</i> | 489-501 |
| ◆ Çeşitli Oranlarda Karbon Nanotüp Katılmış PVC/PMMA Nanokompozitinin Termal ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi
<i>Mustafa Hamdi KARAGÖZ, Afşar ÇELİK</i> | 502-511 |
| ◆ Gökkuşuğu Alabalıklarından (<i>Oncorhynchus mykiss</i>) İzole Edilen Patojen Bakteri İzolatlarının Hidrolitik Enzim Aktiviteleri ve Siderofor Üretim Yetenekleri
<i>Bilgin TAŞKIN, Şükrü ÖNALAN</i> | 512-520 |
| ◆ Focusing on Some Physical Properties of Li ₂ TlIn: an Ab Initio Study
<i>Nihat AYDIN, Emel KİLİT DOĞAN</i> | 521-534 |
| ◆ Çilekte <i>Botrytis cinerea</i> 'ya Karşı Bakterilerin Antagonist Etkilerinin <i>In Vitro</i> Koşullarda Belirlenmesi
<i>Tuba GENÇ KESİMCİ, Mesude Figen DÖNMEZ</i> | 535-547 |
| ◆ Tünel Geometrisinin Deformasyonlar Üzerindeki Etkisinin Sığ ve Tabakalı Kaya Ortamında İncelenmesi
<i>Kübra Nur ADLİM, Sinem BOZATLI, Yavuz ABUT</i> | 548-556 |
| ◆ Effect of Mulberry Fortification on Functional, Physical and Sensory Properties of Gluten-free Muffin
<i>Raciye MERAL</i> | 557-569 |
| ◆ PEEK-CF30 Termoplastik Malzemenin Delinmesinde Delme Parametrelerinin Etkileri: İtme Kuvveti, Yüzey Pürüzlülüğü ve Delaminasyon
<i>Mehmet BOY</i> | 570-580 |

- ◆ Troposferik Nitrojen Dioksitin (NO₂) COVID-19 Pandemisinde Mekânsal ve Zamansal Analizi: Adana-Mersin Bölgesi
Müge ÜNAL ÇİLEK 581-594
- ◆ Otlu Peynir Örneklerinin Lipoliz ve Proteoliz Değerleri Üzerine Farklı Depolama Koşullarının ve Otların Etkisi
Şenol KÖSE, Elvan OCAK 595-611
- ◆ Nümerik İntegrasyon Metodu ile Singüler Pertürbe Problemlerin Yaklaşık Çözümü
Derya ARSLAN 612-618
- ◆ Lie Grup Etkisi Altında Yörüngelerin Özellikleri
Bülent KARAKAŞ, Fatih TUĞRUL 619-629
- ◆ Uşak Kenti Ekolojik Sınır Özelliklerinin Belirlenmesi
Nurhan KOÇAN, Asım Cenk ASLAN 630-640
- ◆ Evaluation of the Durability of a New Water-Based Membrane Containing Copper Chloride
Yasemin YILDIZ 641-648
- ◆ Kömür, Biyokütle ve Kömür-Biyokütle Karışımına Hidrotermal Ön İşlem Uygulanmasının Yakıt Özelliklerine Etkisi
Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI, Medya Hatun TANIŞ, Başak KARAKURT ÇEVİK 649-666
- ◆ Topological Group-Groupoids and Equivalent Categories
Abdullah Fatih ÖZCAN, İlhan İÇEN 667-673
- ◆ Farklı Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Çeşitlerinin Laboratuvar Koşullarında Bazı Fizyolojik Parametrelerinin Belirlenmesi
Esra KINA, Mehmet Salih ÖZGÖKÇE, Aynur SADAK, Selma KIPÇAK 674-682
- ◆ Biyogübre Uygulamaları ve İnorganik Gübrelemenin Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Bitkisinin Bazı Agronomik Özellikleri Üzerine Etkisi
Muhammed Said YOLCI, Rüveyde TUNÇTÜRK 683-694

-
- ◆ Siirt'te Yetişen Zivzik Narlarından (*Punica granatum* L.) Elde Edilen Kabukların Bazı Gıda Patojenlerine Karşı Antimikrobiyal Etkilerinin Belirlenmesi 695-703
Bülent HALLAÇ, Osman KILINÇÇEKER, Zeki ACAR
-



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Alaçatı-Alapietra Taşının Otoklavsız Gazbeton Üretiminde Değerlendirilebilirliği Üzerine Bir Analiz

Lütfullah GÜNDÜZ, Şevket Onur KALKAN*

İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 35620, İzmir,
Türkiye

Lütfullah GÜNDÜZ, ORCID No:0000-0003-2487-467X, Şevket Onur KALKAN, ORCID No:0000-0003-0250-
8134

*Sorumlu yazar e-posta: sevetonur.kalkan@ikcu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 29.03.2022
Kabul: 21.06.2022
Online Aralık 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1095319

Anahtar Kelimeler

Alaçatı taşı,
Analiz,
Gazbeton,
Hafif beton,
Kagir blok,
Otoklavsız

Öz: Küresel ısınma, inşaat sektörü de dahil olmak üzere dünya çapında her sektörü yakından ilgilendiren hayati bir konudur. Bu sebeple, düşük enerji tüketilerek üretilen malzemeler geliştirmek için birçok girişimde bulunmaktadır. Gazbeton üretiminde yüksek basınç ve sıcaklıkta otoklav kürlenmesi nedeniyle prosesin enerji tüketimi yüksektir. Bu çalışmada, ocak kesim artığı olarak depolanan, nispeten ince boyutlu Alaçatı-Alapietra taşının gazbetonda hafif agrega olarak geliştirilmesi ve daha düşük enerji tüketimi ile “otoklavsız gazbeton” üretimi araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, beklendiği gibi karışımlarda alüminyum tozu oranı arttıkça, gazbetonların gözenek oranı ve gözenek çapı artmış ve sertleşmiş birim hacim ağırlıkları azalmıştır. Test örneklerinin basınç dayanımları 0.73-1.77 N/mm² aralığında gözlemlenmiştir. Örneklerin, RILEM'e göre Sınıf III dolgu ve yalıtım amaçlı betonlar için öngörülen dayanım limitleri sağladığı görülmektedir. Örneklerinin ısı iletkenlik değerleri 0.086-0.189 W/mK aralığında değişmiştir. Çalışma bulgularına göre TS EN 771-4 standardında öngörülen minimum 1.5 N/mm² basınç dayanım limitini sağlayabilen karışım tasarımları oluşturabildiği belirlenmiştir. Ayrıca, RILEM limitlerine göre enerji verimliliği bağlamında ısı performansı yüksek olabilecek karışım kombinasyonları oluşturulabileceği de gözlemlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmada, otoklav kullanılmadan gazbeton üretilmiş ve Alaçatı taşının otoklavsız gazbetonlarda kullanılabilirliği tespit edilmiştir.

An Analysis on the Evaluation of Alaçatı-Alapietra Stone in Non-Autoclaved Aerated Concrete Production

Article Info

Received: 29.03.2022
Accepted: 21.06.2022
Online December 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1095319

Keywords

Aerated concrete,
Alaçatı stone,
Analysis,
Lightweight concrete,
Masonry block,

Abstract: Global warming is a vital issue that closely concerns every industry around the world, including the construction industry. Thus, many attempts have been made to develop materials that are produced with lower energy consumption. Autoclaved aerated concrete is a popular thermal insulation material in the construction industry. However, due to the autoclave curing at high pressure and temperature, the energy consumption of the process is high. In this study, the production of “non-autoclaved aerated concrete” with was investigated. In addition, the development of relatively fine size Alaçatı-Alapietra stone as lightweight aggregate in aerated concrete was examined. According to the results, the compressive strengths of the test samples were determined in the range of 0.73-1.77 N/mm². All of the samples meet the strength limits stipulated for Class III concretes for filling and insulation purposes

Non-autoclaved

according to RILEM. The thermal conductivity values of the test samples varied in the range of 0.086-0.189 W/mK. According to the research findings, it has been determined that it could create mixture designs providing the minimum 1.5 N/mm² compressive strength limit stipulated in the TS EN 771-4 standard. It has also been observed that mixture combinations with high thermal performance can be created in terms of energy efficiency according to RILEM limits. In the experimental study, it was determined that aerated concrete was produced without using an autoclave, and Alaçatı stone could be used in non-autoclaved aerated concrete.

1. Giriş

İnşaat sektöründe sürdürülebilir ve enerji tasarruflu binaların inşası, verimli yapı malzemelerinin seçimi ve projelerde uygulanmasıyla sağlanabilir. Teknolojik olarak gelişmiş ülkelerde modern bina teknolojilerinin geliştirilmesi, enerji maliyetlerini ve hammadde tüketimini azaltabilecek uygun maliyetli, verimli malzemelerin gelişimini amaçlamaktadır. Gazbeton, geniş bir yoğunluk ve dayanıklılık aralığına sahip olması sebebiyle konut inşaatları ve pratik kullanımlar için en uygun malzemelerden biridir (Melnyk ve ark., 2013). Düşük yoğunluğu, duvar birimlerinde sağladığı mukavemeti, uygulama kolaylığı gibi sebeplerle hafif beton olarak sınıflandırılan modern, enerji verimli bir yapı malzemesidir (Melnyk ve ark., 2013; Poznyak & Melnyk, 2014; Koutný & Opravil, 2016). Dünyada birçok ülkede artan konut inşaatı talebi sebebiyle gazbeton üretimlerinde de artış görülmektedir. İnşaat sektöründe, enerji ve hammadde tüketimini azaltmayı, inşaat kalitesini ve güvenilirliğini artırmayı amaçlayan yeni düzenlemeler ve uygulama prensipleri de sürekli geliştirilmektedir (Awang ve ark., 2010; Melnyk ve ark., 2013).

Hava boşluklarının uygun bir hava sürükleyici madde vasıtasıyla harç matrisine hapsedildiği gazbeton, çimento, kireç, silis kumu ve bazen de puzolanik malzemelerden üretilir (Koutný & Opravil, 2016). Gözenek oluşturma yöntemine göre hava sürükleyici yöntem (gazbeton), köpürtme yöntemi (köpük beton) ve kombine yöntem olmak üzere üç gruba ayrılır. Köpük beton genellikle organik veya sentetik bir köpürtücü madde ve normal bir sertleştirme yöntemi kullanılarak üretilen beton türüdür (Awang ve ark., 2010). Ancak, gazbeton ise alüminyum (Al) tozu gibi bir genleşme maddesi kullanılarak geliştirilmiş çimento esaslı bir harç hamurunun basınç ve sıcaklık altında otoklavda kürlenmesiyle üretilen hafif beton türüdür (Qu ve ark., 2020; Soutana & Galetakis, 2020). Üretim ve uygulanan kür yöntemine göre iki tür gazbeton vardır: otoklav kürlenmeli gazbeton ve otoklavlanmamış gazbeton. Her iki gazbeton türünün matris yapıları benzerlik gösterir. Ancak, her iki yöntem arasındaki temel farklılık, üretimin uygulanması için gereken teknolojik yöntem ve ekipmandan kaynaklanmaktadır. Basınç dayanımı, kuruma büzülmesi, su emme vb. gibi özellikleri doğrudan kürlenme yöntemine ve süresine bağlıdır. Yeterince sertleştiğinde genleşmiş çimentolu kek malzeme kalıbından çıkarılır, gerekli büyüklüklerde dilimleme işlemine tabi tutularak kâgir blok veya plaka formu yapı malzemeleri formuna getirir (Poznyak & Melnyk, 2014; Koutný ve ark., 2015; Walczak ve ark., 2015; Koutný & Opravil, 2016; Ulykbanov ve ark., 2019).

Otoklav kürlenmeli gazbetonlar düşük ısı iletkenlik katsayı “ λ ” değerlerine sahip olup, kâgir duvar uygulamalarında yaygın olarak kullanılan blok elemanıdır. Gazbetonun düşük ısı iletkenlik değeri, çimentolu karışımlarda alüminyum tozu ve alkaliler arasındaki kimyasal reaksiyonun neden olduğu ve hidrojen gazı üreten milyonlarca eşit dağılmış, düzgün boyutlu ve hapsedilmiş hava boşluğuna bağlıdır (Walczak ve ark., 2015; Hlaváček ve ark., 2015). Isı yalıtım performansı açısından önemli bir parametre olan λ 'nın değeri, malzemenin yoğunluğuna, kürlenme yöntemine, nem içeriğine, karışım oranlarına ve bileşenlere bağlı olarak 0.085-0.30 W/mK aralığı gibi düşük bir ısı iletkenlik değerine sahiptir (Ropelewski & Neufeld, 1999; Jones & McCarthy, 2005; Walczak ve ark., 2015). Örneğin, Walczak ve ark. (2015) yaptıkları araştırmada kum bazlı otoklav kürlenmeli gazbeton örneklerinin λ değerinin yaklaşık 0.15 W/mK olduğunu, eşdeğer bir yoğunlukta uçucu kül bazlı otoklav kürlenmeli gazbeton örneklerinin λ değeri ise, 400 kg/m³ yoğunluk değerinde, 0.085 W/mK olduğunu bildirmiştir.

Yukarıda da değinildiği gibi, Al tozu gibi bir genleşme maddesi kullanılarak üretilen gazbetonun prosesinde tipik olarak otoklavlanmamış bir kürlenme yöntemi kullanır (Teng ve ark., 2012; Chen ve ark., 2013). Gazbeton için kullanılan otoklav kürlenmenin güncel koşullarda potansiyel riskleri söz konusu

olup, yüksek basınç ve sıcaklıkta çalışması nedeniyle prosesin enerji tüketimi yüksektir. Üretim sürecinde otoklav kürlemesi için gerekli enerji tüketimini düşürmek veya minimize etmek amacıyla, otoklav kürleme mekanizmasını kullanılmadığı ayrı bir üretim yöntemi önem kazanmaktadır (Melnik ve ark., 2013; Koutný & Opravil, 2016; Ulykbanov ve ark., 2019). Bu amaçla, son yıllarda havada veya nemli bir odada %100 bağıl nem ortamında kürlenmiş otoklavlanmamış gazbeton üretimlerinin gelişim gösterdiği görülmektedir. Enerji maliyetlerinin yüksek olduğu periyotlarda, daha ekonomik koşullarda üretim yapılabilmesini mümkün kılan otoklavsız gazbetonun karışım bileşenleri yapılacak Ar-Ge çalışmalarıyla optimize edilmelidir. Otoklavsız gazbeton uygulamasının avantajlarından bazıları sırasıyla şu şekilde özetlenebilir: Otoklav işlemi gerektirmediği için yüksek sıcaklıklarda buharlı fırınlarda gazbeton blokların ısı işleme tabi tutulmasına gerek yoktur. Otoklav prosesine ihtiyaç olmadığı için modüler portatif tesisler kurularak kısa sürede üretim prosesleri aktif hale getirilebilir, üretim sürecinde uygulanacak proses birimleri için geniş üretim alanları gerektirmez. Küçük alanlarda üretim yapabilmek mümkündür. Üretim için otoklavda geçen süre olmadığından, konvansiyonel otoklavlanmış gazbeton üretim sürecine göre daha kısa sürelerde üretim yapılabilir. Otoklavsız gazbeton ürünleri, A1 Sınıfı yangına dayanıklı yapı ürünleri olarak derecelendirilebilmektedir. Geleneksel otoklavlanmış gazbeton ürünlere kıyasla üretim sürecinde %80'e varan enerji tasarrufu sağlar. Yüksek ısı yalıtım değerlerine sahiptir. Karışım tasarımı ve agrega + kimyasal katkı kullanım oranı optimize edildiğinde konvansiyonel otoklavlanmış gazbeton ile eşdeğer basınç dayanımı değerlerine sahip olabilmektedir (Özcan & Gündüz, 2021a; Özcan & Gündüz, 2021b).

Otoklav kullanılmaksızın üretimi tasarlanmış gazbeton örneklerinin elde edilmesinde genellikle çimento, kum, sönmemiş kireç ve alüminyum tozu başlıca bileşenlerdendir. Burada kum, çok ince boyutlarda öğütülerek ana agrega malzeme olarak kullanılmakta ve çimentolu kek hamurunda düzgün ve homojen dağılım özelliği sergileyebilmektedir. Birim hacim kütleleri nispeten düşük ve gözenekli bir kayaç olan Alaçatı-Alapetra taşının alçı bağlayıcılı harçlarda (Kalkan & Gündüz, 2018), çimentolu hafif yalıtım harçlarında (Gündüz ve ark., 2017) ve hafif betonlarda (Gündüz ve ark., 2016) kullanılabilirliği belirlenmiştir. Ancak, gazbeton üretiminde, çimentolu kek hamurunda ana agrega malzemenin birim hacim kütleleri düşük, gözenekliliği yüksek olan bir malzeme kullanımında, birim tane yoğunluğunun düşük olmasına bağlı olarak tanelerin oluşturulan şlam kıvamındaki harcın yüzeyinde birikerek yüzme eğiliminde olduğu ve homojen bir karışımın elde edilemediği durumlar, bu çalışmanın bir seri ön araştırmalarında tespit edilmiştir. Bununla birlikte, gözenekli agrega malzemenin açık ve kapalı gözeneklerine hızla emilen çimento şerbeti sebebiyle de taneler arasında yoğunluk farkı oluşabilmekte ve buna bağlı tane ayrışmaları şlam harcında görülebilmektedir. Bu da doğal olarak gözenekli agrega malzemelerin gazbeton üretiminde kullanımında dezavantaj olarak algılanmasına sebep olabilmektedir. Ancak, gözenekli yapıya sahip bir malzemenin bu bağlamda şlam harcında olası yoğunluk farkını gidermeye yardımcı olacak katkı maddeleriyle kombine edilmesi veya desteklenmesi durumunda, bu olumsuzluklar büyük ölçüde teknik olarak aşılabildiği yine bu ön çalışma serilerinde tespit edilmiştir. Bu çalışma kapsamında doğal gözenekli, hafif ve volkanik orijinli inorganik agregaların gazbeton üretimlerinde kullanımı üzerine yapılan bir dizi deneysel analizlerin bulguları irdelenmiştir. Bu amaçla, İzmir ili Alaçatı bölgesinde volkanik orijinli inorganik bir kayaç oluşumu bulunan yöresel ismiyle "Alapetra" taşının, otoklavsız gazbeton üretiminde ana agrega malzeme olarak değerlendirilebilirliği üzerine laboratuvar ortamında bir seri çalışma yapılmıştır. Alapetra taşının gazbeton üretiminde şlam harcında herhangi bir ayrışma ve karışım yüzeyinde birikim yapmaksızın (yüzme olgusu olmaksızın) ana agrega karışım bileşeni olarak kullanılabilirlik performansı ve hazırlanan test örneklerinin teknik özellikleri etüt edilmiştir. Bu kapsamda özellikle yüksek selülozik lif katkısını bünyesinde barındıran lif çimento plaka tozlarının gazbeton karışımlarına ilave edilmesiyle, gözenekli formdaki volkanik agreganın oluşturabileceği olumsuzluklar baskılanmış ve matris yapıda daha homojen ve yoğunlukları değişken karışım tasarımları geliştirilmiştir. Araştırma bulguları karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Test örneklerinde kullanılan malzemeler

Alapetra taşı agregalı otoklavsız gazbeton (ATAOG) örneklerinin hazırlanmasında ana agrega, dolgu materyali, bağlayıcı malzeme ve katkı malzemeleri olarak 9 ayrı adet malzeme türü kullanılmıştır. Bu malzemelere ilişkin özet bilgi aşağıdaki alt bölümlerde verilmiştir.

2.1.1. Çimento

Gazbeton test örneklerinin hazırlanmasında bağlayıcı malzeme olarak EN 197-1 CEM 1 42.5R (42.5 N/mm²) standardına uygun Portland çimentosu kullanılmıştır.

2.1.2. Sönmemiş kireç (CaO)

Otoklavsız gazbeton örneklerinin karışımlarında iri agrega ve doğal kayaç formunda piyasa koşullarından tedarik edilmiş sönmemiş kireç kullanılmıştır. Sönmemiş kirecin CaO miktarı ortalama %86'dır. Uysal ve ark. (2012) gazbeton üretimlerinde kullanılacak kirecin CaO miktarının %80'den fazla olması gerektiğini belirlemişlerdir. Bu bağlamda araştırmada kullanılan kirecin CaO miktarı bu değeri sağlamaktadır. İri taneli sönmemiş kireç, laboratuvarında bir kırıcıda kırıldıktan sonra havanda öğütme işlemine tabi tutularak mikron boyutuna indirgenmiştir. Sonrasında 125 mikronluk kare açıklıklı bir elekten elenerek tüm karışımlarda 125 mikron boyut altı sönmemiş kireç kullanılmıştır. Otoklavsız gazbeton örneklerinde sönmemiş kirecin başlıca iki işlevi söz konusudur: Bunlarda ilki, karışımda karma suyunun varlığı ile reaksiyona girerek kirecin sönme süreci başlar. Bu süreçte sönen kirecin açığa çıkardığı ısıyla karışımda yer alan alüminyum tozları reaksiyona girerek hidrojen açığa çıkmasına sebep olur. Oluşan hidrojen miktarına bağlı olarak da karışımda gaz boşlukları meydana gelmektedir. Kirecin sönmesi sırasında açığa çıkan bu ısı, gaz boşluklu matris yapının sertleşmesini de hızlandırmaktadır. İkinci işlev ise, sönen kireç gazbetonun kür sürecinde karışım suyu ile ekzotermik reaksiyonu sonucu matris yapıda Ca(OH)₂'i oluşturur. Oluşan Ca(OH)₂, karışımdaki malzemelerin kimyasal yapısında bulunan SiO₂ ile reaksiyona girerek, gazbeton matris yapısında hidrate silikat bileşiklerinin oluşmasını sağlar (Uysal ve ark., 2012).

2.1.3. Alaçatı-Alapetra taşı

Otoklavsız gazbeton örneklerinin hazırlanmasında volkanik kökenli inorganik Alaçatı-Alapetra taşı İzmir-Alaçatı bölgesinde Aydoğdu Ticaret A.Ş.'ne ait üretim ocaklarında üretim artışı şeklinde ocak alanındaki malzemelerden örnekler temin edilmiştir (Şekil 1 – Şekil 2).



Şekil 1. Alaçatı-Alapetra taşı üretim ocağı yer bulduru (lokasyon) haritası.

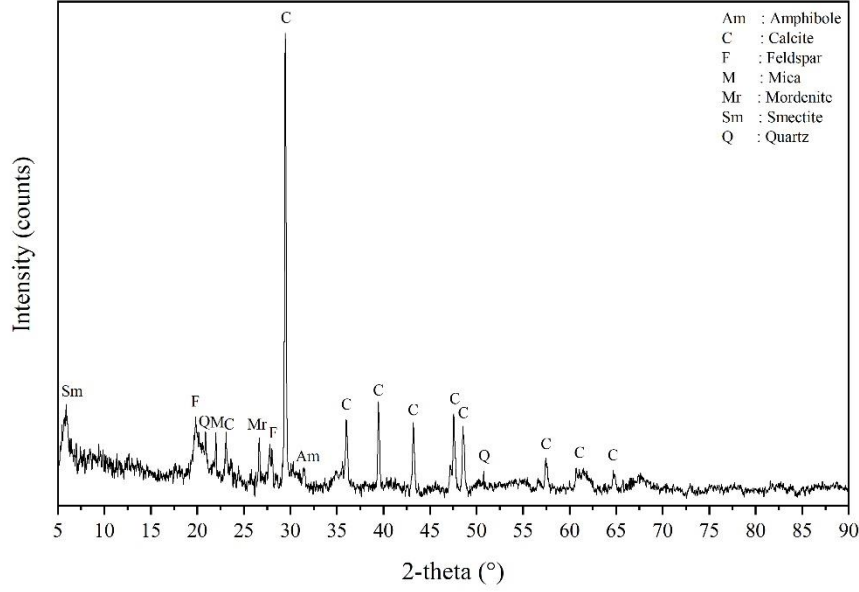


Şekil 2. Alaçatı-Alapetra taşı üretim ocağı ve üretim artığı malzemelerin genel görünümü.

Alapetra taşı, İzmir Alaçatı bölgesinde yer alan volkanik kayaç orijinli, bileşiminde pomza partikülleri bulunan, yapı sektöründe kaplama ve/veya yapı taşı olarak da uzun yıllardır kullanılan enerji verimliliği yüksek inorganik doğal bir kayaçtır. Bünyesinde silisyum içeriğinin yüksek oluşu sebebiyle, atmosfer ortam koşullarına son derece dayanıklı ve estetik görünümlü, albenisi yüksek bir doğallığa sahiptir. Alapetra taşı, kirli beyazımsı renkte, bileşiminde bazalt çakılları bulunan gözenekli inorganik bir kayaçtır. Bölgeye özgü özelliklerinden dolayı “Alaçatı Taşı” veya “Alapetra Taşı” olarak da isimlendirilmiş kayaç, yumuşak karakterde olması sebebiyle yontularak doğal kesme taş şekliyle geçmişten günümüze taş evlerin yapımında dolu kâgir blok olarak kullanımı yaygındır. Kayaç yapısının mikroskopik analizlerine göre “pomza bileşenli volkanik tüf agrega” olarak nitelendirilebilmektedir. Doğal matris yapısında %55’ten fazla pomza tanelerinin yer aldığı görülmüştür. Alapetra taşına ait özellikler Çizelge 1’de verilmiştir. Ayrıca, Şekil 3 mevcut ocaktan Alaçatı taşı örneklerinin XRD profilini göstermektedir.

Çizelge 1. Alaçatı-Alapetra taşına ait bazı özellikler

Özellik	
0-4 mm Birim Hacim Ağırlık :	900 ± 50 kg/m ³
Toplam Gözeneklilik :	%41-%45
Matriste (İnce kül-cam oranı) :	%12-23
Özgül Ağırlık :	2.36 g/cm ³
Pomza tanelerinin oranı :	>%57
Bazalt tanelerinin oranı :	%3-15
Riyolitik lav ve volkan camı partikül oranı :	%10-13



Şekil 3. Alaçatı-Alapetra taşı XRD profili.

Ocak kesim artığı Alapetra taşı örnekleri laboratuvar ortamına getirilerek, öncelikle bir kırıcıda kırılarak, daha sonra laboratuvar tipi bilyalı bir değirmen yardımıyla düşük devirli öğütme işlemiyle boyutu küçültülmüştür. Öğütülmüş Alapetra taşı 45 µm boyut altı (0/45 µm) (İnce Boyut Alapetra Taşı – “FA”) ve 45/1000 µm (İri Boyut Alapetra Taşı – “CA”) boyut aralığı olmak üzere iki ayrı boyutta sınıflandırılmıştır. Bu iki farklı boyut, çalışma kapsamında tasarlanmış oranlarda harmanlanarak tüm karışımlarda ana agrega malzeme olarak kullanılmıştır.

2.1.4. Lif çimento plaka tozu

Gazbeton üretimlerinde genellikle temel karışım bileşeni ana agrega olarak kuvars, kuvarsit veya kuvars kumu kullanılmaktadır. Gazbeton üretiminde gözenekli yapıya sahip ve düşük birim ağırlıklı malzeme kullanımı üzerine yapılan bir seri ön çalışmada hafif agregaların gazbeton harcında yoğunluk farkı sebebiyle yüzdüğü ve dolayısıyla arzu edilen düzeylerde homojen karışımların elde edilemediği tespit edilmiştir. Gazbeton bileşiminde hafif agrega kullanımını mümkün kılabilmek ve agreganın olası bu dezavantajını bertaraf edebilmek amacıyla bu çalışma kapsamında karışımlarda yüksek selüloz lif içeriğine sahip lif çimento plaka tozu dolgu materyali olarak kullanılmıştır. Ortala yoğunluğu 1400 kg/m³ olan lif çimento plaka örnekleri piyasadan temin edilerek, öncelikle havalandırılmalı bir etüvde 70±5 °C sıcaklıkta kurutma işlemine tabii tutulmuştur. Sonrasında laboratuvar ortamında öğütülmüş ve 1 mm boyut altında sınıflandırılarak lif çimento plaka tozu “LÇPT” dolgu malzemesi olarak tüm karışımlarda kullanılmıştır.

2.1.5. Mikro silika

Çalışmada kullanılan mikro silika malzeme, Antalya Eti Elektrometalurji A.Ş. tesislerinde ferrosilisyum alaşımlarının üretiminde elde edilen bir yan üründür. Ferrosilisyum, silikoferrokrom baca tozları olarak endüstriyel atık formunda kazanımı olan mikro silika temin edilerek tüm karışımlarda sabit oranda mineral katkı olarak kullanılmıştır. Mikro silika çok yüksek puzolanik özelliği sebebiyle ATAOG test örneklerinin hazırlanmasında dayanım artırıcı, matris yapıyı güçlendirici mineral katkı olarak değerlendirilmiştir.

2.1.6. Alüminyum tozu

Test örneklerinin hazırlanmasında hava sürükleyici ve genleştirici ajan olarak %99.6 saflık derecesinde nano partikül boyutunda alüminyum tozu piyasadan temin edilerek kullanılmıştır.

Hazırlanan karışımda kirecin sönme işlevi sürecinde açığa çıkan ısı etkisiyle alüminyum tozları reaksiyon vererek aktif duruma gelmektedir (Teng ve ark., 2012; Chen ve ark., 2013). Ayrıca, bu çalışma kapsamında karma suyu olarak ısıtılmış su kullanımı sebebiyle, karışımların ısı değeri daha yüksek olması sağlanarak alüminyum tozunun aktifliği artırılmıştır. Alüminyum tozu hava sürükleyici ve oluşan kimyasal reaksiyonlar sonucu hidrojen gazı açığa çıkararak gaz boşluklarını oluşturuca ajan olarak kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen ATAOG örnekleri yoğunluk değerlerinin farklılaşmasında en önemli karışım bileşeni olarak 4 ayrı oranda alüminyum tozu kullanılmıştır.

2.1.7. Diğer kimyasal katkılar

Test örneklerinin hazırlanmasında tüm karışımlarda sabit oranlarda üç ayrı kimyasal katkı piyasadan temin edilerek kullanılmıştır. Kimyasal katkıları: Sodyum sülfat, sodyum hidroksit ve kalsiyum klorürdür. Bu katkıları toz forma olup, herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın karışımlara ilave edilmiştir.

Sodyum sülfat birçok endüstriyel ürünün üretiminde nötr bir tuz olarak kullanılır. Kimyasal formülü Na_2SO_4 olan katı, beyaz renkli ve kristalize formda toz şeklinde bir malzemedir. ATAOG test örneklerinin hazırlanmasında sodyum sülfat köpürtücü ve gözenek artırıcı katkı materyali olarak karışımlara ilave edilmiştir. Diğer katkı materyali sodyum hidroksit olup, NaOH kimyasal formüle sahip inorganik bileşiktir. NaOH kostik ve/veya kostik soda olarak da bilinmekte olup, yüksek pH değeri sebebiyle ATAOG test örneklerinin hazırlanmasında pH dengeleyici ve karma suyu varlığıyla birlikte tepkime vererek kısa bir sürede karışımın mevcut sıcaklığının artmasına ve sıcaklığın en az 20 dakika süreyle stabil kalmasına neden olabilmektedir. Bu sıcaklık etkisiyle oluşan kimyasal reaksiyonların hızlandırılması amacıyla karışımlara ilave edilmiştir.

ATAOG test örneklerinin priz süresini kısaltmak ve erken mukavemet sağlamak amacıyla priz hızlandırıcı amacıyla toz formda kalsiyum klorür ($CaCl_2$) tüm karışımlarda sabit oranda ilave edilmiştir. Yüksek oranlarda kalsiyum klorür kullanımı genellikle gazbeton ürünlerde basınç dayanımını olumsuz etkileyen bir katkı olarak bilinmektedir. Bununla birlikte organik bileşikler ile beraber otoklav kürelemesi yapılan gazbeton ürünlerinde aşınmalara neden olabilmesi sebebiyle karışım bileşenlerinde klor çok arzu edilmemektedir. Ancak, bu çalışmada kalsiyum klorür katkı oranı basınç dayanımını olumsuz etkilemeyecek düşük bir düzeyde kullanılmıştır. Diğer taraftan, ATAOG test örneklerinin priz süreci normal ortam koşullarında küreleme yapıldığı ve otoklav kürelemesi yapılmadığı için, küreleme aşamasındaki olası aşınma gibi dezavantaj da oluşmamıştır.

2.1.8. Su

Karışımlarda gerekli kimyasal reaksiyonların hızlı bir şekilde gerçekleşebilmesi amacıyla ortalama 75 ± 5 °C sıcaklığa ısıtılmış çeşme suyu kullanılmıştır. Tüm karışımlarda sıcak karma suyu sabit sıcaklık ve sabit oranda kullanılmıştır.

2.2. Karışım tasarımı ve örneklerin hazırlanması

Dört farklı alüminyum kullanım oranında gruplandırılarak hazırlanmış otoklavsız gazbeton örneklerinde Alaçatı-Alapetra taşının karışım bileşenleri ile uyumu, örneklerin teknik özelliklerini incelemek amacıyla her bir grupta üçer seri ATAOG test örnekleri hazırlanmıştır. Karışımlar ağırlıkça sırasıyla %0.13, %0.11, %0.08 ve %0.06 oranlarında alüminyum tozu kullanılarak gruplandırılmıştır. Bu gruplar AT1-AT3, AT4-AT6, AT7-AT9 ve AT10-AT12 olarak kodlanmıştır. Her bir grup karışımında Alaçatı-Alapetra taşı volkanik gözenekli agrega olarak üç ayrı seride ağırlıkça sırasıyla %30 FA + %70 CA, %50 FA + %50 CA ve %70 FA + %30 CA oranlarında kullanılarak karşılaştırmalı analizlerin yapılabileceği örnekler elde edilmiştir. Bu her üç seride ince boyut ve iri boyut olarak çalışmada tanımlanan Alapetra taşının boyut etkisi ve test örneklerinin performansına olan etkilerinin analizi amaçlanmıştır. ATAOG test örnekleri için tasarımılandırılan karışım kombinasyonları Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. ATAOG test örnekleri karışım oranları (ağırlıkça %)

Numune	Çimento	0/45 µm Alapetra (FA)	45/1000 µm Alapetra (CA)	CaO	LÇPT	Mikro Silika	Al	Na ₂ SO ₄ +NaOH +CaCl ₂	Su/Katı
AT1	28	16.4	38.2	10	3	2.5	0.13	1.74	0.60
AT2	28	27.3	27.3	10	3	2.5	0.13	1.74	0.60
AT3	28	38.2	16.4	10	3	2.5	0.13	1.74	0.60
AT4	28	15.2	35.5	11	6	2.5	0.10	1.74	0.60
AT5	28	25.3	25.3	11	6	2.5	0.10	1.74	0.60
AT6	28	35.5	15.2	11	6	2.5	0.10	1.74	0.60
AT7	28	14.0	32.7	12	9	2.5	0.08	1.74	0.60
AT8	28	23.3	23.3	12	9	2.5	0.08	1.74	0.60
AT9	28	32.7	14.0	12	9	2.5	0.08	1.74	0.60
AT10	28	12.8	29.9	13	12	2.5	0.06	1.74	0.60
AT11	28	21.4	21.4	13	12	2.5	0.06	1.74	0.60
AT12	28	29.9	12.8	13	12	2.5	0.06	1.74	0.60

Çizelge 2’den görüldüğü gibi tüm karışımlarda ağırlıkça %28 çimento, %2.5 mikro silika, toplamı %1.74 Na₂SO₄+NaOH+CaCl₂ sabit oranlarda kullanılmıştır. Karışımların kıvamı ve uygulanabilirlik durumu üzerine yapılan ön deneysel çalışmalar ışığında tüm karışımlarda 0.60 su/katı oranının kullanımı en ideal bulgu olduğu belirlenmiş ve tüm karışımlarda bu sabit oranda karma suyu miktarı belirlenmiştir. Karışım tasarımında farklı yoğunluk değerlerinde ATAOG örnekleri elde edilmesi de hedeflendiği için ilk grup karışımlarında (AT1-AT3) ağırlıkça %10 sönmemiş kireç CaO ve %3 oranında da LÇPT sabit değerlerde kullanılmıştır. Diğer karışım gruplarında ise CaO ve LÇPT oranları artırılarak uygulanmıştır. İkinci grup karışımlarında (AT4-AT6) CaO ve LÇPT sırasıyla ağırlıkça %11 ve %6, üçüncü grup karışımlarında (AT7-AT9) ağırlıkça %12 ve %9 ve dördüncü grup karışımlarında ise (AT10-AT12) ağırlıkça %13 ve %12 olarak uygulanmıştır. CaO ve LÇPT oranlarındaki bu artış miktarları, ATAOG örneklerinin elde edilmesinde oluşan kimyasal reaksiyon sonucunda gerçekleşen gözeneklilik oranı ve karışımın dökümü sonrasında oluşan genleşme oranlarını dengelemek amacıyla önceden laboratuvar ön tetkik örnek çalışmalarında edinilen teknik tecrübeye dayanılarak tasarımılandırılmıştır.

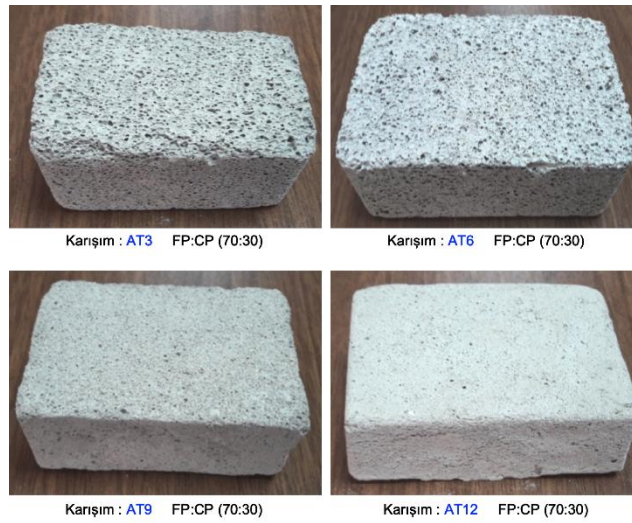
ATAOG örneklerinin hazırlanması için karışım kombinasyonundaki katı maddeler üç ana partide harmanlanarak karışımlara dahil edilmiştir. İlk önce Alapetra taşının iki ayrı boyutu belirlenen oranlarda kuru toz formunda harmanlanmış ve sonrasında bu harmandaki agrega malzemelerin yüzey gerilimlerinin değişimi amacıyla ıslatılarak ön nemlendirme işlemine tabi tutulmuştur. İkinci parti malzeme olarak çimento, kireç, LÇPT ve mikro silika belirlenmiş oranlarda tartılarak homojen bir toz karışım elde edilecek şekilde harmanlanmıştır. Üçüncü parti malzeme harmanı olarak ise alüminyum tozu ve Na₂SO₄ + NaOH + CaCl₂ katkıları ayrı bir kap içinde karıştırılarak homojen toz karışım elde edilmiştir. Daha sonra Alapetra agrega karışımı ve çimento + diğer ana malzeme harmanı aynı bir kap içerisine konularak düşük devirli bir karıştırıcı ile 3 dakika süreyle karıştırılmıştır. Sıcaklık değeri ortalama 75±5 °C’ye ısıtılmış su, bu karışıma ilave edilmiş ve karıştırma işlemi devam ederken, vakit kaybı olmaksızın üçüncü parti karışım olarak hazırlanmış alüminyum + katkı maddelerinden oluşan karışım, eş zamanlı olarak karıştırıcıdaki harca eklenerek ortalama 4 dakika süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma sürecinde, kullanılan alüminyum miktarına da bağlı olmak koşuluyla yer yer kimyasal reaksiyonun daha karıştırma aşamasında başladığı gözlenmiştir. Homojen bir karıştırma işlevi sonrası 100 x 100 x 120 mm boyutlu çelik kalıplara ve ayrıca serbest boyutta plastik dikdörtgen şekilli kalıplara, kalıp yüksekliğinin ortalama 2/3 nispetinde dolumu yapılarak herhangi bir vibrasyon ve sıkılama işlemi yapılmaksızın numune dökümleri gerçekleştirilmiştir. Her bir karışım kombinasyonundan 12 adet örnek dökümü yapılmıştır. Ayrıca kalınlığı en az 50 mm olacak şekilde 3’er adette levha formu kalıplara örnek dökümleri yapılmıştır. Dökümü yapılan kalıplar daha sonra, ortalama sıcaklığı 60±10 °C’lik hava sirkülasyonlu bir etüvde en az 4 saat süreyle ön kürleme işlemine tabi tutulmuştur. Ön kürleme işlemi sonrası numuneler etüvden alınarak 18 saat ortalama +22 °C sıcaklıktaki bir ortamda kür işlemi yapılmıştır. Bu süreçte, numunelerde kimyasal reaksiyon sonucu gelişen genleşme miktarları da ayrıntılı olarak kaydedilmiştir. Kür işlemi tamamlanmış her bir örnek kalıplardan çıkarılmış ve nihai boyutları

hassas bir boyut ölçer ile belirlenerek kaydedilmiştir. Boyut ölçüm değerleri kullanılarak numunelerin priz sonrası genişleme yüzde değerleri hesaplanmıştır. Bununla birlikte, her bir numune 1, 3, 5, 7, 14, 21, 28 ve 48. günlerde birim ağırlıkları tartılarak, bünyesinden nem atma ve kuruma miktarları saptanmıştır. 28 ve 48. günlerde her bir ATAOG test örneğinin birim ağırlık, gözeneklilik, su emme, basınç dayanımı ve ısı iletkenlik katsayısı gibi değerleri belirlenmiştir. ATAOG test örneklerinin birim hacim ağırlıkları TS EN 1015-10 “Kâgir harcı – Deney metotları- Bölüm 10: Sertleşmiş harcın boşluklu kuru birim hacim kütlelerinin tayini” standardına (TS, 2007) uygun olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında yapılan diğer tüm analizlerde ise TS EN 771-4 “Kâgir birimler – Özellikler – Bölüm 4: Gazbeton kâgir birimler” standardı (TS, 2015) ve ilgili standartların öngördüğü prensipler uygulanmıştır. Dökümler sonucu elde edilen ATAOG test örneklerinin sembolik görünümü Şekil 4’te verilmiştir. Test örneklerinin ısı iletkenlik değeri ölçümleri için laboratuvar ölçekli Sıcak Kutu (Hot Box) yöntemi kullanılmıştır. Sıcak Kutu yönteminde test örneği, opsiyonel olarak 0°C ile +55°C arasında değişen sıcaklık ortamları için ısı iletkenlik ölçümü yapılabilmektedir. Ölçüm sırasında, örneğin her bir yüzeyindeki ısı değeri, yüzeyde bir karelaç oluşturacak şekilde en az 9’ar noktadan ölçülmüştür. Isı iletkenlik ünitesi, ısı kutusu (sıcak oda) olarak adlandırılan bölümde, bir elektrikli ısıtıcı, numunenin yerleştirildiği bölüm ve soğuk odadan oluşmaktadır. Soğuk ve sıcak odanın her ikisinde de yer alan ısı sensörleri, zarar görmeden örnek yüzeyine tam olarak temas ettirilerek örnek yüzey sıcaklık değerleri 0.1°C hassasiyetle ölçülmüştür. Verilen ısının kontrolü, sürekli değişebilen (20-400 watt) akım ile sağlanabilmekte ve test cihazı, ısı geçişinin üç boyutlu olması nedeniyle, hatalar minimize edilerek tasarımılandırılmıştır. Sıcaklık verilerini kaydetmeden önce, numunenin kararlı duruma gelmesi sağlanmış olup, kararlı duruma ulaştıktan sonra veri kaydına başlanmıştır. Düzenek içine yerleştirilmiş test numunesinin her iki yüzeyinde istenen sıcaklık farkı ısıtıcıya uygulanan elektriksel güç (Q_T , Watt) vasıta ile sağlanmış ve yüzeyler arasındaki sıcaklık farkı ölçüm değerlerinden ortalama değer olarak (ΔT , °C) belirlenmiştir. Test örneğinin ısı iletkenlik değeri yalnız bir şekilde (λ , W/mK), aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\lambda = \frac{Q_T \times d}{A \times \Delta T} \quad (1)$$

Burada;

- λ = Test örneğinin ısı iletkenlik değeri, (W/mK),
- Q_T = Isıtıcıya uygulanan elektriksel güç, (Watt),
- d = Numune kalınlığı, (m),
- A = Isıtma bölümünde ısıtılan alan, (m²),
- ΔT = Yüzeyler arasındaki sıcaklık farkı, (°C),



Şekil 4. ATAOG test örneklerinin sembolik görünümü.

3. Bulgular ve Tartışma

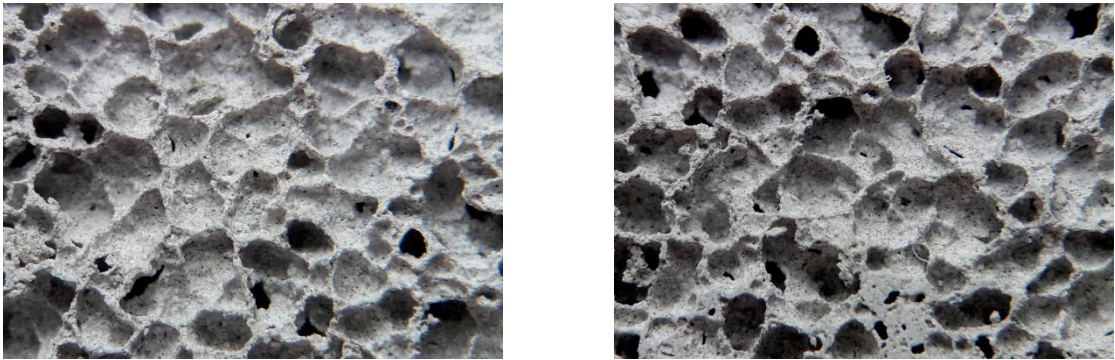
Tüm ATAOG test numunelerinin 28 gün kür sonrası birim hacim kütle, gözeneklilik, genişleme oranı, basınç dayanımı ve ısı iletkenlik değerleri, her bir karışımda bulunan iki ayrı boyut Alapietra taşının toplamı (ΣAT) ve agregaların toplamına (ΣA) olan oranı (Toplam Alapietra taşı/ Agregaların toplamı) değişiminde sırasıyla Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. ATAOG test örneklerinin analiz bulguları

Numune	$\Sigma AT / \Sigma A$	Birim Hacim Kütle (kg/m^3)	Gözeneklilik Oranı (%)	Genleşme Oranı (%)	Basınç Dayanımı (MPa)	Isı İletkenlik Katsayısı (W/mK)
AT1	0.76	331	56.20	22.26	0.73	0.086
AT2	0.76	349	54.40	19.15	0.87	0.095
AT3	0.76	383	51.49	17.68	0.96	0.105
AT4	0.70	415	49.70	15.53	0.99	0.107
AT5	0.70	445	49.54	14.63	1.06	0.108
AT6	0.70	488	45.10	13.00	1.14	0.129
AT7	0.65	515	47.34	13.34	1.23	0.136
AT8	0.65	554	43.50	10.75	1.51	0.132
AT9	0.65	593	40.10	11.77	1.47	0.151
AT10	0.59	620	37.50	11.69	1.43	0.157
AT11	0.59	665	39.60	9.78	1.73	0.163
AT12	0.59	717	35.30	8.00	1.77	0.189

3.1. Mikroskopik analiz

ATAOG test numunelerinin 28 gün kür sonrası oluşan matris yapılarının genel formu, mikro yapısı, gözeneklilik olgusunun karakteristiği, gözenek büyüklükleri ve dağılımın homojenliği, karışım kombinasyonlarında yer alan inorganik kökenli ana materyallerin matris yapıda görünüşleri ve özellikle Alapietra taşının gazbeton örneklerinin yapısal gelişimindeki etkisini analiz edebilmek amacıyla bir dizi mikroskopik analizler yapılmıştır. Otoklavsız gazbeton üretiminde Alapietra taşı kullanımını temsilen hazırlanan test örneklerinden farklı karışım kombinasyonlarının etkileşimlerini ve oluşan matris yapılarındaki farklılıkları irdelemek amacıyla burada 7 farklı test örneğinin sırasıyla AT2, AT3, AT4, AT6, AT7, AT8 ve AT12 kodlu karışımlara ait mikroskopik görselleri sembolik olarak Şekil 5 – Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 5. AT2 örneği matris yapısı genel görünümü. Şekil 6. AT3 örneği matris yapısı genel görünümü.

Şekil 5 ve Şekil 6 irdelendiğinde görüldüğü üzere, karışım kombinasyonunda %0.13 alüminyum tozu oranının gazbeton örneğinin genişmesinde oldukça etken olduğu ve matris yapıda gözeneklerin büyük çaplı oluşumlar şeklinde geliştiği görülmektedir. AT2 karışımında %50 FA+ %50 CA oranlarında Alapietra taşı yer alıp, AT3 karışımında ise bu oranlar %70 FA+ %30 CA'dır. Eş değer Alüminyum oranlı ancak yüksek oranda ince boyut Alapietra taşı kullanımlı karışımda (AT3) gözenek çapı

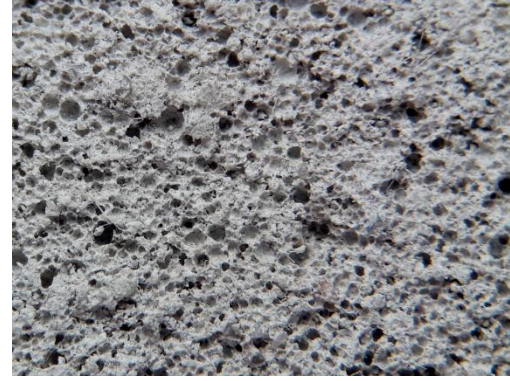
oluşumlarının AT2'ye göre daha düşük düzeyde olduğu gözlenmiştir. Matris yapıyı görüntülemek üzere mikroskop ortamında çekimi yapılan tüm fotoğraflar dijital bir formatta ayrı ayrı dijital görüntüleme ve piksel renk analizlerinin yapılabildiği bir paket program yazılımı ile analiz edilmiştir. Bu amaçla entegre bir coğrafi bilgi sistemi olan ArcGIS™ yazılımı (Töreayen ve ark., 2010) kullanılmıştır. Dijital fotoğraflaması yapılan tüm numunelerin fotoğrafları ArcGIS™ programında açılmış ve bir görüntüde bir noktanın (grid code) yüzdesel dağılımının hesaplanması amacıyla ilk olarak fotoğraf piksellerine ayrılmıştır. Sonrasında analizi yapılacak fotoğraf bölümünde, farklı piksel renkleri söz konusu ise bu bölge en az 7 ayrı piksel ile tanımlatılarak, taraması yapılan dijital fotoğrafın toplam yüzeyindeki bu piksellerin yüzdesel dağılımları programda hesaplatılmıştır. Elde edilen bu yüzdesel dağılımın toplam değeri, analizi yapılan piksel renklerinin temsil ettiği koşul/durum için matris yapıdaki ağırlıklı yer alma oranı olarak değerlendirilmiştir. Özetle tanımlanan bu dijital görüntüleme tekniğiyle matris yapıdaki gözeneklilik oranları (dijital fotoğraf üzerinde gözeneklerin gözlemlendiği bölümler, bu bölümde yer alan en az 7 adet ayrı piksel rengin fotoğraf üzerinde tanımlanması) analiz edildiğinde, program çıktısında elde edilen piksel renklerin toplam yüzdesel değeri AT3 karışımı için %54.9, AT2 karışımı için ise %51.9 olarak belirlenmiştir. Bu bağlamda AT3 karışımının AT2 karışımına göre yaklaşık %3 oranında daha az gözenek oluşturduğu belirlenmiştir. Bu da doğal olarak matrisin birim kütlelerinin daha yüksek değerinde olmasını sağlayacaktır. Bu karışımlarda LÇPT'nin katkı miktarı düşük olduğu için, malzemenin genleşme olgusunu bastırıcı veya önleyici bir davranış sergilemediği ve ayrıca büyük çaplı gözeneklerin oluşmasına da engel teşkil etmediği görülmüştür. Kullanılan LÇPT miktarının, karışımda Alapetra taşının çimentolu kekin oluşumunda yüzeyde birikimini ve ayrışmasını önleyerek, matris yapıda ana agrega rolü üstlenmesini sağlamıştır. Bununla birlikte bu matris yapıda oluşan gözeneklerin heterojen bir dağılım sergilediği ve yer yer gözenekler arası geçişlerin oluşabildiği, diğer bir deyişle bağlantılı boşluklu bir matris formu olduğu görülmüştür. Bu davranış, malzemenin mukavemet değerinin de göreceli olarak zayıflayacağını temsil etmektedir.



Şekil 7. AT4 örneği matris yapısı genel görünümü. Şekil 8. AT6 örneği matris yapısı genel görünümü.

Şekil 7 ve Şekil 8, AT4 ve AT6 karışım tasarımı test örneklerine aittir. Bu her iki karışımda ağırlıkça %0.10 alüminyum tozu kullanılmış olup, genleştirici ajan miktarı karışımda düşmüştür. Ayrıca, AT4 karışımında %30 FA+%70 CA oranlarında Alapetra taşı kullanılmış olup, AT6 karışımında ise bu oranlar %70 FA+%30 CA'dır. Otoklavsız gazbeton örneklerinin genleşmesinde alüminyum tozunun %0.13'lük oranına kıyasla bu karışımlarda daha az etkin olduğu görülmektedir. Matris yapıda oluşan gözeneklerin, genleştirici ajan alüminyum miktarı azaldıkça hem oranı hem de gözenek büyüklüklerinin azaldığı görülmektedir. Ancak, gözeneklerin matris yapıda, bir önceki seri karışımlara kıyasla daha düzenli bir form kazanmaya başladıkları görülmüştür. Bu davranışta, alüminyum tozu miktarının etkinliği önemli olduğu kadar, karışımda yer alan Alapetra taşı boyut oran dağılımı ve ayrıca LÇPT'nin katkı miktarı da önem arz etmektedir. Matris yapı mikroskopik görsellerinin ön analiz değerlendirmelerine göre Alapetra taşı tane boyutu incelidikçe ve eş zamanlı bu boyuttaki malzemenin kullanım oranı arttıkça, karışımda artan LÇPT miktarıyla birlikte daha düzenli ve daha küçük çaplarda gözenek oluşumları meydana gelmiştir. ArcGIS™ yazılımı kullanılarak dijital görüntüleme tekniğiyle gözenekleri temsil eden piksel renklerinin program üzerinde tanımlatılarak taranması sonucu program çıktısında elde edilen piksel renklerin toplam yüzdesel değeri AT4 karışımı için %50.2, AT6 karışımı için ise %45.7 olarak belirlenmiş olup, AT6 karışımının AT4 karışımına göre yaklaşık %4.5 oranında daha az gözenekli yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, oluşan

gözeneklerin bir önceki serideki gözenek olgusunda gözlemlenen bağlantılı boşluklu formun kısmen bu karışım tasarımlarında minimize olmaya başladığı da ayrı bir bulgu olarak kaydedilmiştir. Bu da malzeme yapısını daha kompakt bir form kazanmasına ve mukavemet değerinin iyileşmesine de katkı sağlamaktadır.



Şekil 9. AT7 örneği matris yapısı genel görünümü. Şekil 10. AT8 örneği matris yapısı genel görünümü.

Şekil 9 ve Şekil 10, AT7 ve AT8 karışım tasarımlı test örneklerine aittir. Bu her iki karışım da genleştirici ajan miktarı ağırlıkça %0.02 oranında düşürülerek %0.08 oranında kullanılmıştır. Matris yapıda mikroskobik olarak çok sayıda küçük gözenek oluşumlarının varlığı genleştirici ajanın oranının düşüşü açıkça fark edilmektedir. AT7 karışımında %30 FA+%70 CA oranlarında Alapetra taşı kullanılmış olup, AT7 karışımında ise bu oranlar %50 FA+%50 CA'dır. Bu her iki karışım da eşdeğer oranda alüminyum toz oranı kullanılmış olmasına rağmen, AT7 örneğinde görüldüğü üzere AT8'e kıyasla CA agrega miktarının daha yüksek oluşu, matris yapıda yer yer daha büyük gözenek oluşumu meydana getirmiştir. Bu gözeneklerin toplam matris içerisinde daha düzensiz bir saçılımda yer aldığı da dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, bu karışım grubunda LÇPT katkı miktarının da önceki diğer karışım gruplarına oranla %3 birimlik artışla, Alapetra tanelerinin yoğunluk ayrışması oluşturmaksızın daha düzenli bir dağılım sergilemesini mümkün kılmıştır. Bu çalışma kapsamında LÇPT katkı oranının optimum kullanımının tespiti ile Alapetra tanelerinin yoğunluklarının düşük ve doğal gözenekliliğine rağmen, çimentolu kek malzemenin oluşumunda yüzeyde birikme oluşturmada ve taneler arası ayrışması olmaksızın homojen özellikli bir karışım elde edilebildiği tecrübe edinilmiştir. Yukarıda da özetle tanımlandığı üzere, ArcGIS™ yazılımı kullanılarak dijital görüntüleme tekniğiyle gözenekleri temsil eden piksel renklerinin program üzerinde tanımlatılarak taranması sonucu program çıktısında elde edilen piksel renklerin toplam yüzdesel değeri AT7 karışımı için %48.4, AT8 karışımı için ise %44.6 olarak belirlenmiş olup, AT7 karışımının AT8 karışımına göre yaklaşık %3.8 oranında daha az gözenekli yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, genleşme oranları arasında da %2.6'lık bir fark oluşmuştur. Fotoğraf analizlerinde yüzdesel piksel yoğunluk oranı analiziyle elde edilen veriler irdelendiğinde alüminyumun tozunun, LÇPT katkı oranının bu karışımlardaki kullanım düzeyleri, matris yapıdaki gözeneklerin yaklaşık %85'e yakınının bağlantısız boşluklu form oluşmasına ve daha homojen bir karakteristik sergilemesine sebep olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Gözenek çaplarının düşüşü ve gözeneklilik oranının da azalması, matris yapının kısmen yoğunluğunun artmasına ve dayanım değerinin iyileşmesini sağlamıştır.

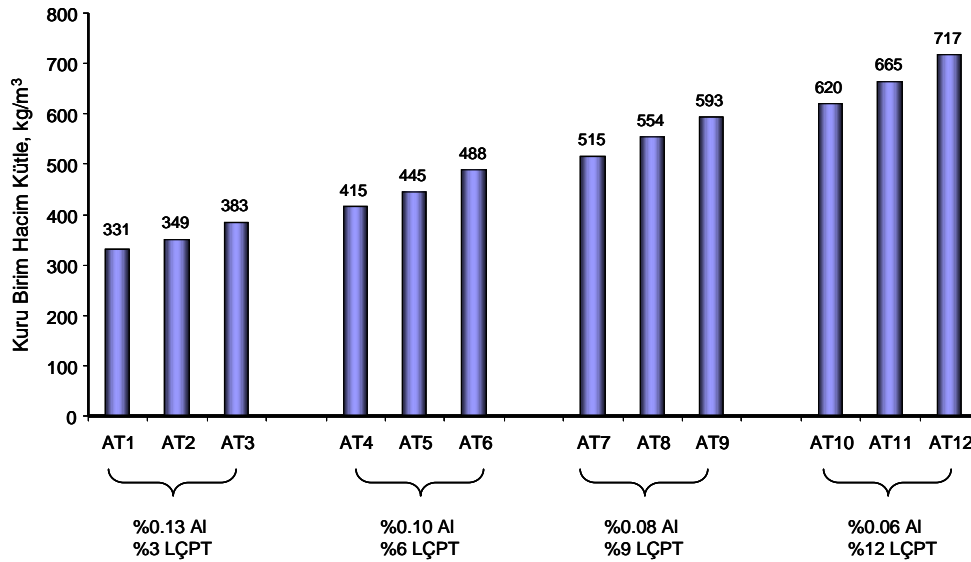


Şekil 11. AT12 örneği matris yapısı genel görünümü.

Şekil 11 AT12 kodlu karışım tasarımını temsil etmektedir. Bu karışımında geliştirici ajan miktarı çalışma kapsamında uygulanan en düşük oran olup ağırlıkça %0.06'dır. Ayrıca LÇPT katkı oranının %12 gibi en yüksek oranda kullanımı, matris yapının görselinde de görüldüğü üzere genişlemenin çok çok daha düşük düzeylerde gerçekleştiği görülmektedir. Bu karışım tasarımında LÇPT'nin yüksek kullanım oranı, karışımında katkı bünyesinde yer alan selüloz lif oranının varlığının artmasına paralel olarak, Alapetra taşının yaş taze harçtaki davranışını daha baskın hale getirerek, oluşan kimyasal reaksiyonlar etkisinde ATAOG örneğinin yeterince genişmesini baskılamıştır. Bu sebeple, çok daha düşük gözenek çaplı ve düşük gözeneklilik oranında bir matris oluşmakta ve hemen hemen daha dolu forma yakın bir yapısal özellik sergilemektedir. Bu durum, ATAOG test numunesinin birim ağırlığının artırmış ve daha mukavemetli bir yapısal özellik kazandırmıştır.

3.2. Yoğunluk, gözeneklilik ve genişleme oranı

Tüm ATAOG test numunelerinin karışım bileşenlerine bağlı 28 gün sonrası etüv kurusu birim hacim kütle değerleri analiz edilmiş olup, bulgular Şekil 12'de verilmiştir.

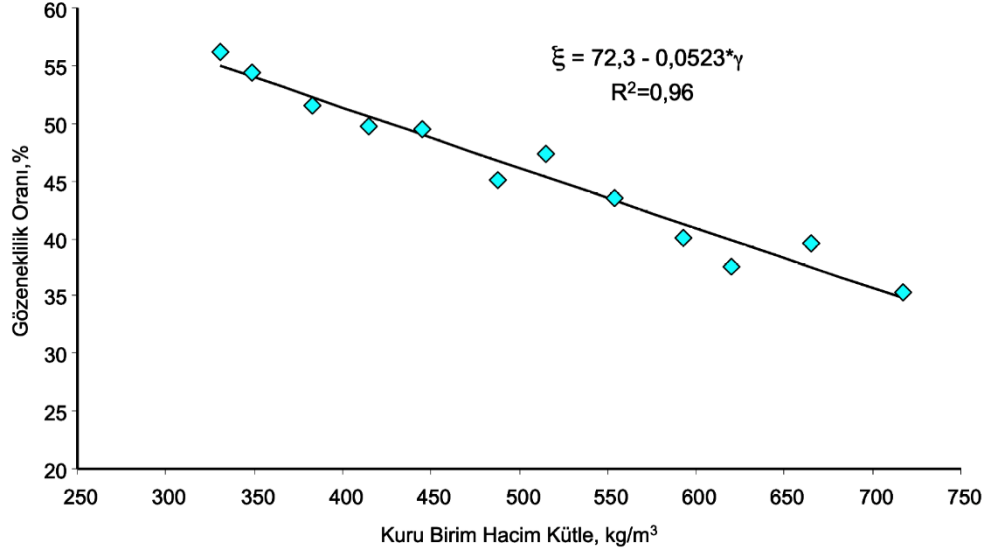


Şekil 12. ATAOG test numunelerinin birim hacim kütle analizi.

Karışımında alüminyum oranı düştükçe, kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan matris yapının yoğunluk değeri artmaktadır. Alüminyum tozunun (Al) geliştirici katkı ajanı olarak kullanımı, gözenek oluşumuna etken en önemli parametre olarak görülmektedir. Al oranı arttıkça, matris yapı daha fazla oranda genişmekte, daha gözenekli bir form kazanmakta ve buna bağlı olarak yoğunluk düşüşüyle birlikte malzeme hafiflemektedir. AT1 – AT3 karışım grubunda kuru birim hacim kütle “ γ ” değerleri 331-383 kg/m³ aralığında değişmiştir. Bu grupta karışım tasarımında ince boyut Alapetra taşı oranı AT1'den AT3'e doğru sırasıyla ağırlıkça %30, %50 ve %70 oranında volkanik agrega harmanında değişmiştir. İnce boyut agrega oranı arttıkça, tasarımında kullanılan LÇPT ve CaO oranlarının da etkisiyle kısmen daha düşük genişmeler oluşmuş ve matris yoğunluğu göreceli olarak artmıştır. Bu grup içerisinde ince boyut Alapetra taşı kullanım oranının %40 artışı, malzeme yoğunluğunu yaklaşık %15.7 artırmıştır. Diğer üç karışım grubunda da benzer etkileşim gözlenmiş olup, sırasıyla, AT4 – AT6 örneklerinde yoğunluk değişimi 415-488 kg/m³, AT7 – AT9 örneklerinde yoğunluk değişimi 515-593 kg/m³ ve AT10 – AT12 örneklerinde ise yoğunluk değişimi 620-717 kg/m³ aralığındadır. Buradan görüldüğü üzere, karışımındaki Al tozu, CaO ve LÇPT oranları optimize edildiğinde 4 ayrı yoğunluk sınıfında gazbeton örnekleri elde edilebilmektedir. Sektörel uygulamalarda kâgir birim olarak kullanılacak malzemelerin özellikle yoğunluk değerleri gerek teknik özelliklerinin değişiminde gerekse uygulama alanının tanımlanmasında ayrı bir önem arz eder. Bu bağlamda, genel bir eğilim olarak kâgir birimler için yoğunluk sınıfları 350±50 kg/m³ (I.grup); 450±50 kg/m³ (II.grup); 550±50 kg/m³ (III.grup)

ve $650 \pm 50 \text{ kg/m}^3$ (IV.grup) olarak öngörülebilmektedir. Çalışma kapsamında ATAOG test örneklerinin bu dört ayrı grupta yer alabilecek malzeme yoğunlukları elde edilebildiği görülmüştür.

Atmosfer basıncı altında 96 saat su emme sonucu ATAOG test örneklerinin suya doygun hale gelerek değişmez kütleyle ulaştığı belirlenmiş ve bu süre sonunda su emme oranı değerleri, bu çalışma programında test örneklerinin gözeneklilik oranları “ ξ ” olarak kabul edilmiştir. Buna göre, test örneklerinin karışımındaki Al, CaO ve LÇPT kullanım oranına bağlı olarak %35.3 - %56.2 aralığında değişmiştir. Al oranı arttıkça gözeneklilik oranı da artış eğilimindedir. Diğer bir yaklaşımla, dijital görüntüleme ve analiz tekniğiyle gözenekleri temsil bölgeler için piksel yoğunluğu olarak tanımlanmış sayısal değerlerin de çok düşük bir sapma değeriyle deneysel olarak tespit edilen bu gözeneklilik oran değerlerine yakınsak sonuçlar oluşturduğu da gözlemlenmiştir. Tüm test numunelerinin gözeneklilik değişimi ve matris yapının birim hacim kütlesi “ γ ” ilişkisi Şekil 13’te analiz edilmiştir.

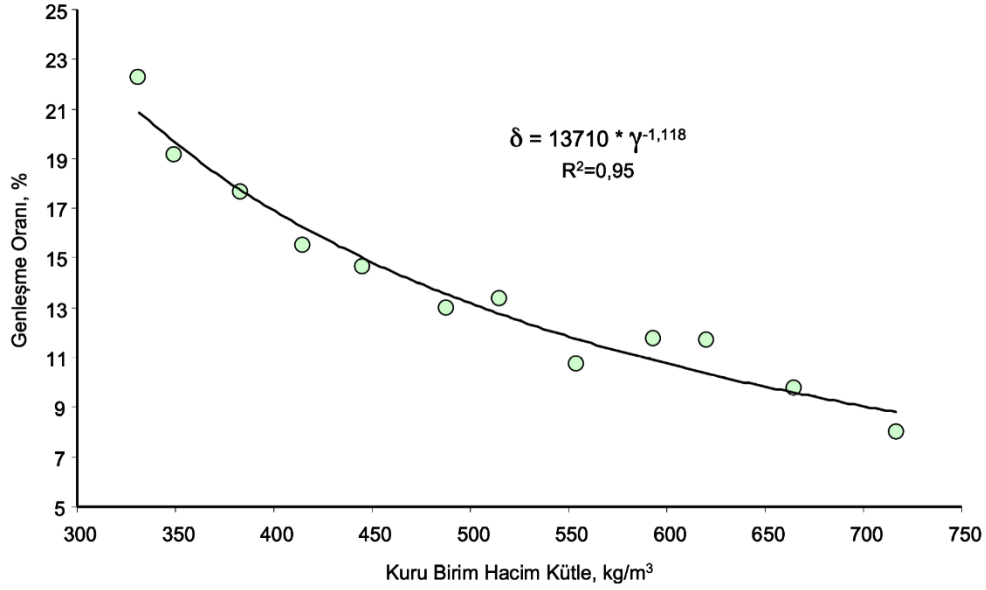


Şekil 13. Birim hacim kütle – gözeneklilik ilişkisi.

Test örneklerinin birim hacim kütlesi arttıkça, gözeneklilik oranı düşmektedir. Birim ağırlık değişimi ile gözeneklilik oranı arasında lineer kabul edilebilecek bir ilişkinin varlığı burada dikkat çekmektedir. Düşük yoğunlukta bir otoklavsız gazbeton malzeme kullanımı ihtiyaç duyulduğunda, gözenekliliği yüksek bir matris yapı ve karışım bileşiminde de daha yüksek oranda Al genişletici katkı ajanı kullanımının gerek duyulduğu görülmektedir. Alapetra taşı tane boyut aralığı ve kullanım oranı ile LÇPT katkı oranı optimize edildiğinde gerek gözeneklilik gerekse yoğunluk değeri dengelenebilir bir özellik oluşturmaktadır. Gazbeton örneklerinin üretim sürecinde matris yapılarının gözenekliliğine etken olan bir diğer durum ise döküm işlemi sonrası oluşan genişleme miktarıdır. Genişleme oranı yüksek olan karışım tasarımları, gözenek çapları görece daha büyük ve daha yüksek gözeneklilik oranına sahip malzeme matrislerinin oluşumunu mümkün kılmaktadır. Çalışmada tasarımı analiz edilen dört ayrı karışım grubundaki ATAOG test örneklerinin genişleme oranları “ δ ” sırasıyla, %22.26-%17.68, %15.33-%13.00, %13.34-%11.77 ve %11.69-%8.00 aralığında azalarak değişmektedir. Al oranı azaldıkça genişlemede azalmıştır. Ancak eşdeğer Al kullanım oranlı karışımlarda ince boyut Alapetra taşı oranı arttıkça, genişleme oranı düşmüştür. İnce boyut agreganın birim yoğunluğunun iri boyutlu formuna göre daha yüksek olması, kimyasal reaksiyon sürecinde genişlemesini azaltıcı yönde etkilemektedir. Yüksek genişleme olgusu beklenen karışımlar için agreganın birim yoğunluk değerinin düşük olması önem kazanmaktadır. Bu bağlamda, çalışmada elde edilen tüm örneklerin belirlenen genişleme oranları “ δ ” ile malzeme yoğunlukları “ γ ” arasındaki ilişki Şekil 14’de grafiksel olarak verilmiştir.

Şekil 14 irdelendiğinde görüldüğü üzere, örneklerin γ değeri arttıkça genişleme oranları lineer olarak azalmıştır. Ancak, malzeme yoğunluğu özellikle 650 kg/m^3 ve üzeri değerlere ulaştığında genişleme oranındaki azalış eğilimi de daha istikrarlı hale gelmektedir. Genişleme davranışı düşük olan test örneklerinin gözeneklilik oranının da beklenildiği üzere düştüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte, düşük genişleme olgularına sahip matris yapılarında daha homojen gözenek dağılımları oluşmakta ve

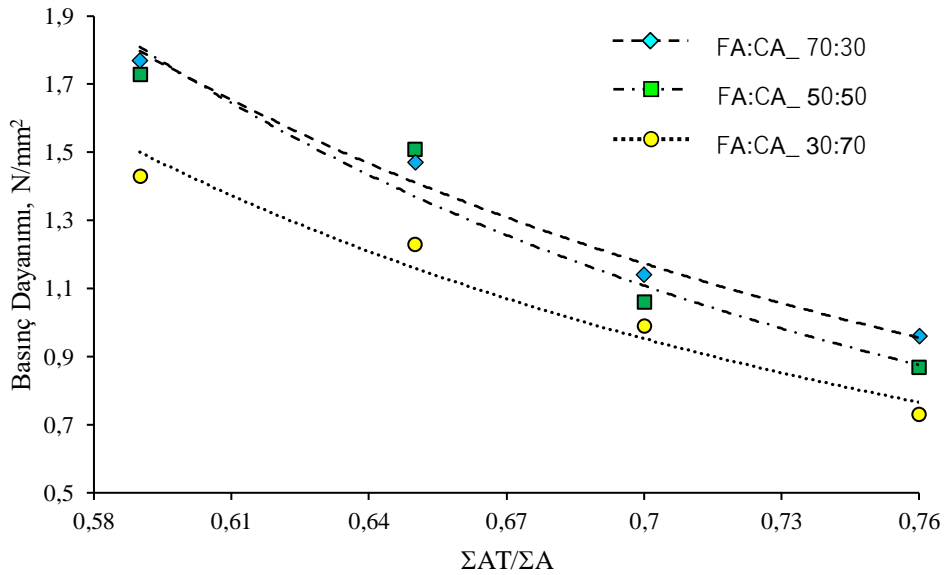
kapalı gözenek olgusunun artmasına paralel olarak gözenekler arası geçişin de önemli ölçülerde azaldığı belirlenmiştir. Bu olgu, malzeme yapısına aynı zamanda mukavemet kazandırmakta olup, taşıyıcılık özelliğini artırmaktadır.



Şekil 14. Birim hacim kütle – genleşme oranı ilişkisi.

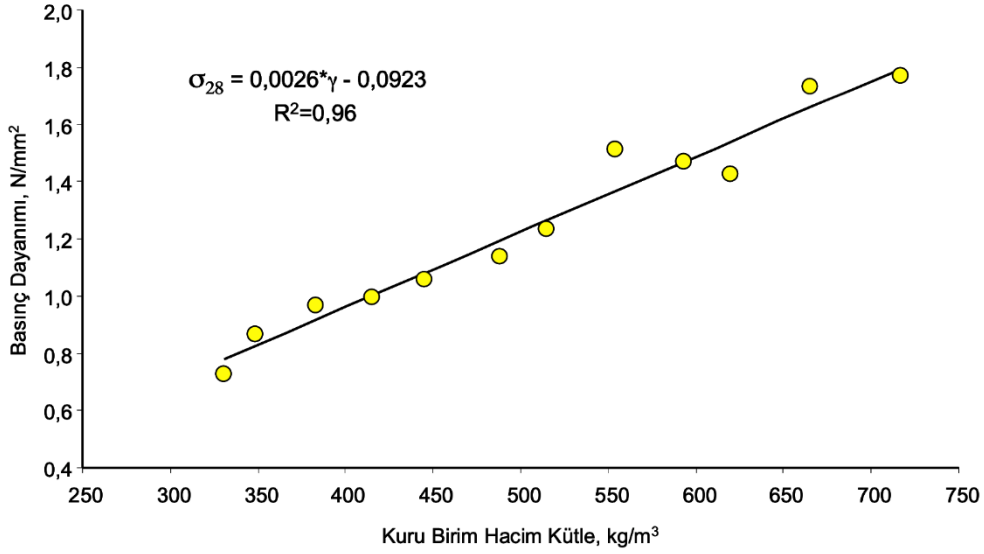
3.3. Basınç dayanımı

Kâgir duvar elemanı olarak kullanılacak yapı elemanlarında basınç dayanım özelliği, taşıyıcılık karakteristiğini doğrudan etkileyen en önemli parametrelerdendir. Tüm ATAOG test örneklerinin elde edilen basınç dayanım değerleri irdelendiğinde dayanıma etkileyen ana parametreler olarak karışımda bulunan Alapetra Taşı (ΣAT) ve agregaların toplamına (ΣA) oranı " $\Sigma AT/\Sigma A$ ", birim hacim kütle, oluşan gözeneklilik ve genleşme oranı değişimdir. ATAOG test örneklerinin dayanım değerleri karışımdaki Al, CaO ve LÇPT kullanım oranına bağlı olarak $0.73 \text{ N/mm}^2 - 1.77 \text{ N/mm}^2$ aralığında değişmiştir. Yapılan analizlerde $\Sigma AT/\Sigma A$ oranı değişimine bağlı basınç dayanım ilişkisi Şekil 15'de verilmiştir.



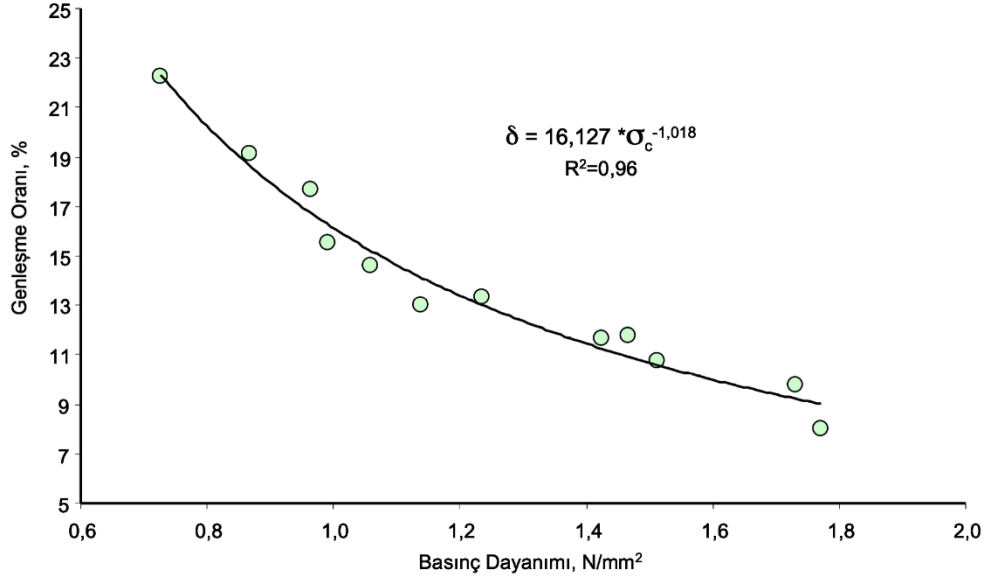
Şekil 15. $\Sigma AT/\Sigma A$ oranı – basınç dayanımı ilişkisi.

$\Sigma AT/\Sigma A$ oranı arttıkça genel eğilim olarak basınç dayanımı düşmektedir. Ancak, karışımdaki FA:CA oranlarındaki değişim, test örneğinin dayanımını etkilemektedir. Karışımda CA oranı arttıkça dayanım değeri düşmektedir. Örneğin, eşdeğer Al, CaO ve LÇPT kullanım oranı AT1-AT3 karışım grubunda, %70 CA oranlı test örneğinin dayanımı 0.73 N/mm^2 iken %30 CA oranlı test örneğinin dayanımı 0.96 N/mm^2 'dir. CA kullanım oranının artışı buradaki test örneklerinin dayanımı yaklaşık %31.5 oranında düşürmüştür. Benzer karakteristik davranış, diğer karışım gruplarında da görülmüştür. Basınç dayanımındaki bu zayıflamanın sebebi, CA agreganın tane iriliği sebebiyle matris yapıda daha yüksek çaplarda gözenek oluşması ve malzemenin daha kırılğan bir davranış kazanmasıdır. Bununla birlikte test örneğinin birim hacim kütle " γ " değişimi de dayanımını doğal olarak etkileyen bir diğer faktör olarak görülmektedir. Tüm test örneklerinin 28 gün sonrası basınç dayanımı " σ_{28} " ile yoğunluk değerleri arasındaki değişim Şekil 16'de verilmiştir.



Şekil 16. Birim hacim kütle – basınç dayanımı ilişkisi.

Birim hacim kütle arttıkça, test örneklerinin basınç dayanımı da artmaktadır. Malzeme matrisi daha mukavemet kazanmaktadır. Bu analizde elde edilen istatistiksel yaklaşımla, Alapetra taşı kullanımlı gazbeton örneklerinin uygulama yerine uygunluk durumunu etüt etmek amacıyla yoğunluk – dayanım değeri arasındaki etkileşimlerin kestirimi yapılabilir. Diğer bir analiz irdelemesinde ise matris yapının basınç dayanım değeri arttıkça, bu matris yapının üretimi sırasında genleşme davranışının daha düşük düzeylerde olduğu tespit edilmiştir. Bu karakteristik davranış ise Şekil 17'de irdelenmiştir.



Şekil 17. Basınç dayanımı – genleşme davranışı etkileşimi.

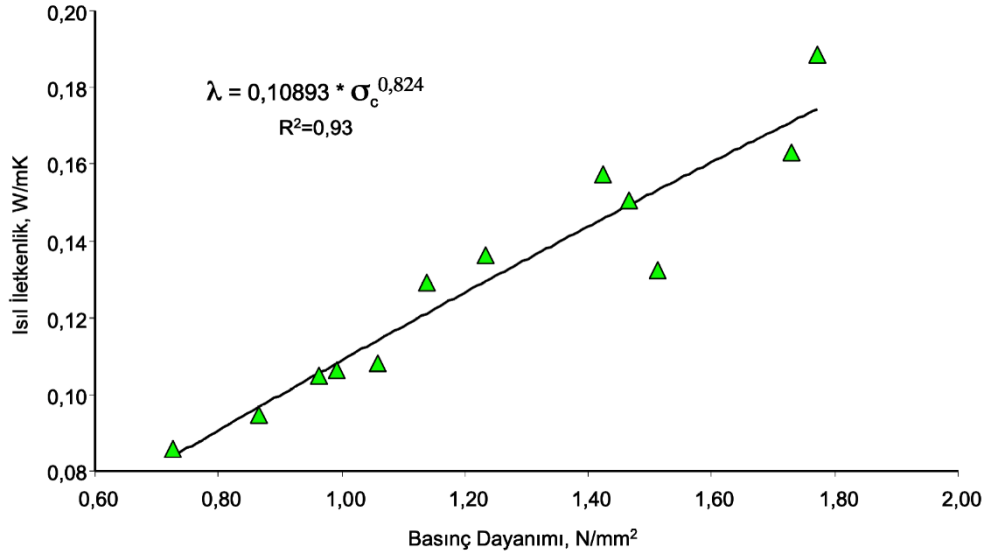
Şekil 17 irdelendiğinde görüldüğü gibi, Alapietra taşı kullanımlı gazbeton örneklerinin genleşme davranışında genleşme oranı arttıkça basınç dayanımının düştüğü ve daha zayıf karakteristikte bir matris yapı kazandığı görülmüştür. TS EN 771-4 “Kâgir birimler - özellikler - Bölüm 4: Gazbeton kâgir birimler” standardı ve ilgili standartları irdelendiğinde, gazbetonun kâgir duvar elemanı olarak basınç dayanım değerinin $1,5 \text{ N/mm}^2$ ’den daha az olmaması (TS EN 771-4 Madde 5.5) öngörülmüştür. Diğer taraftan, uygulama ve kullanım amacı dikkate alındığında gazbeton blok elemanlarını inşaat endüstrisinde hafif agregalı betondan mamul hafif yapı elemanı kâgir duvar bloklarına benzer ürünler olarak da düşünmek mümkündür. Bu bağlamda, hafif agregalar kullanılarak üretilmiş betonların dayanım değerleri esas alınarak RILEM (*International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures - Uluslararası İnşaat Malzemeleri, Sistemleri ve Yapıları Laboratuvarları ve Uzmanları Birliği*) (RILEM, 1978) tarafından oluşturulan teknik dokümantasyonlarda üç farklı beton uygulama alanı sınıflandırılmıştır. Bunlar: Sınıf I “Yapısal betonlar-Taşıyıcı özellikteki betonlar”, Sınıf II “Yapısal ve Yalıtım amaçlı betonlar” ve Sınıf III “Dolgu ve yalıtım amaçlı betonlar”dır. Bu gruplar içerisinde yapısal betonlar genellikle taşıyıcı ve yüksek mukavemet gerektiren hafif beton türlerini temsil etmektedir. Ayrıca sertleşmiş hafif betonun basınç dayanımı, yoğunluk ve ısı iletkenlik değerleri bu sınıflandırma sisteminde temel parametreler olarak öngörülmüştür (RILEM, 1978). Bu teknik değer limitleri Çizelge 4’de verilmiştir. Çalışmada ATAOG test örnekleri için elde edilen basınç dayanım değerlerinin hiçbiri Sınıf I yapısal beton ve Sınıf II yapısal ve yalıtım amaçlı beton dayanım gereksinimlerini karşılamamıştır. ATAOG test örneklerinin bu çalışmada basınç dayanımları $0,73 \text{ N/mm}^2 - 1,77 \text{ N/mm}^2$ aralığında olduğu için örneklerin tamamı ancak Sınıf III dolgu ve yalıtım amaçlı betonlar için öngörülen dayanım limitlerini sağladığı görülmektedir. TS EN 771-4 Madde 5.5’de gazbeton elemanlar için öngörülen minimum $1,5 \text{ N/mm}^2$ ’lik basınç dayanım değerinin AT8, AT11 ve AT12 karışım tasarımlarında elde edildiği görülmüştür. Diğer taraftan, RILEM limitlerine göre dolgu ve yalıtım amaçlı hafif betonlar için minimum öngörülen dayanım değerinin $> 0,5 \text{ N/mm}^2$ ’lik değeri esas alındığında, ATAOG test örneklerinin hazırlanmasında kullanılan karışım tasarımları ve karışım bileşenlerinin kullanımıyla elde edilen otoklavsız gazbeton birimlerin dolu formda duvar örgüsünde dolgu ve/veya yalıtım amaçlı kâgir blok elemanların uygulanmasında kullanılabileceğini göstermiştir. Bu çalışma kapsamında irdelenen karışım tasarımları ile ancak taşıyıcı olmayan özellikte otoklavsız gazbeton elemanları üretilebileceği öngörülebilmektedir. Çalışma kapsamında tasarımılanan karışımlara, otoklavsız koşullarda kürlenme sürecinde gazbeton harcının mukavemetini artırıcı farklı özelliklerdeki katkı maddeleri ilave edildiğinde, burada elde edilen mukavemet değerlerinden görece daha yüksek değerlerin elde edilebileceği de öngörülebilmektedir.

Çizelge 4. Hafif agregalı beton gereksinimleri (RILEM, 1978)

Sınıf	I	II	III
Hafif betonun amacı	Yapısal	Yapısal ve Yalıtım	Yalıtım
Basınç Dayanımı (N/mm ²)	> 15.0	> 3.5	> 0.5
Etüv kuru yoğunluk (kg/m ³)	< 2000	tanımlanmamış	tanımlanmamış

3.4. Isı iletkenlik

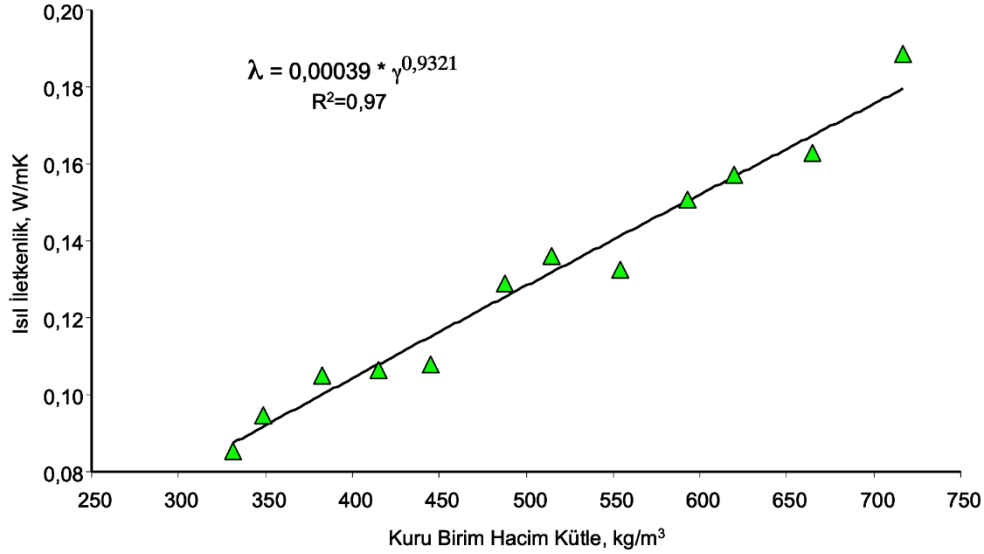
Alternatif karışım bileşenleri ve üretim yöntemleri ile üretilmiş gazbeton kagir elemanların binalarda taşıyıcı olmayan dolgu duvar ve yalıtım amaçlı uygulamalarında ürün olarak kullanımları dünyada yaygın bir uygulamadır (Ropelewski & Neufeld, 1999; Melnyk ve ark., 2013; Poznyak & Melnyk, 2014; Walczak ve ark., 2015; Koutný & Opravil, 2016). Plaka normlu olarak dökümleri yapılmış ATAOG test örneklerinin ısı iletkenlik değerleri analizlerle belirlenmiş olup, Al, CaO ve LÇPT kullanım oranına bağlı olarak 0.086 W/mK – 0.189 W/mK aralığında değişmiştir. Çalışmada tasarımı analiz edilen dört ayrı karışım grubundaki ATAOG test örneklerinin ısı iletkenlik değerleri sırasıyla 0.086 W/mK – 0.105 W/mK (AT1-AT3:1. grup), 0.107 W/mK–0.129 W/mK (AT4-AT6: 2. grup), 0.136 W/mK – 0.151 W/mK (AT7-AT9: 3. grup) ve 0.157 W/mK–0.189 W/mK (AT10-AT12: 4. grup) elde edilmiştir. Karışımdaki Al oranı arttıkça, artan gözeneklilik, azalan birim hacim kütle değerine bağlı olarak ısı iletkenlik değerinin de azaldığı görülmektedir. Test örneğinin ısı iletkenlik değerinin düşük olması, o malzemenin alternatiflerine göre daha yüksek ısı yalıtım özelliği sergileyebileceğini temsil eder. Örneğin betonun ısı iletkenlik değeri yoğunluğuna ve iç bileşenlerine bağlı olmak şartıyla, 0.58 W/mK’den 3.85 W/mK’e kadar yükselebilir (Asadi ve ark., 2018). Isı yalıtım amacıyla kullanımı olan köpük betonun ısı iletkenlik değerleri, 1100 kg/m³ birim ağırlığa kadar 0.40 W/mK’e kadar düşebilmektedir (Asadi ve ark., 2018). Bu bağlamda, kagir elemanlar ile oluşturulan duvarların ısı yalıtım özelliklerinin iyileştirilmesi, duvar örgüsünde kullanılan elemanın ısı iletkenlik değerinin mümkün olduğunca düşük değerlerde olması avantaj sağlar. Bu nedenle, ATAOG test örneklerinden düşük ısı iletkenlik değeri sağlayan karışımlar, daha yalıtımlı karışım tasarımları olarak düşünülebilir. Ancak, bu ürünlerin dayanım değerleri dikkate alındığında ise tersine bir karakteristik sergileyebilmektedir. Diğer bir deyişle, genel bir eğilim olarak ısı iletkenlik değeri iyileşen bir malzemenin, gözeneklilik oranının da artışına paralel olarak dayanımı düşmektedir. Bu olgu ATAOG test örnekleri için analiz edilmiş olup, bulgular Şekil 18’de verilmiştir.



Şekil 18. Basınç dayanımı – ısı iletkenlik davranışı etkileşimi.

Şekil 18 irdelendiğinde basınç dayanımı arttıkça, ısı iletkenlik değeri de artmaktadır. Bu grafiksel analizde tecrübe edinilen yaklaşım, Alapetra taşı ve benzeri kayaların agrega olarak kullanıldığı otoklavsız gazbeton karışımlarının belirlenmiş dayanım değerlerine bağlı ısı iletkenlik

değeri kestirimi yapılabilecektir. Gazbeton örneklerinin ısı iletkenlik değeri basınç dayanım değeri bir fonksiyonu olarak ilişkilendirildiği kadar, benzer bir olgu kuru birim hacim kütle değeri ile de ilişkilendirilebilmektedir. Bu yaklaşımın grafiksel gösterimi ise Şekil 19’da verilmiştir. Çalışma bulgularına göre TS EN 771-4 standardında öngörülen minimum 1.5 N/mm² basınç dayanım limiti dikkate alındığında AT8 karışımı 1.51 N/mm²’lik basınç dayanımı ve 0.132 W/mK’lik ısı iletkenlik değeri ile en iyi karışım olarak öngörülebilir. Kâgir blok elemanların ısı iletkenlik değeri düşük olması, eşdeğer bir genişlikteki daha yüksek ısı iletkenlik değerine sahip başka bir blok elemana göre daha yüksek enerji verimliliği sağlamaktadır. Kâgir blok elemanlarıyla örülmüş duvar birimlerin enerji verimliliği dikkate alındığında, RILEM limitlerine göre AT5 karışımının sağladığı basınç dayanımı >1 Nmm²’lik değeri ile diğer karışımlar arasında daha avantajlı bir karışım tasarımı oluşturduğu düşünülebilir.



Şekil 19. Kuru birim hacim kütle – ısı iletkenlik davranışı etkileşimi.

ATAOG test örneklerinin birim hacim kütle değeri arttıkça ısı iletkenlik değeri de lineer bir eğilimle artmaktadır. Diğer bir deyişle ısı yalıtım değeri kötüleşmektedir. Diğer bir eğilim ise karışımdaki $\Sigma AT/\Sigma A$ oranı arttıkça (daha fazla volkanik esaslı ve gözenekli agrega kullanıldıkça) gazbeton örneklerinin ısı iletkenlik değeri düşmektedir. RILEM (1978) dokümantasyonunda duvar örgüsünde dolgu veya yalıtım amaçlı kullanılacak kâgir blok elemanları için öngörülen ısı iletkenlik limiti <0.30 W/mK’dir (Çizelge 4). ATAOG test örneklerinin tamamı RILEM’in öngördüğü bu teknik limiti karşılamaktadır. Ancak, yalıtım performansının daha yüksek düzeylerde olduğu duvar birimi elde edebilmek için birim ağırlığı düşük, gözeneklilik oranı yüksek ve homojen bir matris karakteristiğine sahip gazbeton kâgir birimin kullanımı önem kazanmaktadır. 18 Aralık 2013 tarihli TS 825 (2013) standardının revizyonunda farklı derece gün bölgeleri bağlamında Türkiye 5 ayrı ısı bölgesi olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelere göre en fazla değer olarak kabul edilmesi tavsiye edilen ısı geçirgenlik U değerleri 1. Bölge için $U \leq 0.66$ W/m²K, 2. Bölge için $U \leq 0.57$ W/m²K, 3. Bölge için $U \leq 0.48$ W/m²K, 4. Bölge için $U \leq 0.38$ W/m²K ve 5. Bölge için $U \leq 0.36$ W/m²K olarak öngörülmüştür. Bu limit değerlere göre, ATAOG karışım tasarımlarıyla 20 cm genişlikte kâgir blok üretimi düşünüldüğünde elde edilen ısı iletkenlik değerleri bağlamında AT1 – AT9 aralığındaki tüm karışımlar ile üretilecek kâgir blok elemanların 1. Bölge için gerekli olan U limit değerlerini sağladığı görülmektedir. Bununla birlikte, AT1 – AT6 aralığındaki tüm karışımlar ile üretilecek kâgir blok elemanların ise 2. Bölge için, AT1 – AT3 aralığındaki tüm karışımlar ile üretilecek kâgir blok elemanların ise 3. Bölge için gerekli olan U limit değerlerini sağladığı görülmektedir. 20 cm genişliğindeki ATAOG karışım tasarımlarıyla üretilecek kâgir blok elemanlarının 4. ve 5. Bölge için öngörülen U değerlerini sağlayamadıkları belirlenmiştir. Ancak, 20 cm genişlik yerine kâgir blok elemanları 25 cm genişlikte üretildiğinde artan ısı direnç sebebiyle AT1 – AT3 aralığındaki tüm karışımlar ile üretilecek kâgir blok elemanların 4. Bölge için, ayrıca AT1 – AT2 aralığındaki tüm karışımlar ile üretilecek kâgir blok elemanların ise 5. Bölge için

gerekli olan U limit değerlerini sağlayabileceği öngörülmektedir. Buradaki ısı geçirgenlik U değerleri hesabı, kâgir blok elemanların yalın ve sıvasız formda kullanılmaları durumu için değerlendirilmiştir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, Alaçatı taşı ocak kesim artığı olarak nitelendirilen malzemenin otoklavsız gazbeton üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre;

1. Gazbeton harcında hafif agrega kullanıldığında, bu agregaların yoğunluğu sebebiyle yaş harç içerisinde yüzeye çıktığı ve yaş harcın genellikle heterojen bir yapıya büründüğü tecrübe edilmiştir. Bu sorunu bertaraf etmek için karışım dizaynında LÇPT kullanılmıştır. Bununla birlikte LÇPT'nin malzemenin genleşme olgusunu bastırıcı veya önleyici bir davranış sergilemediği ve ayrıca büyük çaplı gözeneklerin oluşmasına da engel teşkil etmediği görülmüştür.
2. Karışımlarda alüminyum tozu kullanım oranının artması beklendiği gibi gözenek oranını ve gözenek boyutunu artırmıştır.
3. Sektörel uygulamalarda kâgir birim olarak kullanılacak malzemelerin özellikle yoğunluk değerleri gerek teknik özelliklerinin değişiminde ve gerekse uygulama alanının tanımlanmasında ayrı bir önem arz eder. Bu bağlamda, genel bir eğilim olarak kâgir birimler için yoğunluk sınıfları $350 \pm 50 \text{ kg/m}^3$ (I. grup); $450 \pm 50 \text{ kg/m}^3$ (II. grup); $550 \pm 50 \text{ kg/m}^3$ (III. grup) ve $650 \pm 50 \text{ kg/m}^3$ (IV. grup) olarak öngörülebilmektedir. Çalışma kapsamında ATAOG test örneklerinin bu dört ayrı grupta yer alabilecek malzeme yoğunlukları elde edilebildiği görülmüştür.
4. Çalışmada tasarımı analiz edilen dört ayrı karışım grubundaki ATAOG test örneklerinin genleşme oranları “δ” sırasıyla, %22.26-%17.68, %15.33-%13.00, %13.34-%11.77 ve %11.69-%8.00 aralığında azalarak değişmektedir. Al oranı azaldıkça genleşmede azalmıştır. Ancak eşdeğer Al kullanım oranlı karışımlarda ince boyut Alapetra taşı oranı arttıkça, genleşme oranı düşmüştür. İnce boyut agreganın birim yoğunluğunun iri boyutlu formuna göre daha yüksek olması, kimyasal reaksiyon sürecinde genleşmesini azaltıcı yönde etkilemektedir. Yüksek genleşme olgusu beklenen karışımlar için agreganın birim yoğunluk değerinin düşük olması önem kazanmaktadır.
5. $\Sigma AT/\Sigma A$ oranı arttıkça genel eğilim olarak basınç dayanımı düşmektedir. Ancak, çalışmada ATAOG test örnekleri için elde edilen basınç dayanım değerlerinin hiçbiri Sınıf I yapısal beton ve Sınıf II yapısal ve yalıtım amaçlı beton dayanım gereksinimlerini karşılamamıştır. ATAOG test örneklerinin bu çalışmada basınç dayanımları $0.73 \text{ N/mm}^2 - 1.77 \text{ N/mm}^2$ aralığında olduğu için örneklerin tamamı ancak Sınıf III dolgu ve yalıtım amaçlı betonlar için öngörülen dayanım limitlerini sağladığı görülmektedir.
6. Çalışmada tasarımı analiz edilen dört ayrı karışım grubundaki ATAOG test örneklerinin ısı iletkenlik değerleri sırasıyla $0.086 \text{ W/mK} - 0.105 \text{ W/mK}$ (AT1-AT3: 1. grup), $0.107 \text{ W/mK} - 0.129 \text{ W/mK}$ (AT4-AT6: 2. grup), $0.136 \text{ W/mK} - 0.151 \text{ W/mK}$ (AT7-AT9: 3. grup) ve $0.157 \text{ W/mK} - 0.189 \text{ W/mK}$ (AT10-AT12: 4. grup) elde edilmiştir. Literatürdeki bazı değerlerle karşılaştırıldığında ($0.085-0.60 \text{ W/mK}$) (Straube & Walther, 2011; Jin ve ark., 2016; Qu ve ark., 2020), çalışma kapsamında üretilen otoklavsız gazbeton örneklerini ısı iletkenlik değerlerinin beklentiyi karşılayacak düzeyde olduğu söylenebilir.
7. Çalışma bulgularına göre TS EN 771-4 standardında öngörülen minimum 1.5 N/mm^2 basınç dayanım limiti dikkate alındığında AT8 karışımı 1.51 N/mm^2 'lik basınç dayanımı ve 0.132 W/mK 'lik ısı iletkenlik değeri ile en iyi karışım olarak öngörülebilir. Ancak, ısı iletkenlik değerinin daha düşük değerlerde olması, kâgir blok elemanının daha yüksek enerji verimli bir uygulamayı gündeme getirmesi sebebiyle, RILEM limitlerine göre AT5 karışımının sağladığı basınç dayanımı $>1 \text{ Nmm}^2$ 'lik değeri ile diğer karışımlar arasında daha avantajlı bir karışım tasarımı oluşturduğu düşünülebilir.
8. TS 825 (2013) standardında Türkiye için öngörülen 5 farklı bölgeye ait ısı geçirgenlik limitleri dikkate alındığında, AT1-AT9 aralığındaki tüm karışımlar ile üretilen kâgir blok elemanların 1. Bölge için AT1 – AT6 aralığındaki tüm karışımlar ile üretilen kâgir blok elemanların ise 2. Bölge için, AT1 – AT3 aralığındaki tüm karışımlar ile üretilen kâgir blok elemanların ise 3. Bölge için gerekli olan U limit değerlerini sağladığı görülmektedir.

20 cm genişliğindeki ATAOG karışım tasarımlarıyla üretilecek kâgir blok elemanlarının 4. ve 5. Bölge için öngörülen U değerlerini sağlayamadıkları belirlenmiştir. Ancak, 20 cm genişlik yerine kâgir blok elemanları 25 cm genişlikte üretildiğinde artan ısı direnç sebebiyle AT1 – AT3 aralığındaki tüm karışımlar ile üretilecek kâgir blok elemanların 4. Bölge için, ayrıca AT1 – AT2 aralığındaki tüm karışımlar ile üretilecek kâgir blok elemanların ise 5. Bölge için gerekli olan U limit değerlerini sağlayabileceği öngörülmektedir.

Kaynakça

- Asadi, I., Shafiqh, P., Hassan, Z. F. B. A., & Mahyuddin, N. B. (2018). Thermal conductivity of concrete—A review. *Journal of Building Engineering*, 20, 81-93. doi: 10.1016/j.jobbe.2018.07.002
- Awang, H., Noordin, M. N., Ismail, M. R., & Hussein Al-Haidary, M. H. M. (2010, Aralık). *Properties of hardened foam concrete*. Proceeding of 4th. International Conference on Built Environment in Developing Countries, Penang, Malezya.
- Chen, X., Zhao, Z., Hao, M., & Wang, D. (2013). Research of hydrogen generation by the reaction of Al-based materials with water. *Journal of Power Sources*, 222, 188-195. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.078
- Gündüz, L., Kalkan, Ş. O., & Aydoğdu, N. K. (2016, Ekim). *İzmir-Alaçatı taşının kuru karışım hafif beton agregası olarak kullanılabilirliği üzerine teknik bir analiz*. 8th International Aggregates Symposium, Kütahya, Türkiye.
- Gündüz, L., Kalkan, Ş. O., & Ertan, F. (2017). Mikronize edilmiş İzmir-Alaçatı Alapetra taşının yalıtımlı kompozit dolgu harci üretiminde kullanımı üzerine bir inceleme. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13(2), 503-514. doi: 10.18466/cbayarfbe.319931
- Hlaváček, P., Šmilauer, V., Škvára, F., Kopecký, L., & Šulc, R. (2015). Inorganic foams made from alkali-activated fly ash: Mechanical, chemical and physical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 35, 703–709. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.024
- Jin, H. Q., Yao, X. L., Fan, L. W., Xu, X., & Yu, Z. T. (2016). Experimental determination and fractal modeling of the effective thermal conductivity of autoclaved aerated concrete: Effects of moisture content. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 92, 589-602. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.08.103
- Jones, M., & McCarthy, A. (2005). Utilising unprocessed low-lime coal fly ash in foamed concrete. *Fuel*, 84, 1398–1409. doi: 10.1016/j.fuel.2004.09.030
- Kalkan, Ş. O., & Gündüz L. (2018). Effect of Porous Aggregate Size on the Techno-Mechanical Properties of Cementless Lightweight Mortars. *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, 5(1), 168-175. doi: 10.31202/ecjse.354569
- Koutný, O., Opravil T., & Pořízka J. (2015). Application of metakaolin in autoclaved aerated concrete technology. *Advanced Materials Research*, 1000, 174-177. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1000.174
- Koutný, O., & Opravil T. (2016). The basics of low volume weight aerated autoclaved concrete preparation. *Materials Science Forum*, 851, 69-74. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.851.69
- Melnyk, A. Y., Poznyak O. R., & Soltysik R. A. (2013). Non-Autoclaved aerated concrete produced using industrial wastes. <https://science.lpnu.ua/sites/default/files/journal-paper/2017/jun/4469/28-melnyk-161-166.pdf> Erişim tarihi: 29.03.2022.
- Özcan, Ş. P., & Gündüz, L. (2021a). Otoklavsız gazbeton kâgir blok elemanlarının üretiminde endüstriyel atık liflerin kullanımı üzerine teknik bir analiz. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 24, 202-212. doi: 10.31590/ejosat.900083
- Özcan, Ş. P., & Gündüz, L. (2021b). Pamuk-sentetik bileşenli lif katkısı ve genişletme ajanı miktarlarının otoklavsız gazbetonun teknik özelliklerine etkileri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(6), 1404-1423. doi: 10.35414/akufemubid.933359
- Poznyak, O., & Melnyk, A. (2014). Non-autoclaved aerated concrete made of modified binding composition containing supplementary cementitious materials. *Budownictwo i Architektura*, 13(2), 127-134. doi: 10.35784/bud-arch.1887

- Qu, M. L., Tian, S. Q., Fan, L. W., Yu, Z. T., & Ge, J. (2020). An experimental investigation and fractal modeling on the effective thermal conductivity of novel autoclaved aerated concrete (AAC)-based composites with silica aerogels (SA). *Applied Thermal Engineering*, 179, 115770. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115770
- RILEM, L. C. (1978). Functional Classification of Lightweight Concrete., 11(4), 281-282. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF02551774.pdf> Erişim Tarihi: 28/03/2022.
- Ropelewski, L., & Neufeld, R. (1999). Thermal inertia properties of autoclaved aerated concrete. *Journal of Energy Engineering*, 125, 59–75. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9402(1999)125:2(59)
- Soultana, A., & Galetakis, M. (2020). Utilization of quarry dust and calcareous fly ash for the production of lightweight cellular micro-concrete—synthesis and characterization. *Buildings*, 10, 214. doi: 10.3390/buildings10120214
- Straube, B., & Walther, H. (2011). AAC with low thermal conductivity. Xella Technologie, Kloster Lehnin. http://gazobeton.org/sites/default/files/sites/all/uploads/acc_with_low_thermal_conductivity.pdf Erişim Tarihi: 28/03/2022.
- Teng, H., Lee, T., Chen, Y., Wang, H. & Cao, G. (2012). Effect of Al(OH)₃ on the hydrogen generation of aluminum–water system. *Journal of Power Sources*, 219, 16-21. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.077
- Töreay, G., Özdemir, İ., & Kurt, T. (2010). *ArcGIS™ 10 Desktop Uygulama Dokümanı*. Ankara, Türkiye: Esri Türkiye, İşlem Şirketler Grubu Eğitim Dokümanları.
- TS EN 1015-10. (2007). *Kâgir harcı-Deney metotları- Bölüm 10: Sertleşmiş harcın boşluklu kuru birim hacim kütlelerinin tayini*. Ankara, Türkiye: TSE.
- TS 825. (2013). *Binalarda Isı Yalıtım Kuralları*. Ankara, Türkiye: TSE.
- TS EN 771-4 (2015). *Kâgir birimler - Özellikler - Bölüm 4: Gazbeton kâgir birimler*. Ankara, Türkiye: TSE.
- Ulykbanov, A., Sharafutdinov, E., Chung, C. W., Zhang, D., & Shon, C. S. (2019). Performance-based model to predict thermal conductivity of non-autoclaved aerated concrete through linearization approach. *Construction and Building Materials*, 196, 555–563. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.147
- Uysal, M., Gündoğdu B. C., & Sümer, M. (2012). Gazbetonun kuruma rötresine bağlayıcı malzeme miktarı değişiminin etkisi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(4), 303-308.
- Walczak, P., Szymański, P., & Różycka, A. (2015). Autoclaved aerated concrete based on fly ash in density 350kg/m³ as an environmentally friendly material for energy-efficient constructions. *Procedia Engineering*, 122, 39-46. doi: 10.1016/j.proeng.2015.10.005



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Dönel Kaplama Yöntemi ile Üretilen Ag Katkılı CuO İnce Filmlerin Yapısal, Optik ve Morfolojik Özellikleri

Şilan BATURAY, İlhan CANDAN*

Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 21280, Diyarbakır, Türkiye

Şilan BATURAY, ORCID No: 0000-0002-8122-6671, İlhan CANDAN, ORCID No: 0000-0001-9489-5324

*Sorumlu yazar e-posta: ilhan.candan@dicle.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 29.03.2022

Kabul: 23.06.2022

Online Aralık 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1094830

Anahtar Kelimeler

Ag,
CuO,
Spin kaplama,
XRD

Öz: Son yıllarda, bakır (II) oksit (CuO) ince filmler benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı araştırmacılardan büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada, gümüş (Ag) katkılı bakır oksit ince filmleri, çeşitli katkı oranlarında dönel kaplama tekniği uygulanarak cam alttaş üzerinde üretildi. Farklı gümüş katkısına bağlı olarak hazırlanan ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri sırasıyla X-ışını kırınım metresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV-VİS spektrofotometrisi kullanılarak incelenmiştir. Ag katkılı CuO filmlerinin XRD desenleri, tüm ince filmlerin polikristal doğaya sahip tenorite yapılı olduğunu göstermiştir. En belirgin yönelimler için stres, düzlemler arası mesafe, kristal büyüklüğü ve dislokasyon yoğunluğu X-ışını kırınımı analizi kullanılarak hesaplandı. En fazla kristal büyüklüğü değeri (111) tercihli yönelimi için katkısız CuO filmine ait olup yüksek kalitede kristalliğe sahip olduğu söylenilebilir. SEM ölçümü, film yüzeylerinde çok küçük bir toplama ile beraber, ince film yüzeylerinde homojen olarak dağılmış nanoyapı parçacıklarının varlığını göstermektedir. SEM görüntülerinin sonucu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile benzer yapıdadır. EDX bağlantılı FEI Quanta 250 FEG taramalı elektron mikroskobu ile filmlerin tabaka kalınlığı yaklaşık olarak 460 nm civarındadır. Ayrıca, elde edilen örneklerin optik özellikleri, UV-VİS spektrofotometrisi kullanılarak bant aralığı ölçümleri, soğurma ve geçirgenlik değerleri türünden analiz edildi. İnce filmlerin ultraviyole-görünür ölçümleri, oda sıcaklığında CuO ince filminin geçirgenlik ve soğurma değerlerinin Ag katkılanma sonucu değiştiği görülmektedir. Aynı şekilde enerji bant aralığı, artan Ag katkı oranına bağlı olarak değişti.

Structural, Optical and Morphological Properties of Ag Doped CuO Thin Films Produced by Spin Coating Method

Article Info

Received: 29.03.2022

Accepted: 23.06.2022

Online December 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1094830

Keywords

Ag,
CuO,
Spin coating,
XRD

Abstract: In recent years, copper(II) oxide (CuO) thin films have attracted great interest from researchers due to their unique physical and chemical properties. In this study, silver (Ag) doped copper oxide thin films were produced on glass substrate by applying rotational coating technique at various additive ratios. Structural, morphological and optical properties of thin films prepared due to different silver doping were investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and UV-VİS spectrophotometry, respectively. XRD patterns of Ag-doped CuO films showed that all thin films were tenorite structured with polycrystalline nature. For the most prominent orientations, stress, interplanetary distance, crystal size and dislocation density were calculated using X-ray diffraction analysis. The highest crystal size value

(111) belongs to the unadulterated CuO film for its preferential orientation, and it can be said to have high quality crystallinity. SEM measurement shows the presence of homogeneously dispersed nanostructure particles on the thin film surfaces, with very little agglomeration on the film surfaces. The result of SEM images is similar to the atomic force microscope (AFM). With the FEI Quanta 250 FEG scanning electron microscope with EDX coupling, the layer thickness of the films is around 460 nm. In addition, the optical properties of the obtained samples were analyzed in terms of band gap measurements, absorption and transmittance values using UV-vis. Ultraviolet-visible measurements of thin films show that the transmittance and absorption values of CuO thin film at room temperature change as a result of Ag doping. Likewise, the energy band gap changed with increasing Ag doping ratio.

1. Giriş

Bakır oksitler, son yıllarda 1.5 den 3 eV'ye kadar değişen enerji bant aralığı değerlerinden dolayı gaz sensör (Deng ve ark., 2016), ince film transistor (Sanal ve ark., 2014), fotoelektrokimyasal hücreler (Chaudhary ve ark., 2004), ince film güneş hücreleri (Bhaumik ve ark., 2014) ve çapraz nokta hafıza (Kang ve ark., 2008) dâhil elektronik ve optoelektronik aygıtlarda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Baturay ve ark., 2022). CuO tabanlı ince filmler, nispeten yüksek optik soğurma özelliği, çevre dostu oluşu, düşük üretim maliyetine sahip olması ve termal olarak sabit olması (Zhang ve ark., 2014) gibi özelliklerinden dolayı oldukça avantajlıdır.

CuO ince filmleri sprey piroliz (Morales ve ark., 2004), atmalı lazer depolama (Menazea & Mostafa, 2020), sol-jel (Jundale ve ark., 2012), kimyasal solüsyon depolama (Dahrul & Alatas, 2016), termal oksidasyon (Valladares ve ark., 2012), termal buharlaştırma (Al-Kuhaili, 2008), kimyasal buhar depolama (Terasako ve ark., 2014) ve dönel kaplama (Singh ve ark., 2019) tekniği gibi çeşitli depolama tekniği kullanılarak elde edilmektedir. Son yıllarda, CuO ince filmler yukarıda bahsedilen teknikler kullanılarak kapsamlı bir biçimde çalışıldı. Bu çalışmalarda, tavlama yöntemleri, depolama sıcaklığı, film kalınlığı, solüsyon püskürtme başlığının uzaklığı, çözücü özelliği ve depolama zamanı gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bu parametreler elde edilen ince filmlerin fiziksel özelliklerini oldukça değiştirmiş ve bu da araştırmacıları farklı katkı maddesi kullanılarak elde edilecek CuO ince filminin fiziksel ve kimyasal özelliğini iyileştirmeye yönlendirmiştir. Panah ve ark. (Masudy-Panah ve ark., 2015) saçırma tekniği kullanarak elde ettikleri CuO ince filmlerinin iletkenliğinin titanyum (Ti) katkısı ile arttığını göstermişler. Ayrıca bu grup n -si üzerine güneş hücreleri yaparak elde ettikleri çalışmada, Ti'nin CuO'nun kısa devre akım değerini ve verimliliğini önemli ölçüde değiştirdiğini buldular. Basith ve ark. (2013) CuO ince filmlerinin enerji bant aralığı değerinin ve ferromanyetik özelliğinin Fe^{2+} iyonlarının katkı miktarına bağlı olarak değiştiğini gösterdiler. El-Sayed ve ark. (2015) dönel kaplama tekniği kullanarak elde ettikleri Fe ve Co katkılı CuO ince filmlerinin optik, yapısal ve fotokatalitik özelliklerini incelediler. Elde ettikleri örnekleri incelediklerinde Co katkılı CuO ince filmlerinin katkısız ve Fe katkılı ince filmlerle karşılaştırıldığında daha iyi fotokatalitik özellik gösterdiğini belirtmişlerdir. Tawfik ve ark. (2019) DC ve AC reaktif magnetron püskürtme tekniği kullanarak hazırladıkları katkısız ve Co katkılı CuO ince filmlerinin direncinin Co katkısının artışına bağlı olarak azaldığını göstermişlerdir.

Son yıllarda birçok araştırmacı, metal nanoparçacıkların ve oksitlerinin, organik makromolekülleri azaltmak için aktif katalizörler olarak kullanılabileceğini keşfetti. Çeşitli metal nanopartiküller arasında, Gümüş nanoparçacıklar (Menazea ve ark., 2018; Elashmawi & Menazea, 2019; Menazea ve ark., 2020) ve bakır oksit nanoparçacıklar (Menazea, 2020) katalitik bozunma olayında mükemmel özellik göstererek araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmüştür. Metal oksitler arasında, bakır oksitler, toksik olmayan, düşük maliyetli, doğana bol miktarda bulunması, sentezlenmesinin kolay oluşu ve mükemmel fotovoltaiik özellikleri göstermesinde dolayı büyük ilgi görmüştür. CuO elektriksel, katalitik, optik, antibakteriyel ve mekanik karakterizasyonla ilgili geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Maruyama, 1998; Bhaumik ve ark., 2014; Xing ve ark., 2019; Xing ve ark., 2020; Goktas ve ark., 2022).

Katkılama, CuO ince filminin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bununla birlikte, Ag katkısı hakkında çok az deneysel çalışma mevcuttur. Bu nedenle, Ag

katkısının CuO ince filminin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini daha iyi anlamak için daha fazla deneysel çalışmaya ihtiyaç vardır. CuO filmleri ile ilgili çalışmalar sınırlı olmakla birlikte; dönel kaplama tekniği ile hazırlanan Ag katkılı CuO ince filmlerinin yapısal ve optik özellikleri üzerindeki etkileri hakkında sınırlı bilgi vardır ve dönel kaplama tekniği ile elde edilen Ag katkılı CuO filmleri bugüne kadar kapsamlı bir biçimde araştırılmamıştır. Bu çalışmada, Ag katkılı CuO ince filmlerinin kristal yapısı, morfolojik ve optik özellikler konusunda daha fazla çalışmalara ihtiyaç duyulduğunda, farklı katkı oranlarında Ag eklenerek CuO ince filmleri dönel kaplama yöntemi kullanılarak cam alttaş üzerinde oluşturulmuştur. Bu nedenlerden dolayı, bu çalışmada, katkısız ve Ag katkılı CuO ince filmleri dönel kaplama metodu kullanılarak elde edilmiş ve bunların yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiştir. Ag katkısının CuO üzerindeki kristal yapıya ve yüzey üzerine etkisi X-ışını kırınımı cihazı (XRD) kullanılarak analiz edilmiştir ayrıca filmlerin morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) kullanılarak detaylı olarak incelenmiştir. Görünür bölgede filmlerin geçirgenlik, soğurma özellikleri ve enerji bant aralığı değerleri UV-VİS cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

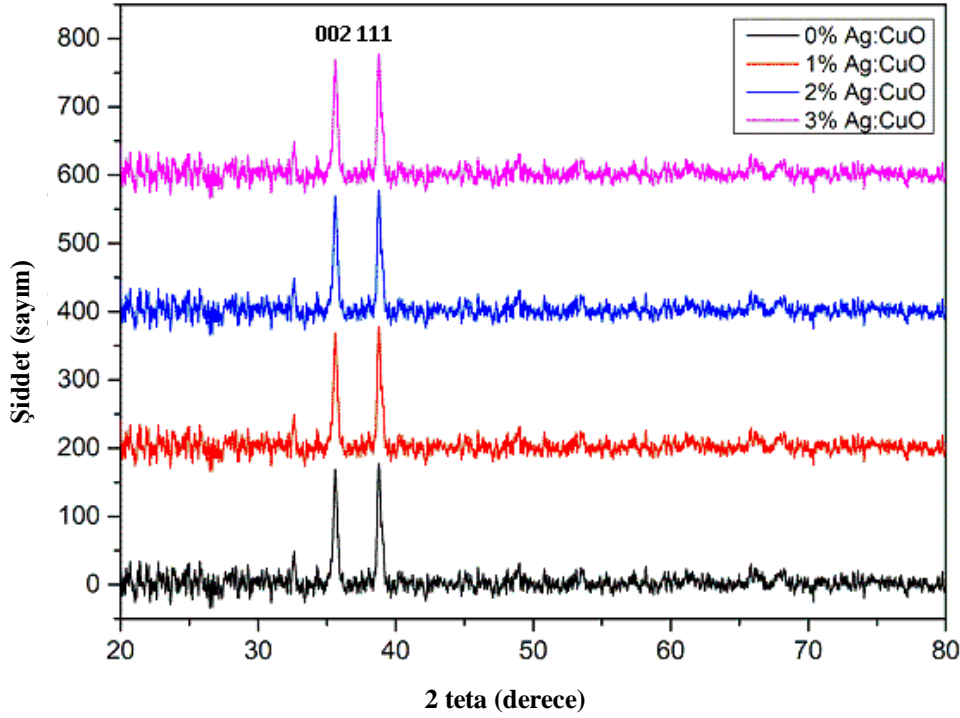
2. Materyal ve Yöntem

Dönel kaplama tekniği kullanılarak cam alttaş üzerine Ag katkılı CuO ince filmler depolamak için önce 0.1 M bakır(II) asetat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve 0.01 M gümüş nitrat (AgNO_3) kullanılarak etanol içinde çözündürülmüştür. pH değerlerini ayarlamak için çözeltilere az miktarda dietanolamin ilave edildi. Çözeltilerin pH değeri çalışma sırasında yaklaşık olarak 4.36 olarak ölçülmüştür. Homojen bir çözelti elde etmek için bu çözeltiler 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde titreştirilmiştir. Elde edilen bu çözeltiler %0, 1, 2 ve 3 şeklinde değişen Ag oranlarında Cu çözeltilisine eklenerek tekrar 3 saat oda sıcaklığında karanlık ortamda titreştirilmiştir. Cam alttaş üzerinde biriktirme işleminden önce, temiz ve homojen film elde etmek için alttaşlar ilk olarak 90°C 'de 15 dakika boyunca 5:1:1 H_2O , NH_3 ve H_2O_2 ve bu işlemden sonra aynı koşullarda 5:1:1 H_2O , H_2O_2 ve HCl karışımı içinde kaynatılmıştır. Daha sonra temizlenen alttaşlar sırasıyla aseton ve etanol de 180 s boyunca ayrı ayrı oda sıcaklığında titreştirilmiş ve bu işlemlerden sonra temizlenen alttaşlar saf su ile yıkanmış ve daha sonra suyun yüzeyden uzaklaşması için N_2 gazı altında kurutulmuştur. Dört farklı katkı oranında Ag katkılı CuO ince film elde etmek için, çözeltiler 65 s boyunca 2000 rpm ye ayarlanmış spin kaplama cihazında toplam on kat olacak şekilde cam alttaşlar üzerine biriktirildi. Biriktirme işlemi sırasında, homojen ince film elde etmek için filmlerin her bir tabakası, sıcak plaka üzerinde 10 d boyunca 200°C 'de ön ısıtmaya tabi tutulmuştur.

Filmlerin hazırlanması aşamasında yukarıda bahsedilen süreçler tamamlandıktan sonra, tüm filmler 1 saat boyunca 500°C sıcaklığa kademeli bir biçimde getirilmiş fırın içinde hava ortamında tavlandı. Elde edilen filmlerin yapısal özelliklerinin analizi için $\theta-2\theta$ aralığında Rigaku ultima III kırınım (XRD: Cu $K\alpha$ radyasyonu, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) cihazı kullanıldı. Filmlerin yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) cihazı kullanılarak analiz edildi. Ayrıca EDX bağlantılı FEI Quanta 250 FEG taramalı elektron mikroskopu ile filmlerin tabaka kalınlığı ölçülmüş ve Shimadzu UV-3600 kullanılarak da elde edilen filmlerin bant aralığı, soğurma ve geçirgenlik değerleri 300-1100 nm dalgaboyu aralığında hesaplanmıştır.

3. Bulgular

Şekil 1, dönel kaplama tekniği ile farklı katkı oranlarında (%0, 1, 2 ve 3) hazırlanan Ag katkılı CuO ince filmlerin XRD spektrumunu göstermektedir. CuO'ya ait pikler dışında (örneğin; Cu_2O veya gümüş oksit) herhangi bir pik görülmemiştir bu da elde edilen filmlerin homojen olduğunu göstermektedir. Şekil incelendiğinde, sırasıyla (-111) ve (111) yönelimli yaklaşık 35.5° ve 38.6° de bulunan polikristal doğaya sahip tenorit yapıları iki büyük pikin var olduğu görülmüştür. Ayrıca bu piklere ait d_{hkl} değerleri yaklaşık olarak 35.5° için 2.52 \AA ve 38.6° için 2.32 \AA 'dur. Ayrıca bu iki büyük pikin dışında 48.92° ve 66.06° civarında sırasıyla (-202), ve (022) ait tenorit yapıları pikler de mevcuttur. Şekil incelendiğinde, (-111) ve (111) piklerinin şiddetinin yüksek olduğu ve (-111) için pik pozisyonlarının neredeyse aynı kaldığı fakat (111) için küçük bir değişim olduğu görülmüştür. Ag katkısı arttıkça mevcut küçük piklerin şiddeti azalmıştır. Bu da gösteriyor ki Ag piklerin şiddetini çok az değiştirmektedir bunun nedeni ise; Cu^{2+} (0.73 \AA) ve Ag^+ (1.15 \AA) arasındaki iyonik yarıçap farkıdır.



Şekil 1. Ag katkılı CuO ince filmlerinin XRD desenleri.

Das & Alford (2013) yaptıkları Ag katkılı CuO çalışmalarında elde edilen piklerin pozisyonunun (111) için neredeyse aynı kaldığı ve (-111) için çok az değiştiğini belirtmişlerdir. Piklerin pozisyonu, yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değeri, dislokasyon yoğunluğu (δ) ve kristal büyüklüğü (D), XRD spektrumundan kırınım açısı (2θ) ve düzlemler arası mesafe (d) katkı oranının bir fonksiyonu olarak hesaplanmış ve Tablo 1’de gösterilmiştir. XRD verilerine dayalı olarak, CuO filmleri için pik konumları, Ag katkısının artışına bağlı olarak özellikle (111) piki için hafifçe kayma mevcuttur: CuO filmi için XRD spektrumunda birkaç küçük pikler mevcuttur, ancak bu pikler çok zayıftır. Ag iyonlarının iyonik yarıçapı Cu’nun iyonik yarıçapından daha büyük olduğu için, Ag katkısının bakır oksit filminin kristal yapısını değiştirdiği görülmektedir. Bu bulgulardan (piklerin genişliği ve kayma), Ag iyonlarının CuO örgüsü içine gömüldüğünü gösterir.

Elde edilen filmlere ait kristal büyüklüğü Scherrer denklemi (Holzwarth & Gibson, 2011) kullanılarak hesaplandı.

$$D = 0.94\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

burada, D elde edilen örneklere ait incelenen pikin kristal büyüklüğü, λ (1.5406 Å) Cu-K α dalga boyu, β radyan cinsinden FWHM değeri ve θ Bragg kırınım açısını göstermektedir. Katkı oranı arttıkça filmlerin (-111) tercihli yönelimine ait kristal büyüklüğü neredeyse aynı olup, sadece %2 Ag katkılı CuO’da küçük bir azalış görülmüştür. (111) tercihli yönelimine ait kristal büyüklüğü ise, katkısız CuO’ya kıyasla Ag katkısıyla azalmıştır. Buda gösteriyor ki filmlerin kristal büyüklüğü Ag katkısı ile değişmektedir ve bunun nedeni ise Cu²⁺ (0.71 Å) ve Ag⁺ (1.15 Å) arasındaki iyonik yarıçap farkından kaynaklanmaktadır. En büyük kristal büyüklüğü değeri (111) tercihli yönelimi için katkısız CuO filmine ait olup yüksek kalitede kristallığe sahip olduğu söylenilebilir. Menazea ve ark. (2020) katkısız CuO için kristal büyüklüğünü (-111) için 63.65 nm ve (111) için 76.71 nm bulurken bu değerlerin Ag katkısı ile (002) için 84.52 nm’ye (111) için 98.45 nm’ye arttığını belirtmişlerdir. Scherrer formülüne göre, bakır oksit piklerindeki genişliğin artışı, daha küçük parçacık boyutunun varlığını göstermektedir (Bhaumik ve ark., 2014). Bragg denklemi kullanılarak filmlere ait d değeri teorik olarak denklem 3 kullanılarak hesaplanmıştır. Katkısız ve Ag katkılı CuO filmlerinin (-111) ve (111) yönelimli piklere ait

d değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 2,32 ve 2,52 Å olarak hesaplanmıştır ve bu değerler XRD spektrumundan elde edilen standart d değerleri ile uyumludur.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

burada n kırınım mertebesini göstermektedir.

Elde edilen filmlerde oluşan dislokasyon yoğunluğu ve stres değeri sırasıyla 3 ve 4 nolu denklemler kullanılarak hesaplandı.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

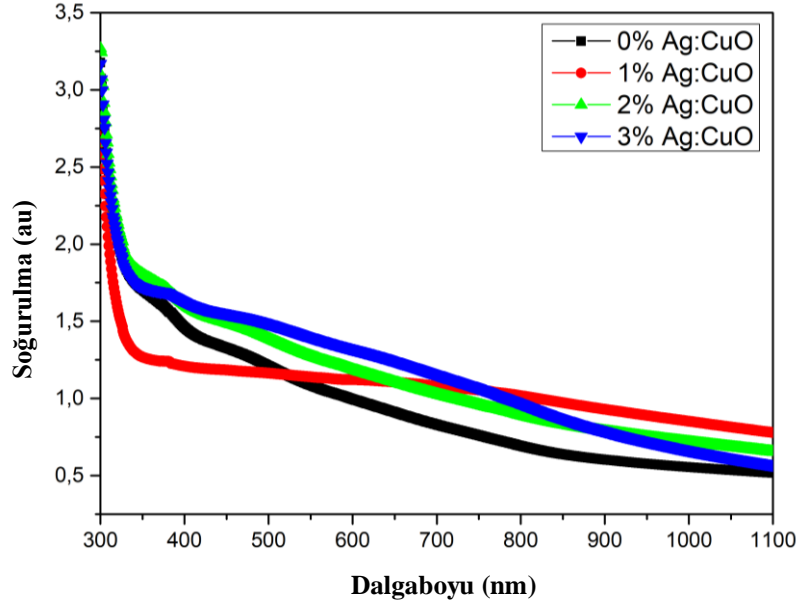
$$\varepsilon = \beta/4\tan\theta \quad (4)$$

burada ε stres değerini göstermektedir. Elde edilen filmlere ait (-111) yönelimli pik için hem δ değerleri hem de ε değerleri katkısız CuO ile kıyaslandığında neredeyse aynı değere sahip olup sadece %2 Ag katkısı için artış görülmüştür. (111) düzleminin dislokasyon yoğunluk değeri, çözelti içinde Ag katkısının sonucu yapısal parametrelerin genişlemesiyle 1.08×10^{14} den $1.77 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 'ye yükselmiştir. (111) pikleri için bu değerler incelendiğinde ise, hem δ değerleri hem de ε değerleri Ag katkısına bağlı olarak artmıştır. Hesaplanan δ değerlerindeki değişim filmlerde stres varlığını göstermektedir. Stresteki değişim örgü kusurlarının katkı oranının değişimine bağlı oluşu ile ilgilidir. Bu sonuçlardan görülüyor ki kristal büyüklüğündeki değişimin nedeni stres değişiminden kaynaklanmaktadır. (111) yönelimli pikin stres değeri de 3.6×10^{-3} den $4.6 \times 10^{-3} \text{ m}^{-2}$ 'ye artmıştır. Katkı arttıkça (111) pikine ait Ag katkılı CuO ince filmlerindeki stres değerindeki artış örgü kusurlarının artışına neden olmuş ve elde edilen filmin kalitesini etkilemiştir.

Çizelge 1. 500 °C’de tavlanan Ag katkılı ince filmlerinin XRD parametreleri

	2θ (Derece)	FWHM (Radyan) ($\times 10^{-4}$)	D (nm)	d (Standart) (Å)	d (Teorik) (Å)	δ (10^{14} m^{-2})	ε ($\times 10^{-3}$)	hkl
0% Ag:CuO	35.61	57.6	26.4	2.52	2.52	1.43	4.5	-111
	38.81	50.6	30.4	2.32	2.32	1.08	3.6	111
1% Ag:CuO	35.63	57.6	26.4	2.52	2.52	1.43	4.5	-111
	38.81	54.1	28.4	2.32	2.32	1.24	3.9	111
2% Ag:CuO	35.62	71.6	21.3	2.52	2.52	2.21	5.6	-111
	38.81	61.1	25.2	2.32	2.32	1.58	4.3	111
3% Ag:CuO	35.63	57.6	26.4	2.52	2.52	1.43	4.5	-111
	38.83	64.6	23.8	2.32	2.32	1.77	4.6	111

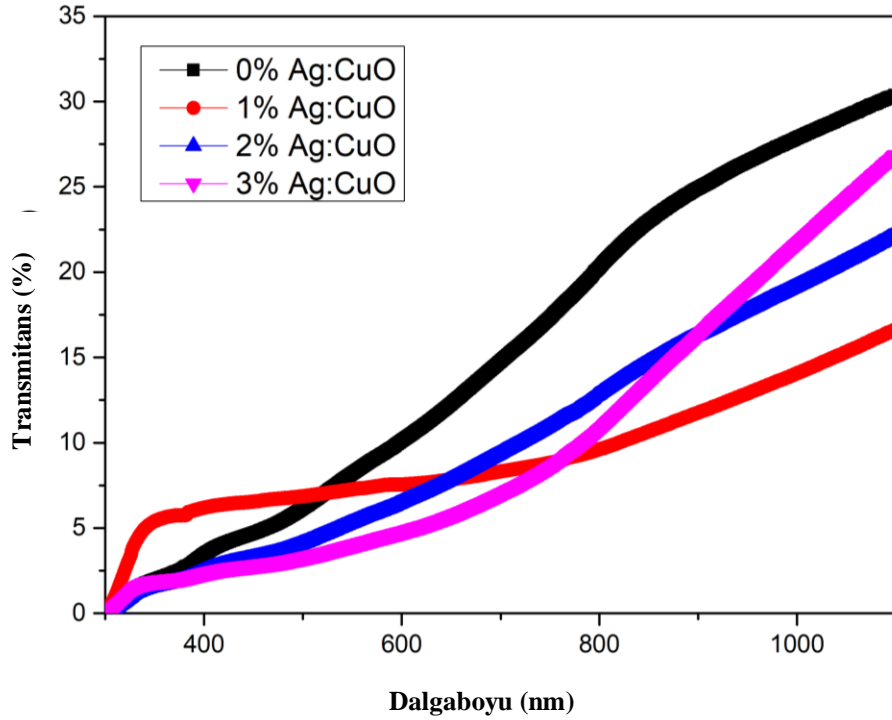
Bu çalışmada, Ag katkılı CuO ince filmlerinin optik özellikleri soğurma, geçirgenlik ve enerji bant değeri hesaplamaları 300-1100 nm spektral aralıkta incelenmiştir. Dönel kaplama tekniği ile hazırlanan Ag katkılı CuO ince filmlerin soğurma spektrumu şekil 2’de gösterilmiştir. Elde edilen filmlerin Ag katkısı arttıkça 450-600 nm aralığında yüksek miktarda foton soğurduğu, buna karşın kızıl ötesi bölgeye doğru foton soğurma oranının azaldığı görülmüştür.



Şekil 2. Ag katkılı CuO ince filmlerinin soğurma grafiği.

Filmlerin UV bölgesinde güçlü bir soğurmaya sahip olup ve UV ışık için güçlü bir çekiciliğe sahiptir. Soğurma değerindeki değişim, filmlerin farklı kristal doğaya sahip olması ve Moss-Burstein etkisinin bir sonucu olduğu söylenebilir (Manjunatha ve ark., 2018). Elde edilen sonuçlar, CuO filmlerin optik özelliklerin Ag katkısına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Filmlerin soğurma değerindeki değişim, elde edilen filmlerinin çeşitli optik uygulamalarda uygulanabileceğini göstermektedir.

Dönel kaplama metodu ile hazırlanan katkısız ve Ag katkılı CuO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu Şekil 3’de gösterilmiştir.

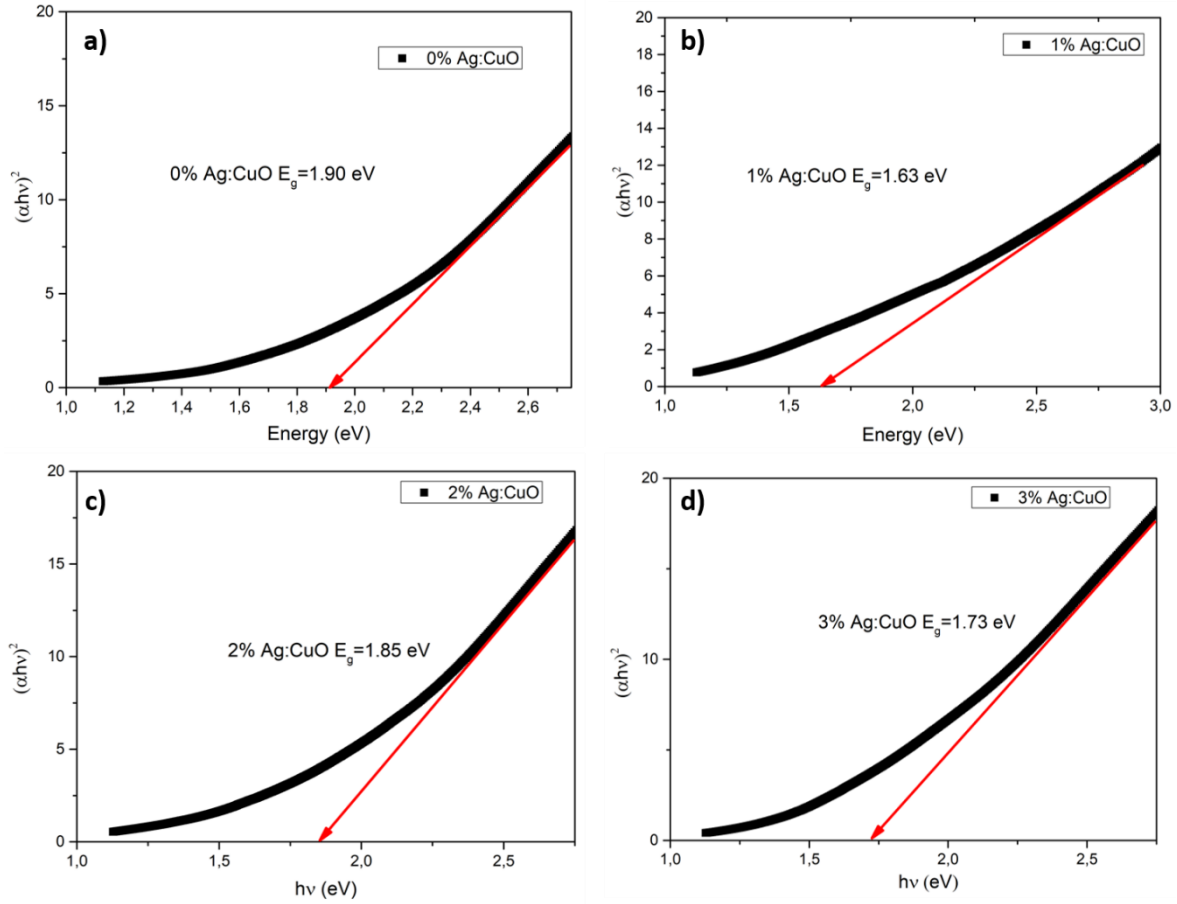


Şekil 3. Ag katkılı CuO ince filmlerinin geçirgenlik spektrumu.

Elde edilen katkısız CuO'nun görünür bölgede optik geçirgenlik değerinin Ag katkısı sonucu azaldığı görülmüştür. Geçirgenlik değerlerindeki bu değişim, filmlerin kristal doğasına atfedilebilir. Ag katkısı sonucu ortalama geçirgenlik değeri katkısız CuO ince filmine kıyasla azalmıştır, bu da çözeltide Ag katkısı ile oluşan kristal kusurları tarafından artan foton saçılımına atfedilebilir. Böylece, görünür bölgede CuO ince filmlerin optik özellikleri Ag katkısı ile değişmiştir. Hazırlanan saf CuO ve Ag katkılı CuO ince filmler için optik enerji bant aralığı, Tauc formülü ile hesaplanabilir.

$$\alpha hv = \beta (hv - E_g)^2 \quad (5)$$

burada, β enerjiden bağımsız bir sabit ve hv foton enerjisidir. Elde edilen ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri Şekil 4'te gösterilmiştir.



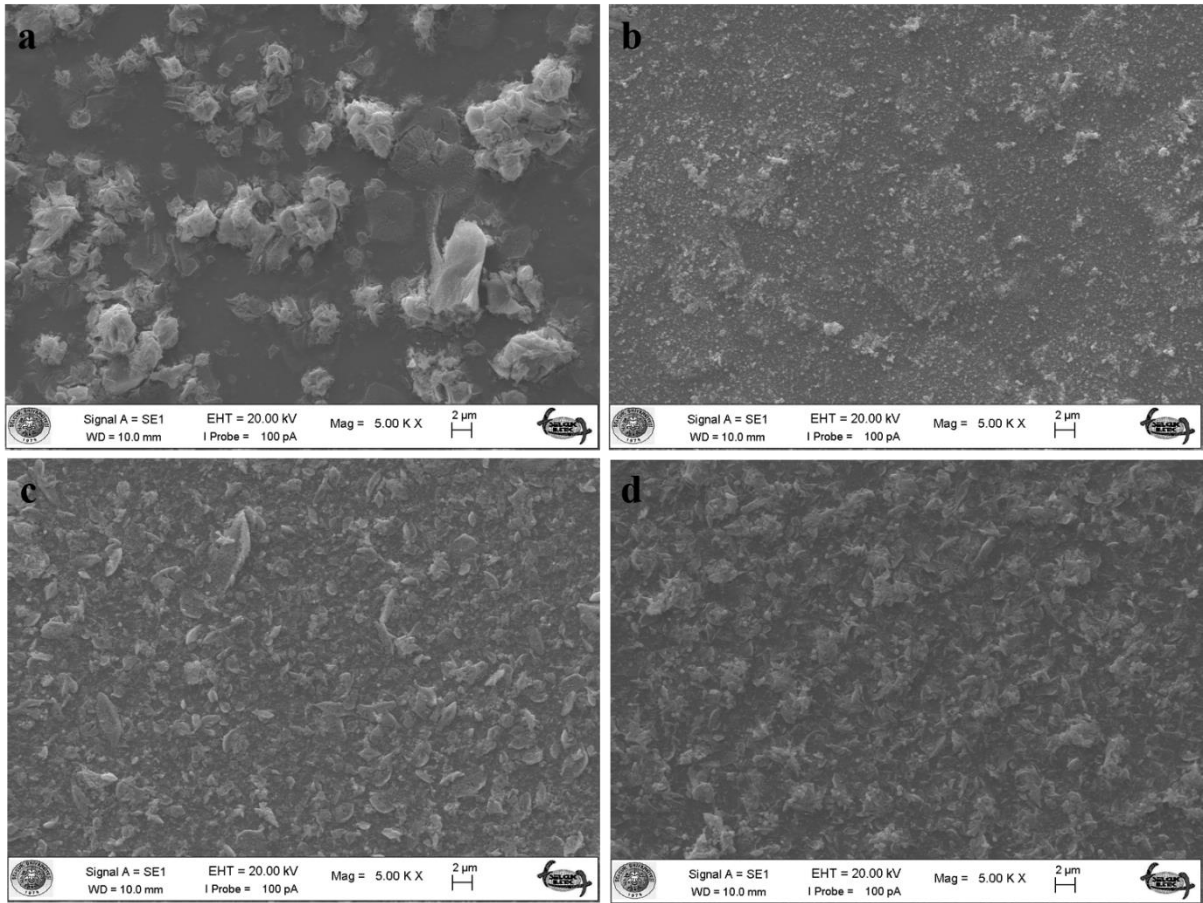
Şekil 4. a) katkısız, b) %1 , c) %2 ve d) %3 Ag katkılı CuO ince filmlerinin enerji bant aralığı.

Katkısız CuO ince filmlerin elde edilen doğrudan enerji bant aralığı değeri 1.90 eV olup, Ag ile katkılandıktan sonra enerji bant aralığı değerleri katkısız CuO'ya kıyasla azalmıştır. Elde edilen filmlerde enerji bant aralığı değerlerindeki azalma Ag katkısı sonucu tabakaların yapısındaki değişimden dolayı olabilir (Harizi ve ark., 2016). Elde edilen ince filmler karşılaştırıldığında, katkısız CuO ince filmi daha yüksek enerji bant aralığına sahiptir. Tavlanan filmler için, hesaplanan enerji bant aralığı katkı oranı arttıkça azalmaktadır. Enerji bant aralığı değerindeki bu azalışın nedeni bant genişliği etkisinden kaynaklanmaktadır. Enerji bant aralığındaki bu azalışın nedeni, ayrıca CuO nano yapısı içindeki Cu içinde Ag iyonlarının düzenli bir biçimde yer almasından kaynaklanmaktadır. Ag katkısı, cam alttaş üzerinde hazırlanan ve 500 °C'de tavlanan CuO'nun optik özelliğinde güçlü bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca enerji bant aralığındaki azalış CuO'ya Ag katkılандığında verici yoğunluğunun artışından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen sonuçlar önceki çalışmalar ile uyum sağlamaktadır. Örneğin, Das & Alford (2013) polietilen naftalat alttaş üzerinde yaptıkları Ag katkılı CuO ince filmlerin enerji bant aralığı değerinin

saf CuO ince filmine kıyasla azaldığını göstermişlerdir. Enerji bant aralığındaki değişime bir örnek de Jayaprakash ve ark. (2015) tarafından gösterilmiştir. Onlar sol-jel metodu ile hazırladıkları filmlerde, artan çinko katkısıyla enerji bant aralığının katkısız CuO'ya kıyasla azaldığını göstermişlerdir. Bunların aksine, Din ve ark. (2019) magnezyum katkılanması sonucu saf CuO ince filminin enerji bant aralığı değerinin kuantum mekaniksel sınırlamalardan dolayı artırdığı ileri sürülmüştür. Joseph ve ark. (2012) %10 demir katkısı sonucu enerji bant aralığının saf CuO ince filminin enerji bant aralığı ile karşılaştırdığında, 1.66 dan 1.96 eV'a arttığını göstermişlerdir. Nesa ve ark. (2017) tarafından Zn katkılı CuO ince filminin enerji bant aralığının 1.81 ile 2.63 eV arasında değiştiği ve bu değişimin nedeninin CuO ince filmlerin EDX analizinde gözlenen bol oksijen varlığından dolayı gerçekleşmiş olabileceği gösterilmiştir.

Elde edilen örneklerin yüzey morfolojileri, ince filmlerin yüzey özelliklerini analiz etmek için oldukça önemlidir. Şekil 5, döndürme kaplama yöntemi kullanılarak büyütülen farklı Ag katkısına sahip CuO ince filmlerinin SEM görüntülerini göstermektedir.

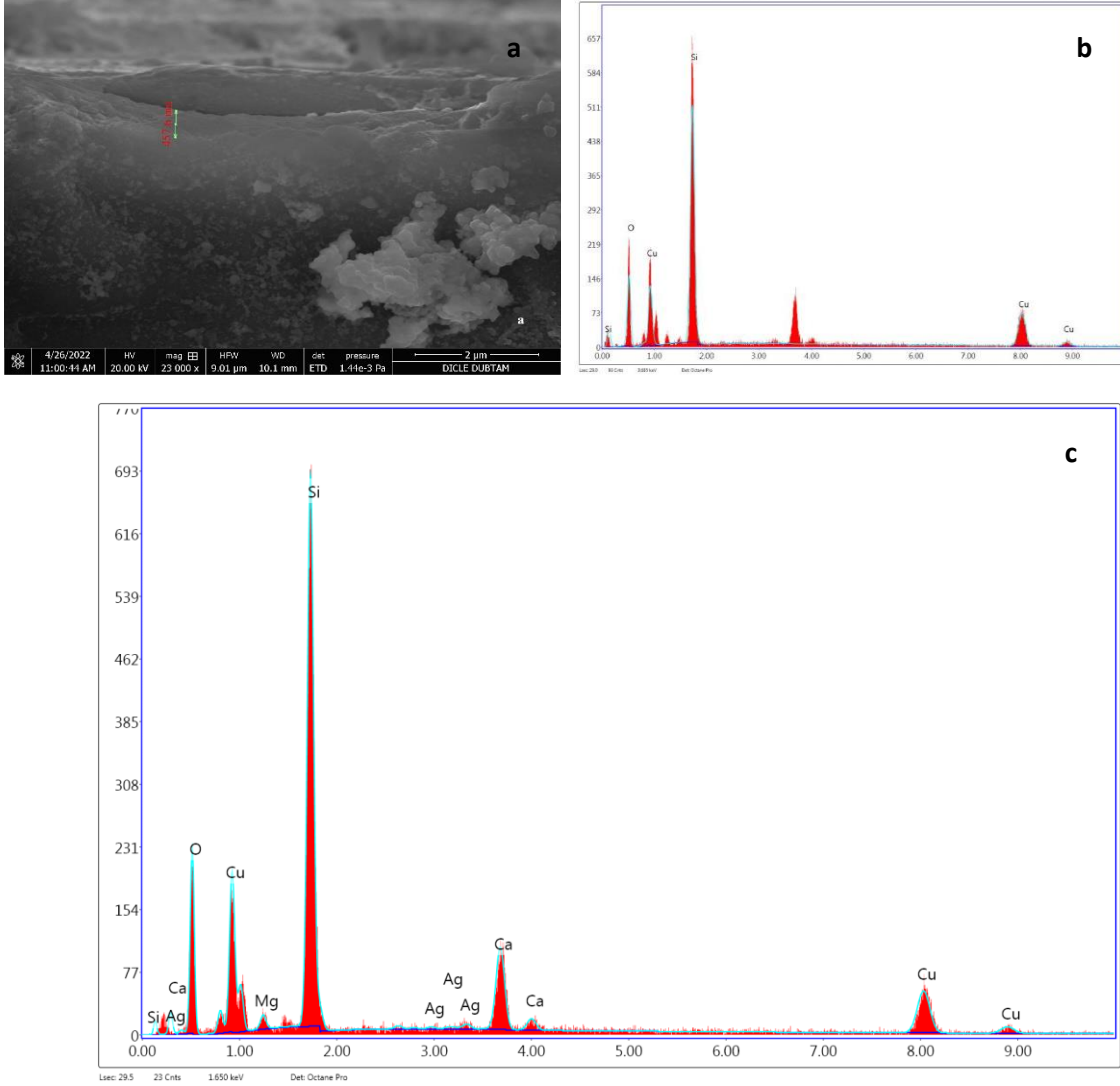


Şekil 5. a) %0, b) %1, c) %2 ve d) %3 Ag katkılı CuO ince filmlerinin SEM görüntüleri.

Şekilde çok az çatlak ve boşluk gibi kusurlar olmakla birlikte filmlerin neredeyse düz ve homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen örneklerin, nispeten daha pürüzsüz olduğu ve kullanılan alt tabakaya küçük bir topaklamaya sahip olacak şekilde daha homojen bir biçimde dağıldığı görülmektedir. Daha homojen dağılımlı ve küçük topaklaşmaya sahip nano yapıları filmler olma eğiliminde olduğundan CuO morfolojisinde farklılık olduğu görülebilir. Hem Cu hem de Ag farklı büyüklükte yarı küresel bir biçimde film yüzeyine dağılmıştır. Jabbar (2016) sol gel ve kimyasal çökeltme yöntemi kullanarak sentezlediği CuO'nun benzer yüzey özelliğine sahip olduğunu belirtmiştir. Anandan & Yang (2007) ise, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ kullanarak sentezledikleri CuO kristallerinin küresel şekilde olduğunu belirtmişlerdir. Maruyama (1998) tarafından kimyasal buhar depolama tekniği ile 500 °C de elde edilen ince filmin yüzey görüntüsünün grimsi siyah olduğu ve aynı zamanda topaklaşmanın mevcut olup açılı olarak dağıldığı gösterilmiştir.

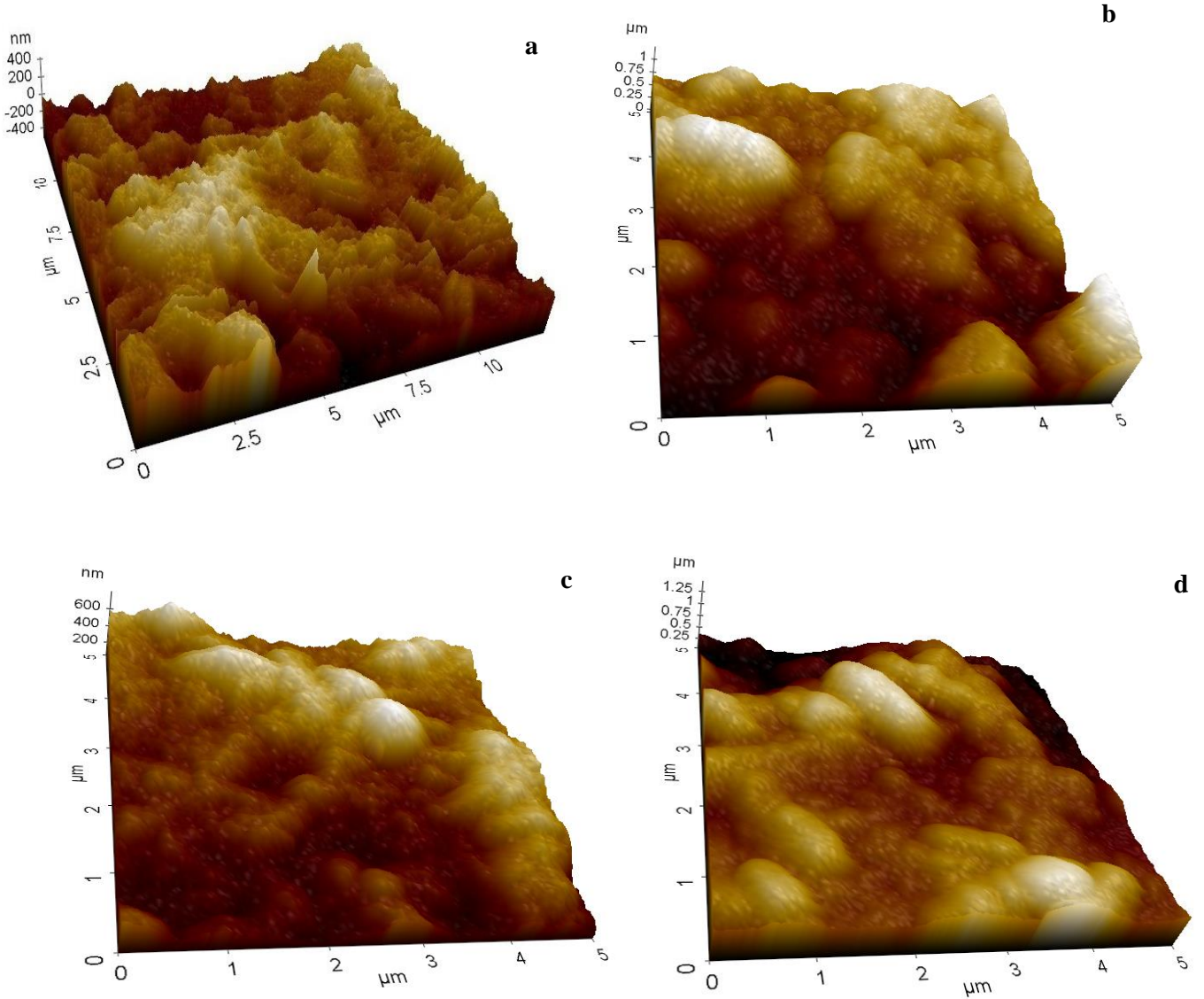
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, filmlerin yüzey özelliklerinin Ag katkısı sonucu CuO filminin yüzey özelliğini değiştirdiği söylenebilir.

Katkısız ve %1, 2 ve 3 Ag katkılı CuO filmlerin kalınlığı yaklaşık olarak 460 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 6, katkısız CuO ince filminin kalınlık ve EDX spektrumunu göstermektedir. Katkısız CuO ince filmi, Cu ve O elementlerini içermektedir. Filmin EDX analizi incelendiğinde, katkısız CuO ince filminin Cu ve O dan oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 6. CuO ve Ag katkılı CuO ince filminin kalınlık ve EDX spektrumunu. a) film kalınlığı, b) katkısız CuO ince filmi EDX ve c) Ag katkılı CuO ince filmi EDX.

Şekil 7, farklı ölçeklerde %0, 1, 2 ve 3 Ag katkılı CuO ince filmlerin 3 boyutlu AFM görüntülerini göstermektedir. Şekiller incelendiğinde, elde edilmiş filmlerin, çubuk benzeri ve küresel bir biçimde film yüzeyine homojen olmayacak bir biçimde dağıldığı görülmektedir. Sonuçlar, vadi bölgesinde filmlerin nispeten pürüzsüz olduğunu, tepe bölgesinde ise belirli yönelimlere sahip kristal benzeri yapının varlığını göstermektedir. AFM görüntülerinin SEM görüntülerinden elde edilen film yapısı ile uyumlu olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 7. a) %0, b) %1, c) %2 ve d) %3 Ag katkılı CuO ince filmlerin 3 boyutlu AFM görüntüleri.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, oda sıcaklığında katkısız ve Ag katkılı CuO ince filmler dönel kaplama metodu kullanılarak cam alttaş üzerinde büyütülmüş ve elde edilen filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. XRD görüntüleri elde edilen çalışmanın çok kristalli doğaya sahip tenorit yapılu piklerin varlığını göstermektedir. Elde edilen örneklere ait kristal büyüklüğü, dislokasyon ve stres değerlerinin katkısız CuO ince film ile karşılaştırıldığında zaman zaman Ag katkısına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, katkısız ve Ag katkılı CuO ince filmlerinin farklı büyüklükte ve film yüzeyine dağıldığı görülmüştür. Ayrıca filmler neredeyse homojen olup çok küçük toplama mevcuttur. Filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri incelendiğinde, vadi bölgesinde filmlerin nispeten pürüzsüz olduğunu, tepe bölgesinde ise belirli yönelimlere sahip kristal benzeri yapının varlığını görmektedir. CuO yarı küresel nano yapıya eğilimindedir olduğundan, elde edilen örneklerin morfolojisinde farklılıklar görülmektedir. EDX bağlantılı FEI Quanta 250 FEG taramalı elektron mikroskobu kullanılarak filmlerin tabaka kalınlığı yaklaşık olarak 460 nm civarında ölçülmüştür. Filmlerin geçirgenlik ve enerji bant aralığı değerleri Ag katkısına bağlı olarak değişmiştir. Elde edilen filmlerin Ag katkısı arttıkça 450-600 nm aralığında yüksek miktarda foton soğurduğu, buna karşın kızıl ötesi bölgeye doğru foton soğurma oranının azaldığı görülmüştür. Filmlerin geçirgenlik değeri Ag

katkısına bağlı olarak azalmıştır. Enerji bant aralığı değerleri ise katkısız için 1.90 eV olup Ag katkısının artışına bağlı olarak azalmış ve en küçük değeri %1 Ag katkılı CuO ince filmi için elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, filmlerin yapısal, optik ve yüzey özelliklerinin Ag katkısı ile değiştiği söylenebilir.

Kaynakça

- Al-Kuhaili, M. (2008). Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O). *Vacuum*, 82(6), 623-629. doi: 10.1016/j.vacuum.2007.10.004
- Anandan, S., & Yang, S. (2007). Emergent methods to synthesize and characterize semiconductor CuO nanoparticles with various morphologies—an overview. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2(1-2), 23-56. doi: 10.1080/17458080601094421
- Basith, N. M., Vijaya, J. J., Kennedy, L. J., & Bououdina, M. (2013). Structural, optical and room-temperature ferromagnetic properties of Fe-doped CuO nanostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 53, 193-199. doi: 10.1016/j.physe.2013.05.009
- Baturay, S., Candan, I., & Ozaydin, C. (2022). Structural, Optical and Electrical Characterizations of Cr-doped CuO Thin Films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 7275–7287. doi: 10.1007/s10854-022-07918-2
- Bhaumik, A., Haque, A., Karnati, P., Taufique, M., Patel, R., & Ghosh, K. (2014). Copper oxide based nanostructures for improved solar cell efficiency. *Thin Solid Films*, 572, 126-133. doi: 10.1016/j.tsf.2014.09.056
- Chaudhary, Y. S., Agrawal, A., Shrivastav, R., Satsangi, V. R., & Dass, S. (2004). A study on the photoelectrochemical properties of copper oxide thin films. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(2), 131-134. doi: 10.1016/S0360-3199(03)00109-5
- Dahrul, M., & Alatas, H. (2016). Preparation and optical properties study of CuO thin film as applied solar cell on LAPAN-IPB Satellite. *Procedia Environmental Sciences*, 33, 661-667. doi: 10.1016/j.proenv.2016.03.121
- Das, S., & Alford, T. (2013). Structural and optical properties of Ag-doped copper oxide thin films on polyethylene naphthalate substrate prepared by low temperature microwave annealing. *Journal of Applied Physics*, 113(24), 244905. doi: 10.1063/1.4812584
- Deng, H., Li, H.-r., Wang, F., Yuan, C.-x., Liu, S., Wang, P., . . . Chang, F.-z. (2016). A high sensitive and low detection limit of formaldehyde gas sensor based on hierarchical flower-like CuO nanostructure fabricated by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(7), 6766-6772. doi: 10.1007/s10854-016-4626-y
- Din, S. U., Sajid, M., Imran, M., Iqbal, J., Shah, B. A., & Shah, S. (2019). One step facile synthesis, characterization and antimicrobial properties of Mg-doped CuO nanostructures. *Materials Research Express*, 6(8), 085022. doi: 10.1088/2053-1591/ab1c1a
- El Sayed, A., & Shaban, M. (2015). Structural, optical and photocatalytic properties of Fe and (Co, Fe) co-doped copper oxide spin coated films. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, 638-646. doi: 10.1016/j.saa.2015.05.010
- Elashmawi, I. S., & Menazea, A. A. (2019). Different time's Nd: YAG laser-irradiated PVA/Ag nanocomposites: structural, optical, and electrical characterization. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 1944-1951. doi: 10.1016/j.jmrt.2019.01.011
- Goktas, A., Modanlı, S., Tumbul, A., & Kilic, A. (2022). Facile synthesis and characterization of ZnO, ZnO: Co, and ZnO/ZnO: Co nano rod-like homojunction thin films: Role of crystallite/grain size and microstrain in photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 893, 162334. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162334
- Harizi, A., Sinaoui, A., Akkari, F. C., & Kanzari, M. (2016). Physical properties of Sn₄Sb₆S₁₃ thin films prepared by a glancing angle deposition method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 450-456. doi: 10.1016/j.mssp.2015.10.014
- Holzwarth, U., & Gibson, N. (2011). The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature nanotechnology*, 6(9), 534-534. doi: 10.1038/nnano.2011.145
- Jabbar, S. M. (2016). Synthesis of CuO nano structure via sol-gel and precipitation chemical methods. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 12(4), 126-131. doi: 10.22153/kej.2016.07.001

- Jayaprakash, J., Srinivasan, N., Chandrasekaran, P., & Girija, E. (2015). Synthesis and characterization of cluster of grapes like pure and Zinc-doped CuO nanoparticles by sol-gel method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 1803-1806. doi: 10.1016/j.saa.2014.10.087
- Joseph, D. P., Venkateswaran, C., Sambasivam, S., & Choi, B. C. (2012). Effect of Fe alloying on the structural, optical, electrical and magnetic properties of spray-deposited CuO thin films. *Journal of the Korean Physical Society*, 61(3), 449-454. doi: 10.3938/jkps.61.449
- Jundale, D., Joshi, P., Sen, S., & Patil, V. (2012). Nanocrystalline CuO thin films: synthesis, microstructural and optoelectronic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(8), 1492-1499. doi: 10.1007/s10854-011-0616-2
- Kang, B. S., Ahn, S. E., Lee, M. J., Stefanovich, G., Kim, K. H., Xianyu, W. X., . . . Park, B. H. (2008). High-Current-Density CuO x/InZnOx Thin-Film Diodes for Cross-Point Memory Applications. *Advanced Materials*, 20(16), 3066-3069. doi: 10.1002/adma.200702932
- Manjunatha, S., Krishna, R. H., Thomas, T., Panigrahi, B. S., & Dharmaprakash, M. S. (2018). Moss-Burstein effect in stable, cubic ZrO₂: Eu³⁺ nanophosphors derived from rapid microwave-assisted solution-combustion technique. *Materials Research Bulletin*, 98, 139-147. doi: 10.1016/j.materresbull.2017.10.006
- Maruyama, T. (1998). Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 56(1), 85-92. doi: 10.1016/S0927-0248(98)00128-7
- Masudy-Panah, S., Radhakrishnan, K., Tan, H. R., Yi, R., Wong, T. I., & Dalapati, G. K. (2015). Titanium doped cupric oxide for photovoltaic application. *Solar energy materials and solar cells*, 140, 266-274. doi: 10.1016/j.solmat.2015.04.024
- Menazea, A., Abdelghany, A., Hakeem, N., Osman, W., & El-kader, A. (2020). Precipitation of silver nanoparticles in borate glasses by 1064 nm Nd: YAG nanosecond laser pulses: characterization and dielectric studies. *Journal of Electronic Materials*, 49(1), 826-832. doi: 10.1007/s11664-019-07736-z
- Menazea, A., Elashmawi, I., El-kader, A., & Hakeem, N. (2018). Nanosecond pulsed laser ablation in liquids as new route for preparing polyvinyl carbazole/silver nanoparticles composite: spectroscopic and thermal studies. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28(6), 2564-2571. doi: 10.1007/s10904-018-0890-z
- Menazea, A. A., & Mostafa, A. M. (2020). Ag doped CuO thin film prepared via pulsed laser deposition for 4-nitrophenol degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104104. doi: 10.1016/j.jece.2020.104104
- Morales, J., Sánchez, L., Martín, F., Ramos-Barrado, J. R., & Sánchez, M. (2004). Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells. *Electrochimica Acta*, 49(26), 4589-4597. doi: 10.1016/j.electacta.2004.05.012
- Nesa, M., Sharmin, M., Hossain, K. S., & Bhuiyan, A. (2017). Structural, morphological, optical and electrical properties of spray deposited zinc doped copper oxide thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(17), 12523-12534. doi: 10.1007/s10854-017-7075-3
- Sanal, K., Vikas, L., & Jayaraj, M. (2014). Room temperature deposited transparent p-channel CuO thin film transistors. *Applied Surface Science*, 297, 153-157. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.01.109
- Singh, R., Yadav, L., & Shweta, T. (2019). Effect of annealing time on the structural and optical properties of n-CuO thin films deposited by sol-gel spin coating technique and its application in n-CuO/p-Si heterojunction diode. *Thin Solid Films*, 685, 195-203. doi: 10.1016/j.tsf.2019.06.026
- Tawfik, W. Z., Khalifa, Z. S., Abdel-Wahab, M. S., & Hammad, A. H. (2019). Sputtered cobalt doped CuO nano-structured thin films for photoconductive sensors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(2), 1275-1281. doi: 10.1007/s10854-018-0395-0
- Terasako, T., Ohmae, K., Yamane, M., & Shirakata, S. (2014). Carrier transport in undoped CdO films grown by atmospheric-pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 572, 20-27. doi: 10.1016/j.tsf.2014.07.061
- Valladares, L. D. L. S., Salinas, D. H., Dominguez, A. B., Najarro, D. A., Khondaker, S., Mitrelias, T., . . . Majima, Y. (2012). Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by

- thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates. *Thin Solid Films*, 520(20), 6368-6374. doi: 10.1016/j.tsf.2012.06.043
- Xing, H., Lei, E., Guo, Z., Zhao, D., Li, X., & Liu, Z. (2019). Exposing the photocorrosion mechanism and control strategies of a CuO photocathode. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6(9), 2488-2499. doi: 10.1039/C9QI00780F
- Xing, H., Lei, E., Guo, Z., Zhao, D., & Liu, Z. (2020). Enhancement in the charge transport and photocorrosion stability of CuO photocathode: the synergistic effect of spatially separated dual-cocatalysts and pn heterojunction. *Chemical Engineering Journal*, 394, 124907. doi: 10.1016/j.cej.2020.124907
- Xing, H., Lei, E., Zhao, D., Li, X., Ruan, M., & Liu, Z. (2019). A high-efficiency and stable cupric oxide photocathode coupled with Al surface plasmon resonance and Al₂O₃ self-passivation. *Chemical Communications*, 55(100), 15093-15096. doi: 10.1039/C9CC07978E
- Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., . . . Yang, S. (2014). CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 60, 208-337. doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.003



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Çeşitli Oranlarda Karbon Nanotüp Katılmış PVC/PMMA Nanokompozitinin Termal ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Mustafa Hamdi KARAGÖZ*, Afşar ÇELİK

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 65080, Van, Türkiye
Mustafa Hamdi KARAGÖZ, ORCID No:0000-0002-68307725, Afşar ÇELİK, ORCID No:0000-0002-5824-8338

*Sorumlu yazar e-posta: m.hamdikaragoz@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 18.03.2022
Kabul: 23.06.2022
Online Aralık 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1089265

Anahtar Kelimeler

Karbon nanotüp,
Nanokompozit,
PMMA/PVC blendi

Öz: Bu çalışmada çeşitli oranlarda karbon nanotüp katılmış PVC/PMMA nanokompozitinin termal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi amacıyla PMMA ve PVC gibi iki endüstriyel polimerin blendi ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) katkısıyla bir polimerik nanokompozit hazırlanmıştır. Nanokompozitler, çözeltiden dökme tekniği ile hazırlanmıştır. Polimer blendine, toplam ağırlığın %1, %3 ve %5 oranlarında katılan çok duvarlı karbon nanotüplerin, nanokompozitin termal ve morfolojik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Artan oranlı CNT katkısının TGA ve DSC üzerinde küçük değişiklikler yarattığı gözlemlendi. CNT oranı arttıkça camı geçiş sıcaklığının (T_g) yükseldiği görüldü. SEM görüntülerinden, CNT ve polimer blendinin uyumlu bir etkileşim sergilediği görüldü.

Investigation of Thermal and Morphological Properties of PVC/PMMA Nanocomposite Added Carbon Nanotube at Various Ratios

Article Info

Received: 18.03.2022
Accepted: 23.06.2022
Online December 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1089265

Keywords

Carbon nanotube,
Nanocomposite,
PMMA/PVC blend

Abstract: In this study, a polymeric nanocomposite was produced using a blend of two industrial polymers, PMMA and PVC, and a multiwalled carbon nanotube (MWCNT). We achieved this through the investigation of the thermal and morphological properties of PVC/PMMA nanocomposite with carbon nanotubes in various proportions. We prepared the nanocomposites by applying the solution casting technique. We investigated the effect of multiwalled carbon nanotubes added to the polymer blend at 1%, 3%, and 5% of the total weight on the thermal and morphological properties of the blend. Our results indicate that the increase in the ratio of CNT addition causes minor changes in TGA and DSC. Furthermore, the glass transition temperature (T_g) increases as the CNT ratios increases. The SEM images indicate that the CNT and polymer blend exhibits a harmonious interaction.

1. Giriş

Polimerik nanokompozitler (PNC'ler) son yıllarda endüstriyel ölçekte ilgi görmektedirler. Karbon nanotüp (CNT) bazlı polimer nanokompozitlerin (PNC'ler) önemi ve kullanımları, geleneksel iletken polimer kompozitlere kıyasla mükemmel mekanik, elektrik, piezodirenç ve termal özellikleri nedeniyle son yıllarda gerinim algılama, süper kapasitörler, elektromanyetik girişim (EMI) koruma ve elektrostatik deşarj, havacılık, bunların yanı sıra tenis raketleri, beyzbol sopaları ve bisiklet çemberleri gibi çeşitli alanlarda ve ürünlerde hızla ilerlemektedir (Gupta & Kumar, 2018).

Polimerik nanokompozitler (PNC'ler) ise matrisini bir polimerin oluşturduğu, dağılmış fazın 100 nm'den küçük en az bir boyutlu olduğu, iki veya daha fazla malzemenin bir karışımı olarak tanımlanabilir (Müller ve ark., 2017).

Polimerik nanokompozitlerin avantajları şunlardır:

1. Konvansiyonel kompozitlerden daha hafiftirler çünkü çok daha az yüksek yoğunluklu malzeme ile yüksek derecelerde sertlik ve dayanıklılık sağlar.
2. Bariyer özellikleri saf polimere kıyasla daha iyidir.
3. Mekanik özellikleri ve termal özellikler potansiyel olarak üstündür.
4. Biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin mükemmel yanıcılık özelliklerini ve artan biyolojik parçalanabilirliklerini sergilerler (Bitinis ve ark., 2011; Müller ve ark., 2017).

Karbon nanotüpler (CNT'ler), nanometre boyutunda çapa ve mikrometre boyutunda uzunluğa sahip ultra ince karbon fiberlerdir. CNT'ler 1991 yılında Sumio Ijima tarafından keşfedilmiş ve o zamandan beri çeşitli uygulamalarda kullanılmışlardır (Tanaka, 1999).

Polimerik nanokompozitler içinde, karbon nanotüpler ve grafen ile çeşitli uygulamalar vardır. Karbon nanotüp ve grafen içeren nanokompozitlerin önemli kullanım alanlarından biri optoelektronik endüstrisidir. Ayarlanabilir optoelektronik özelliklerin yanı sıra yapısal ve kimyasal kararlılık, yüksek yüzey alanı ve düşük kütle yoğunluğu ile nano dolgu maddelerinin polimerlerin işlenebilirliği ile oluşturduğu çeşitli kombinasyonlarının, fiber lazerler, süper kapasitörler, alan emisyon cihazları ve fotovoltajikler vs. içeren geniş bir uygulama yelpazesi vardır (Alvi ve ark., 2011; Radmilović ve ark., 2017).

Bir polimer blendinin termal stabilitesi, blendin kompozisyonuna ve yapısındaki polimerlerin uyumluluğuna bağlıdır. Bu da doymamışlık derecesiyle ve yapıdaki kovalan veya nonkovelemler bağların bağlarla ve bağ enerjileriyle ilgilidir. Blendin termal stabilitesini etkileyen polimerin yapısal özellikleri molekül ağırlığı, fonksiyonel gruplar, dallanma derecesi, çapraz bağlanmalardır. Ayrıca blendlerin termal stabiliteyi her bir bileşenin uyumluluklarının sonucu gelişen morfolojileriyle de ilgilidir (Tomic, 2020).

Camsı geçiş sıcaklığı, polimerlerin, işlenişini, günlük yaşamda ve endüstriyel alanda kullanımını etkileyen başlıca etkendir. Camsı geçiş sıcaklığı polimerlerde kararlılık ve dayanıklılık ile ilgili sıcaklık sınırını belirler. Bu açıdan, amaca yönelik polimer seçiminde, camsı geçiş sıcaklığı belirleyici etkenlerin başında gelir.

Polivinilklorür/polimetil metakrilat (PVC/PMMA) blendlerinin termal bozunması incelendiğinde, PVC'nin termal ayrışma sıcaklıklarının PMMA varlığında saf PVC'dekinden daha yüksek olduğu; bu stabilize edici etkinin, özellikle ağırlıkça %10 PMMA içeriği ile daha dikkat çekici olduğu gözlenmiştir (Ahmad ve ark., 2008).

Geri dönüştürülmüş PMMA ve PVC blendinde yapılan taramalı elektron mikroskopisi (SEM) taramasında PVC oranındaki artışın, karışımın sünekliliğini yani esnekliğini kaybetmeden yük taşıma kapasitesinin arttırdığını göstermiştir (Suresh ve ark., 2020).

Poli (metil metakrilat) (PMMA)'nın çeşitli oranlarda uygun şekilde stabilize edilmiş ve plastikleştirilmiş poli (vinil klorür) (PVC) ile karıştırılmasının etkisi, fiziksel, mekanik ve termal özelliklerine bakılarak incelenmiştir (Chakrabarti ve ark., 2004).

Polimerik nanokompozitler hayatın pek çok alanında kullanılan, organik yapıların çeşitli katkılarıyla güçlendirilmesi ile elde edilen yapılardır (İçli, 2006). Nanokompozitler, saf polimerlere göre anlamlı ölçüde geliştirilmiş termal, mekanik, optik ve fizikokimyasal özellikler sergilerler (Şen ve ark., 2010).

Nanotüpler, yüksek mekanik dayanımları ve elektriksel iletkenlikleri ve inert kimyasal özellikleri sebebiyle, kompozit üretimi için ideal dolgu maddeleri olarak kabul edilirler (Arslan, 2011).

Wu & Shaw (2005), dört polimer blendi hazırlamıştır. Hazırladıkları blendlere CNT eklediklerinde, hazırladıkları nanokompozitlerin elektriksel iletkenliğinin ve mekanik özelliklerinin saf karışımlara/blendlere göre daha yüksek olduğunu görmüşlerdir.

Yüksek performanslı bir CNT polimer kompoziti üretiminin, matristen CNT'ye verimli yük transferine bağlı olduğu görülmüştür. Bunun sağlanması için kullanılan yöntemlerden biri de çözelti içinde fiziksel karıştırma yöntemidir (Tasis ve ark., 2006).

2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada, kullanılan PMMA, PVC, Tetrahidrofur (THF) ve çok duvarlı karbon nanotüpler Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. PMMA'nın ortalama molekül ağırlığı 15000 ve PVC düşük molekül ağırlıklıdır. Çözücü ve dispersiyon ortamı olarak saflığı %99 olan tetrahidrofur (THF) kullanılmıştır. Çok duvarlı karbon nanotüpler %98'den daha saf olup çapları 6-13 nm, boyları 2.5-20 µm arasındadır.

Tartımlar OHAUS hassas terazide yapılmıştır. Ultrasonik karıştırmada Lab. Companion marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Mekanik karıştırma işlemleri Dathan MS-MP8 manyetik karıştırıcıda yapılmıştır.

Termogravimetrik analizler (TGA) Karabük Üniversitesi MARGEM laboratuvarında Hitachi STA 7300 termo-gravimetrik diferansiyel taramalı analizörde 10°C/dk hızda yapılmıştır. DSC analizleri ODTÜ MERLAB TAL biriminde Perkin Elmer Diamond Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile 10°C/dk hızda yapılmıştır. SEM görüntüleri Van YYÜ BAUM ZEISS Sigma 300 marka FESEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazından elde edilmiştir.

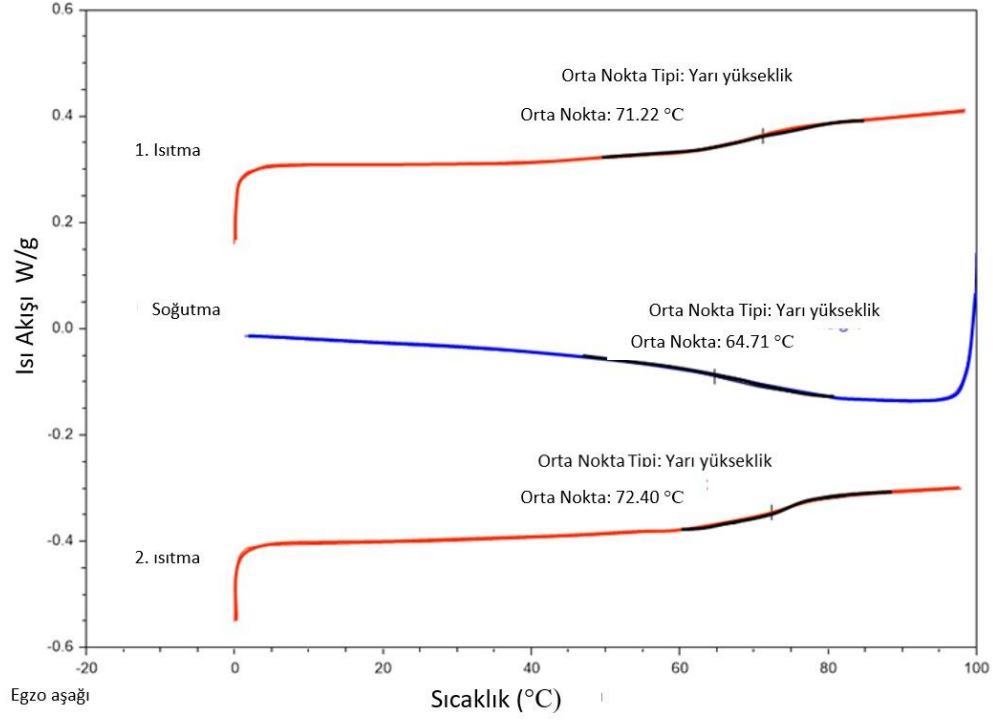
Bu çalışmada ortak çözüldüden dökme yöntemi kullanıldı. PVC:PMMA'nın %80:20 oranında olmak üzere 1g'lık üç adet karışımı hazırlandı. Karışımlar üzerine 20'şer mL THF (tetrahidrofur) çözücü eklendi. Polimer karışımlarının THF ile hazırlanan çözeltileri mekanik karıştırıcıda, oda sıcaklığında ve 600 rpm'de iki saat boyunca karıştırıldı. Karıştırma sürerken karışımın ağırlıkça %1, %3 ve %5'e karşılık gelen miktarlarda (10, 30 ve 50 mg) CNT 10mL'lik flakonlarda tartıldı. Her bir flakona 10'ar mL THF eklendi. Polimer çözeltilerinin karıştırma işleminin bitimine 30 dk kala önceden hazırlanmış CNT-THF dispersiyonları ultrasonik banyoda 30 dk süreyle homojenize edildi.

Homojenize edilen CNT-THF dispersiyonları, polimer çözeltilerine eklendi. Oluşturulan yeni karışım iki saat süreyle ultrasonik banyoda homojenize edildi. Daha sonra karışım manyetik karıştırıcı da bir saat süreyle tekrar karıştırıldı. Elde edilen homojen CNT-polimer çözeltisi karışımı, petrilere döküldü. Petrilere dökülen karışım bir gece 65°C etüvde kurutulduktan sonra bir gün oda sıcaklığında bekletilerek nanokompozitler elde edildi.

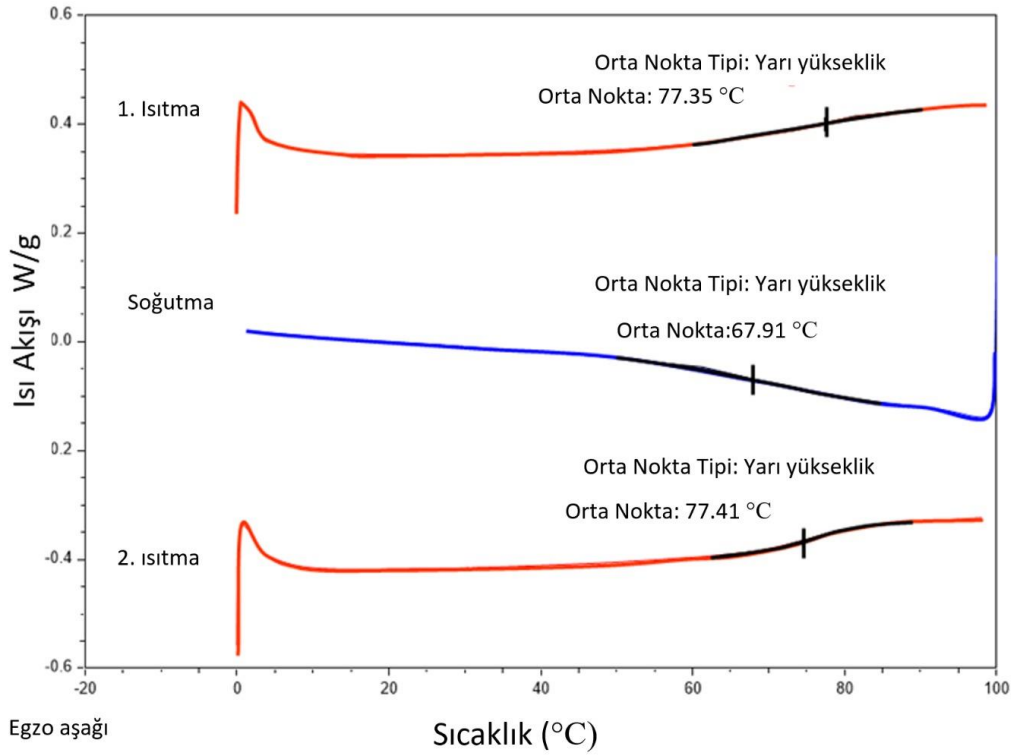
Bu çalışmada %1, %3 ve %5 oranlı CNT katkı yüzdelere göre numuneler, sırayla FD1, FD3 ve FD5 olarak kodlanmıştır.

3. Bulgular

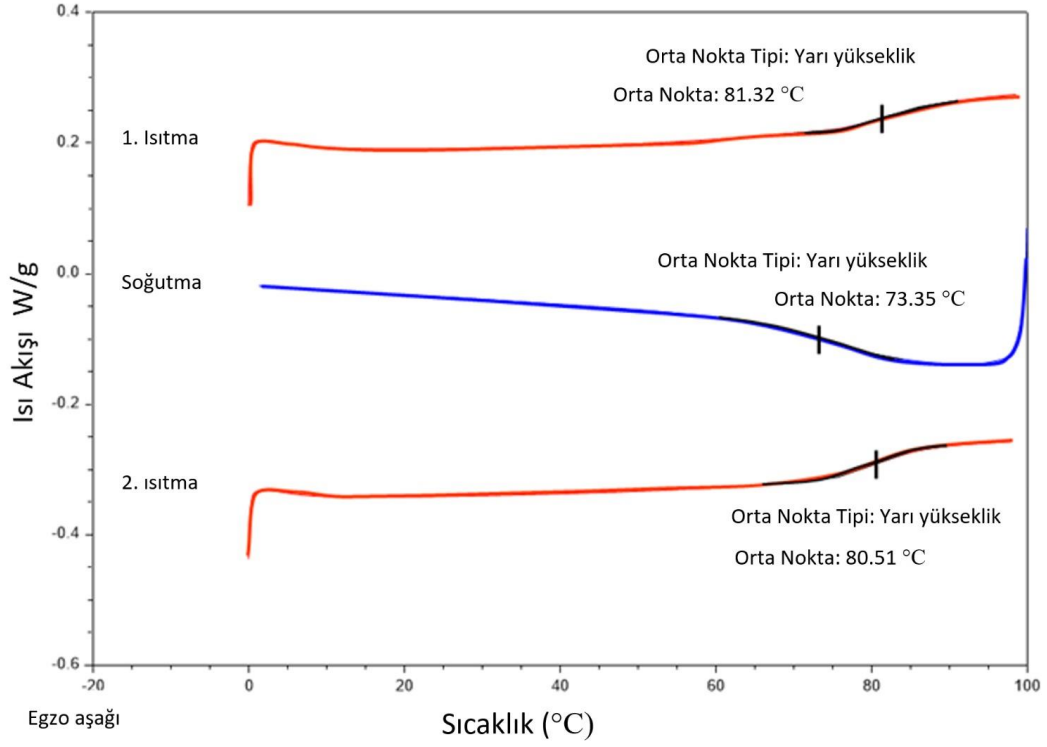
Şekil 1, 2 ve 3, %1, 3 ve 5 CNT içerikli FD1, FD3 ve FD5 nanokompozitlerin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) eğrileridir. Şekil 4, FD1, FD3 ve FD5'in TGA eğrileridir. Şekil 5, 6 ve 7 FD1, FD3 ve FD5'in SEM görüntüleridir.



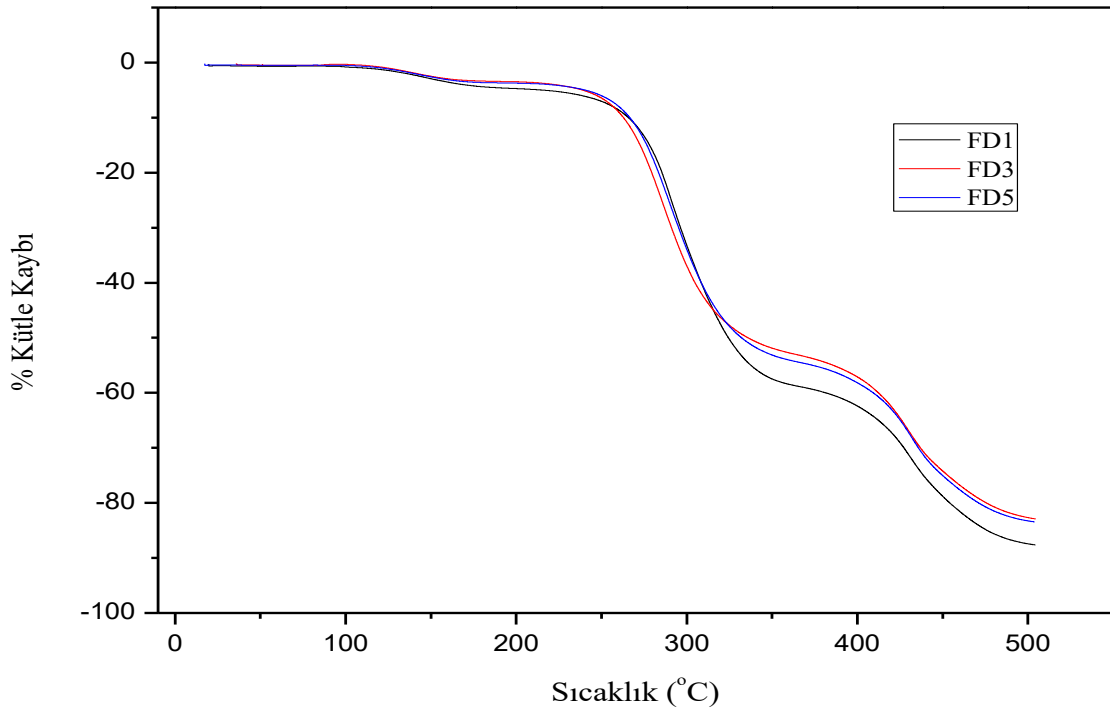
Şekil 1. %1 CNT (FD1) içeren nanokompozitin DSC eğrisi.



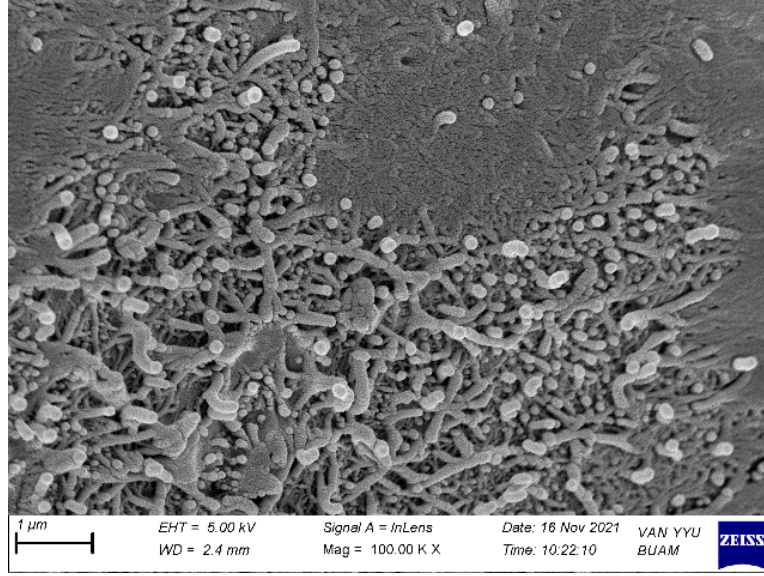
Şekil 2. %3 CNT (FD3) içeren nanokompozitin DSC eğrisi.



Şekil 3. %5 CNT (FD5) içeren nanokompozitin DSC eğrisi.



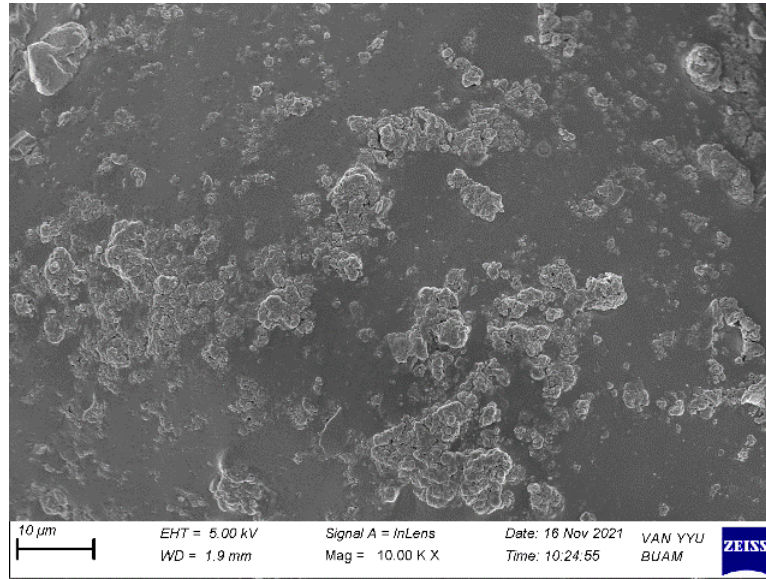
Şekil 4. %1, 3 ve 5 CNT katkıli nanokompozitlerin TGA eğrileri.



Şekil 5. %1 CNT (FD1) katkıli nanokompozite ait SEM görüntüsü.

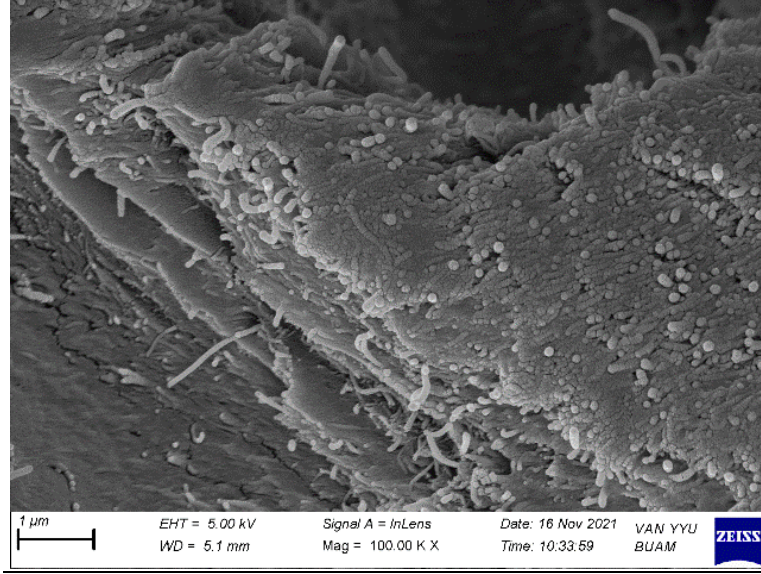
TGA analizinde %1 CNT katkıli numunede, iki basamaklı bir eğri elde edilmiştir. Kütle kaybının yaklaşık 210 °C’de başladığı görülmektedir. İkinci kütle kaybı basamağı yaklaşık 374 °C’de ortaya çıkmıştır. Camı geçiş sıcaklığı DSC eğrisinde ısıtma yönünde ortalama 71.22 °C olarak belirlenmiştir.

SEM görüntülerinde lokal aglomere olmuş bölgelere rastlanmış olmasına rağmen sorunsuz bir homojenizasyondan bahsetmek mümkündür.



Şekil 6. %3 CNT (FD3) katkıli nanokompozite ait SEM görüntüsü.

Yüzde 3 CNT katkıli numunede de iki basamaklı bir TGA eğrisi elde edilmiştir. Büyük kütle kaybının 224 °C ve 358 °C de olduğu görülürken bu durum DSC grafiğinde camı geçiş sıcaklığı ısıtma yönünde ortalama 77.35°C olarak saptanmıştır. SEM görüntülerinde yine aglomere bölgelere rastlanmıştır. Bunun yanı sıra daha yakın görüntüleme de polimer matris ve CNT etkileşiminin güçlü olduğu görülmektedir.



Şekil 7. %5 CNT (FD5) katkılı nanokompozite ait SEM görüntüsü.

Yüzde 5 CNT katkılı numunede de iki basamaklı bir TGA eğrisi elde edilmiş olup büyük kütle kayıplarının 226 °C ve 367 °C’de gerçekleştiği görülmüştür. DSC eğrisinde de aynı aralıkta elde edilen endotermik erime piki önceki örneklerle uyumludur. Bu numunede camsı geçiş sıcaklığı (T_g), ısıtma yönünde ortalama, 81.32 °C olarak saptanmıştır. SEM görüntülerinde de aglomere bölgelerin yanında homojen bölgelere rastlanmakta ve CNT’lerin polimer matrisle güçlü bir etkileşim sergilediği görülmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada CNT’nin, polimer blendinin T_g ’sini artırıcı etkisi olduğu Çizelge 1’de görülmektedir, Wu ve ark. (2011)’nin çalışmalarında da benzer sonuçlara rastlanmıştır. Değişen miktardaki CNT katkısının erime sıcaklığında ve kütle kaybında fark yarattığı gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen T_g değerlerinin ayrıca El Sayed (2020)’in çalışmasındaki endotermik T_g eğrisindeki değerlerle de uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 1, FD1, FD3 ve FD5’in ısıtma yönlü DSC analizlerinden elde edilmiş camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g) göstermektedir. Çizelge 2, FD1, FD3 ve FD5’in TGA bozunma sıcaklıklarını ve toplam kütle kayıplarını göstermektedir. Çizelge 1.Değerleri CNT miktarı arttıkça T_g ’nin yükseldiğini göstermektedir. Çizelge 2’nin değerleri, CNT miktarındaki artışla birinci bozunma sıcaklıklarının yükseldiğini ve toplam kütle kayıplarının azaldığını göstermektedir.

Çizelge 1. DSC analizinde T_g değerleri

Numune Kodu	T_g (°C)
FD 1	71.22°C
FD 3	77.35°C
FD 5	81.32°C

Çizelge 2. TGA Bozunma sıcaklıkları ve yüzde kayıpları

Numune Kodu	1. Bozunma	2. Bozunma	Toplam % Kayıp
FD 1	219°C	374°C	
% Kayıp	59	24	87
FD 3	224°C	358°C	
%Kayıp	49	32	84
FD 5	226°C	367°C	
% Kayıp	50	29	83

Bu çalışmadaki TGA eğrisinin Saeed & Khan (2015) ve El Sayed (2020)'in çalışmalarında gözlenen eğrilerle uyumlu olduğu görülmüştür. Alghunaim (2015)'e göre ilk bölge fiziksel olarak zayıf, kimyasal olarak güçlü H₂O'nun ve CO ile CO₂ buharlarını içeren %7 civarında kaybın gözlemlendiği bölge iken, ikinci bölge ana bozunma bölgesidir. Yapılan TGA analizinin ilk aşamasında yaklaşık %4 kütle kaybı gözlenmiş olup bu kütle kaybının Alghunaim (2015)'in çalışmasında belirtilen nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Chakrabarti ve ark. (2004) ilk bozunma eğrisindeki meydana gelen kütle kaybının karışımdaki PVC'nin termal bozunmasıyla ortaya çıkan dehidroklorizasyondan kaynaklandığını öne sürmüşlerdir. Bu eğride aynı zamanda PMMA'nın ilk etapta düşük sıcaklıklarda birleşerek sonlanmasından oluşan baş-baş bağlanmada H-H bağları kolaylıkla kırılır. İkinci adımda ağırlık kaybı, orantısız sonlanmadan dolayı polimer sonlarındaki kararsız C-C çift bağlarından kaynaklanmaktadır. Son olarak ağırlık kaybının PMMA zincirlerinin rastgele kırılmasından meydana geldiği ifade edilmiştir (Ferriol, 2003). Aouachria ve ark. (2018)'na göre, PMMA'nın termal ayrışması, 309.88 °C'de zincirlerin kırılması ve düzgün monomerin salınmasıyla elde edilir. Ramesh & Liew (2012), ikinci önemli ağırlık kaybının rastgele zincir bölünme reaksiyonu ile depolimerizasyon, dimer, trimer ve oligomerlerin oluşmasından kaynaklandığı görüşündedir. Yapılan çalışmada ikinci ağırlık kaybının aynı nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmada görülen sıcaklık farkının CNT katkısından kaynaklandığı düşünülebilir. Artan CNT miktarına bağlı olarak bozunma sıcaklığında gözlenen artış, Joseph ve ark. (2019) ile uyumludur. Bu çalışmada CNT miktarı arttıkça toplam kütle kaybının azaldığı gözlemlenmiştir. Kütle kaybındaki bu azalmanın ve bozunma sıcaklığındaki yükselmenin, CNT ile polimer karışımı arasındaki güçlü bağlantıdan ve CNT'nin homojen dağılımından kaynaklandığı düşünülebilir. SEM görüntülemesindeki, aglomere bölgelerin, Ali ve ark. (2010) ve Saeed & Khan (2015)'in çalışmasıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu aglomere bölgelerin CNT katkılı polimerik nanokompozitlerde olası bir uyum azlığına ve karışım sorunlarına yol açabileceği düşünülmelidir.

Teşekkür

Bu çalışmada FDK-2020-8776 Nolu tez projesi kapsamında maddi destek veren Van YYÜ BAP Koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.

Kaynakça

- Ahmad, Z., Al-Awadi, N. A., & Al-Sagheer, F. (2008). Thermal degradation studies in poly (vinyl chloride)/ poly (methyl methacrylate) blends. *Polymer Degradation and Stability*, 93(2), 456-465. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.20
- Alghunaim, N. S. (2015). Spectroscopic analysis of PMMA/PVC blends containing CoCl₂. *Results in Physics*, 5, 331-336. doi: 10.1016/j.rinp.2015.11.003
- Ali, S. H. R., Bedewy, M. K., Etman, M. A., Khalil, H. A., & Azzam, B. S. (2010). Morphology and properties of polymer matrix nanocomposites. *International Journal of Metrology and Quality Engineering*, 1(1), 33-39. doi: 10.1051/ijmqe/2010009
- Alvi, F., Ram, M. K., Basnayaka, P. A., Stefanakos, E., Goswami, Y., & Kumar, A. (2011). Graphene-polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 56, 9406-9412. doi: 10.1016/j.electacta.2011.08.024

- Aouachria, K., Massardier, V., Benaniba, M. T., & Belhaneche-Bensemra, N. (2018). Evaluation of the effects of acetyl tributyl citrate as bio-based plasticizer on the physical, thermal, and dynamical mechanical properties of poly (vinylchloride)/polymethyl methacrylate blends. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 25(4), 1-10. doi: 10.1002/vnl.21646
- Arslan, F. (2011). *Karbon nanotüp takviyeli polimer nanokompozit geliştirilmesi*. (Doktora Tezi), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Bitinis, N., Hernandez, M., Verdejo, R., Kenny, J. M., & Lopez-Manchado, M. A. (2011). Recent advances in clay/polymer nanocomposites. *Advanced Materials*, 23, 5229-5236. doi: 10.1002/adma.201101948
- Chakrabarti, R., Das, M., & Chakraborty, D. (2004). Physical, mechanical, and thermal properties of PVC/PMMA blends in relation to their morphologies. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(6), 2721-2730. doi: 10.1002/app.20621
- El Sayed, A. M. (2020). Synthesis, optical, thermal, electric properties and impedance spectroscopy studies on P(VC-MMA) of optimized thickness and reinforced with MWCNTs. *Results in Physics*, 17, 1-13, 103025. doi: 10.1016/j.rinp.2020.103025
- Ferriol, M., Gentilhomme, A., Cochez, M., Oget, N., & Mieloszyński, J. L. (2003). Thermal degradation of poly (methyl methacrylate) (PMMA): Modelling of DTG and TG curves. *Polymer Degradation and Stability*, 79(2), 271-281. doi: 10.1016/s0141-3910(02)00291-4
- Gupta, T. K., & Kumar, S. (2018). Fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposites. In R. Rafie (Ed), *Carbon Nanotube- Reinforced Polymers*, (pp. 61–81). UK: Elsevier. doi: 10.1016/b978-0-323-48221-9.00004-2
- İçli, S. (2006, Kasım). *Polimerik kompozitler: Geleceğin teknolojileri*. I. Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Sergisi, İzmir.
- Joseph, J., Munda, P. R., John, D. A., Sidpara, A. M., & Paul, J. (2019). Graphene and CNT filled hybrid thermoplastic composites for enhanced EMI shielding effectiveness. *Materials Research Express*, 6, 1-12. doi: 10.1088/2053-1591/ab1e23
- Müller, K., Bugnicourt, E., Latorre, M., Jorda, M., Echegoyen Sanz, Y., Lagaron, J. M., Miesbauer, O., Bianchin, A., Hankin, S., Bözl, U., Pérez, G., Jesdinszki, M., Lindner, M., Scheuerer, Z., Castelló, S., & Schmid, M. (2017). Review on the processing and properties of polymer nano composites and nano coatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields. *Nanomaterials*, 7(4), 74. doi: 10.3390/nano7040074
- Radmilović, V. V., Carraro, C., Uskoković, P. S., & Radmilović, V. R. (2017). Structure and properties of polymer nanocomposite films with carbon nanotubes and graphene. *Polymer Composites*, 38, E490-E497. doi: 10.1002/pc.24079
- Ramesh, S., & Liew, C. W. (2012). Development and investigation on PMMA–PVC blend-based solid polymer electrolytes with LiTFSI as dopant salt. *Polymer Bulletin*, 70(4), 1277-1288. doi: 10.1007/s00289-012-0851-6
- Saeed, K., & Khan, N. (2015). Preparation, morphologies and properties of multiwalled carbon nanotubes-filled PMMA/PVC blends. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 37(2), 284-289.
- Suresh, S. S., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2020). Effect of recycled poly (vinyl chloride) on the mechanical, thermal and rheological characteristics of recycled poly (methyl methacrylate). *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 3, 1-13. doi: 10.1007/s10163-019-00961-y
- Şen, F., Palancıoğlu, H., & Aldaş, K. (2010). Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1), 111-118.
- Tanaka, K., (1999). Editorial. In K. Tanaka, T. Yamabe, & K. Fukui (Eds.), *The Science and Technology of Carbon Nanotubes* (pp.V). Oxford, UK: Elsevier.
- Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., & Prato, M. (2006). Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 106(3), 1105-1136. doi: 10.1021/cr050569o
- Tomić, N. Z. (2020). Thermal studies of compatibilized polymer blends. In A. R., Ajitha, & S., Thomas (Eds.), *Compatibilization of Polymer Blends* (pp. 489-510). UK: Elsevier.
- Wu, M., & Shaw, L. (2005). Electrical and mechanical behaviors of carbon nanotube-filled polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(2), 477-488. doi: 10.1002/app.22255

Wu, J., Xiang, F., Han, L., Huang, T., Wang, Y., Peng, Y., & Wu, H. (2011). Effects of carbon nanotubes on glass transition and crystallization behaviors in immiscible polystyrene/ polypropylene blends. *Polymer Engineering & Science*, 51(3), 585-591. doi: 10.1002/pen.21833



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Gökkuşluğu Alabalıklarından (*Oncorhynchus mykiss*) İzole Edilen Patojen Bakteri İzolatlarının Hidrolitik Enzim Aktiviteleri ve Siderofor Üretim Yetenekleri

Bilgin TAŞKIN^{*1}, Şükrü ÖNALAN²

¹ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, 65080, Van, Türkiye

² Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Balık Hastalıkları Bölümü, 65080, Van, Türkiye

Bilgin TAŞKIN, ORCID No: 0000-0002-9772-7438, Şükrü ÖNALAN, ORCID No: 0000-0003-0058-5232

*Sorumlu yazar e-posta: bilgintaskin@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 04.03.2022

Kabul: 24.06.2022

Online Aralık 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1082784

Anahtar Kelimeler

Ekstraselüler enzim,

Patojen bakteri,

Siderofor

Öz: Kısa sürede büyük miktarlarda kültürlenilmeleri, genetik manipülasyonlara açık olmaları ve ürettikleri enzimlerin hayvansal ve bitkisel enzimlerden daha aktif ve istikrarlı oluşu bakterilerin çok önemli enzim ve ikincil metabolit kaynakları olarak değerlendirilmelerine sebep olmaktadır. Ayrıca ekstraselüler hidrolitik enzimler ve sideroforlar patojen bakteriler için çok önemli virülans faktörleri olarak bilinmektedir. Bu çalışmada, Van ilinde faaliyet gösteren çiftliklerde, gökkuşluğu alabalıklarından (*Oncorhynchus mykiss*) izole edilerek kültüre alınmış dokuz adet bakteri izolatının çeşitli ekstraselüler hidrolitik enzimleri ve siderofor üretme yetenekleri ilk defa araştırılmıştır. Sonuçlar, test edilen izolatlardan dokuzunun proteaz, sekizinin lipaz, beşinin selülaz, ikisinin pektinaz aktivitesine sahip olduğu, ayrıca yedisinin siderofor üretme yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir. Amilaz ve ksilinaz aktiviteleri hiçbir izolatta gözlemlenmemiştir. Ayrıca bu izolatlar morfolojik olarak olası üç ana gruba ayrılmış ve her bir izolat, türe özel geliştirilmiş primerler ile moleküler tanımlamaya tabi tutulmuştur. Türe özgü primerler kullanılarak yapılan moleküler tanımlama, bu izolatların balık patojeni *Listonella anguillarum*, *Yersinia ruckeri* ve *Lactococcus garvieae* olduklarını ortaya koymuştur.

Hydrolytic Enzyme Activities and Siderophore Production Capabilities of Pathogenic Bacterial Isolates from Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*)

Article Info

Received: 04.03.2022

Accepted: 24.06.2022

Online December 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1082784

Keywords

Extracellular enzymes,

Pathogenic bacteria,

Siderophore

Abstract: The fact that they can be cultured in large quantities in a short time, that they are open to genetic manipulations, and that the enzymes they produce are more active and stable than animal and plant enzymes, cause bacteria to be considered as very important enzyme and secondary metabolite sources. Also, extracellular hydrolytic enzymes and siderophores are known as very important virulence factors for pathogenic bacteria. In this study, the ability to produce various extracellular hydrolytic enzymes and siderophores of nine bacterial isolates isolated from rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) from farms operating in Van province was investigated for the first time. The results showed that of the tested bacteria, nine had protease, eight had lipase, five had cellulase, two had pectinase activity, and seven had the ability to produce siderophores. Amylase and xylanase activities were not observed in any isolate. In addition, these isolates were morphologically divided into three possible main groups and three isolates from each group were molecularly identified with primers developed specifically for the species. Molecular identification using species-specific primers revealed that these isolates could be the strains of fish pathogens *Listonella anguillarum*, *Yersinia ruckeri* and *Lactococcus garvieae*.

1. Giriş

Katalitik aktiviteleri yüksek olan mikrobiyal enzimler, daha istikrarlı, daha ucuz ve fermantasyon yöntemleri ile büyük miktarlarda elde edilebildikleri için endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır (Fasim ve ark., 2021). Bu enzimleri kullanan endüstriyel alanlara deterjan ajanları, deri işleme, ksenobiyotik bileşiklerin parçalanması, gıda işleme (fırıncılık, et, süt, meyve ve sebze ürünleri), farmasötikler (farmasötik ara ürünlerin sentezi), biyoyakıtlar (düşük- enerji etanol üretim süreci) ve diğer ilgili teknolojiler örnek olarak verilebilir (Singh ve ark., 2016). Selülaz, proteaz, amilaz, pektinaz, lipaz, asparaginaz gibi biyoteknolojik öneme sahip hidrolitik enzimleri önemli ölçekte sentezleyen, çeşitli kaynaklardan izole edilmiş birçok bakteri izolatu bildirilmiştir (Carrim ve ark., 2006; Jalgaonwala & Mahajan, 2011; Khan ve ark., 2017).

Mikroorganizmalar, demir elementinin sınırlı olduğu ortamlarda hayatta kalabilmek için, çözünmeyen ferrik demiri yakalama işlevi gören, metal şelatlayıcı ajanlar olarak bilinen ve siderofor adı verilen düşük moleküler kütleli bazı sekonder metanolitler üretirler (Soares, 2022). Sideroforlar son zamanlarda farklı alanlardaki potansiyel rolleri nedeniyle çok dikkat çekmiştir. Sideroforların, mikrobiyal ekolojide, kültürlenemeyen mikroorganizmaların gelişimini arttırmak için uygulama potansiyeline sahip olduğu gösterilmiştir (Lewis ve ark., 2010). Tarım alanında, farklı tipteki sideroforlar, çeşitli bitki türlerinin büyümesini teşvik eder ve bitkilere demir alımını artırarak verimlerini arttırmalar (Sarwar ve ark., 2022). Ayrıca, sideroforlar demire sıkıca bağlanır ve bitki patojenleri için biyolojik olarak kullanılabilir demiri azaltır, böylece fitopatojenlerin öldürülmesini kolaylaştırır (Soares, 2022). Ağır metalle kontamine olmuş ortamlar, biyoremediasyondaki rolü çeşitli çalışmalarda gösterilmiş olan sideroforlar uygulanarak detoksifiye edilebilir (O'Brien ve ark., 2014).

Diğer hayvan patojeni bakterilerinde olduğu gibi, balık patojenlerinde görülen anahtar virülans faktörleri arasında siderofor üretimi en önemli sistemlerin başında gelmektedir ve konak kolonizasyonu için çok önemlidir (Lemos & Balado, 2020). Ayrıca, pek çok patojenik bakteri tarafından üretilen, bir diğer önemli virülans faktörü olarak bilinen ekstraselüler hidrolitik enzimler, patojenin besinleri almasına ve dokulara yayılmasına olanak sağlar (Malathi ve ark., 2014; Ina-Salwany ve ark., 2019).

Çiftlik alabalıklarından hastalık etmeni olarak izole edilen bakteri izolatları ile ilgili pek çok çalışma bulunmasına rağmen, bu tip izolatların biyoteknolojik potansiyellerine yönelik çalışmalar çok daha sınırlıdır. Ayrıca bu tip enzim aktivitelerinin ve siderofor üretim kabiliyetlerinin varlığının araştırılması, bu patojenlerin sahip olduğu potansiyel virülans faktörleri ortaya koymasından da ayrıca önem taşımaktadır. Bu çalışmanın amacı, Van ilinde faaliyet gösteren çiftliklerden temin edilmiş gökkuşluğu alabalıklarının (*Oncorhynchus mykiss*) böbrek dokularından izole edilmiş, patojen bakteri izolatlarının endüstriyel olarak önem taşıyan proteaz, lipaz, amilaz, selülaz, ksilanaz, pektinaz enzim ve siderofor üretme potansiyelleri açısından incelenmesidir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Bakteri izolatları

Çalışmada kullanılan izolatlar, önceki çalışmalarda Van ilinde faaliyet gösteren alabalık üretim işletmelerinden temin edilmiş gökkuşluğu alabalıklarının (*Oncorhynchus mykiss*) böbrek dokularından izole edilen ve kültüre alınan bakterilerdir. İzolatlar Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Balık Hastalıkları Anabilim Dalı stoklarından temin edilmiştir. Tüm izolatlar, Nutrient Broth (NB) besi ortamı (Difco, Detroit, MI, ABD) içinde veya Nutrient Broth agar plakaları üzerinde 25°C'de büyütülmüştür.

2.2. Enzim aktivitelerinin belirlenmesi

İzolatların saf kültürleri ayırt edici tanı ortamlarına birbirine eşit uzaklıkta dört izole damlacık olarak inoküle edilmiştir. Her enzim ve siderofor için enzim indeksi (EI), belirli inkübasyon süresinin sonunda hesaplanmıştır. EI değerleri, aktivite zon çapının koloni çapına oranı olarak hesaplanmıştır.

2.2.1. Amilaz aktivitesi

İzolatlar, %1 (w/v) nişasta ile takviye edilmiş Nutrient Agar besi ortamı üzerine inoküle edilmiştir. 25°C'de iki gün inkübasyondan sonra, agar plaka yüzeyleri iyot solüsyonu ile yıkanmıştır. Kolonilerin çevresinde iyot ile boyanmamış, opak zon gösteren varyantlar amilaz pozitif olarak değerlendirilmiştir (Hankin & Anagnostakis, 1975).

2.2.2. Selüloz aktivitesi

Selüloz aktivitesi, Amore ve ark. (2015) tarafından bildirilen yöntemde bazı değişiklikler yapılarak belirlenmiştir. İzolatlar litresinde 1 g NaNO₃, 1 g K₂HPO₄, 1 g KCl, 0.5 g MgSO₄, 0.5 g maya özütü, 1 g glukoz, 5 g karboksimetilselüloz (CMC) ve 15 g agar içeren katı besi ortamı üzerine inoküle edilmiştir. Petriler 25°C'de 5-8 gün süreyle inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda, petrilerin yüzeyini kaplayacak şekilde %0,2 (w/v) Kongo kırmızısı solüsyonu eklenmiş ve 20 dakika ortam sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra petri kapları, fazla boyayı uzaklaştırmak için 5 M NaCl çözeltisi eklenerek yıkanmış ve 30 dakika daha oda sıcaklığında bekletilmiştir. Koloni çevresinde kırmızı zemin üzerine açık sarı bölge bulunan koloniler selüloz pozitif olarak değerlendirilmiştir.

2.2.3. Proteaz aktivitesi

Proteaz aktivitesi, Carrim ve ark. (2006) tarafından bildirilen yöntemde bazı değişiklikler yapılarak belirlenmiştir. Proteaz aktivitesini ölçebilecek ayırt edici besiyeri hazırlamak için %1 (g/L) yağsız süt tozu içeren Nutrient Agar kullanılmıştır. Süt tozu (10 g/100 mL) 110°C'de 5 dakika sterilize edilmiş, sıcaklığı 45°C'ye düşürülmüş ve aseptik koşullarda Nutrient Agar besi ortamına ilave edilmiştir. Hazırlanan besiyerine inoküle edilen izolatlar, 25°C'de iki veya üç gün inkübe edilmişlerdir. Kolonilerin etrafındaki şeffaf bölge oluşumu, proteaz aktivitesi olarak yorumlanmıştır.

2.2.4. Lipaz aktivitesi

Lipaz aktivitesi, küçük modifikasyonlarla Hankin & Anagnostakis (1975) tarafından açıklanan yöntemde göre belirlenmiştir. İzolatlar litresinde 8 g Nutrient Broth, 0.1 g CaCl₂ H₂O, 15 g agar, pH 6.0 ve 20 mL Tween 20 içeren katı besiyeri ortamı üzerine inoküle edilmişlerdir. Tween 20, ayrı olarak steril edilmiş ve ortama ayrıca ilave edilmiştir. Kültürler 25°C'de iki veya üç gün inkübe edildikten sonra inceleme öncesi +4°C'de 30 dakika kadar bekletilmişlerdir. Kolonilerin çevresinde opak zon gösteren varyantlar lipaz pozitif olarak değerlendirilmişlerdir.

2.2.5. Pektinaz aktivitesi

Pektinaz aktivitesi, Kobayashi ve ark. (1999)'nın belirttiği yöntemde göre ölçülmüştür. İzolatlar litresinde 2 g maya özütü, 2 g amonyum sülfat, 6 g Na₂HPO₄, 3 g KH₂PO₄, 5 g pektin ve 15 g agar içeren katı besiyeri ortamı üzerine inoküle edilmişlerdir. Petriler üç gün boyunca 25°C'de inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda, petrilerin yüzeyini kaplayacak şekilde %1'lik (w/v) Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) solüsyonu eklenmiş ve petriler oda sıcaklığında 10 dakika bekletilmiştir. Koloni çevresinde şeffaf bölge oluşumu pektinaz aktivitesi olarak değerlendirilmiştir.

2.2.6. Ksilinaz aktivitesi

Ksilinaz aktivitesi, Amore ve ark. (2015) tarafından bildirilen yöntemde bazı değişiklikler yapılarak belirlenmiştir. İzolatlar litresinde 1 g NaNO₃, 1 g K₂HPO₄, 1 g KCl, 0.5 g MgSO₄, 0.5 g maya özütü, 1 g glukoz, 15 g agar ve 5 g ksilan içeren katı besiyeri ortamı üzerine inoküle edilmişlerdir. İzolatlar besiyerine inoküle edildikten sonra 25°C'de iki ile dört gün arası inkübe edilmişlerdir. İnkübasyon sonunda, petrilerin yüzeyini kaplayacak şekilde %0.1 (w/v) Kongo kırmızısı solüsyonu eklenmiş ve 20 dakika ortam sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra petri kapları, fazla boyayı uzaklaştırmak için 5 M NaCl çözeltisi eklenerek yıkanmış ve 30 dakika daha oda sıcaklığında

bekletilmiştir. Kırmızı arka plan üzerinde koloni etrafında gözlemlenen açık renkli bölge ksilanaz aktivitesi olarak değerlendirilmiştir.

2.3. Siderofor üretim testi

İzolatların siderofor üretimlerinin belirlenmesinde Blue-CAS Agar besiyeri kullanılmıştır (Louden ve ark., 2011). Nutrient Agar besi ortamına ekimi yapılarak inkübatörde geliştirilen 48 saatlik bakteri kültürlerinden Blue-CAS agar ortamına nokta ekim yapılmıştır. Petriler 25°C’de 2-3 gün süreyle inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonunda nokta ekim yapılan koloni çevresindeki sarı-turuncu renkli alanın meydana gelmesi pozitif sonuç olarak değerlendirilmiş ve bu alanın çapı ve koloni çapı ölçülerek siderofor üretim indeksleri belirlenmiştir.

2.4. İzolatların moleküler doğrulaması

PCR reaksiyonlarında kalıp olarak kullanılmak için; *Lactococcus garvieae*, *Yersinia ruckeri* ve *Listonella anguillarum* izolatlarından ve her bir ana guruptan seçilmiş olan 3 izolattan toplam DNA izolasyonu kaynatma yöntemi ile yapılmıştır. Bunun için 10⁷ CFU/mL yoğunluğundaki bakteri süspansiyonundan 2 mL alınarak 10 dakika kaynatılmış ve santrifüjlenerek hücre kalıntıları uzaklaştırılmıştır. Toplam DNA içeren süpernatant temiz bir tüpe transfer edilerek, PCR reaksiyonlarında kalıp DNA kaynağı olarak kullanılmıştır (Önalın & Çevik, 2020). Her bakteri türü için spesifik primer setleri kullanılmıştır. Biyokimyasal testleri ve moleküler identifikasyonları daha önceki çalışmalarda gerçekleştirilmiş olan *L. garvieae*, *Y. ruckeri* ve *L. anguillarum* bakterileri ise çalışmada pozitif kontrol olarak kullanılmıştır.

qPCR reaksiyon karışımı oluşturulurken 12.5 µL SYBRGreen qPCR mastermix, 1µL ileri primer, 1 µL geri primer, 4 µL DNA ve 6,5 µL DNase-RNase free su kullanılmıştır (Önalın, 2019). *L. garvieae* için kullanılan primer seti ve qPCR şartları; İleri primer 5’- CATTTCACGATGGCGCAG-3’, Geri primer 5’-CGTCGTGTTGCTGCAACA-3’, 30 s, 95°C denaturasyon, 30 s, 58°C bağlanma ve 1 dak, 72°C uzama adımlarından oluşan toplam 30 döngü (Aoki ve ark., 2000). *Y. ruckeri* için kullanılan primer seti ve qPCR şartları; İleri primer 5’-GCGAGGAGGAAGGGTTAAGTG-3’, Geri primer 5’-GAAGGCACCAAGGCATCTCTG-3’, 1 dak, 92°C denaturasyon, 1 dak, 58°C bağlanma ve 1 dak, 72°C uzama adımlarından oluşan toplam 30 döngü (Gibello ve ark., 1999). *L. anguillarum* için kullanılan primer seti ve qPCR şartları; İleri primer 5’- GTTCATAGCATCAATGAGGAG -3’, Geri primer 5’- GAGCAGACAATATGTTGGATG -3’, 1 dak, 95°C denaturasyon, 1 dak, 55°C bağlanma ve 1 dak, 72°C uzama adımlarından oluşan toplam 30 döngü (Gonzalez ve ark., 2003).

2.5. İstatiksel analiz

Tüm enzim ve siderofor ölçüm deneyleri dört tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Verileri analiz etmek için İstatistiksel Analiz Sistemi (SAS sürüm 9.4 SAS, Cary, NC) kullanılmıştır. Grupların ortalamaları arasındaki farklılıkları belirlemek için genel doğrusal model (GLM) analizi, gruplar arasındaki farklılıkları belirlemek için Duncan’ın çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır. Sadece iki grup içeren pektinaz testindeki gruplar arasındaki farklılıkları belirlemek için Student’s t testi tercih edilmiştir.

3. Bulgular

Bu çalışmada daha önceki çalışmalarda gökkuşuğu alabalıklarının (*Oncorhynchus mykiss*) böbrek dokularından, hastalık etmeni olarak izole edilerek kültüre alınmış olan ve morfolojik benzerliklerine göre 3 ana guruba ayrılmış 9 adet bakteri kullanılmıştır. Tüm izolatlar için, her bir enzim ve siderofor aktivitesinin enzim indeksi (EI) Çizelge 1’de verilmiştir. Enzim İndeksi (EI), farklı izolatların enzimatik üretimini karşılaştırılmasında kullanılan pratik bir araçtır (Carrim ve ark., 2006; Dogan & Taskin, 2021). Bu amaçla Türkiye’de Van ili içerisinde yer alan alabalık çiftliklerinden temin edilen alabalıklardan izole edilen bakteriler, selülaz, ksilanaz, pektinaz, amilaz, proteaz, lipaz hidrolitik enzimlerinin ve sideroforların varlığı açısından değerlendirilmiştir (Şekil 1). Test edilen izolatlardan 9’unun proteaz, 8’inin lipaz, 5’inin selülaz, 2’sinin pektinaz aktivitesine sahip olduğu ve ayrıca 7’sinin

siderofor üretme yeteneğine sahip olduğu ortaya konmuştur. Amilaz ve ksilinaz aktiviteleri hiçbir izolat için gözlemlenmemiştir (Çizelge 1).

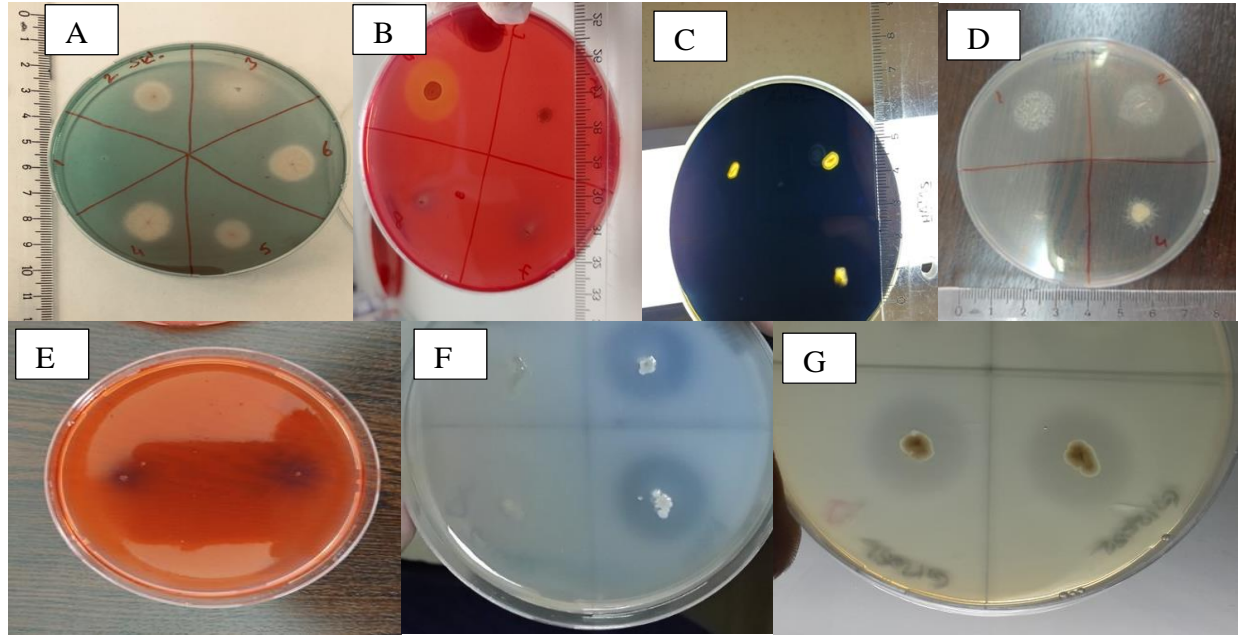
Çizelge 1. Kullanılan bakteri izolatları ile her bir enzim ve siderofor için ölçülen enzim indeks (EI) değerleri. EI değerleri, aktivite zon çapının koloni çapına oranı olarak hesaplanmıştır.

İzolat No	Proteaz	Lipaz	Amilaz	Selüloz	Pektinaz	Ksilinaz	Siderofor
SO1	2.10±0.05 ^{de*}	5.70±0.40 ^{cd*}	-	-	-	-	2.75±0.25 ^{b*}
SO2	2.77±0.25 ^{c*}	6.93±1.10 ^{d*}	-	-	-	-	1.61±0.04 ^{c*}
SO3	3.42±0.28 ^{b*}	3.20±0.12 ^{a*}	-	-	-	-	2.70±0.27 ^{b*}
SO4	2.70±0.26 ^{cd*}	3.12±0.11 ^{a*}	-	3.25±0.18 ^{ab*}	3.20±0.05 ^{**}	-	1.57±0.05 ^{c*}
SO5	4.67±0.20 ^{a*}	5.08±0.05 ^{bc*}	-	-	-	-	1.72±0.04 ^{c*}
SO6	4.35±0.20 ^{a*}	4.34±0.23 ^{abc*}	-	2.85±0.06 ^{ab*}	3.12±0.05 ^{**}	-	1.45±0.02 ^{c*}
SO7	1.97±0.16 ^{e*}	3.83±0.31 ^{ab*}	-	3.60±0.36 ^{b*}	-	-	-
SO8	2.10±0.12 ^{de*}	3.91±0.53 ^{ab*}	-	2.57±0.26 ^{a*}	-	-	-
SO9	2.02±0.25 ^{e*}	-	-	3.10±0.26 ^{ab*}	-	-	4.00±0.00 ^{a*}

* Dört tekrarın ortalaması (Ortalama ± Std. hatalar). Farklı küçük harflerle takip edilen bir sütun içindeki değerler önemli ölçüde farklıdır (p<0.05).

** Bu grup için uygulanan Student t-testine göre pektinaz grupları arasında farklılık önemlidir (p<0.01).

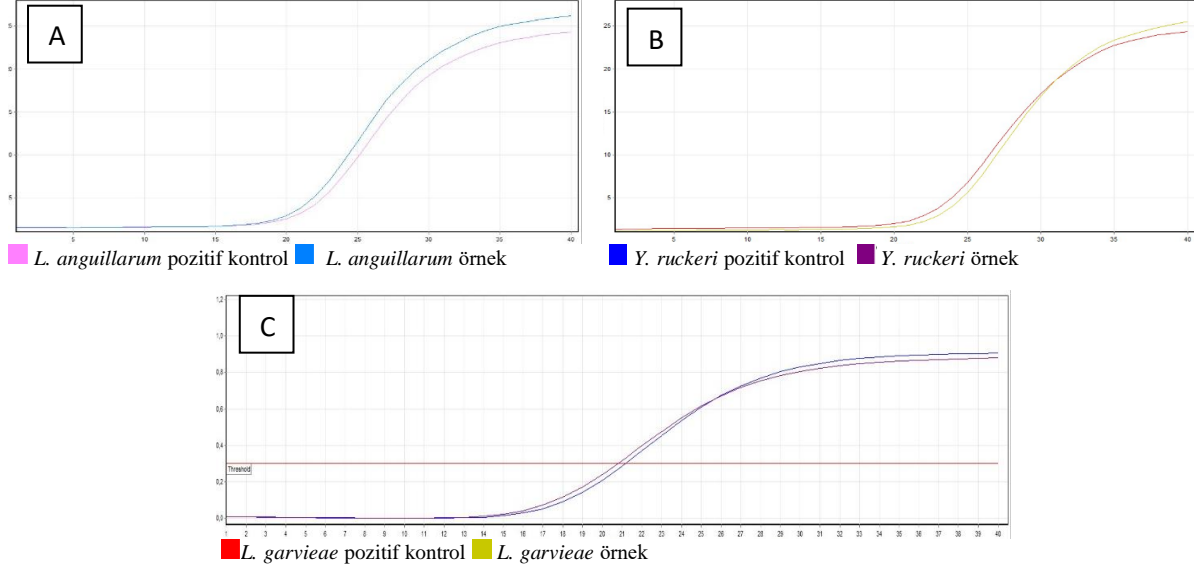
- Aktivite gözlemlenmemiştir.



Şekil 1. Hidrolitik enzim ve siderofor aktivite bölgeleriyle çevrili kolonileri gösteren petri kapları; A) Siderofor (pozitif) B) Selüloz (pozitif) C) Amilaz (negatif) D) Lipaz (pozitif) E) Ksilinaz (negatif) F) Pektinaz (pozitif) G) Proteaz (pozitif).

Test edilen 9 izolat, koloni morfolojileri ve hücrelerin mikroskopik görüntüleri temel alınarak *Listonella* spp. (SO1, SO2, SO3 numaralı izolatlar), *Yersinia* spp. (SO4, SO5, SO6 numaralı izolatlar) and *Lactococcus* spp. (SO7, SO8, SO9 numaralı izolatlar) olarak 3 ana guruba ayrılmıştır. Enzim ve siderofor aktivite ölçümleri tamamlandıktan sonra izolatların moleküler olarak sınıflandırılması, etkinlikleri daha önce yapılmış çalışmalarda kanıtlanmış, türe özgü geliştirilmiş primer çiftleri kullanılarak qPCR yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda Aoki ve ark. (2000)' nın *L. garvieae* suşlarının tanımlanması için geliştirdiği dihidropteroat sentetaz genini hedefleyen ve başarı ile kullandığı primer çifti seçilmiştir. Önceden kesin tanısı yapılmış olan *L. garvieae* suşlarından izole

edilen kromozomal DNA'nın pozitif kontrol olarak kullanıldığı qPCR denemeleri, SO7, SO8 ve SO9 izolatlarının *L. garvieae* türüne ait alt suşlar olduklarını ortaya koymuştur (Şekil 2.C). Aynı şekilde *Y. ruckeri* patojenini farklı bakteri cinslerinden ve bu cinsin diğer türlerinden ayırt edebilen, *Y. ruckeri* 16s rRNA değişken bölgesini hedef alan primer çifti kullanılmıştır (Gibello ve ark., 1999). Moleküler tanımlaması yapılmış *Y. ruckeri* suşunun pozitif kontrol olarak kullanıldığı qPCR profilleri, SO4, SO5 ve SO6 numaralı izolatların *Y. ruckeri* türüne ait suşlar olduklarını doğrulamıştır (Şekil 2.B). Aynı doğrulama metodu SO1, SO2 ve SO3 numaralı izolatlar için de yapılmış ve PCR profilleri bu izolatların *L. anguillarum* türüne ait olduğunu göstermiştir (Şekil 2.A) (Gonzalez ve ark., 2003).



Şekil 2. Türe özgü primer çiftleri kullanılarak yapılan qPCR amplifikasyon eğrileri (A: *Listonella anguillarum*. B: *Yersinia ruckeri*. C: *Lactococcus garvieae*. X eksen: Döngü sayısını. Y eksen: Florasan ışımaya değerlerini temsil etmektedir).

4. Tartışma ve Sonuç

Farklı orijinlerden izole edilen bakteriler nispeten yeni bir gen, enzim ve ikincil metabolit kaynağı sunduklarından, bu çalışmada, tatlı su kökenli, balık patojeni olarak izole edilmiş bu izolatların biyoteknolojik olarak önemli olan ekstraselüler enzim ve siderofor aktivitesi yönünden araştırılması amaçlanmıştır. Çok sayıda çalışma etçil, otçul ve omnivor balık türlerinin sindirim kanalında çeşitli mikrobiyal topluluklar bildirmiş, bununla birlikte farklı balık türlerinin gastrointestinal sistemi hücre dışı enzim üreten bakteriler açısından da çeşitli çalışmalarda değerlendirilmiştir (Ray ve ark., 2012). Farklı balık türlerinin kullanıldığı bu çalışmaların ortak noktası, incelenen bakteri izolatlarının balıkların sindirim sisteminden izole edilmiş olmasıdır (Kar & Ghosh, 2008; Das ve ark., 2014; Koca ve ark., 2015). Bu çalışmalar ile karşılaştırıldığında, enzim aktivite sonuçlarımızın paralellik gösterdiği çalışmalar olmasının yanında farklılık gösteren çalışmalarda mevcuttur. Örneğin, bu çalışmada amilaz aktivitesinin gözlemlenmemesi, proteaz aktivitesinin ise tüm izolatlarda görülmesi Kar & Ghosh (2008)'in sonuçları ile uyumludur (Çizelge 1). Ayrıca gözlemlenen yüksek proteaz ve lipaz aktivitesi literatürdeki çoğu çalışma ile paraleldir (Bairagi ve ark., 2002; Kar & Ghosh, 2008; Esakkiraj ve ark., 2009; Das ve ark., 2014). Ancak bu çalışmada kullanılan bakterilerin sindirim sisteminden değil, balığın böbrek dokusundan izole edilen patojenler oldukları unutulmamalıdır. Dolayısıyla enzim aktivitelerinde gözlemlenen farklılık ve çeşitlilik, izolatların farklı ekoloji ve ihtiyaçları göz önünde bulundurularak değerlendirilmelidir. Yaptığımız araştırmalarda, alabalık kaynaklı hastalık etmeni izolatlarına yönelik, hidrolitik enzim aktivitelerini inceleyen spesifik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Nişasta moleküllerinin parçalanmasında görev alan amilaz enzim aktivitesinin yanı sıra ksilinaz aktivitesi de incelediğimiz izolatlarda gözlemlenmemiştir (Çizelge 1). Ksilanazlar bitki dokularında bulunan ksilan moleküllerini birincil karbon kaynağı olarak, mikrobiyal popülasyonlar tarafından kullanılan ksiloz birimlerine depolimerize eden enzim gruplarıdır (Nath & Rao, 2001). Bununla birlikte, balık kaynaklı bakterilerin ksilanaz üretimine ilişkin raporlar son derece yetersizdir (Ray ve ark., 2012). German & Bittong (2009)

ağaç yiyen üç yayın balığının (*Panaque nocturnus*, *Hypostomus pyrineusi* ve *Panaque cf. nigrolineatus*) ve bir zararlı yayın balığının (*Pterygoplichthy disjunctivus*) mikrobiyal ekstraktlarında β -ksilozidaz aktivitesi bildirmiştir. Balık kaynaklı bakteriler söz konusu olduğunda ender olarak incelenen bir diğer hidrolitik enzim pektinazdır. İlginç bir şekilde bitki bazlı bir biyopolimer olan pektini parçalayan pektinolitik aktivite izolatların 2'sinde tespit edilmiştir (Çizelge 1). Daha önce çeşitli balık türlerinin bağırsaklarından izole edilen bakterilerde düşük oranda da olsa pektinolitik aktivitenin varlığı 3 çalışmada tanımlanmıştır (Mountfort ve ark., 1993; Sasmal & Ray, 2015; Hossain ve ark., 2020).

Balıklarda mikrobiyom yapısını doğrudan etkilediği tespit edilen faktörlerden en önemlileri konakçı diyetinin türü ve bakteri hücrelerinin içinde bulunduğu fizyolojik koşullardır (Butt & Volkoff, 2019; Hossain ve ark., 2020). Hücre dışı proteolitik ve lipolitik aktiviteye sahip olmaları bu izolatların virulans aktiviteleri de dahil tüm metabolik aktivitelerinde protein ve yağın önemini göstermektedir. Diğer yandan, incelenen izolatların selüloolitik, amilolitik, pektinolitik veya ksilanolitik aktiviteye sahip olmamaları ya da çok azının sahip olması bitki kaynaklı selüloz, nişasta, pektin, ksilan vb. polisakaritlerinin bu izolatların metabolizmalarında yer almadığını ya da çok az yer aldığı destekler niteliktedir.

Demir tüm canlı hücreler için çok önemli bir mikro besindir. Ancak fizyolojik koşullar altında biyolojik kullanılabilirliği çok sınırlıdır ve hücrelerin büyümesini sağlamak için yeterli değildir. Çoğu hayvan patojeni gibi balık patojenleri de konağın kolonizasyonu için anahtar virülans faktörleri arasında olduğu bilinen karmaşık demir alım mekanizmaları geliştirmiştir. Bu sistemler arasında siderofor üretimi balık patojenik bakterilerinde en iyi çalışan sistemlerin başında gelmektedir (Lemos & Balado, 2020). Balık patojenleri arasında siderofor üretimi ve virülans ilişkisine dair en iyi çalışılmış vakalardan biri *Listonella anguillarum* (*Vibrio anguillarum*) patojenik bakterisidir (Lemos & Balado, 2020). *L. anguillarum* suşları olarak değerlendirilen SO1, SO2 ve SO3 numaralı izolatların göstermiş olduğu siderofor üretim potansiyeli literatür verilerini desteklemektedir. Sideroforların demir sınırlayıcı koşullar altında *in vitro* sentezi *Y. ruckeri* balık patojenlerinde de gösterilmiştir (Romalde ve ark., 1991; Fernández ve ark., 2007). Bu çalışmada *Y. ruckeri* grubuna dâhil edilen SO4, SO5 ve SO6 numaralı izolatlarda gözlemlenen siderofor üretme kabiliyetleri bu çalışmaların sonuçları ile uyumludur. *L. garvieae*'nin kültür süpernatantlarında sideroforun tespiti siderofor aracılı demir alımının bu organizmanın virülansında rol oynayabileceğini ayrıca düşündürmektedir (Schmidtke & Carson, 2003). *L. garvieae* olarak değerlendirilen izolatlardan sadece SO9 numaralı izolatta güçlü bir siderofor üretme potansiyeli görülmüştür (Çizelge 1). Diğer iki izolatta aktif zon gözlemlenmemesi bu izolatların farklı demir alım mekanizmalarını kullandıklarını akla getirmektedir (Sheldon ve ark., 2016).

Bakteriler yüksek tür çeşitliliği ve farklı ortamlara adaptasyonları nedeniyle birçok endüstri için zengin enzim ve yeni ikincil metabolit kaynaklarıdır. Bu nedenle bu izolatların sadece hücre dışı enzimler açısından değil, spesifik ve endüstriyel açıdan önemli sekonder metabolitler açısından da araştırılması önemlidir. Ayrıca tespit edilen enzimlerin niteliksel özelliklerinin ortaya çıkarılması ve üretilen siderofor türlerinin moleküler olarak tayin edilmesi gelecek çalışmaların konuları olacaktır.

Teşekkür

Bu çalışmada pozitif kontrol olarak kullanılan *Y. ruckeri* kültür izolatları Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen FBA-2018-6895 numaralı projeden, *L. garvieae* ve *L. anguillarum* kültür izolatları ise Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen FYL-2019-7463 numaralı projeden kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kaynakça

- Amore, A., Parameswaran, B., Kumar, R., Birolo, L., Vinciguerra, R., Marcolongo, L., Ionata, E., La Cara, F., Pandey, A., & Faraco, V. (2015). Application of a new xylanase activity from *Bacillus amyloliquefaciens* XR44A in brewer's spent grain saccharification. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90, 573-581. doi: 10.1002/jctb.4589
- Aoki, T., Park, C. I., Yamashita, H., & Hirono, I. (2000). Species-specific polymerase chain reaction primers for *Lactococcus garvieae*. *Journal of Fish Diseases*, 23, 1-6. doi: 10.1046/j.1365-2761.2000.00207.x

- Bairagi, A., Ghosh, K. S., Sen, S. K., & Ray, A. K. (2002). Enzyme producing bacterial flora isolated from fish digestive tracts. *Aquaculture International*, 10, 109-121. doi: 10.1023/A:1021355406412
- Butt, R. L., & Volkoff, H. (2019). Gut Microbiota and Energy Homeostasis in Fish. *Frontiers in Endocrinology* (Lausanne), 10, 9. doi: 10.3389/fendo.2019.00009
- Carrim, A. J. I., Barbosa, E., & Vieira, J. D. G. (2006). Enzymatic activity of endophytic bacterial isolates of *Jacaranda decurrens* Cham (Carobinha-do-campo). *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 49, 353-359. doi: 10.1590/S1516-89132006000400001
- Das, P., Mandal, S., Khan, A., Manna, S. K., & Ghosh, K. (2014). Distribution of extracellular enzyme-producing bacteria in the digestive tracts of 4 brackish water fish species. *Turkish Journal of Zoology*, 38, 79-88. doi: 10.3906/zoo-1205-3
- Dogan, G., & Taskin, B. (2021). Hydrolytic Enzymes Producing Bacterial Endophytes of Some Poaceae Plants. *Polish Journal of Microbiology*, 70, 297-304. doi:10.33073/pjm-2021-026
- Esakkiraj, P., Immanuel, G., Sowmya, S. M., Iyapparaj, P., & Palavesam, A. (2009). Evaluation of protease-producing ability of fish gut isolate *Bacillus cereus*. *Food and Bioprocess Technology*, 2, 383-390. doi: 10.1007/s11947-007-0046-6
- Fasim, A., More, V. S., & More, S. S. (2021). Large-scale production of enzymes for biotechnology uses. *Current Opinion in Biotechnology*, 69, 68-76. doi: 10.1016/j.copbio.2020.12.002
- Fernández, L., Méndez, J., & Guijarro, J. A. (2007). Molecular virulence mechanisms of the fish pathogen *Yersinia ruckeri*. *Veterinary microbiology*, 125, 1-10. doi: 10.1016/j.vetmic.2007.06.013
- German, D. P., & Bittong, R. A. (2009). Digestive enzyme activities and gastrointestinal fermentation in wood-eating catfishes. *Journal of Comparative Physiology B*, 179, 1025-42. doi: 10.1007/s00360-009-0383-z
- Gibello, A., Blanco, M. M., Moreno, M. A., Cutuli, M. T., Domenech, A., Domínguez, L., & Fernández-Garayzábal, J. F. (1999). Development of a PCR assay for detection of *Yersinia ruckeri* in tissues of inoculated and naturally infected trout. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 346-50. doi: 10.1128/AEM.65.1.346-350.1999
- Gonzalez, S. F., Osorio, C. R., & Santos, Y. (2003). Development of a PCR-based method for the detection of *Listonella anguillarum* in fish tissues and blood samples. *Diseases of Aquatic Organisms*, 55, 109-15. doi:10.3354/dao055109
- Hankin, L., & Anagnostakis, S. L. (1975). The use of solid media for detection of enzyme production by fungi. *Mycologia*, 67, 597-607. doi: 10.2307/3758395
- Hossain, T. J., Chowdhury, S. I., Mozumder, H. A., Chowdhury, M. N., Ali, F., Rahman, N., & Dey, S. (2020). Hydrolytic Exoenzymes Produced by Bacteria Isolated and Identified from the Gastrointestinal Tract of Bombay Duck. *Frontiers in Microbiology*, 11, 2097. doi: 10.3389/fmicb.2020.0209
- Ina-Salwany, M. Y., Al-Saari, N., Mohamad, A., Mursidi, F. A., Mohd-Aris, A., Amal, M. N. A., Kasai, H., Mino, S., Sawabe, T., & Zamri-Saad, M. (2019). Vibriosis in fish: A review on disease development and prevention. *Journal of Aquatic Animal Health*, 31, 3-22. doi: 10.1002/aah.10045
- Jalgaonwala, R. E., & Mahajan, R. T. (2011). Evaluation of hydrolytic enzyme activities of endophytes from some indigenous medicinal plants. *Journal of Agricultural Technology*, 7, 1733-1741.
- Kar, N., & Ghosh, K. (2008). Enzyme producing bacteria in the gastrointestinal tracts of *Labeo rohita* (Hamilton) and *Channa punctatus* (Bloch). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 8, 115-120.
- Khan, L. A., Shahzad, R., Al-Harrasi, A., & Lee, J. I. (2017). Endophytic microbes: A resource for producing extracellular enzymes. In D. K. Maheshwari, & K. Annapurna (Eds.), *Endophytes: Crop Productivity and Protection* (pp. 95-110). Springer, Cham. doi: 10.1007/978-3-319-66544-3_5
- Kobayashi, T., Koike, K., Yoshimatsu, T., Higaki, N., Suzumatsu, A., Ozawa, T., Hatada, Y., & Ito, S. (1999). Purification and properties of a low-molecular-weight, high-alkaline pectate lyase from an alkaliphilic strain of *Bacillus*. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 63, 65-72. doi: 10.1271/bbb.63.65

- Koca, S. B., Yigit, N. Ö., Didinen, B. I., Metin, S., Bayrak, H., Onuk, E. E., & Diler, İ. (2015). Effects of enzyme-producing probiotic bacteria isolated from the gastrointestinal tract of trout on the growth performance, survival and digestive enzyme activity of rainbow trout fry (*Oncorhynchus mykiss*). *The Israeli Journal of Aquaculture-Bamidgeh*, 67, 2015. doi: 10.46989/001c.20695
- Lemos, M. L., & Balado, M. (2020). Iron uptake mechanisms as key virulence factors in bacterial fish pathogens. *Journal of Applied Microbiology*, 129, 104-115. doi: 10.1111/jam.14595
- Lewis, K., Epstein, S., D'Onofrio, A., & Ling, L. L. (2010). Uncultured microorganisms as a source of secondary metabolites. *The Journal of Antibiotics*, 63, 468-76. doi: 10.1038/ja.2010.87
- Louden, B. C., Haarmann, D., & Lynne, A. M. (2011). Use of Blue Agar CAS Assay for Siderophore Detection. *Journal of Microbiology & Biology Education*, 12, 51-3. doi: 10.1128/jmbe.v12i1.249
- Malathi, S., Priya, D. M., & Palani, P. (2014). Optimization of Protease Enzyme Production by the Halo-Tolerant *Vibrio alginolyticus* Isolated from Marine Sources. In: R. Kharwar, R. Upadhyay, N. Dubey, & R. Raghuwanshi (Eds.), *Microbial Diversity and Biotechnology in Food Security*. Springer, New Delhi. doi: 10.1007/978-81-322-1801-2_40
- Mountfort, D. O., Grant, W. D., Morgan, H., Rainey, F. A., & Stackebrandt, E. (1993). Isolation and characterization of an obligately anaerobic, pectinolytic member of the genus *Eubacterium* from mullet gut. *Archives of Microbiology*, 159, 289-295. doi: 10.1007/BF00248486
- Nath, D., & Rao, M. (2001). pH dependent conformational and structural changes of xylanase from an alkalophilic thermophilic *Bacillus* sp (NCIM 59). *Enzyme and Microbial Technology*, 28, 397-403. doi: 10.1016/S0141-0229(00)00359-8
- O'Brien, S., Hodgson, D. J., & Buckling, A. (2014). Social evolution of toxic metal bioremediation in *Pseudomonas aeruginosa*. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 281, 20140858. doi: 10.1098/rspb.2014.0858
- Önalın, Ş. (2019). Expression differences of stress and immunity genes in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum 1792) with different bacterial fish diseases. *The Israeli Journal of Aquaculture-Bamidgeh*, 71, 1-15. doi:10.46989/001c.20978
- Önalın, Ş., & Çevik, M. (2020). Investigation of the effects of some phytochemicals on *Yersinia ruckeri* and antimicrobial resistance. *Brazilian Journal of Biology*, 80, 934-942. doi: 10.1590/1519-6984.234969
- Ray, A. K., Ghosh, K., & Ringø, E. J. A. N. (2012). Enzyme-producing bacteria isolated from fish gut: A review. *Aquaculture Nutrition*, 18, 465-492. doi: 10.1111/j.1365-2095.2012.00943.x
- Romalde, J. L., Conchas, R. F., & Toranzo, A. E. (1991). Evidence that *Yersinia ruckeri* possesses a high affinity iron uptake system. *FEMS Microbiol Letters*, 64, 121-125. doi: 10.1016/0378-1097(91)90581-t
- Sarwar, S., Khaliq, A., Yousra, M., & Sultan, T. (2022). Iron biofortification potential of siderophore producing rhizobacterial strains for improving growth, yield and iron contents of groundnut. *Journal of Plant Nutrition*, 45, 2332-2347. doi: 10.1080/01904167.2022.2063733
- Sasmal, M., & Ray, R. R. (2015). Production of extracellular enzymes by the gut and gill microflora of Tilapia fish (*Oreochromis niloticus*). *Asian Journal of Multidisciplinary Studies*, 3, 44-49. doi: 10.5376/ija.2017.07.0023
- Schmidtke, L. M., & Carson, J. (2003). Antigen recognition by rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) of whole cell proteins expressed by *Lactococcus garvieae* when obtained directly from fish and under iron limited culture conditions. *Veterinary Microbiology*, 93, 63-71. doi: 10.1016/s0378-1135(02)00440-6
- Sheldon, J. R., Laakso, H. A., & Heinrichs, D. E. (2016). Iron acquisition strategies of bacterial pathogens. *Microbiology Spectrum*, 4, 4-2. doi: 10.1128/microbiolspec.VMBF-0010-2015
- Singh, R., Kumar, M., Mittal, A., & Mehta, P. K. (2016). Microbial enzymes: industrial progress in 21st century. *3 Biotech*, 6, 174. doi: 10.1007/s13205-016-0485-8
- Soares, E. V. (2022). Perspective on the biotechnological production of bacterial siderophores and their use. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 106, 3985-4004. doi: 10.1007/s00253-022-11995-y



Research Article

Focusing on Some Physical Properties of Li_2TlIn : an Ab Initio Study

Nihat AYDIN¹, Emel KİLİT DOĞAN*²

¹ Van Yuzuncu Yil University, Institute of Natural and Applied Sciences, Physics Department 65080, Van, Turkey

² Van Yuzuncu Yil University, Faculty of Science, Physics Department 65080, Van, Turkey

Nihat AYDIN, ORCID No: 0000-0001-5580-6982, Emel KİLİT DOĞAN, ORCID No: 0000-0001-7609-7206

*Corresponding author e-mail: ekilit@yyu.edu.tr

Article Info

Received: 11.04.2022

Accepted: 25.06.2022

Online December 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1101619

Keywords

Dynamic properties,
Elastic properties,
Electronic properties,
Heusler compound,
 Li_2TlIn

Abstract: Structural, electronic, elastic and dynamic properties of Li_2TlIn were studied for the ground state (i. e. $P = 0$ kbar) and under pressure value of 4.53 kbar, using Density Functional Theory (DFT). The electronic band and density of states (DOS) calculations reveal that Li_2TlIn crystal is in a metallic structure. Focusing on the elastic properties has shown that this compound is a ductile and mechanically stable material for both ground state and under pressure of 4.53 kbar. In addition, the phonon dispersion curve and the phonon DOS were obtained by density functional perturbation theory. Li_2TlIn has negative frequency values both in the phonon distribution curve and phonon DOS graphs which indicate that Li_2TlIn compound is dynamically unstable in the ground state. However, our results show that, when a pressure of 4.53 kbar is applied, the Li_2TlIn crystal becomes dynamically stable.

Li_2TlIn 'in Bazı Fiziksel Özelliklerine Odaklanmak: Bir Temel İlkeler Çalışması

Makale Bilgileri

Geliş: 11.04.2022

Kabul: 25.06.2022

Online Aralık 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1101619

Anahtar Kelimeler

Dinamik özellikler,
Elastik özellikler,
Elektronik özellikler,
Heusler bileşiği,
 Li_2TlIn

Öz: Li_2TlIn 'in yapısal, elektronik, elastik ve dinamik özellikleri, taban durum ($P = 0$ kbar) ve 4.53 kbar basınç değeri için, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılarak incelenmiştir. Elektronik bant ve durum yoğunluğu hesaplamaları, Li_2TlIn kristalinin metalik bir yapıda olduğunu ortaya koymaktadır. Elastik özelliklere odaklanmak, bu bileşiğin hem taban durumu hem de 4.53 kbar basınç altında esnek yapıda ve mekanik olarak kararlı bir malzeme olduğunu göstermiştir. Ayrıca yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi ile fonon dağılım eğrisi ve durumların fonon yoğunluğu elde edilmiştir. Li_2TlIn , hem fonon dağılım eğrisinde hem de durumların fonon yoğunluğu grafiklerinde negatif frekans değerlerine sahiptir ve bu, Li_2TlIn bileşiğinin taban durumunda dinamik olarak kararsız olduğunu gösterir. Ancak, sonuçlarımız 4.53 kbar'lık bir basınç uygulandığında Li_2TlIn kristalinin dinamik olarak kararlı hale geldiğini göstermektedir.

1. Introduction

Full-Heusler compounds in the 225 ($Fm\bar{3}m$) space group with Cu₂MnAl crystal structure can be formulated as A₂BC. This structure was discovered by German mining engineer Fritz Heusler (Heusler, 1903). A and B atoms are transition or rare-earth elements, and C atom is the main group element. The atomic coordinates of full-Heusler crystals are (1/4, 1/4, 1/4) and (3/4, 3/4, 3/4) for the A atom and (1/2, 1/2, 1/2) for the B atom and (0, 0, 0) for the C atom (Gilleßen & Dronskowski, 2010). These structures can be semiconductors, metals, topological insulators or semi-metals (Chen & Ren, 2013). There are many studies in the literature that full Heusler compounds are suitable materials for optoelectronic (He et al., 2016), shape memory (Blum et al., 2011), spintronic applications (Bosu et al., 2011; Lei et al., 2011; Galehgiryan & Ahmadian, 2015) and thermal barrier coatings (Rasheduzzaman et al., 2021). Therefore, half Heusler (Gupta et al., 2019, 2020 and 2021; Majumder et al., 2020; Majumder & Mitro, 2020) or full Heusler type compounds or alloys have been the subject of researches (Gupta et al., 2022). Ayhan & Kavak Balcı (2019) investigated the properties of the LiX₂Ge (X = Rh, Cu, Pd, Ni) Heusler phase crystals with the first-principles method. Uzunok et al. (2020) examined the physical properties of the LiGa₂Rh crystal with the first-principles method. Rai et al. (2016) calculated and compared the electronic and magnetic properties of X₂YZ and XYZ type Heusler compounds using DFT for different exchange-correlation potentials. Khelfaoui et al. (2018) investigated some physical properties such as magnetic and transport properties of Zr₂PdZ (Z = Al, Ga and In) Heusler compounds with the Generalized Gradient Approximation (GGA). Galdun et al. (2018) have synthesized the intermetallic Co₂FeIn Heusler alloy and suggested that it can be used in spintronic applications. Zipporah et al. (2017) focused on the structural, electronic and magnetic properties of half-Heusler CoVIn and full-Heusler Co₂VIn crystals using DFT and reported that both crystals are semi-metallic materials as a result of their studies. Kamlesh et al. (2021) examined the structural, electronic, optical and thermoelectric properties of XScZ (X = Li, Na, K and Z = C, Si and Ge) half-Heusler compounds and suggested that they may be suitable for photovoltaic devices and thermoelectric applications. Hussain et al. (2018) analyzed the electronic and magnetic properties of Zr₂NiZ (Z = Ga, In, B) crystals using DFT. Rahman et al. (2020) studied on half-Heusler compounds. They reported some physical properties of ScTiX (X = Si, Ge, Pb, In, Sb, Tl,) compounds. Li et al. (2018) determined the electronic and magnetic properties of half-metallic Hf₂VZ (Z = Ga, Tl, In, Si, Ge, Sn and Pb) compounds with first principle computation. In addition, compounds and alloys containing lithium (Li) - thallium (Tl) or lithium (Li) -indium (In) in their structure have been the subject of research. Dogan & Gulebaglan (2021a) analyzed and declared the electronic, elastic and dynamic properties of LiInSi crystal using DFT. Pauly et al. (1968) investigated the structures of Li₂CuTl, Li₂AgTl and Li₂AuTl alloys experimentally. Yahagi et al. (1975) experimentally investigated lattice parameters and structure of LiAlIn and LiAl_{1-x}In_x alloys. Jolayemi et al. (2021) determined the thermoelectric properties of LiAlSi crystal using Boltzmann transport theory and DFT. Dogan & Gulebaglan (2021b) examined and compared the electronic and dynamic properties of Li₂AlIn and Li₂AlGa materials in the Heusler structure. Shah et al. (2018) demonstrated optoelectronic and transport properties of semiconductor LiBZ (B = Al, In, Ga and Z = Si, Ge, Sn) crystals. Siemek et al. (2020) investigated the defect LiInSe₂ crystal by optical and positron annihilation spectroscopy. Gavrilova et al. (2021) declared dielectric and pyroelectric properties for lithium-thallium tartrate monohydrate material at temperatures between 2-100 Kelvin. Dogan & Gulebaglan (2022) computed the structural, electronic, elastic, optical and dynamical properties of full Heusler Li₂TlSb and Li₂TlBi crystals.

According to our detailed literature search, Li₂TlIn Heusler compound has not been examined. Its physical properties are not studied, so the physical properties of Li₂TlIn are not known. Only its lattice parameter is given in the “materials Project” web page (Jain et al., 2013). Therefore, in this study we wanted to examine main physical properties of this Heusler compound. The main purpose of this study is to obtain the main physical properties of Li₂TlIn compound, such as structural, electronic, elastic and dynamic properties by using DFT within GGA, before it is synthesized in the laboratory. After calculating the structural and electronic properties the elastic and dynamic properties of Li₂TlIn compound were also computed. All these calculations performed for the ground state (P = 0 kbar) and under a pressure value (P = 4.53 kbar). To date, no extensive researches have been done for the Li₂TlIn compound.

2. Material and Methods

With the DFT, many physical properties of crystal structures can be studied without being in the laboratory environment. With these reviews, both time and cost savings can be achieved. Here, the structural, electronic and dynamic properties of the Li₂TlIn compound, which has not yet been synthesized in the laboratory, were investigated with the Quantum Espresso program (Giannozzi et al., 2009) and the elastic properties were calculated with the Abinit (Gonze et al., 2002) program. Both of these programmes are based on DFT. In order to examine the properties of the Li₂TlIn compound, the GGA proposed by Perdew-Burke-Ernzerhof (Perdew et al., 1997) was used. The energy cutoff value was taken as 80 Ry for both programmes and the charge density cutoff energy value was taken as 320 Ry. The Kohn-Sham (1965) equations were determined using Monkhorst & Pack's (1976) special k-points, which is a set within the Brillouin region. These k-points were used as 12x12x12. Phonon frequencies were analyzed using the linear-response method. Dynamic matrices were created by using Brillouin region 4x4x4 q-points in phonon frequency calculations. Spin-orbit interactions were not considered in the calculations for all the investigated properties. The reason for this is that there is no spin-orbit connection at the pseudopotentials used in the calculations. In order not to make any mistakes in the calculation, care was taken to ensure that the mean error of the energy was less than 1.0×10^{-8} Ry.

3. Results and Discussion

In the beginning, structural properties of the Li₂TlIn (with the space group: *Fm* $\bar{3}$ *m* No: 225) were investigated. The structural properties of a material are very important as they provide valuable information about all the physical properties of this material. The coordinates of the four atoms that make up the Li₂TlIn compound are Li(1) (0.25, 0.25, 0.25), Li(2) (0.75, 0.75, 0.75), Tl (0.00, 0.00, 0.00) and In (0.50, 0.50, 0.50). The unit cell form and the bond structure of the Li₂TlIn compound are investigated by Vesta software. The unit cell structure of the Li₂TlIn compound is given in Figure 1. It is noticed that the bond length of Li and In is equal to the bond length of Li and Tl, which is 2.9697 Å.

By using the determined cutoff energy and k-point values, data on the variation of the total energy of the Li₂TlIn compound as a function of volume were created. By fitting these results to the Birch-Murnaghan equation (Birch, 1947), the lattice constant, Bulk modulus (describes the resistance of a material to the compressibility) and the derivative of the Bulk modulus with respect to the pressure (related to the thermoelastic properties of the material) were calculated for the ground state. The Birch-Murnaghan equation is a temperature-independent isothermal equation and is one of the equations frequently used to determine the isothermal behavior of solids that are under pressure.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (1)$$

Here, E_0 , V_0 , B_0 and B'_0 are the total energy, volume, Bulk modulus and the first derivative of the Bulk modulus relative to pressure, respectively (Table 1). In this study, the Bulk modulus was also calculated in the elastic properties part (Table 3). The two Bulk modulus results within this study are in good agreement with each other. The lattice constant value for the Li₂TlIn compound calculated in this study is $a_{\text{Li}_2\text{TlIn}} = 6.77$ Å which is in good agreement with the previous result (Jain et al., 2013). The lattice parameter is directly proportional to the volume of that material. If the volume is large, the lattice parameter is also large. However, the Bulk modulus is inversely proportional to the volume or lattice parameter. If the lattice parameter is large the Bulk modulus becomes small in value. In other words, for a bigger material, the Bulk modulus is small, which means that the resistance of a material to compressibility is small for materials having long lattice parameters. Additionally, the derivative of the Bulk modulus is inversely proportional to the Bulk modulus itself. The derivative of the Bulk modulus is small when the Bulk modulus is high. The values of structural properties are compatible with our previous studies (Dogan & Gulebaglan, 2021a and 2022).

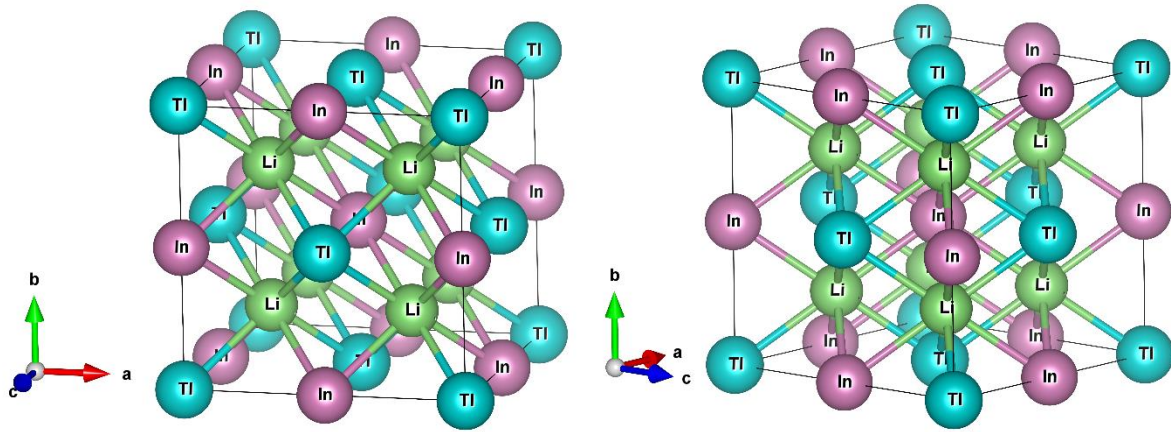


Figure 1. Optimized crystal structure of Li₂TlIn.

Table 1. Structural parameters for the Li₂TlIn Heusler compound

	a (Å)	B (GPa)	B'_0
Li ₂ TlIn (Present Work)	6.77	27.1	7.65
Ref. (Jain et al., 2013)	6.96		

Then, the electronic band structure was investigated for the Li₂TlIn compound to examine its electronic properties, and the energy band diagram for the Li₂TlIn compound is given in Figure 2. The electronic band diagram is drawn along the high symmetry points of $\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow L \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow W \rightarrow U$ in the first Brillouin region. In the band structure graph for Li₂TlIn, the Fermi level is set to an energy level of 0 eV. As can be seen in Figure 2, the core electron states are seen at energies around -10 eV. The minimum energy value of the conduction band is below the Fermi level. Also, the maximum energy value of the valance band is over the Fermi level, which indicates that Li₂TlIn Heusler alloys are metallic in structure. Also for semimetals, there is an overlapping of the valance and the conduction bands, however, this should be a slight overlapping. Also, we can decide whether a material is a metal or semimetal by looking at the DOS graph. For a semimetal, the DOS value at the Fermi level must be very small but for metal, it must be large. In Figure 3, it is clearly seen that the DOS value at the Fermi level is very large, so Li₂TlIn is of metallic nature, which is also compatible with the literature (e.g. Gupta et al., 2020 and 2022). The total DOS and the partial DOS (PDOS) of the Li₂TlIn crystal were investigated with the Abinit program using GGA. The Fermi energy level is also shown in the DOS and the PDOS graphs with a vertical red line. The DOS graph is compatible with the electronic band diagram. Also from the DOS graph, it is seen that this compound has no bandgap. In order to identify the contributions of the Li, Tl and In atoms to the electronic band structure individually, the PDOS graphs of those atoms were also plotted as given in Figure 3. The heavy contribution to the conduction bands comes mainly from the Li (1) and Li (2) atoms with the p (dominantly), s and d states. Both Li atoms slightly contribute to the valance band with p and s states. The contribution of Tl and In atoms look like each other. Both have a peak value with s state in the valance band. These atoms have also contributions to both valance and conduction bands with s and p states.

The dynamic properties of Li₂TlIn compound were also studied in the ground state and under the pressure value of 4.53 kbar. The pressure of 4.53 kbar is necessary to make the compound dynamically stable because in the ground state Li₂TlIn compound is dynamically unstable. We investigated the impact of this amount of pressure on the electronic structure of the Li₂TlIn compound. We found that the pressure of 4.53 kbar did not have an effect on the electronic properties of the Li₂TlIn compound. The electronic band diagram, DOS, and PDOS graphs are almost the same for both; the ground state and 4.53 kbar pressure. Therefore, it is noticed that this small amount of pressure does not affect the electronic properties of the Li₂TlIn compound.

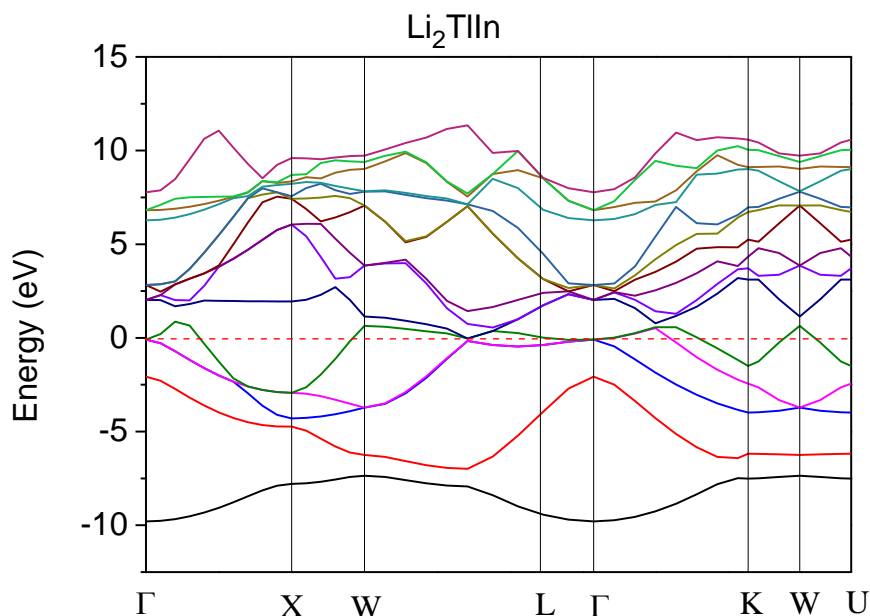


Figure 2. Calculated electronic band diagram of Li₂TlIn compound. The Fermi energy level is matched to 0 eV and given with horizontal line.

Afterwards, we focused on the elastic properties of Li₂TlIn. First, the elastic constants (C_{ijkl}) were calculated. Elastic constants are four rank tensors and they have 81 components. Because of some symmetry properties of elastic constants ($C_{ijkl} = C_{jikl}$ and $C_{ijkl} = C_{ijlk}$) and by using a matrix notation the number of components decreases to 36 (Nye, 1985). By using matrix notation, elastic constants can be shown with two indices such as C_{mn} , but it is not a “two rank tensor”. However, since $C_{mn} = C_{nm}$, the number of independent components decreases to 21. According to the crystal structures, the number of elastic constants changes. For cubic structures, there are 3 independent components of elastic constants, namely, C_{11} , C_{12} and C_{44} . C_{11} gives information about the stiffness against primary strains, C_{12} is related to the transverse expansion and C_{44} shows the amount of opposition to the shear deformation. In this study, the elastic constants in the ground state and under 4.53 kbar pressure values are calculated and compared with each other (Table 2). When pressure increases, the elastic values increase as seen from Table 2. By using elastic constants the elastic properties, mechanical stability and ductile-fragile property of a compound can be revealed. Here the Bulk, Shear and Young modulus, Poisson ratio, Flexibility (Pugh’s ratio) coefficient and Debye temperature of Li₂TlIn for ground state ($P = 0$ kbar) and under 4.53 kbar pressure value were calculated and all of them are given in Table 3. Bulk modulus shows the physical phenomena of compressibility. If the Bulk modulus value is high, its compressibility property gets low. Shear modulus is related to the resistance of that material to the deformation of the shape. It also gives information about the hardness of the material. The shear modulus and stiffness constant C_{44} are related to the hardness and the resistance to shear deformation (Gilman, 1997). Our calculations indicate that shear modulus and C_{44} are not very high, meaning that the Li₂TlIn is not very hard material. However, increasing the pressure to a small amount (i. e. 4.53 kbar) makes Li₂TlIn harder since shear modulus and C_{44} increases with the pressure.

Young’s modulus is equal to the ratio of the tensile stress to the tensile strain which shows the stiffness of the compound. The Poisson ratio is very useful to better understand the ductile or brittle properties of a material. If the Poisson ratio is smaller than 0.26, the material is said to be brittle. However, if the ratio is higher than 0.26, the material is said to be ductile. Also, we calculated the Flexibility coefficient which is also known as Pugh’s ratio. This flexibility coefficient is also important to understand again the ductile or brittle structure of a material. If the calculated value is bigger than 1.75 that material is ductile otherwise that material is brittle in structure. The Debye temperature is directly related to the energies of the high-frequency modes. In this study, we calculated the Debye temperature as 72.72 K for the ground state and as 80.91 K under 4.53 kbar pressure. The energies of

the high-frequency modes above the Debye temperature become equal to $k_B T$ and under the Debye temperature, they would be frozen (Turney et al., 2009).

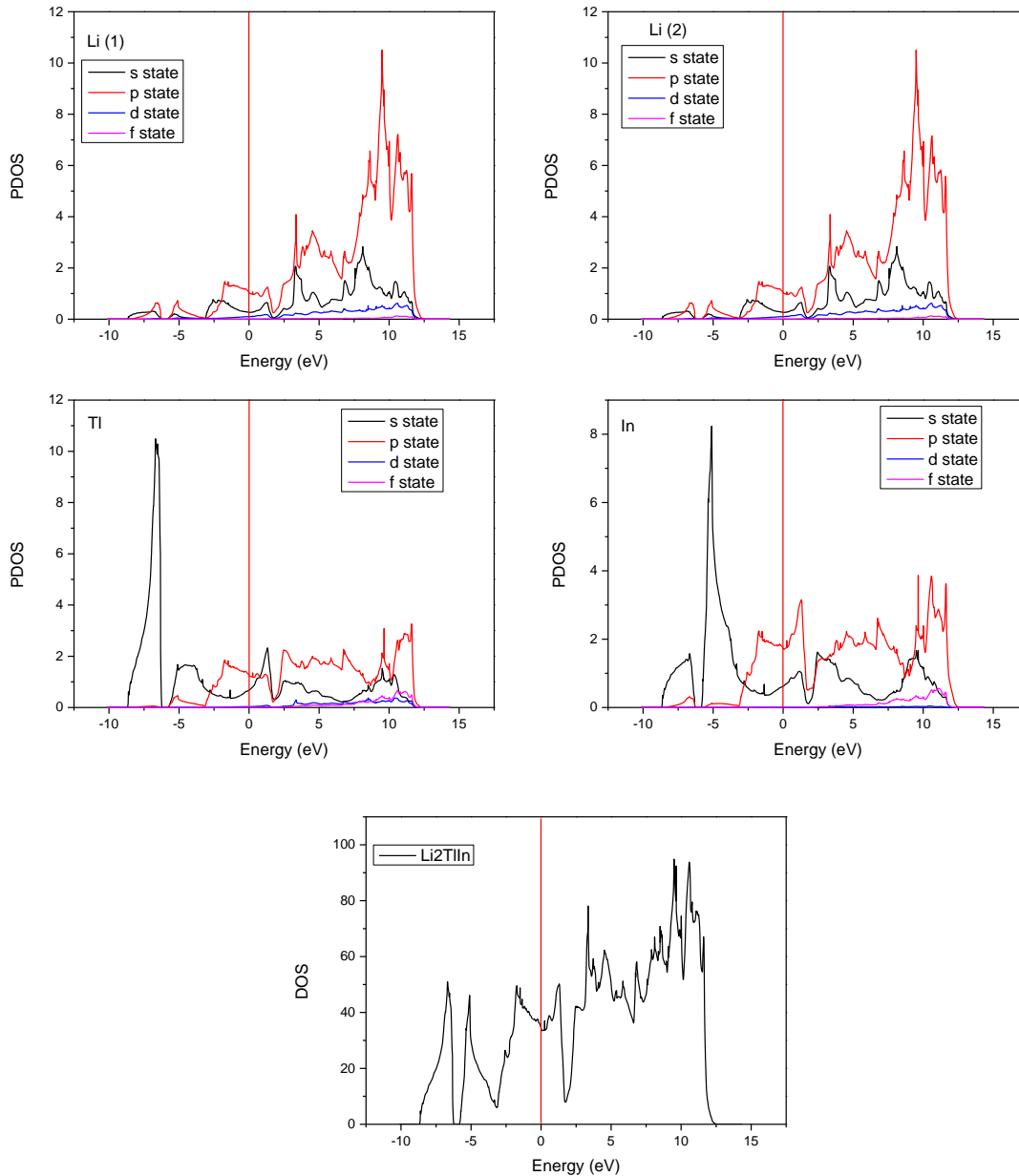


Figure 3. The total DOS and partial density of states (PDOS) graphs of the Li_2TlIn compound. The Fermi level is shown with a vertical red line at 0 eV.

There are approaches used to calculate the Bulk and Shear moduli, such as Voight, Reuss and Hill. For the Voight approach, elastic stiffness constants (C_{ij}) are used, meanwhile for the Reuss approach the elastic compliance constants (S_{ij}) are used. The relation between the elastic stiffness constant and the compliance constant can be given as, $1 = C_{ij} \cdot S_{ij}$. The Hill approach is the average value of Voight and Reuss's approaches. The values of Bulk modulus are equal to each other within the three approaches and also with the value that is obtained during the investigation of the structural properties of the Li_2TlIn compound. The Shear modulus values are also very akin to each other within three approaches. As seen in Table 3, when the pressure increases, the values of all elastic properties increase.

Table 2. The elastic constants of Li₂TlIn compound

Pressure (kbar)	C ₁₁ (GPa) (= C ₂₂ = C ₃₃)	C ₁₂ (GPa) (= C ₁₃ = C ₂₁ = C ₂₃ = C ₃₁ = C ₃₂)	C ₄₄ (GPa) (= C ₅₅ = C ₆₆)
0	43.34	27.18	29.16
4.53	53.55	32.62	35.17

Table 3. The Bulk, Shear, Young modulus, Poisson ratio, Flexibility coefficient and Debye temperature of Li₂TlIn compound

Elastic Property of Li ₂ TlIn	Symbol (unit)	P = 0 kbar	P = 4.53 kbar
Voight Bulk Modulus	B _V (GPa)	32.57	39.60
Reuss Bulk Modulus	B _R (GPa)	32.57	39.60
Hill Bulk Modulus	B _{VRH} (GPa)	32.57	39.60
Voight Shear Modulus	G _V (GPa)	20.73	25.29
Reuss Shear Modulus	G _R (GPa)	14.27	18.09
Hill Shear Modulus	G _{VRH} (GPa)	17.50	21.69
Young Modulus	E (GPa)	44.52	55.02
Poisson Ratio	ν (-)	0.27	0.27
Flexibility Coefficient	K = B _{VRH} /G _{VRH} (-)	1.85	1.84
Debye Temperature (K)	Θ _D	72.72	80.91

If a material satisfies the Born criterias (Mouhat & Coudert, 2014), then that material is mechanically stable. These criterias are given in the following:

$$\begin{aligned}
 & \text{i) } C_{11} + 2C_{12} > 0, \\
 & \text{ii) } C_{44} > 0, \\
 & \text{iii) } C_{11} - C_{12} > 0, \\
 & \text{iv) } C_{11} > 0 \\
 & \text{v) } C_{12} < B < C_{11}
 \end{aligned} \tag{2}$$

where B is the Bulk modulus. Since the elastic constants satisfy these criteria, Li₂TlIn compound is mechanically stable for ground state and under 4.53 kbar pressure value.

The calculated Poisson ratio and flexibility coefficient show that Li₂TlIn is ductile in the ground state and under 4.53 kbar pressure. Because the values above 1.75 for flexibility coefficient and 0.26 for Poisson ratio show that material is ductile. As a result, it can be concluded as Li₂TlIn is a ductile (elastic) in structure, and it is not very hard.

The Debye temperature also gives information about the thermal conductivity of a compound (Toher et al., 2014). If the thermal conductivity property is high, the Debye temperature of that compound is also high. The thermal conductivity of the Li₂TlIn increases by increasing the pressure.

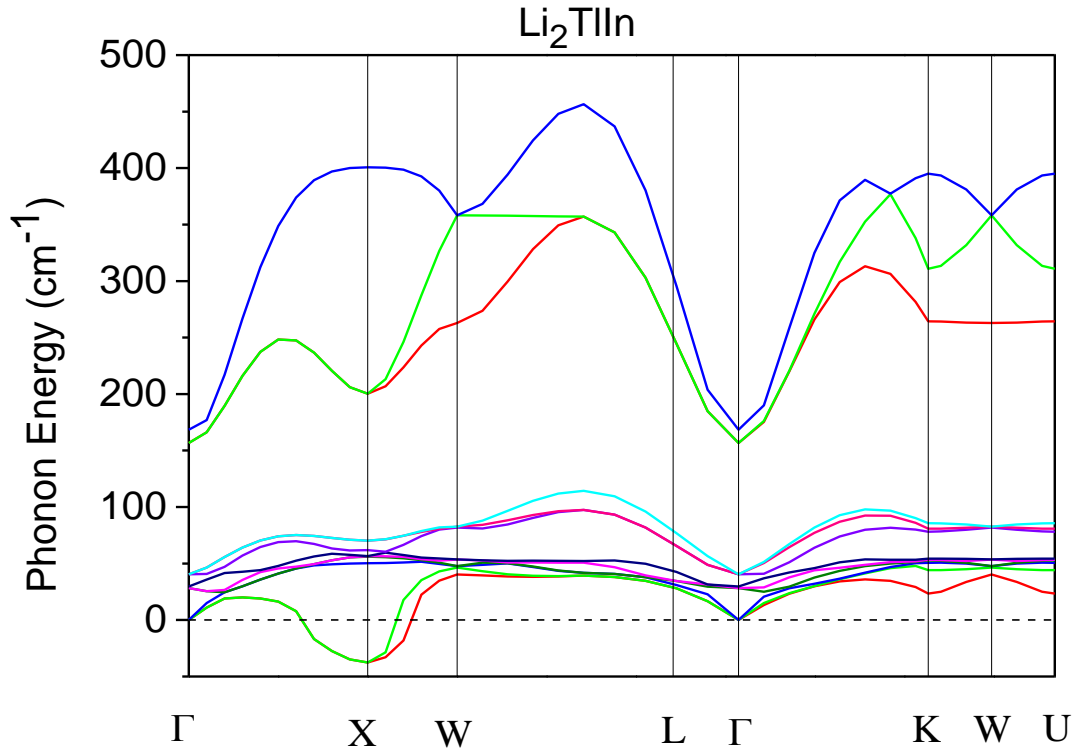


Figure 4. Phonon dispersion graph of the Li_2TlIn compound in the ground state.

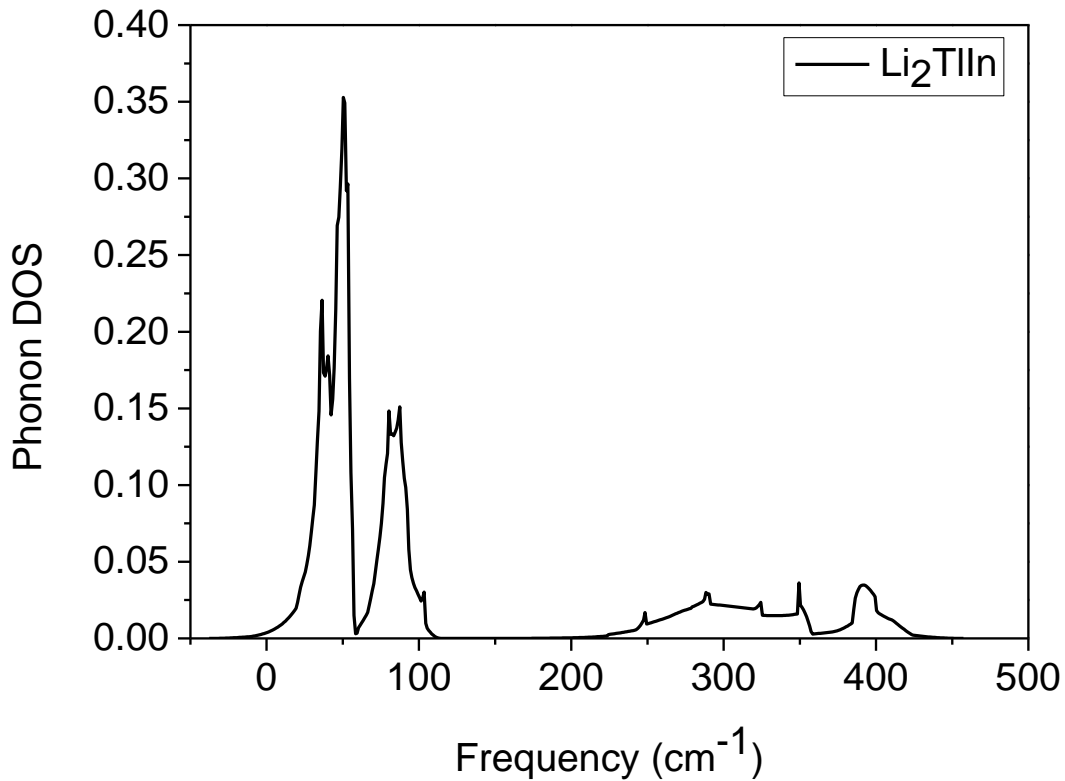


Figure 5. The phonon DOS graph of the Li_2TlIn in the ground state.

Afterwards, we concentrated on the dynamical properties of the Li_2TlIn compound. The phonon dispersion curve and phonon DOS graphs were obtained, which are given in Figures 4 and 5, respectively. Since in its unit cell, Li_2TlIn has 4 atoms, 12 phonon modes occur. The 3 of them are

acoustic modes, and the 9 of them are optic modes. The acoustic modes have the lowest photon frequency. Two of them are transverse acoustic (TA) and one of them is longitudinal acoustic (LA) mode. The transverse modes have smaller frequencies than longitudinal modes. Similarly, 3 of the optic modes are longitudinal optic (LO) modes, and 6 of them are transverse optic (TO) modes.

The phonon dispersion curve of the Li₂TlIn compound in the ground state was obtained by plotting the phonon energies with respect to the $\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow L \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow W \rightarrow U$ high symmetry points (Figure 4). The phonon DOS graph was also obtained in the ground state. Both of these graphs have shown that the Li₂TlIn compound has negative frequency values, indicating the Li₂TlIn compound is dynamically unstable. The net force on the atoms that compose Li₂TlIn is not equal to zero, which means, this compound is not decisive in the ground state ($P = 0$ kbar). If one exerts a force on a compound, that compound may become stable. By increasing the value of the pressure the phonon frequencies increase, and negative phonon frequencies become positive. We wanted to find that pressure value, which makes this compound dynamically stable when exerted on it. We found that when 4.53 kbar pressure is exerted on Li₂TlIn, it becomes dynamically stable because the phonon dispersion curve (Figure 6) and the phonon DOS graphs (Figure 7) have no negative frequency values under $P = 4.53$ kbar.

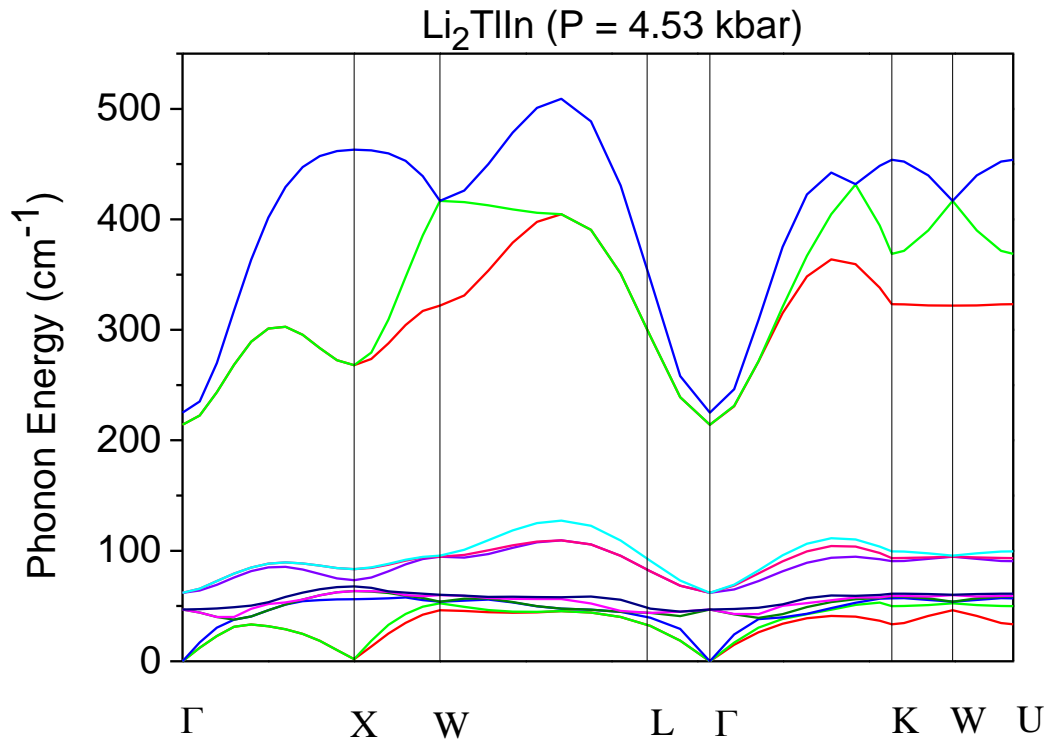


Figure 6. Phonon dispersion curves of the Li₂TlIn compound under thr pressure of 4.53 kbar.

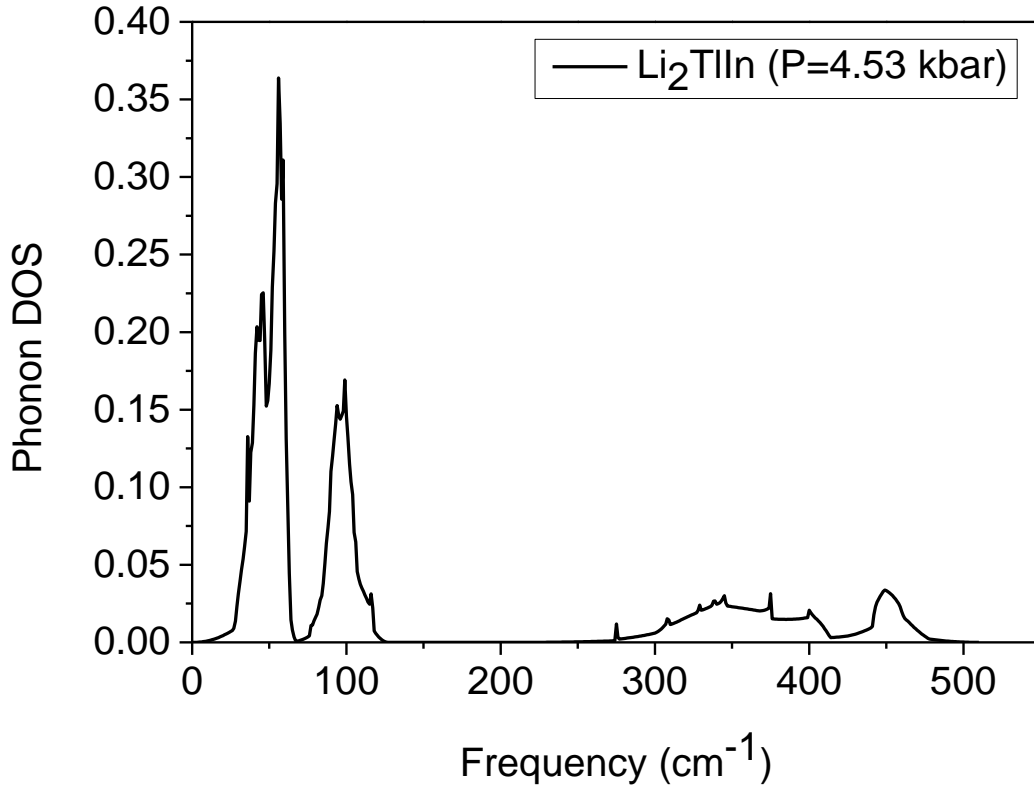


Figure 7. Phonon DOS of the Li₂TlIn compound for the pressure of 4.53 kbar.

When one examines Figure 6 (and Figure 7), it is seen that there are almost three phonon bands. The first one with the smallest frequency is composed of 3 acoustic (2 TA and 1 LA) and 3 optic (2 TO and 1LO) modes. This is the band that has the biggest contribution to the phonon DOS (Figure 7). The second band occurred around 100 cm⁻¹ frequency value and was composed of three optic modes (2 TO and 1 LO). The third band with the highest frequency values has a very wide frequency width, nearly 200 cm⁻¹, composed of 3 optic modes.

Phonon dispersion graphs (Figures 4 and 6) show that there is a degeneracy between the TA modes and also there are degeneracies on consecutive TO modes, which clearly explains the symmetry property of the Li₂TlIn compound is very high.

The other effect of the increasing pressure is increasing the frequency of the longitudinal optic mode with high frequency. Because when pressure is exerted on a compound, its lattice parameters become smaller. A smaller lattice parameter gives a force constant a higher value that causes to increase in phonon frequency. When one examines Figures 4-7, it is clear that when the pressure is applied the maximum value of the phonon frequency is increased by 50 cm⁻¹.

A factor group analysis was also performed in order to obtain the irreducible representation of Γ for the Li₂TlIn compound by using the Bilbao crystallographic server (Aroyo et al., 2006). The space group of Li₂TlIn is $Fm\bar{3}m$ (No: 225) and the point group is $O_h (m\bar{3}m)$. The irreducible representation of Γ is obtained as follows:

$$\Gamma = \Gamma_{acoustic} + \Gamma_{optic} \quad (3)$$

$$\Gamma_{acoustic} = T_{1u} \quad (4)$$

$$\Gamma_{optic} = T_{2g} + 2T_{1u} \quad (5)$$

In the elastic properties part, the Debye temperature was argued and it was mentioned that Debye temperature is related with the thermal conductivity of a material. Transverse acoustic modes are directly related with the thermal conductivity of a compound. If these TA modes are not scattered,

then that material has a high thermal property (Neilsen et al., 2013). If transverse optic (TO) modes and TA modes coincide together, TA modes are scattered. Figure 6 shows that TO modes do not coincide with TA modes. But with a detailed examination, TA and TO modes take the same frequency values at W high symmetry point. This means Li₂TlIn has a thermal property but it is not very high. Also calculated Debye temperature value satisfies this result.

4. Conclusion

In this study, some physical properties of the Li₂TlIn compound were investigated in the ground state and under the pressure value of P = 4.53 kbar by using DFT within GGA. The calculated lattice parameter of Li₂TlIn is in a good agreement with the previous study. Also, the Bulk modulus and the derivative of the Bulk modulus with respect to the pressure were investigated. The electronic band diagram, the total DOS and partial DOS are investigated in the ground state and under 4.53 kbar pressure. Since the electronic properties were not affected by this amount of pressure, here we only gave the plots of the ground state. The electronic band diagram and the DOS graphs show that Li₂TlIn is a metal. By calculating the elastic properties, it is noticed that the Li₂TlIn compound is not fragile, it is ductile material and it is mechanically stable both in the ground state and under pressure. Finally, the dynamic properties were investigated by plotting the phonon dispersion and phonon DOS graphs. For the ground state (P = 0 kbar) Li₂TlIn is dynamically unstable, however, we showed that under 4.53 kbar pressure Li₂TlIn becomes dynamically stable. The phonon dispersion graph and calculated Debye temperature value revealed that Li₂TlIn has a low thermal conductivity property. Only the lattice parameter value could be compared with the literature. The rest of the results are performed for the first time in the literature. Therefore, it is believed that this study will be very useful for researchers in future studies.

References

- Aroyo, M. I., Perez-Mato, J. M., Capillas, C., Kroumova, E., Ivantchev, S., Madariaga, G., & Kirov, A. (2006). Bilbao crystallographic server: I. Databases and crystallographic computing programs. *Zeitschrift für Kristallographie*, 221(1), 15-27. doi: 10.1524/zkri.2006.221.1.15
- Ayhan, S., & Kavak Balci, G. (2019). Ab-initio calculations structural electronic and elastic properties of LiX₂Ge (X = Rh, Cu, Ni, Pd) Heusler compounds. *Materials Research Express*, 6, 0865e9. doi: 10.1088/2053-1591/ab250c
- Birch, F. (1947). Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review*, 71, 809-824. doi: 10.1103/PhysRev.71.809
- Blum, C. G. F., Ouardi, S., Fecher, G. H., Balke, B., Kozina, X., Stryganyuk, G., Ueda, S., Kobayashi, K., Fesler, C., Wurmehl, S., & Büchner, B. (2011). Exploring the details of the martensite-austenite phase transition of the shape memory Heusler compound Mn₂NiGa by hard x-ray photoelectron spectroscopy, magnetic and transport measurements. *Applied Physics Letters*, 98, 252501. doi: 10.1063/1.3600663
- Bosu, S., Sakuraba, Y., Uchida, K., Saito, K., Ota, T., Saitoh, E., & Takanashi, K. (2011). Spin seeback effect in thin films of the Heusler compound Co₂MnSi. *Physical Review B*, 83, 224401. doi: 10.1103/PhysRevB.83.224401
- Chen, S., & Ren, Z. (2013). Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications. *Materials Today*, 16(10), 387-395. doi: 10.1016/j.mattod.2013.09.015
- Dogan, E. K., & Gulebaglan, S. E. (2021a). Some properties of LiInSi half-Heusler alloy via density functional theory. *Bulletin of Materials Science*, 44, 208. doi: 10.1007/s12034-021-02499-y
- Dogan, E. K., & Gulebaglan, S. E. (2021b). Lattice dynamics and electronic properties of heusler alloys Li₂AlX (X = Ga, In): a comparison study. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 34, 173-178. doi: 10.1063/1674-0068/cjcp2008151
- Dogan, E. K., & Gulebaglan, S. E. (2022). A computational estimation on structural, electronic, elastic, optic and dynamic properties of Li₂TlA (A = Sb and Bi): First-principles calculations. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 138, 106302. doi: 10.1016/j.mssp.2021.106302

- Galdun, L., Vega, V., Vargova, Z., Barriga-Castro, E. D., Luna, C., Varga, R., & Prida, V. M. (2018). Intermetallic Co₂FeIn Heusler Alloy Nanowires for spintronic Applications. *ACS Applied Nano Materials*, 1(12), 7066-7074. doi: 10.1021/acsanm.8b01836
- Galehgirian, S., & Ahmadian F. (2015). First principles study on half-metallic properties of Heusler compounds Ti₂VZ (Z = Al, Ga and In). *Solid States Communications*, 202, 52-57. doi: 10.1016/j.ssc.2014.10.017
- Gavrilova, N. D., Malyshkina, I. A., & Novik, O. D. (2021). Hydrogen band as a trigger of ferroelectric-like phase transition in lithium-thallium tartrate monohydrate. *Ferroelectrics*, 582, 1-11. doi: 10.1080/00150193.2021.1951029
- Giannozzi, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A. D., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Samos, L. M., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A. P., Smogunov, A., Umari, P., & Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 395502. doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
- Gilleßen, M., & Dronskowski, R. (2010). A combinatorial study of inverse Heusler alloys by first-principles computational methods. *Journal of Computational Chemistry*, 31, 612-619. doi: 10.1002/jcc.21358.
- Gilman, J. J. (1997). Chemical and physical “hardness”. *Materials Research Innovations*, 1, 71–76.
- Gonze, X., Beuken, J. M., Caracas, R., Detraux, F., Fuch, M., Rignanese, G. M., Sindic, L., Verstrate, M., Zerah, G., Jollet, F., Torrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghosez, P., Raty, J. Y., & Allan, D. C. (2002). First-principles computation of material properties: the ABINIT software Project. *Computational Materials Science*, 25, 478-492. doi: 10.1016/S0927-0256(02)00325-7
- Gupta, Y., Sinha, M. M., & Verma, S. S. (2019, June). *Structural and lattice dynamical study of half Heusler alloys RuMnX (X = P, As)*. Proceedings of the International Conference on Advanced Materials: ICAM, India.
- Gupta, Y., Sinha, M. M., & Verma, S. S. (2020). Theoretical study of structural, electronic and lattice dynamical properties of novel AlNiP half-Heusler alloy. *Philosophical Magazine*, 100, 2785. doi: 10.1080/14786435.2020.1792570
- Gupta, Y., Sinha, M. M., & Verma, S. S. (2021). Investigations of mechanical and thermoelectric properties of ‘AlNiP’ novel half-Heusler alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 265, 124518. doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124518.
- Gupta, Y., Sinha, M. M., & Verma, S. S. (2022). Effect of spin-polarization on structural, electronic, and lattice dynamical properties of ‘MnY₂Ga’ full Heusler alloy. *Physica B*, 624, 413425. doi: 10.1016/j.physb.2021.413425
- He, J., Amsler, M., Xia, Y., Naghavi, S. S., Hegde, V. I., Hao, S., Goadecter, S., Ozolins, V., & Wolverton, C. (2016). Ultralow Thermal Conductivity in Full Heusler Semiconductors. *Physical Review Letters*, 117, 046602. doi: 10.1103/PhysRevLett.117.046602
- Heusler, F. (1903). Über magnetische manganlegierungen. *Verhandlungen der DPG*, 5, 219-224.
- Hussain, M. K., Hassan, O. T., & Algubili, A. M. (2018). Investigation of the electronic and magnetic structures of Zr₂NiZ (Z = Ga, In, B) Heusler compounds; first principles study. *Journal of Electronic Materials*, 47, 6221. doi: 10.1007/s11664-018-6512-2
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W., Davidson, D. S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., & Persson, K. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1, 011002. doi: 10.1063/1.4812323
- Jolayemi, O. R., Adetunji, B. I., Ozafire, O. E., & Adebayo, G. A. (2021). Investigation of the thermoelectric properties of Lithium-Aluminium-Silicide (LiAlSi) compound from first principles calculations. *Computational Condensed Matter*, 27, e00551. doi: 10.1016/j.cocom.2021.e00551
- Kamlesh, P. K., Gautam, R., Kumari, S., & Verma, A. S. (2021). Investigation of inherent properties of XS₂CZ (X = Li, Na, K; Z = C, Si, Ge) half Heusler compounds: Appropriate for photovoltaic

- and thermoelectric applications. *Physica B: Condensed Matter*, 615, 412536. doi: 10.1016/j.physb.2020.412536
- Khelifaoui, F., Boudali, A., Bentayeb, A., El Hachemi Omari, L., & Abderrahmane, Y. S. (2018). Investigation of structural, elastic, electronic, magnetic and transport properties of the Heusler compounds Zr₂PdZ (Z = Al, Ga and In): FP-LAPW method. *Acta Physica Polonica A*, 133, 157-163. doi:10.12693/APhysPolA.133.157
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, 1133-1138. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- Lei, F., Tang, C., Wang, S., & He, W. (2011). Half metallic full Heusler compound Ti₂NiAl: A first principles study. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5187-5189. doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.002
- Li, Y., Liu, G. D., Wang, X. T., Zhao, W. Q., Liu, E. K., Xi, X. K., Wang, W. H., Wu, G. H., & Dai, X. F. (2018). Electronic structures magnetic properties and half-metallicity of Heusler compounds Hf₂VZ (Z = Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn and Pb): First principles calculations. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31, 3063-3074. doi: 10.1007/s10948-017-4544-0
- Majumder, R., & Mitro, S. K. (2020). Justification of crystal stability and origin of transport properties in ternary half-Heusler ScPtBi. *RSC Advances*, 10, 37482. doi: 10.1039/d0ra06826h
- Majumder, R., Mitro, S. K., & Bairagi B. (2020). Influence of metalloid antimony on the physical properties of palladium-based half-Heusler compared to the metallic bismuth: A first-principle study. *Journal of Alloys and Compounds*, 836,155395. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155395
- Monkhorst, H., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13, 5188-5192. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188
- Mouhat, F., & Coudert, F. X. (2014). Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B*, 90, 224104. doi: 10.1103/PhysRevB.90.224104
- Nielsen, M. D., Ozolins, V., & Heremans, J. P. (2013). Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity. *Energy & Environmental Science*, 6, 570-578. doi:10.1039/c2ee23391f
- Nye, J. F. (1985). *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. New York: Oxford University Press.
- Pauly, H., Weiss, A., & Witte, H. (1968). The crystal structure of the ternary intermetallic phases Li₂EX (E = Cu,Ag,Au; X = Al,Ga,In,Tl,Si,Ge, Sn,Pb,Sb,Bi). *Zeitschrift für Metallkunde*, 59, 47. doi: 10.1515/ijmr-1968-590106
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1997). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 78, 1396. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Rahman, N., Husain, M., Yang, J., Murtaza, G., Sjjad, M., Habib, A., Zulfiqar, A. K., Ul Haq, M., Rauf, A., Nisar, M., & Khan, M. Y. (2020). First principles study of structural electronic elastic and magnetic properties of Half- Heusler Compounds ScTiX (X = Si, Ge, Pb, In, Sb and Tl). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33, 3915. doi: 10.1007/s10948-020-05652-6
- Rai, D. P. R., Sandeep, Shankar, A., Sakhya, A. P., Sinha, T. P., Khenata, R., Ghimire, M. P., & Thapa, R. K. (2016). Electronic and magnetic properties of X₂YZ and XYZ Heusler compounds a comparative study of density functional theory with different exchange correlation potentials. *Materials Research Express*, 3, 075022. doi: 10.1088/2053-1591/3/7/075022
- Rasheduzzaman, Md., Hossain, K. M., Mitro, S. K., Hadi, M. A., Modak, J. K., & Hasan, Md. Z. (2021). Structural, mechanical, thermal, and optical properties of inverse-Heusler alloys Cr₂CoZ (Z=Al, In): A first-principles investigation. *Physics Letters A*, 385, 126967. doi: 10.1016/j.physleta.2020.126967
- Shah, S. H., Khan, S. H., Laref, A., & Murtaza, G. (2018). Optoelectronic and transport properties of LiBZ (B = Al, In, Ga and Z = Si, Ge, Sn) semiconductors. *Journal of Solid State Chemistry*, 258, 800-808. doi: 10.1016/j.jssc.2017.12.014
- Siemek, K., Yelisseyev, A. P., Horoek, P., Lobanov, S. I., Goloshumova, A. A., Belushkin, A. V., & Isaenko, L. I. (2020). Optical and positron annihilation studies of structural defects in LiInSe₂ single crystals. *Optical Materials*, 109, 110262. doi: 10.1016/j.optmat.2020.110262
- Toher, C., Plata, J. J., Levy, O., de Jong, M., Asta, M., Nardelli, M. B., & Curtarolo, S. (2014). High-throughput computational screening of thermal conductivity, Debye temperature, and

- Grüneisen parameter using a quasiharmonic Debye model. *Physical Review*, 90, 174107. doi: 10.1103/physrevb.90.174107
- Turney, J. E., McGaughey, A. J. H., & Amon, C. H. (2009). Assessing the applicability of quantum corrections to classical thermal conductivity predictions. *Physical Review B*, 79, 224305. doi: 10.1103/physrevb.79.224305
- Uzunok, H. Y., Karaca, E., Bağcı, S., & Tütüncü, H. M. (2020). Physical properties and superconductivity of Heusler compound LiGa₂Rh: A first principles calculation. *Solid State Communications*, 311, 113859. doi: 10.1016/j.ssc.2020.113859
- Yahagi, M., Kuriyama, K., & Iwamura, K. (1975). X-ray study of LiAl_{1-x}In_x and Li₂AlIn. *Japanese Journal of Applied Physics*, 4, 405.
- Zipporah, M., Rohit, P., Robinson, M., Julius, M., Ralph, S., & Arti, K. (2017). First principles investigation of structural electronic and magnetic properties of Co₂VIn and CoVIn Heusler compounds. *AIP Advances*, 7, 055705. doi: 10.1063/1.4973763



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Çilekte *Botrytis cinerea*'ya Karşı Bakterilerin Antagonist Etkilerinin *In Vitro* Koşullarda Belirlenmesi

Tuba GENÇ KESİMCİ*, Mesude Figen DÖNMEZ

İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, 76000, İğdır, Türkiye
Tuba GENÇ KESİMCİ, ORCID No: 0000-0003-2022-0193, Mesude Figen DÖNMEZ, ORCID No: 0000-0002-7992-8252

*Sorumlu yazar e posta: tubagenc25@hotmail.com

Makale Bilgileri

Geliş: 17.03.2022
Kabul: 27.06.2022
Online Aralık 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1089390

Anahtar Kelimeler

Bacillus subtilis,
Biyolojik mücadele,
Botrytis cinerea,
Çilek,
In vitro

Öz: Bu çalışmada, çilekte hasat öncesi ve hasat sonrası ürün kayıplarına neden olan *Botrytis cinerea*'ya karşı İğdır ilinde tuzlu topraklardan ve *Phragmites australis* bitkisinden izole edilen bakteri strainlerinin antagonistik özellikleri araştırılmıştır. Yapılan izolasyonlar neticesinde 89 bakteri straini elde edilmiş ve bu bakterilerin tanılarını yağ asit metil ester analizi ile yapılmıştır. Elde edilen bakteriler arasında 38 strain *in vitro* testlerde etkili bulunmuş ve bu strainlerin *B. cinerea*'nın misel gelişimini farklı oranlarda engelledikleri tespit edilmiştir. Başarılı olan strainler cins düzeyinde değerlendirildiğinde *Bacillus* ve *Paenibacillus* cinslerinin daha etkili oldukları belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan aday antagonistlerin inhibisyon oranlarına bakıldığında en etkili strainin %71.68 oranı ile *Bacillus subtilis* MFD2-21 olduğu, bu straini %68.89 oranı ile *Paenibacillus polymyxa* MFD-15 ve %61.93 oranı ile *Paenibacillus apiarius* MFD20 straininin takip ettiği belirlenmiştir. *B. cinerea*'nın misel gelişimini en düşük oranda engelleyen aday antagonist strain ise %17.36 oranı ile *Bacillus sphaericus* GC subgroup E MFD3-15 olarak saptanmıştır.

Determining of the Antagonist Effects of Bacteria Against *Botrytis cinerea* in Strawberry under *In Vitro* Conditions

Article Info

Received: 17.03.2022
Accepted: 27.06.2022
Online December 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1089390

Keywords

Bacillus subtilis,
Biological control,
Botrytis cinerea,
In vitro,
Strawberry

Abstract: In this study were investigated the antagonistic activities of bacterial strains isolated from salty soils and *Phragmites australis* plant in İğdır province against *Botrytis cinerea* in strawberry. As a result of the isolations, 89 bacterial strains were obtained and the determination of the bacteria was made by fatty acid methyl ester analysis. Among them, 38 bacteria strains were found to be effective in *in vitro* tests and it was determined that the strains were inhibited mycelial growth of *B. cinerea* at different rates when successful strains were evaluated at the genus level, it was determined that *Bacillus* and *Pseudomonas* were two of the most important genus. Considering the inhibition rates of the putative antagonists were determined that the most effective strains were *Bacillus subtilis* MFD2-21 (71.68%) *Paenibacillus polymyxa* MFD-15 (68.89%) and *Paenibacillus apiarius* MFD20 (61.93%), respectively. The putative antagonist strain that inhibits mycelial growth of *B. cinerea* at the lowest rate was determined as *Bacillus sphaericus* GC subgroup E MFD3-15 (17.36%).

Bu çalışmanın bir kısmı Türkiye 6. Bitki Koruma Kongresinde (05-08 Eylül 2016, Konya) özet olarak sunulmuştur.

1. Giriş

Botrytis cinerea Pers. ex Fr. (teleomorph: *Botryotinia fuckeliana* (de Bary) Whetzel)'nın neden olduğu kurşunu küf hastalığı çilek yetiştirilen alanlarda görülen en önemli hastalıklardan biridir. Tarlada hasattan önce meyveleri etkileyip önemli ürün kayıplarına sebep olan bu hastalık, aynı zamanda hasattan sonra taşıma ve depolama esnasında gelişimini sürdürüp zararını devam ettirmektedir (Mertely ve ark., 2018). *B. cinerea* en zararlı fitopatogenik funguslardan biri olarak gösterilmekle birlikte (Pei ve ark., 2019), bilimsel ve ekonomik önemi olan 'Top 10' fungal patojenler içerisinde gerek hasat öncesi gerekse hasat sonrası yapmış olduğu zarar ile 2. sırada yer almaktadır (Dean ve ark., 2012). Etmen, 200'den fazla üründe ciddi kayıplara neden olmakla birlikte özellikle dikotiledon bitkilerin olgunlaşmış ve yaşlı dokularında ve bazı monokotiledon bitkilerde zarar oluşturmaktadır. *B. cinerea*, hücre duvarını yıkan enzim, toksin ve oksalik asit gibi düşük moleküler ağırlıklı bileşikler üretmekte, patojenin konukçusunda bir saldırı stratejisi olarak programlanmış hücre ölümüne sebep olduğu belirtilmektedir (Williamson ve ark., 2007).

Bitkilerin çiçek, meyve ve yaprak gibi farklı kısımlarda hastalık oluşturan bu etmenle mücadelede kültürel, kimyasal ve biyolojik mücadele yöntemleri kullanılmaktadır (Yıldız & Benlioğlu, 2009). Patojenin genetik çeşitliliğinin fazla olması, kısa yaşam döngüsüne ve çeşitli üreme yapılarına sahip olması fungusit direnci gelişiminde yüksek riskli bir patojen olmasına sebep olmaktadır (Haidar ve ark., 2016). Patojenlerde dayanıklılık probleminden dolayı etkili bir şekilde kontrolün sağlanamaması, insan sağlığı ve çevre üzerinde toksik kalıntı etkilerinin tüketicileri endişelendirmesi ve kimyasalların kullanımında getirilen sınırlamalar fungusitlerin mercak altına alınıp sorgulanmasına sebep olmuştur (Elad ve ark., 2004). Tüm bu olumsuzluklar araştırmacıları bitki hastalıklarının kontrolünde alternatif mücadele yöntem ve teknikleri geliştirmeye yönlendirmiştir. Biyolojik mücadele, bu yöntemler içerisinde en çevre dostu, en ucuz ve en sürdürülebilir yöntem olarak dikkat çekmekte (Uygun ve ark., 2010) ve tarımsal üretimde kimyasal girdiyi azaltmak için kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir (Soylu ve ark., 2016).

Çilek (*Fragaria x ananassa* Duch.)'de *B. cinerea*'nın biyolojik mücadelesinde çeşitli fungal ve bakteriyel etmenlerin kullanıldığı ve başarılı sonuçların alındığı tespit edilmiştir (Sutton & Pegg, 1993; Donmez ve ark., 2011; Eken ve ark., 2013; Nguyen ve ark., 2015). Çalışmalarda yer alan bakteri strainleri içerisinde özellikle *Bacillus* ve *Pseudomonas* türlerinin patojenin biyolojik mücadelesinde etkili türler olarak öne çıktığı görülmektedir. *Bacillus subtilis*, *B. amyloliquefaciens*, *B. licheniformis*, *B. megaterium* ve *B. thuringiensis* strainlerinin hastalık gelişimini baskılayarak hastalıkla mücadelede başarıyla kullanıldığı (Shtemshis ve ark., 2015; Toral ve ark., 2020), *Pseudomonas aeruginosa*'nın patojene karşı güçlü antagonistik etkiye sahip olduğu (Wang ve ark., 2021a) çeşitli araştırma sonuçlarında vurgulanmaktadır. Aynı zamanda *Pseudomonas syringae* (BioSave; Amerika Birleşik Devletleri) ve *B. subtilis* (Serenade; Almanya) *B. cinerea*'nın mücadelesinde kullanılan en popüler ticari biyofungisitler olarak değerlendirilmektedir (Feliziani & Romanazzi, 2016).

Bu çalışmada, *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. bitkisinden ve tuzlu topraklardan izole edilen biyolojik mücadele etmeni bakterilerin izolasyonu, tanıları ve bu bakterilerin çilekte verim ve kalite kayıplarına neden olan *B. cinerea*'ya karşı antagonistik etkinliği *in vitro* koşullarda araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Fungal izolat

Bu çalışmada Iğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü Fitopatoloji laboratuvarından temin edilen ve virülensliği yüksek olarak belirlenen *B. cinerea* S-TR-20 izolatu kullanılmıştır (Eken ve ark., 2013). Bu izolat deneme süresince Patates Dekstroze Agar (PDA) içeren test tüplerde +5 °C'de muhafaza edilmiştir.

2.2. Aday antagonist bakteri strainlerinin kökten izolasyonu

Iğdır (Merkez) ilinden toplanan *P. australis* bitkisinin kökleri yıkanmış, ardından dış yüzeyi %70'lik etil alkol ile yüzeysel olarak dezenfekte edilmiştir. Steril bir bistüri ile kökler kesilmiş ve

parçalar bir havan içerisinde ezilerek steril dH₂O ile süspansiyon haline getirilmiştir. Bu süspansiyonlardan öze ile alınarak, Nutrient Agar (NA) besi ortamına ekim yapılmış ve petri bakterileri gelişimi için 27 °C'de inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası farklı renk ve özellikte gelişen bakteri kolonileri saflaştırılarak stok kültürleri hazırlanmıştır (Saygılı ve ark., 2006).

2.3. Aday antagonist bakteri strainlerinin topraktan izolasyonu

İğdır (Merkez, Aralık ve Tuzluca) ilinden alınan toprak örnekleri 10 g toprak tartılarak içerisinde 90 ml steril su bulunan steril erlenmayer içerisine bırakılmıştır. Hazırlanan toprak/su karışım 30 dk çalkalayıcıda çalkalanmış, daha sonra süspansiyondan steril pipetle 1 ml alınarak içerisinde 9 ml steril dH₂O bulunan tüplere aktararak iyice karıştırılmıştır. Bu seyreltme işlemi 6 kez tekrarlanmıştır. Son 3 seyreltikten 0.1 ml alınarak içerisinde NA bulunan besi ortamına bırakılmış ve süspansiyon cam bagetle yayılmıştır. Bakteri gelişimi için ekim yapılan petri 27 °C'ye ayarlı inkübatörde inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası gelişen farklı renk ve şekildeki bakteri kolonilerinin her birisi saflaştırılmış ve stok kültürleri -80 °C'de muhafaza edilmiştir (Saygılı ve ark., 2006).

2.4. Tütünde aşırı duyarlılık testi

Elde edilen bakteri strainlerinin patojen olup olmadıklarını belirlemek için tütün bitkisinde (*Nicotiana tabacum* L. Samsun) aşırı duyarlılık testi yapılmıştır. Bakteri strainleri stok kültürlerinden NA besi ortamına ekilerek geliştirilmiştir. Steril dH₂O ile gelişen bakteri kültürlerinden konsantrasyonu 10⁸ hücre/ml olan solüsyonlar hazırlanmıştır. Plastik enjektörlerle bakteri solüsyonları tütün bitkisinin yaprak alt yüzeyinin damar aralarına enjekte edilmiştir. Bakteri inokulasyondan 48 h sonra inokule edilen alanlarda oluşan nekroz pozitif sonuç olarak değerlendirilmiştir (Kim & Hartmann, 1985). Referans kültür olarak *Pseudomonas savastanoi* pv. *phaseolicola* MFD 522 kullanılmıştır.

2.5. Aday antagonist bakteri strainlerinin yağ asitleri profillerine göre tanılanması

Saf kültür olarak -80 °C'de muhafaza edilen bakteri strainlerinden yağ asit metil ester ekstraksiyonu (FAME), izolasyonu, saflaştırılması ve analizi yapılmıştır (Sasser, 1990). Bilgisayar kontrollü gaz kromatografi sistemi olan Mikrobiyal Tanı Sistemi (MIDI, Inc., Newark, DE) kullanılarak kültüre alınan strainlerin tür ve alt tür seviyesinde tanısı belirlenmiştir. Referans kültür olarak *Pseudomonas savastanoi* pv. *phaseolicola* MFD 307 kullanılmıştır.

2.6. Yağ asit metil esterlerinin saflaştırılması

Bakteri strainleri steril platin bir öze ile stok kültürlerinden alınmış ve Tryptic Soy Agar (TSA) besi ortamına 4 fazlı olarak ekilmiştir. Petri bakterileri gelişimi için 24-48 saat süreyle 27 °C'ye ayarlı inkübatörde inkübasyona bırakılmıştır. Gelişen bakteri strainlerinin yağ asitlerini saf olarak izole edebilmek için 4 farklı çözelti kullanılmış ve aşağıdaki metot takip edilerek ekstraksiyon yapılmıştır.

✓ TSA üzerinde geliştirilen bakteri kolonileri petri 3 ve 4 numaralı fazlarından steril bir özeye toplanarak (~ 40mg) steril teflon kapaklı cam test tüplerine (5 ml) aktarılmış ve tüpler etiketlenerek ağızları kapatılmıştır.

✓ Her bir test tüpüne 1 ml hücre parçalayıcı çözelti ilave edilmiş ve tüpler 5-10 s çalkalandıktan sonra 5 dk 100 °C'lik su banyosunda bekletilmiştir. Ardından tüpler tekrar 5-10 s çalkalanmış ve 25 dk 100 °C'lik su banyosunda inkübe edilmiştir.

✓ Test tüplerine 2 ml metilleştirme çözeltisi eklenerek 5-10 s'lik bir çalkalama yapılmış ve sonra tüpler 80 °C'de 10 dk su banyosunda bekletilmiştir. Süre sonunda tüpler hızlıca buz veya soğuk su içerisinde 2 dk tutularak soğumaları sağlanmıştır.

✓ Soğutulan tüplere 1.25 ml saflaştırma çözeltisi eklenerek 10 dk hematoloji çalkalayıcısında karıştırılmıştır. Süre sonunda tüplerin alt kısmında inorganik, üst kısmında organik sıvı faz olmak üzere 2 faz oluşmuştur. Pastör pipeti kullanarak tüplerin alt kısmındaki asidik faz atılmış ve organik faz muhafaza edilmiştir.

Son aşamada her tüpe 3 ml bazık yıkama çözeltisi ilave edilmiş ve tüpler 5 dk süreyle hematoloji çalkalayıcısında karıştırıldıktan sonra 10 dk süreyle oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu aşamada da tüp

içerisinde iki ayrı faz oluşmuştur. Pastör pipetle üst fazda toplanan ve yağ asit metil esterleri içeren faz alınarak gaz kromatografisi tüplerine aktarılmış, sonra tüplerin ağızları sıkıca kapatılarak cihaz üzerindeki örnek depolama tepsisine yerleştirilmiştir. Cihaz çalıştırılmış ve sistem klavuzunda belirtildiği gibi analiz edilerek tanı sonuçları alınmıştır.

2.7. Bakteri strainlerinin bazı biyokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Elde edilen strainlerin gram reaksiyonu (Schaad ve ark., 2001), katalaz (Klement ve ark., 1990), oksidaz ve amilaz özellikleri (Narayananamy, 1997) belirlenmiştir.

2.8. *In vitro* şartlarda aday antagonist bakteri strainlerinin *Botrytis cinerea*'ya karşı antagonist etkisinin belirlenmesi

Botrytis cinerea ve bakteri strainleri arasındaki karşılıklı etkileşim ikili kültür yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Patojen PDA besi ortamında 7 gün, aday antagonist bakteriler ise NA besi ortamında 24-48 saat geliştirilmiştir. *B. cinerea* izolatına ait kültürlerden 5mm çapında iki disk alınmış, içerisinde PDA bulunan 9 cm çaplı petri kabının her iki tarafına karşılıklı olacak şekilde bırakılmıştır. Bakteri strainleri ise aynı anda petri kabının orta kısmına çizgi ekim yapılarak inoküle edilmiştir. Ekim yapılan petriyeler 25°C'de 7 gün inkübasyona bırakılmıştır (Hang ve ark., 2005). Deneme 3 tekerrürlü olarak kurulmuş ve bakteri ekimi yapılmayan petriyeler kontrol olarak değerlendirilmiştir. *In vitro* deneme sonunda inhibisyon oranının ölçümü 7. günün sonunda yapılmıştır. İnhibisyon oranı, kontrol petriyelerindeki fungus koloni çapı ile bakteri uygulaması yapılan petriyelerdeki koloni çapı ölçülerek aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir (Çubukçu, 2007). % İnhibisyon oranı= Kontrol petrideki fungal koloni çapı-Uygulama yapılan petrideki koloni çapı /Kontrol petrideki fungal koloni çapı x 100

2.9. İstatistik analiz

Çalışma sonucunda elde edilen verilerin analizi SPSS 17.0 (2008) istatistik paket programı kullanılarak yapılmıştır. Bu veriler tek yönlü ANOVA ile Varyans Analizine tabi tutulmuş ve uygulamalar arasındaki farklılıklar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile belirlenmiştir (P≤0.01).

3. Bulgular

Botrytis cinerea'ya karşı aday antagonistlerin belirlenmesine yönelik yapılan izolasyon çalışması sonucunda toplam 89 bakteri straini elde edilmiştir. Strainlerden 37 tanesi Tuzluca ilçesine ait tuzlu topraklardan, 15 tanesi Aralık ilçesine ait toprak örneklerinden ve 5 tanesi merkezden alınan tuzlu toprak örneklerinden izole edilmiştir. *P. australis* bitkisinin kök bölgesinden yapılan izolasyon sonucunda ise 32 bakteri straini elde edilmiştir.

Bakteri strainleri yağ asit metil ester analizi ile tanılanmış ve sonuçlar Çizelge 1'de sunulmuştur. Tuzlu topraklara ait strainlerin 12 farklı cins içerisinde yer aldığı tespit edilmiştir. *Bacillus* cinsinin 33 strain ile en fazla tür sayısına sahip olduğu, *Pseudomonas* cinsinin 8, *Micrococcus* ve *Paenibacillus* cinslerinin 3, *Halomonas* ve *Staphylococcus* cinslerinin 2, *Brevundimonas*, *Cellulomonas*, *Curtobacterium*, *Rhodobacter*, *Virgibacillus* ve *Xanthobacter* cinslerinin ise 1 tür ile temsil edildiği görülmüştür. İzole edilen türler *Bacillus amyloliquefaciens* (1), *B. atrophaeus* (8), *B. cereus* GC subgroup A (1), *B. cereus* GC subgroup B (2), *B. licheniformis* GC subgroup B (1), *B. luciferensis* (1), *B. marisflavi* (1), *B. megaterium* GC subgroup A (1), *B. megaterium* GC subgroup B (1), *B. oleronius* (2), *B. pumilus* GC subgroup B (1), *B. sphaericus* GC subgroup B (1), *B. subtilis* (7), *B. thuringiensis kurstakii* (1), *Bacillus*. GC subgroup 22 (4) *Pseudomonas balearica* (1), *P. luteola* (1), *P. mendocina* (1), *P. resinovorans* (1), *P. stutzeri* (3), *Micrococcus luteus* GC subgroup B (2) ve *M. lylae* GC subgroup A (1), *Paenibacillus polymyxa* (1) ve *P. apiarius* (2), *Staphylococcus cohnii cohnii* (1), *S. schleiferi* (1), *Halomonas aquamarina* (2), *Brevundimonas vesicularis* (1), *Cellulomonas flavigena* (1), *Curtobacterium flaccumfaciens* (1), *Rhodobacter sphaeroides* (1), *Virgibacillus pantothenicus* (1) ve *Xanthobacter flavus* olarak tanılanmıştır.

Phragmites australis bitkisinin köklerinden izole edilen strainlerin *Bacillus* (7), *Kocuria* (5), *Acinotobacter* (4), *Aeromonas* (3), *Shewanella* (3), *Brevibacillus* (2), *Brevundimonas* (1),

Microbacterium (1), *Photobacterium* (1), *Pseudomonas* (2), *Rhodococcus* (1) ve *Stenotrophomonas* (1) olmak üzere 12 cins içerisinde yer aldıkları tespit edilmiştir. Strainlerin türleri ise *Acinetobacter calcoaceticus* (4), *Aeromonas ichthiosmia* (1), *A. veronii* (2), *Bacillus* GC group 22 (1), *B. megaterium* GC subgroup A (1), *B. sphaericus* GC subgroup A (1), *B. sphaericus* GC subgroup E (2), *B. subtilis* (1), *B. thuringiensis kurstakii* (1), *Brevibacillus choshinensis* (2), *Brevundimonas vesicularis* (1), *Kocuria rosea* (5), *Microbacterium lacticum* GC subgroup B (1), *Photobacterium angustum* (1), *Pseudomonas putida* biotype B (1), *P. putida* biotype B (1), *Pseudoxanthomonas* sp. (1), *Rhodococcus erythropolis* (1), *Shewanella putrefaciens* (3) ve *Stenotrophomonas acidaminiphila* (1) olarak belirlenmiştir. Tütün yapraklarında yapılan aşırı duyarlılık testi sonucunda inokulasyon noktasının çevresinde ölü doku oluşumu gözlenmemiş, strainler HR negatif olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 1. Tuzlu topraklardan ve *Phragmites australis* bitkisinden izole edilen bakteri strainlerinin yağ asit metil ester analizlerine göre tanı sonuçları

Strain No	MIS Tanı Sonucu	Bİ (%)*	İzolasyon Materyali /Lokasyon
MFD1	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	90	Tuzlu Toprak-Tuzluca
MFD2	<i>Micrococcus luteus</i> GC subgroup B	84	Tuzlu Toprak-Tuzluca
MFD3	<i>Bacillus subtilis</i>	70	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD4	<i>Bacillus thuringiensis kurstakii</i>	57	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD6	<i>Staphylococcus cohnii cohnii</i>	43	Tuzlu Toprak-Tuzluca
MFD7	<i>Virgibacillus pantothenicus</i>	64	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD8	<i>Bacillus subtilis</i>	37	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD9	<i>Curtobacterium flaccumfaciens</i>	48	Tuzlu Toprak-Tuzluca
MFD10	<i>Pseudomonas amyloclavata</i>	53	Tuzlu Toprak-Tuzluca
MFD11	<i>Bacillus megaterium</i> GC subgroup A	55	Tuzlu Toprak-Tuzluca
MFD13	<i>Bacillus atrophaeus</i>	30	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD14	<i>Micrococcus luteus</i> GC subgroup B	75	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD15	<i>Paenibacillus polymyxa</i>	51	Tuzlu Toprak-Tuzluca
MFD16	<i>Bacillus amyloliquefaciens</i>	55	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD17	<i>Bacillus subtilis</i>	78	Tuzlu Toprak-Tuzluca
MFD19	<i>Bacillus oleronius</i>	35	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD20	<i>Paenibacillus apiarius</i>	54	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD22	<i>Bacillus sphaericus</i> GC subgroup B	87	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD24	<i>Bacillus subtilis</i>	72	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD25	<i>Bacillus oleronius</i>	32	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD26	<i>Staphylococcus schleiferi</i>	27	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD27	<i>Bacillus licheniformis</i> GC subgroup B	46	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD1-1	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	90	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-2	<i>Halomonas aquamarina</i>	85	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-5	<i>Bacillus</i> GC subgroup 22	43	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-7	<i>Bacillus atrophaeus</i>	84	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-12	<i>Bacillus</i> GC subgroup 22	46	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-14	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	63	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-15	<i>Bacillus atrophaeus</i>	61	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-16	<i>Cellulomonas flavigena</i>	37	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-17	<i>Xanthobacter flavus</i>	74	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-21	<i>Pseudomonas resinovorans</i>	60	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-23	<i>Rhodobacter sphaeroides</i>	77	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-25	<i>Brevundimonas vesicularis</i>	55	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-29	<i>Bacillus cereus</i> GC subgroup A	56	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-33	<i>Micrococcus lylae</i> GC subgroup A	70	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD1-34	<i>Pseudomonas mendocina</i>	64	Tuzlu Toprak/Aralık
MFD2-1	<i>Bacillus subtilis</i>	44	Tuzlu Toprak/Iğdır Merkez
MFD2-4	<i>Bacillus</i> GC subgroup 22	65	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-6	<i>Bacillus</i> GC subgroup 22	54	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-7	<i>Pseudomonas balearica</i>	93	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-11	<i>Pseudomonas luteola</i>	65	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-19	<i>Bacillus atrophaeus</i>	68	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-20	<i>Paenibacillus apiarius</i>	64	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-21	<i>Bacillus subtilis</i>	78	Tuzlu Toprak/Tuzluca

* Benzerlik indeksi

Çizelge 1. Tuzlu topraklardan ve *Phragmites australis* bitkisinden izole edilen bakteri strainlerinin yağ asit metil ester analizlerine göre tanı sonuçları (devam)

Strain No	MIS Tanı Sonucu	Bİ (%)*	İzolasyon Materyali/Lokasyon
MFD2-22	<i>Bacillus pumilus</i> GC subgroup B	72	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-23	<i>Halomonas aquamarina</i>	76	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-24	<i>Bacillus atrophaeus</i>	57	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-25	<i>Bacillus luciferensis</i>	75	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-27	<i>Bacillus marisflavi</i>	64	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-28	<i>Bacillus atrophaeus</i>	58	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-29	<i>Bacillus cereus</i> GC subgroup B	84	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-30	<i>Bacillus subtilis</i>	73	Tuzlu Toprak/Tuzluca
MFD2-31	<i>Bacillus atrophaeus</i>	85	Tuzlu Toprak/İğdir Merkez
MFD2-32	<i>Bacillus atrophaeus</i>	83	Tuzlu Toprak/İğdir Merkez
MFD2-33	<i>Bacillus megaterium</i> GC subgroup B	47	Tuzlu Toprak/İğdir Merkez
MFD2-34	<i>Bacillus cereus</i> GC subgroup B	56	Tuzlu Toprak/İğdir Merkez
MFD3-1	<i>Pseudomonas putida</i> biotype B	47	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-3	<i>Pseudoxanthomonas</i> sp.	31	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-4	<i>Aeromonas ichthiosmia</i>	80	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-5	<i>Aeromonas veronii</i>	55	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-6	<i>Photobacterium angustum</i>	68	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-7	<i>Kocuria rosea</i>	45	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-8	<i>Pseudomonas putida</i> biotype A	26	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-9	<i>Brevibacillus choshinensis</i>	73	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-10	<i>Bacillus sphaericus</i> GC subgroup E	53	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-11	<i>Kocuria rosea</i>	48	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-12	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	72	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-13	<i>Kocuria rosea</i>	67	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-14	<i>Brevundimonas vesicularis</i>	86	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-15	<i>Bacillus sphaericus</i> GC subgroup E	50	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-16	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	63	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-21	<i>Stenotrophomonas acidaminiphila</i>	44	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-24	<i>Bacillus sphaericus</i> GC subgroup A	47	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-29	<i>Bacillus thuringiensis</i> kurstakii	83	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-31	<i>Kocuria rosea</i>	72	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-32	<i>Bacillus megaterium</i> GC subgroup A	70	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-33	<i>Kocuria rosea</i>	52	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-35	<i>Shewanella putrefaciens</i>	68	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-36	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	68	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-38	<i>Shewanella putrefaciens</i>	58	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-39	<i>Brevibacillus choshinensis</i>	72	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-42	<i>Aeromonas veronii</i>	76	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-43	<i>Bacillus</i> GC group 22	70	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-45	<i>Microbacterium lacticum</i> GC subgroup B	67	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-46	<i>Shewanella putrefaciens</i>	62	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-48	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	71	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-52	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	72	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez
MFD3-53	<i>Bacillus subtilis</i>	53	<i>Phragmites australis</i> /İğdir Merkez

* Benzerlik indeksi

Bakteri strainlerinin gram reaksiyon, katalaz, oksidaz ve amilaz test sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Yapılan bu biyokimyasal testler sonucunda 32 adet bakteri straininin gram negatif, 57 adet bakteri straininin gram pozitif karakterde olduğu, 78 bakterinin katalaz pozitif, 7 bakterinin zayıf pozitif ve 4 bakterinin ise katalaz negatif sonuç verdiği belirlenmiştir. Oksidaz enzimi üreten bakterilerin sayısı 58 olarak belirlenirken 12 adet bakteri straininin zayıf pozitif reaksiyon verdiği saptanmıştır. Amilaz enzimi üreten bakteriler değerlendirildiğinde 1 tane kuvvetli pozitif, 26 adet pozitif, 28 adet zayıf pozitif ve 34 adet negatif karakterde strain olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 2. Bakteri strainlerinin gram reaksiyon, katalaz, oksidaz ve amilaz test sonuçları

Strain No	G*	K	O	A	Strain No	G	K	O	A	Strain No	G	K	O	A
MFD1	-	+	+	Z ⁺	MFD1-17	-	+	+	-	MFD3-5	-	+	+	Z ⁺
MFD2	+	+	+	Z ⁺	MFD1-21	-	Z ⁺	+	Z ⁺	MFD3-6	-	+	+	-
MFD3	+	+	+	+	MFD1-23	-	-	+	Z ⁺	MFD3-7	+	+	Z ⁺	-
MFD4	+	+	-	+	MFD1-25	-	+	+	Z ⁺	MFD3-8	-	+	Z ⁺	-
MFD6	+	+	-	Z ⁺	MFD1-29	+	+	-	+	MFD3-9	+	-	+	-
MFD7	+	+	Z ⁺	+	MFD1-33	+	+	-	Z ⁺	MFD3-10	+	+	+	+
MFD8	+	Z ⁺	+	+	MFD1-34	-	+	+	-	MFD3-11	+	+	Z ⁺	-
MFD9	-	-	-	-	MFD2-1	+	+	+	+	MFD3-12	-	+	-	-
MFD10	-	+	Z ⁺	+	MFD2-4	+	+	+	Z ⁺	MFD3-13	+	+	Z ⁺	-
MFD11	+	+	-	+	MFD2-6	+	+	+	Z ⁺	MFD3-14	-	+	+	Z ⁺
MFD13	+	+	+	-	MFD2-7	-	+	+	+	MFD3-15	+	+	+	+
MFD14	+	+	+	Z ⁺	MFD2-11	-	+	-	K ⁺	MFD3-16	-	+	-	-
MFD15	+	Z ⁺	+	-	MFD2-19	+	+	Z ⁺	-	MFD3-21	-	+	-	-
MFD16	+	+	+	+	MFD2-20	+	+	+	-	MFD3-24	+	+	+	Z ⁺
MFD17	+	+	+	Z ⁺	MFD2-21	+	+	+	+	MFD3-29	+	Z ⁺	-	+
MFD19	-	+	Z ⁺	+	MFD2-22	+	+	+	-	MFD3-31	+	+	Z ⁺	-
MFD20	+	+	+	-	MFD2-23	-	Z ⁺	+	+	MFD3-32	+	+	-	Z ⁺
MFD22	+	+	+	+	MFD2-24	+	+	+	-	MFD3-33	+	+	Z ⁺	-
MFD24	+	+	+	+	MFD2-25	+	Z ⁺	+	+	MFD3-35	-	+	+	-
MFD25	-	+	Z ⁺	Z ⁺	MFD2-27	+	+	+	Z ⁺	MFD3-36	-	+	-	-
MFD26	+	+	+	Z ⁺	MFD2-28	+	Z ⁺	+	-	MFD3-38	-	+	+	-
MFD27	+	+	+	-	MFD2-29	+	+	-	Z ⁺	MFD3-39	+	-	+	-
MFD1-1	-	+	+	Z ⁺	MFD2-30	+	+	+	+	MFD3-42	-	+	+	Z ⁺
MFD1-2	-	+	+	+	MFD2-31	+	+	+	-	MFD3-43	+	+	+	Z ⁺
MFD1-5	+	+	+	Z ⁺	MFD2-32	+	+	+	-	MFD3-45	+	+	-	+
MFD1-7	+	+	+	-	MFD2-33	+	+	-	+	MFD3-46	-	+	+	-
MFD1-12	+	+	+	Z ⁺	MFD2-34	+	+	+	Z ⁺	MFD3-48	+	+	-	Z ⁺
MFD1-14	-	+	+	Z ⁺	MFD3-1	-	+	+	-	MFD3-52	-	+	-	-
MFD1-15	+	+	+	-	MFD3-3	-	+	+	Z ⁺	MFD3-53	+	+	Z ⁺	+
MFD1-16	-	+	-	+	MFD3-4	-	+	+	+					

* G: Gram reaksiyon, K: Katalaz, O: Oksidaz, A: Amilaz, Z⁺: Zayıf pozitif, K⁺: Kuvvetli pozitif

Botrytis cinerea'ya karşı aday antagonistleri belirlemeye yönelik yapılan bu çalışmada inhibisyon oranlarının tespiti *in vitro* koşullarda belirlenmiş ve denemeye ait sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir. *In vitro* deneme sonuçlarına göre çalışmada kullanılan bakteri strainlerinin patojenin misel gelişimini farklı oranlarda (%17.36-71.68) engellediği görülmüştür. Patojene karşı *A. calcoaceticus*, *B. amyloliguefaciens*, *B. artrophaeus*, *B. cereus* GC subgroup A, *B. cereus* GC subgroup B, *B. megaterium* GC subgroup A, *B. megaterium* GC subgroup B, *B. licheniformis* GC subgroup B, *B. thuringiensis* *kurstakii*, *B. sphaericus* GC subgroup E, *B. sphaericus* GC subgroup A, *B. subtilis*, *C. flaccumfaciens*, *H. aquamarina*, *K. rosea*, *P. apiarus*, *P. polymyxa*, *P. amyloclavata*, *P. putida* biotype A, *Pseudoxanthomonas* sp. ve *S. cohnii cohnii* bakteri türlerinin etkili olduğu tespit edilmiştir. Geriye kalan *P. stutzeri*, *M. luteus* GC subgroup B, *V. pantothenicus*, *M. luteus* GC subgroup, *B. oleronius*, *B. sphaericus* GC subgroup B, *S. schleiferi*, *B. GC* subgroup 22., *C. flavigena*, *X. flavus* *P. resinovorans*, *R. sphaeroides*, *B. vesicularis*, *M. lylae* GC subgroup A, *P. balearica*, *P. luteola*, *B. luciferensis*, *B. marisflavi*, *P. putida* biotype B, *A. ichthiosmia*, *A. veronii*, *P. angustum*, *B. pumulis*, *B. choshinensis*, *B. vesicularis*, *S. acidaminiphila*, *S. putrefaciens*, *M. lacticum* GC subgroup B, *S. putrefaciens* ve *R. erythropolis* türlerinin patojenin misel gelişimini engellemede başarılı olmadıkları belirlenmiştir. Deneme sonucunda etki gözlemlenmeyen petrielerde fungusun misellerinin bakterilerin çizgi ekim alanına kadar geliştiği gözlemlenmiştir. Çalışmada kullanılan 89 adet bakteri straininden 38 adet bakteri straininin S-TR-20 izolatının misel gelişimini baskıladığı belirlenmiştir. Etkili olan bakteri türleri içerisinde özellikle *Bacillus* cinsine ait türlerin daha başarılı sonuçlar verdiği, bu türler içerisinde de özellikle *B. artrophaeus* ve *B. subtilis* türlerinin baskın türler olarak öne çıktığı saptanmıştır. Bakteri strainlerinden *B. subtilis* MFD2-21 %71.68 oranında hastalığı engelleyerek en yüksek etkiyi gösteren tür olarak belirlenmiş, bu oranı %68.89 oranı ile *P. polymyxa* MFD-15 ve %61.93 inhibisyon oranı ile *P. apiarus* MFD20 straini takip etmiştir. Patojenin misel gelişimini en düşük oranda engelleyen bakterinin ise %17.36 oranı ile *B. sphaericus* GC subgroup E MFD3-15 olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen veriler üzerinden yapılan istatistik analiz sonuçlarında en düşük engelleme oranına sahip strain dahil olmak üzere tüm aday antagonistlerin inhibisyon oranı istatistiki olarak kontrol ile

farklı gruplarda yer almıştır. Deneme sonuçları değerlendirildiğinde *B. cinerea*'ya karşı aynı bakteri türlerinin farklı etki gösterdiği tespit edilmiştir. Örneğin çalışmada *B. artrophaeus* MFD2-28, MFD1-7, MFD2-32, MFD13, MFD2-19, MFD2-31, *B. cereus* GC subgroup B MFD2-29, MFD2-34, *K. rosea* MFD3-13, *A. calcoaceticus* MFD3-12, MFD3-52 ve *B. megaterium* GC subgroup A MFD-11 strainlerinin patojene karşı antagonist özelliğe sahip olduğu belirlenirken, aynı türlere ait *B. artrophaeus* MFD1-15, *B. cereus* GC subgroup B MFD2-34, *K. rosea* MFD3-7, MD3-11, MFD3-31, *A. calcoaceticus* MFD3-16, MFD3-36 ve *B. megaterium* GC subgroup A MFD3-32'nin etkisiz strainler olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmada kullanılan aday antagonistlerin *B. cinerea* ortalama misel gelişimi üzerine etkinliğine bakıldığında etkili olarak belirlenen tüm aday antagonistlerin farklı oranlarda ortalama çapı düşürerek (1.02-2.97 cm) kontrol (3.59 cm) ile istatistiksel olarak farklı grupta yer aldığı görülmüştür. Petrilerde bazı aday antagonist bakterilerin *B. cinerea* hif ve spor yapılarında değişikliklere neden olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle *B. subtilis* ve *P. polymyxa* strainlerinin fungusun hiflerinde yapısal bozulmalara neden olarak anormal misel gelişimi oluşturduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3. *In vitro* ortamda bakteri strainlerinin *Botrytis cinerea* misel gelişimi üzerine etkisi

Bakteri türü	Strain no	İnhibisyon oranı %*	Ortalama çap
<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	MFD3-12	38.25 ı-k	2.22 ı-j
	MFD3-52	45.21 f-i	1.97 f-i
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i>	MFD16	44.75 f-i	1.98 f-i
<i>Bacillus artrophaeus</i>	MFD2-28	45.20 f-i	1.97 f-i
	MFD1-7	48.00 c-ı	1.87 d-ı
	MFD2-32	55.89 b-g	1.58 b-g
	MFD13	48.93 c-ı	1.83 c-ı
	MFD2-19	34.07 ı-k	2.33 ı-j
	MFD2-31	56.36 b-g	1.57 b-g
<i>Bacillus cereus</i> GC subgroup A	MFD1-29	29.84 k-l	2.57 j-l
<i>Bacillus cereus</i> GC subgroup B	MFD2-29	50.33 c-ı	1.78 c-ı
	MFD2-34	29.90 k-l	2.52 j-l
<i>Bacillus megaterium</i> GC subgroup A	MFD11	49.39 c-ı	1.82 c-ı
<i>Bacillus megaterium</i> GC subgroup B	MFD2-33	45.68 e-ı	1.95 f-i
<i>Bacillus licheniformis</i> GC subgroup B	MFD27	43.36 g-j	2.02 g-ı
<i>Bacillus thuringiensis kurstakii</i>	MFD4	39.65 h-k	2.17 h-j
<i>Bacillus sphaericus</i> GC subgroup E	MFD3-10	29.90 k-l	2.52 j-l
	MFD3-15	17.36 l	2, 97 k
<i>Bacillus sphaericus</i> GC subgroup A	MFD3-24	45.68 e-ı	1.93 e-ı
	MFD3	48.47 c-ı	1.85 d-ı
	MFD8	50.79 c-ı	1.77 c-ı
	MFD17	47.54 d-ı	1.88 d-ı
	MFD24	44.37 f-i	2.12 h-j
	MFD2-1	60.53 a-e	1.42 a-d
<i>Bacillus subtilis</i>	MFD2-21	71.68 a	1.02 a
	MFD2-30	57.75 b-f	1.52 b-f
	MFD3-53	56.36 b-g	1.57 b-g
	MFD9	19.68 l	2.88 k-l
<i>Curtobacterium flaccumfaciens</i>	MFD9	19.68 l	2.88 k-l
<i>Halomonas aquamarina</i>	MFD1-2	50.32 c-ı	1.78 c-ı
	MFD2-23	39.18 h-k	2.18 ı-j
<i>Kocuria rosea</i>	MFD3-13	19,68 l	2.88 k-l
<i>Paenibacillus apiarius</i>	MFD20	61,93 a-c	1.37 a-c
	MFD2-20	37.78 ı-k	2.22 ı-j
<i>Paenibacillus polymyxa</i>	MFD15	68.89 a-b	1.12 a-b
<i>Pseudomonas amylocleromose</i>	MFD10	53.11 c-h	1.68 c-h
<i>Pseudomonas putida</i> biotype A	MFD3-8	56.36 b-g	1.05 a
<i>Pseudoxanthomonas</i> sp.	MFD3-3	30.35 j-l	2.50 j-k
<i>Staphylococcus cohnii cohnii</i>	MFD6	45.21 f-i	1.97 f-i
Kontrol		0.00 m	3.59 m

* Farklı harfle ifade edilen değerler arasında istatistiksel olarak fark vardır (P≤0.01).

4. Tartışma ve Sonuç

Botrytis cinerea'nın neden olduğu kurşuni küf hastalığının mücadelesinde kullanılan kontrol yöntemleri değerlendirildiğinde kimyasallara dayalı mücadele yönteminin öne çıktığı görülmektedir. Hastalığın mücadelesinde fungusitler bu kadar yaygın uygulansa da bu ürünlerin kullanılmasına dair birçok sınırlama getirilmektedir (Toral ve ark., 2020). Bununla birlikte fungusit uygulamalarının çiçeklenme aşamasında polen canlılığını azaltıp meyve oluşumunu engellediği (Kovach ve ark., 2000), etmenin hızlı bir şekilde çeşitli fungusitlere karşı dayanıklılık kazanabildiği bilinmektedir. Bu nedenle son yıllarda bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için biyolojik mücadele yöntemini de içine alan entegre mücadele stratejileri uygulanmaktadır (Kim ve ark., 2007; Richards ve ark., 2021; Shao ve ark., 2021).

Hastalığın biyolojik mücadelesinin çalışıldığı araştırmalarda biyoetmen olarak funguslar (*Trichoderma harzianum*, *T. viride*, *T. hamatum*, *T. asperellum*, *Clonostachys rosea*, *Clonostachys rosea* f. *catenulate*, *C. rosea* f. *rosea* ve *Ulocladium oudemansii*) ve bakteriler (*Streptomyces griseoviridis*, *B. subtilis* ve *Pseudomonas syringae*) yaygın olarak denenmiştir (Williamson ve ark., 2007; Eken ve ark., 2013; Mahdy ve ark., 2014). Bu konuda yapılan çalışmalarda, antagonistik özelliğe sahip bakteri strainlerinin *B. cinerea* ile mücadelede başarılı olduğu (Donmez ve ark., 2011; Abdou ve ark., 2014; Shternshis ve ark., 2015) hatta bazı çalışmalarda fungusitlerden daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir (Swadling & Jeffries, 1996; Petrasch ve ark., 2019).

Tuzlu topraklardan ve *P. australis* bitkisinden izole edilen aday antagonist bakterilerin *B. cinerea*'ya karşı etkinliğinin belirlendiği bu çalışmada test edilen bakterilerden %42.69'unun patojenin misel gelişimini baskılamada başarılı olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak biyolojik mücadelede bakterilerin kullanıldığı çalışmalarda çok sayıda bakteri straini denenmekte ve başarılı strain elde etmek her zaman mümkün olmamaktadır. Bu nedenle çalışma sonucunda elde edilen veriler önem arz etmektedir. Strainlerin elde edildiği örnekler incelendiğinde mikrobiyal antagonistlerin çoğunun genel olarak, meyve ve sebze yüzeylerinden, kök ve toprak gibi kaynaklardan izole edildiği görülmektedir. Ancak henüz keşfedilmemiş özel alanlardan izole edilen yeni biyokontrol etmenlerine ihtiyaç duyulduğu da belirtilmektedir (Chen ve ark., 2020). Bu nedenle, çalışmada tuzlu topraklardan ve *P. australis* bitkisinden izole edilen yerel bakteri strainlerinin kullanılması önem taşımaktadır. Benzer şekilde tuzlu topraklardan izole edilen *Bacillus velezensis* çilek ve domateste *B. cinerea*'ya karşı denenmiş ve hastalık şiddetini %60 oranında azalttığı bulunmuştur (Toral ve ark., 2020).

Çilekte *B. cinerea*'ya karşı antagonist bakterilerin denendiği başka bir çalışmada, *Bacillus lentimorbus*, *B. megaterium*, *B. pumilis*, *B. subtilis*, *Enterobacter intermedius*, *Kurthia sibirica*, *P. polymyxa* ve *Pantoea agglomerans* strainleri etkili bakteriler olarak belirlenmiş ve bu bakterilerin *in vitro* ortamda 0.50-3.75 cm arasında bir inhibisyon oranına sahip oldukları saptanmıştır (Donmez ve ark., 2011). *Pseudomonas fluorescens*, *P. vesicularis* ve *B. megaterium* strainlerinin *in vitro* da artan konsantrasyonlarının fungusun misel gelişimini farklı oranlarda azaltmada başarılı oldukları (Ilhan & Karabulut, 2013), *B. licheniformis*'in kurşuni küf hastalığını baskılamada etkili olduğu (Kim ve ark., 2007), *B. subtilis*, *B. amyloliquefaciens* ve *B. licheniformis* strainlerinin patojenin misel gelişimini engellemede etkili türler oldukları ve türler içerisinde *B. subtilis*'in etkinliğinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Shternshis ve ark., 2015). Yapılan bu çalışmada da patojene karşı etkili bulunan 38 strainden 25 tanesinin *Bacillus* cinsine ait olduğu görülmektedir. *Bacillus* cinsi, bakteriyosinler ve peptid antibiyotikler gibi antimikrobiyal maddelerin üretimi, elverişsiz koşullarda spor oluşturma özellikleri ve /veya bitki dayanıklılığını teşvik etmeleri ile fitopatogenlere karşı en etkili bakteri cinslerinden biri olarak kabul edilmektedir (Raaijmakers ve ark., 2010; Sansinena & Ortiz, 2011; Pertot ve ark., 2017; Shao ve ark., 2021). *Bacillus* tarafından üretilen lipopeptidlerin hücrelerdeki lipid membrana bağlanarak geçirgenliğini artırdığı ve yapısal hasar oluşturduğu (Haidar ve ark., 2016), özellikle fengycin ve iturin'in plazma zarında gözenekleri açtığı (Henry ve ark., 2011), fungus hifine (Souto ve ark., 2004) ve fungus sporlarının geçirgenliğine zarar verdiği ve böylece spor çimlenmesini engellediği (Chitarra ve ark., 2003) bildirilmiştir. *Bacillus* sp. XT1'in ürettiği lipoproteinlerin *Botrytis* gelişimini hem *in vitro* hem de *in vivo* inhibe ettiği (Su ve ark., 2020), inhibisyon oranının konsantrasyona bağlı olarak %72, 48, 30 ve 19 oranında değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca *Bacillus* türleri tarafından üretilen tek antifungal metabolitlerin lipoproteinler olmadığı; *B. amyloliquefaciens* VB7 straininin *B. cinerea*'nın gelişimini %46 oranında engellediği, bu sonucun strainin ürettiği phthalic acid, hept-3-yl isobutyl ester, propanoic acid, 2-hydroxy- ve methyl ester gibi moleküllerin varlığına bağlı olduğu bulunmuştur (Nakkeeran ve

ark., 2020). Bu çalışmada *P. polymyxa* MFD-15 %68.89 inhibisyon oranıyla, *P. putida* biotype A MFD3-8 %56.36 inhibisyon oranıyla çalışmada etkili strainler olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlarla paralel olarak *Bacillus* strainleri dışında *Pseudomonas* ve *Paenibacillus* strainlerinin *B. cinerea*'nın biyokontrolünde etkili türler olduğu bildirilmiştir (Elad ve ark., 2004). Örneğin, *P. aeruginosa*'nın *B. cinerea*'ya karşı güçlü antagonistik etkiye sahip olduğu (Wang ve ark., 2021a), *Paenibacillus* strainlerinin ise lipopeptit antibiyotikler, antifungal proteinler, uçucu bileşikler ve litik enzimler gibi çok sayıda ikincil metabolit üretimleri ile hastalık kontrolünde etkinlik sağladıkları tespit edilmiştir (Haidar ve ark., 2016). Ayrıca, *Pseudomonas* strainlerinin çok çeşitli metabolitler üreterek *B. cinerea*'yı etkili bir şekilde kontrol ettiği (Haidar ve ark., 2016), *Acinetobacter calcoaceticus* HIRFA32 ve *P. fluorescens* Mst 8.2'nin katekol tipi bir siderofor üreterek *in vitro* ortamda fungal misel gelişimini %46.9 oranında inhibe ettiği de belirlenmiştir (Gull & Hafeez, 2012; Maindad ve ark., 2014).

Botrytis biyokontrolüne etkisi olan bir başka molekül türü de hidrolitik enzimlerdir. Bu enzimler kitin, protein, selüloz, hemiselüloz ve hatta DNA gibi polimerik bileşikleri parçalayabilmekte (Heydari & Pessarakli, 2010), patojen metabolik aktivitesine (Nicot ve ark., 2015) müdahale ederek konidi çimlenmesini inhibe edebilmekte ve çim tüplerini parçalayabilmektedir (Elad ve ark., 2004). Bu yönüyle *Bacillus* ve *Pseudomonas* cinsi, kitinazın doğrudan etkisi ile fitopatogenlerin kontrolünde en etkili antagonistlerden ikisi olarak kabul edilmektedir (Carmona-Hernandez ve ark., 2019). *Bacillus* cinsi ile ilgili olarak, *B. halotolerans* KLBC XJ-5 üzerinde yapılan çalışmalarda, bu strainin kitinaz ve β -1,3-glukanaz salgıladığı ve bu enzimlerin *B. cinerea*'nın misel gelişimini ve konidi çimlenmesini azalttığı bulunmuştur (Wang ve ark., 2021b). Aynı şekilde, *B. amyloliquefaciens* Y1'in antifungal aktivitesi, β -1,3-glukanaz gibi hidrolitik enzimlerin üretimi ile ilişkilendirilmiştir (Maung ve ark., 2021). *B. subtilis* KLBC BS6'nın kitinaz üretimi dahil olmak üzere çeşitli mekanizmalar yoluyla *B. cinerea*'ya karşı antifungal aktivite sergilediği de gösterilmiştir (Lu ve ark., 2021). *Paenibacillus xylanexedens* Z2-4 strainin *B. cinerea* gibi çeşitli patojenlere karşı gösterdiği antifungal özelliğinin (Zhang ve ark., 2021), *Pseudomonas elgii* HOA73 straininin *in vitro* olarak *B. cinerea*'nın spor çimlenmesini tamamen baskılamasının sahip oldukları güçlü kitinolitik aktiviteden kaynaklandığı bulunmuştur (Kim ve ark., 2019). *Staphylococcus equorum* B1-35 ve *Staphylococcus* sp. J23'ün kitinaz, β -1,3-glukanaz, selülaz ve proteaz üreten strainler olduğu, *in vitro* ortamda hidrolitik enzimlerin üretimi ile *B. cinerea*'ya karşı antifungal aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir (Haidar ve ark., 2016). Ayrıca konidial çimlenme, çim tüp gelişimi ve enfeksiyon yeterli miktarda besin olmadan tamamlanamayacağından rekabet yoluyla patojenin biyokontrolünde önemlidir (Hamdache ve ark., 2018). Bu yönü ile rekabet, *B. cinerea* tarafından hasat sonrası enfeksiyonlar için etkili bir yöntem olarak görünmektedir (Haidar ve ark., 2016). Her zaman olduğu gibi biyokontrol çalışmaları söz konusu olduğunda *Bacillus* ve *Pseudomonas* iyi rekabet özellikleri ile de en önemli cinslerden ikisi olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çalışmada, bazı bakteri strainlerinin inhibisyon oranı düşük olarak ölçülmekle birlikte petrilere hiflerde meydana getirdiği morfolojik değişiklikler dikkati çekmiştir. Benzer şekilde etmenin biyolojik mücadelesinde bakteri strainlerinin kullanıldığı farklı çalışmalarda bazı antagonistlerin çeşitli morfolojik değişikliklere neden olduğu (Swadling & Jeffries, 1996; Hang ve ark., 2005; Chen ve ark., 2020), 4mm'den fazla inhibisyon zonu oluşturan strainlerin *B. cinerea* hiflerinde deformasyonlar oluşturduğu bildirilmiştir (Swadling & Jeffries, 1996).

Yapılan bu çalışmada *Bacillus* türlerinin *in vitro* ortamda patojen gelişimini farklı inhibisyon oranları ile engelleyerek antifungal etki oluşturduğu tespit edilmiştir. Diğer araştırma sonuçları da *Bacillus* strainlerinin biyolojik olarak güvenli kabul edildiğini ve tarımda yaygın olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bu sonuç, *Bacillus* türlerinin ısı ve kuraklık gibi olumsuz koşullarda hayatta kalmalarını sağlayan spor oluşturma vb. çeşitli özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, biyoetmen olarak canlılığını ve patojenin kontrolündeki etkinliğini tehlikeye atmadığından, endüstride üretim ve depolamada kullanım için oldukça arzu edilmektedirler. Bu konuda yayınlanmış çok sayıda bilimsel makaleye rağmen, hasat öncesi ve/veya sonrası aşamalarda *B. cinerea*'ya karşı mikrobiyal fungusit olarak kullanılmak üzere ticarileştirilen etkili bakteri sayısı sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle çalışma sonucunda elde edilen antagonist *Bacillus* strainleri bir sonraki aşama olan *in vivo* ve tarla denemeleri için ön tarama oluşturması bakımından önem taşımaktadır.

Kaynakça

- Abdou, M. M., Mahdy, R. N., Fawzy, M. A., Hafez., & Ahmad, T A. L. (2014). Biological control of gray mould disease caused by *Botrytis cinerea* on strawberry fruits. *Annals of Agricultural Science, Moshthohor*, 52(4), 549-558, doi: 10.21608/assjm.2014.111906
- Carmona-Hernandez, S., Reyes-Pérez, J. J., Chiquito-Contreras, R. G., Rincon-Enriquez, G., Cerdan-Cabrera, C. R., & Hernandez-Montiel, L. G. (2019). Biocontrol of postharvest fruit fungal diseases by bacterial antagonists: A review. *Agronomy*, 9(3), 121. doi: 10.3390/agronomy9030121
- Chen, C., Cao, Z., Li, J., Tao, C., Feng, Y., & Han, Y. (2020). A novel endophytic strain of *Lactobacillus plantarum* CM-3 with antagonistic activity against *Botrytis cinerea* on strawberry fruit. *Biological Control*, 148, 104306, doi: 10.1016/j.biocontrol.2020.104306
- Chitarra, G. S., Breeuwer, P., Nout, M. J., van Aelst, A. C., Rombouts, F. M., & Abee, T. (2003). An antifungal compound produced by *Bacillus subtilis* YM 10-20 inhibits germination of *Penicillium roqueforti* conidiospores. *Journal of Applied Microbiology*, 94(2), 159-166. doi: 10.1046/j.1365-2672.2003.01819.x
- Çubukçu, N. (2007). *Biological control options of Verticillium wilt (Verticillium dahliae Kleb.) of cotton by endophytic bacteria*. (Master thesis), Aydın Adnan Menderes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences Aydın, Turkey.
- Dean, R., Van Kan, J. A., Pretorius, Z. A., Hammond-Kosack, K. E., Di Pietro, A., Spanu, P. D., & Foster, G. D. (2012). The Top 10 fungal pathogens in molecular plant pathology. *Molecular plant pathology*, 13(4), 414-430. doi: 10.1111/j.1364-3703.2011.00783.x
- Donmez, M. F., Esitken, A., Yıldız, H., & Ercisli, S. (2011). Biocontrol of *Botrytis cinerea* on strawberry fruit by plant growth promoting bacteria. *The Journal of Animal & Plant Sciences*, 21(4), 758-763.
- Eken, C., Genç, T., Tuncer, S., & Kadioğlu, Z. (2013, Eylül). *Çilekte kurşuni küf hastalığı etmeni Botrytis cinerea'ya in vitroda fungal antagonistlerin etkisi*. Türkiye 5. Organik Tarım Sempozyumu, Samsun.
- Elad, Y., Williamson, B., Tudzynski, P., & Delen, N. (2004). *Botrytis: Biology, Pathology and Control*. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer Science & Business Media.
- Feliziani, E., & Romanazzi, G. (2016). Postharvest decay of strawberry fruit: Etiology, epidemiology, and disease management. *Journal of Berry Research*, 6(1), 47-63. doi: 10.3233/JBR-150113
- Gull, M., & Hafeez, F. Y. (2012). Characterization of siderophore producing bacterial strain *Pseudomonas fluorescens* Mst 8.2 as plant growth promoting and biocontrol agent in wheat. *African Journal of Microbiology Research*, 6(33), 6308-6318. doi: 10.5897/AJMR12.1285
- Haidar, R., Fermaud, M., Calvo-Garrido, C., Roudet, J., & Deschamps, A. (2016). Modes of action for biological control of *Botrytis cinerea* by antagonistic bacteria. *Phytopathologia Mediterranea*, 55(3), 13-34. doi:10.14601/Phytopathol_Mediterr-18079
- Hamdache, A., Ezziyyani, M., & Lamarti, A. (2018). Effect of preventive and simultaneous inoculations of *Bacillus amyloliquefaciens* [Fukumoto] strains on conidial germination of *Botrytis cinerea* Pers. Fr. *Anales de Biología*, 40, 65-72. doi: 10.6018/analesbio.40.08
- Hang, N. T. T., Oh, S. O., Kim, G. H., Hur, J. S., & Koh, Y. J. (2005). *Bacillus subtilis* S1-0210 as a biocontrol agent against *Botrytis cinerea* in strawberries. *The Plant Pathology Journal*, 21(1), 59-63. doi: 10.5423/PPJ.2005.21.1.059
- Henry, G., Deleu, M., Jourdan, E., Thonart, P., & Ongena M., (2011). The bacterial lipopeptide surfactin targets the lipid fraction of the plant plasma membrane to trigger immune-related defence responses. *Cellular Microbiology*, 13, 1824-1837. doi: 10.1111/j.1462-5822.2011.01664.x
- Heydari, A., & Pessarakli, M. (2010). A review on biological control of fungal plant pathogens using microbial antagonists. *Journal of Biological Sciences*, 10, 273-290. doi: 10.3923/jbs.2010.273.290
- Ilhan, K., & Karabulut, O. A. (2013). Efficacy and population monitoring of bacterial antagonists for gray mold (*Botrytis cinerea* Pers. ex. Fr.) infecting strawberries. *Biocontrol*, 58(4), 457-470. doi: 10.1007/s10526-012-9503-x

- Kim, B. S., & Hartmann, R. W. (1985). Inheritance of a gene (Bs3) conferring hypersensitive resistance to *Xanthomonas campestris* pv. *vesicatoria* in pepper (*Capsicum annuum*). *Plant Disease*, 69, 233-235.
- Kim, H. J., Lee, S. H., Kim, C. S., Lim, E. K., Choi, K. H., Kong, H. G., & Moon, B. J. (2007). Biological control of strawberry gray mold caused by *Botrytis cinerea* using *Bacillus licheniformis* N1 formulation. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 17(3), 438-444.
- Kim, Y. C., Hur, J. Y., & Park, S. K. (2019). Biocontrol of *Botrytis cinerea* by chitin-based cultures of *Paenibacillus elgii* HOA73. *European Journal of Plant Pathology*, 155, 253-263. doi: 10.1007/s10658-019-01768-1
- Klement, Z., Mavridis, A., Rudolph, K., Vidaver, A., Perombelon, M. C. & Moore, L.W. (1990). Inoculation of Plant Tissues. In Z. Klement, K. Rudolph, & D. C. Sands (Eds.), *Methods in Phytobacteriology* (pp. 99-100). Budapest, Hungary: Akademiai Kiado.
- Kovach, J., Petzoldt, R., & Harman, G. E. (2000). Use of honey bees and bumble bees to disseminate *Trichoderma harzianum* 1295-22 to strawberries for *Botrytis* control. *Biological Control*, 18(3), 235-242. doi: 10.1006/bcon.2000.0839
- Lu, Y., Ma, D., He, X., Wang, F., Wu, J., Liu, Y., Jiaoa, J., & Deng, J. (2021). *Bacillus subtilis* KLBC BS6 induces resistance and defence-related response against *Botrytis cinerea* in blueberry fruit. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 114, 101599. doi: 10.1016/j.pmp.2020.101599
- Mahdy, A. M., Fawzy, R. N., Hafez, M. A., & Ahmad, T. A. L. (2014). Biological control of gray mould disease caused by *Botrytis cinerea* on strawberry fruits. *Annals of Agricultural Sciences, Moshtohor*, 52(4), 549-558. doi: 10.21608/assjm.2014.111906
- Maindad, D. V., Kasture, V. M., Chaudhari, H., Dhavale, D. D., Chopade, B. A., & Sachdev, D. (2014). Characterization and fungal inhibition activity of siderophore from wheat rhizosphere associated *Acinetobacter calcoaceticus* strain HIRFA32. *Indian Journal of Microbiology*, 54, 315-322. doi: 10.1007/s12088-014-0446-z
- Maung, C. E., Baek, W. S., Choi, T. G., & Kim, K. Y. (2021). Control of grey mould disease on strawberry using the effective agent, *Bacillus amyloliquefaciens* Y1. *Biocontrol Science and Technology*, 31(5), 468-482. doi: 10.1080/09583157.2020.1867707
- Mertely, J. C., Oliveira, M. S., & Peres, N. A. (2018). *Botrytis* Fruit Rot or Gray Mold of Strawberry. Florida, USA: UF/IFAS Extension.
- Nakkeeran, S., Priyanka, R., Rajamanickam, S., & Sivakumar, U. (2020). *Bacillus amyloliquefaciens* alters the diversity of volatile and non-volatile metabolites and induces the expression of defence genes for the management of *Botrytis* leaf blight of *Lilium* under protected conditions. *Journal of Plant Pathology*, 102, 1179-1189. doi: 10.1007/s42161-020-00602-6
- Narayanasamy, P. (1997). *Plant Pathogen Detection and Disease Diagnosis*. Coimbatore, India. Taylor and Francis.
- Nguyen, X. H., Naing, K. W., Lee, Y. S., Moon, J. H., Lee, J. H., & Kim, K. Y. (2015). Isolation and characteristics of protocatechuic acid from *Paenibacillus elgii* HOA73 against *Botrytis cinerea* on strawberry fruits. *Journal of Basic Microbiology*, 55(5), 625-634. doi: 10.1002/jobm.201400041
- Nicot, C., Stewart, A., Bardin, M., & Elad, Y. (2015). *Biological Control and Biopesticide Suppression of Botrytis-Induced Diseases*. London, UK: Springer International Publishing.
- Pei, Y. G., Tao, Q. J., Zheng, X. J., Li, Y., Sun, X. F., Li, Z. F., & Gong, G. S. (2019). Phenotypic and genetic characterization of *Botrytis cinerea* population from kiwifruit in Sichuan Province, China. *Plant Disease*, 103(4), 748-758. doi: 10.1094/PDIS-04-18-0707-RE
- Pertot, I., Giovannini, O., Benanchi, M., Caffi, T., Rossi, V., & Mugnai, L. (2017). Combining biocontrol agents with different mechanisms of action in a strategy to control *Botrytis cinerea* on grapevine. *Crop Protection*, 97, 85-93. doi: 10.1016/j.cropro.2017.01.010
- Petrash, S., Knapp, S. J., Van Kan, J. A., & Blanco-Ulate, B. (2019). Grey mould of strawberry, a devastating disease caused by the ubiquitous necrotrophic fungal pathogen *Botrytis cinerea*. *Molecular Plant Pathology*, 20(6), 877-892. doi: 10.1111/mpp.12794
- Raaijmakers, J. M., De Bruijn, I., Nybroe, O., & Ongena, M. (2010). Natural functions of lipopeptides from *Bacillus* and *Pseudomonas*: More than surfactants and antibiotics. *FEMS Microbiology Reviews*, 34(6), 1037-1062. doi: 10.1111/j.1574-6976.2010.00221.x

- Richards, J. K., Xiao, C. L., & Jurick, W. M. (2021). *Botrytis* spp.: a contemporary perspective and synthesis of recent scientific developments of a widespread genus that threatens global food security. *Phytopathology*, 111(3), 432-436. doi: 10.1094/PHYTO-10-20-0475-IA
- Sansinenea, E., & Ortiz, A. (2011). Secondary metabolites of soil *Bacillus* spp. *Biotechnology Letters*, 33, 1523-1538. doi: 10.1007/s10529-011-0617-5
- Sasser, M. (1990). Identification of bacteria by gas chromatography of cellular fatty acids. MIDI, Technical Note #101:1-6.
- Saygılı, H., Şahin, F., & Aysan, Y. (2006). *Fitobakteriyoloji*. İzmir, Türkiye: Meta Basım Matbaacılık.
- Schaad, N. W., Jones, J. B., & Chun, W. (2001). *Laboratory Guide for Identification of Plant Pathogenic Bacteria*. Minnesota, USA: American Phytopathological Society.
- Shao, W., Zhao, Y., & Ma, Z. (2021). Advances in understanding fungicide resistance in *Botrytis cinerea* in China. *Phytopathology*, 111(3), 455-463. doi: 10.1094/PHYTO-07-20-0313-IA
- Shternshis, M. V., Belyaev, A. A., Shpatova, T. V., & Lelyak, A. A. (2015). Influence of *Bacillus* spp. on strawberry gray-mold causing agent and host plant resistance to disease. *Contemporary Problems of Ecology*, 8(3), 390-396. doi: 10.1134/S1995425515030130
- Souto, G. I., Correa, O. S., Montecchia, M. S., Kerber, N. L., Pucheu, N. L., Bachur, M., & García, A. F. (2004). Genetic and functional characterization of a *Bacillus* strain excreting surfactin and antifungal metabolites partially identified as iturin-like compounds. *Journal Applied Microbiology*, 97(6), 1247-1256. doi: 10.1111/j.1365-2672.2004.02408.x
- Soylu, S., Sülü, S. M., & Bozkurt, İ. A. (2016). Bitki büyüme düzenleyici ve biyolojik mücadele etmeni olarak bakteriyel endofitler. *Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21(1), 103-111.
- SPSS. (2008). IBM SPSS Statistics 17.0 for Windows, Armonk, NY.
- Su, Z., Chen, X., Liu, X., Guo, Q., Li, S., Lu, X., Zhang, X., Wang, P., Dong, L., Zhao, W., & Ma, P. (2020). Genome mining and UHPLC-QTOF-MS/MS to identify the potential antimicrobial compounds and determine the specificity of biosynthetic gene clusters in *Bacillus subtilis* NCD-2. *BMC Genomics*, 21, 767. doi: 10.1186/s12864-020-07160-2
- Sutton, J. C., & Peng, G. (1993). Biocontrol of *Botrytis cinerea* in strawberry leaves. *Phytopathology* 83(6), 615-621. doi: 10.1094/Phyto-83-615
- Swadling, I. R., & Jeffries, P. (1996). Isolation of microbial antagonists for biocontrol of grey mould disease of strawberries. *Biocontrol Science and Technology*, 6(1), 125-136. doi: 10.1080/09583159650039584
- Toral, L., Rodríguez, M., Béjar, V., & Sampedro, I. (2020). Crop protection against *Botrytis cinerea* by rhizosphere biological control agent *Bacillus velezensis* XT1. *Microorganisms*, 8(7), 992. doi: 10.3390/microorganisms8070992
- Uygun, N., Ulusoy, M. R., & Satar, S. (2010). Biyolojik mücadele. *Türkiye Biyolojik Mücadele Dergisi*, 1(1), 1-14.
- Wang, X., Zhou, X., Cai, Z., Guo, L., Chen, X., Chen, X., Liu, J., Feng, M., Qiu, Y., & Zhang, Y. (2021a). A biocontrol strain of *Pseudomonas aeruginosa* CQ-40 promote growth and control *Botrytis cinerea* in tomato. *Pathogens*, 10(1), 22. doi: org/10.3390/pathogens10010022
- Wang, F., Xiao, J., Zhang, Y., Li, R., Liu, L., & Deng, J. (2021b). Biocontrol ability and action mechanism of *Bacillus halotolerans* against *Botrytis cinerea* causing grey mould in postharvest strawberry fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 174, 111456. doi: 10.1016/j.postharvbio.2020.111456
- Williamson, B., Tudzynski, B., Tudzynski, P., & van Kan, J. A. (2007). *Botrytis cinerea*: the cause of grey mould disease. *Molecular Plant Pathology*, 8(5), 561-580. doi: 10.1111/j.1364-3703.2007.00417.x
- Yıldız, A., & Benlioğlu, S. (2009). *Çilek hastalık zararlı ve yabancı otları*. Türkiye: Adnan Menderes Üniversitesi Yayınları.
- Zhang, W., Ma, J., Yan, Q., Jiang, Z., & Yang, S. (2021). Biochemical characterization of a novel acidic chitinase with antifungal activity from *Paenibacillus xylanexedens* Z2-4. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 1528-1536. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.111



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Tünel Geometrisinin Deformasyonlar Üzerindeki Etkisinin Sığ ve Tabakalı Kaya Ortamında İncelenmesi

Kübra Nur ADLİM, Sinem BOZATLI, Yavuz ABUT*

Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ulaştırma Mühendisliği Bölümü, 77200, Yalova, Türkiye
Kübra Nur ADLİM, ORCID No: 0000-0001-8590-0371, Sinem BOZATLI, ORCID No: 0000-0002-8285-6050,
Yavuz ABUT, ORCID No: 0000-0003-4249-7791
*Sorumlu yazar e-posta: yavuz.abut@yalova.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 21.03.2022
Kabul: 05.07.2022
Online Aralık 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1090576

Anahtar Kelimeler

Deformasyon,
Konverjans,
Tasman,
Tünel tasarımı

Öz: Tünel içindeki deformasyonlar, üst yapıdan gelen sürşarj yükü, aşırı yüklenme, kayaç veya zemin biriminde oluşan içsel gerilmeler ile diğer faktörlerin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Tünel içi deformasyon ölçümü, tüneldeki plastik şekil değiştirmenin büyüklüğünü belirleyebilmek için önemlidir ve tünel güvenliğinin izlenmesinde önemli bir safhayı oluşturur. Bu çalışmada, dört tabakalı bir kaya formasyonunda ve yeraltı suyu etkisinde bulunan, at nalı veya yumurta şeklinde tasarlanan, NATM (Yeni Avusturya Tünel Açma Metodu) tekniği ile kademeli olarak açılacak olan tünellerin üç boyutlu ve doğrusal olmayan davranışları sonlu elemanlar yöntemi ile analiz edilmiştir. Kazı adımlarına göre farklı yüklenme koşullarına maruz kalan taç ve tünel çevresinde meydana gelen kalıcı deformasyonlar ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ayrıca her iki tünel geometrisinde, bütün kazı aşamalarında tünelin kritik kesitleri boyunca oluşacak olan kalıcı şekil değiştirmeler, deformasyon eğrileri sayesinde görel olarak karşılaştırılmıştır. Sığ ve tabakalı kaya ortamında tasman ve konverjans miktarının azaltılmasında, tünel geometrisinin at nalı tipi yerine yumurta şeklinde seçilmesinin daha avantajlı olduğu tespit edilmiştir.

Investigation of the Effect of Tunnel Geometry on Deformations in Shallow and Stratified Rock Formation

Article Info

Received: 21.03.2022
Accepted: 05.07.2022
Online December 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1090576

Keywords

Convergence,
Deformation,
Settlement,
Tunnel design

Abstract: Deformations in the tunnel occur as a result of surcharge load from the structures on the surface, overloading, internal stresses in the rock or soil, and other factors. In-tunnel deformation measurement is important to determine the magnitude of plastic deformation in the tunnel and is an important step in monitoring tunnel safety. In this study, three-dimensional and non-linear behavior of tunnels designed as horseshoe or egg shape in a groundwater environment in a four-layered rock formation and gradually excavated with NATM (New Austrian Tunneling Method) principle were analyzed using the finite element method. The tunnel crown and wall, which were exposed to different loading conditions according to the excavation steps, were examined in detail in terms of permanent deformations. In addition, thanks to the deformation curves, the permanent deformations occurring along the critical sections of the tunnel during all excavation stages were compared relatively for both tunnel geometries. It has been determined that it is more advantageous to choose the tunnel geometry as egg-shaped rather than horseshoe type for reducing the settlement and the convergence in the shallow and layered rock environment.

1. Giriş

Tüm dünyada kentleşme ve yenilikçi inşaat uygulamaları kentlerin dikey genişlemesini artırmıştır. Tünel teknolojisi, ulaştırma ve lojistik hizmetlerinin daha hızlı gerçekleşmesi için en çok tercih edilen ulaştırma modları haline gelmiştir (Meguid ve ark., 2008; Zaid & Mishra, 2021). Bununla birlikte, karmaşık jeolojik yapı, su girişi, depremler ve kuvvetli yer hareketi gibi doğal veya yapay afetler sonucunda ortaya çıkan aşırı deformasyonlar (konverjans ve tasman) tünel yapımı sırasında veya sonrasında sıklıkla meydana gelir ve bu da tünellerin güvenilirliğini ciddi oranda etkiler (Li ve ark., 2013; Gao ve ark., 2018; Song ve ark., 2019; Wang ve ark., 2019). Toprak veya kaya ortamında inşa edilen tünellerin stabilitesini değerlendirmek için çeşitli araştırmacılar tarafından çalışmalar yapılmıştır (Carranza-Torres & Fairhurst, 1999; Ouchi ve ark., 2004). Tünellerin çoğu, kemerlenme etkisiyle düşük gerilmelere sahip jeolojik olarak bloklu ve tabakalı yapılardan oluşurlar (Moussaiefa ve ark., 2019). Tünel içinde veya zemin yüzeyinde meydana gelen deformasyonun büyüklüğü; zeminin jeolojik özellikleri, yeraltı su seviyesi, tüneli açmak için kullanılan kazı yöntemi, zeminin taşıdığı üst yapının tipi, konumu, büyüklüğü ile orantılı olarak değişim gösterir. Bu bağlamda, tünellerde iç ve dış deformasyonların izlenmesi zaman alıcı ve zor süreçlerdir. Genel anlamda tünellerde deformasyon ölçümü; total station, deformasyon bulonları, çatlak ve eğim ölçerler, yüzey, prob, şerit ve kuyu tipi ekstansometreler, inklonometre ve pendulumlar, hidrolik sistemli ölçerler, lazer tarama sistemleri, gömülü veya yüzey tipi birim deformasyon ölçer (strain gauge) gibi enstrümanlarla yapılmaktadır.

Zayıf kayanın elastik veya plastik yenilmesi, yükleme ve boşaltma durumları Sakurai (1983) tarafından incelenmiştir. Boşaltma durumu için kayanın plastik yenilmesi durumunda deformasyonun telafi edilemez olduğu sonucuna varılmıştır. Tünellerin dairesel olarak teşkil edilmesi, yapımdan sonra meydana gelecek yük değişikliklerine yeniden uyum sağlama yeteneği ve doğası gereği daha yüksek mukavemete sahip olması nedeniyle zayıf veya yumuşak zemin durumunda tercih edilir (Mishra ve ark., 2018). Tek eksenli basınç dayanımı, birim hacim ağırlık, Young modülü, Poisson oranı gibi temel mühendislik özellikleri, kayadaki deformasyonlar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Gupta (1997) tarafından farklı kayaçları ayrışma derecesine göre sınıflandırmak için deneysel bir çalışma yapılmıştır. Dayanım parametrelerinin ayrışma derecesinden etkilendiği ve kayanın dayanımını azalttığı sonucuna varılmıştır.

Statik yükleme altında, sığ tünellerde stabilite analizi farklı araştırmacılar tarafından yapılmıştır (Athar ve ark., 2019; Naqvi ve ark., 2020; Zaid & Mishra, 2021). Ayrıca, Chehade & Shahrour (2008) ikiz tünel arasındaki hizalamanın etkisini incelemişlerdir. En fazla oturmanın düşey dizilimli tünellerde, minimum oturmanın ise yatay dizilimli tünellerde gözlemlendiği sonucuna varmışlardır.

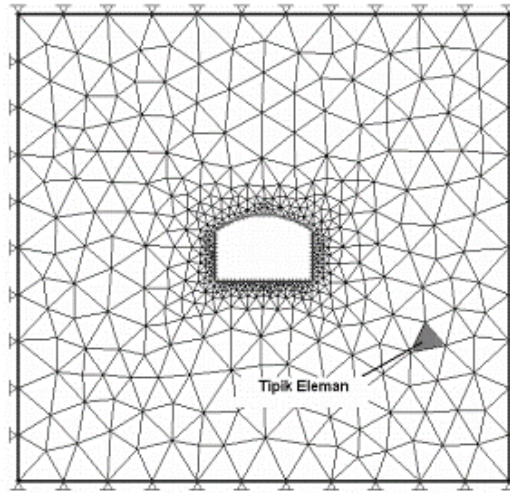
At nalı (*horse-shoe*) ve yumurta (*egg-shape*) şeklindeki tünel geometrisi tasarımcılar tarafından sıklıkla kullanılmasına rağmen, sığ tünel inşaatında ve birden fazla tabakalı kaya ortamında oluşacak olan deformasyon miktarlarının (tünel içinde konverjans ve yüzeyde tasman) görelî incelenmesi literatürde sınırlıdır.

Bu çalışmada, tabakalı bir kaya ortamında NATM yöntemine göre kademeli olarak açılması hedeflenen iki farklı tünel geometrisi, TUNAPLUS sonlu elemanlar yöntemi ile irdelenmiştir. Bu amaçla, her bir kazı aşamasında ortaya çıkan boşluğunun neden olduğu tünel içi ve tünel dışı deformasyonlar, aynı kesit alanına sahip at nalı ve yumurta tipi tünel geometrileri üzerinden analiz edilmiştir. Tünel ortamında suyun varlığı deformasyonları daha kritik yapacağından, bütün kazı aşamalarında yer altı su seviyesi etkili olacak şekilde modellenmiştir. Kazı adımlarına göre farklı yükleme koşullarına maruz kalan taç ve tünel çevresinde meydana gelen kalıcı deformasyonlar (tünel içinde konverjans ve yüzeyde tasman) ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ayrıca her iki tünel geometrisinde, bütün kazı aşamalarında tünelin kritik kesitleri boyunca oluşacak olan kalıcı şekil değiştirme ve kesit tesirleri, deformasyon eğrileri sayesinde görelî olarak karşılaştırılmıştır.

2. Sonlu Elemanlar Yöntemi

Sayısal yöntemlerin mühendislik hesaplamalarında kullanımı ile ortaya çıkan problemlerin çözümünde bilgisayarların payı önemli bir yer tutmaktadır. Geçmişte yapısal analizler için geliştirilen Sonlu Elemanlar Yöntemi, günümüzde birden fazla mühendislik alanında uygulanmaktadır. Bunun sebebi, yöntemin bilgisayar programlamasına uygun oluşu, bununla birlikte prensiplerin ve dayandığı teorilerin genel olmasıdır. Ayrıca bu yöntemin diğer yöntemlere göre maliyeti düşüktür. Yöntem,

tünellerin karmaşıklığından kaynaklı gerilme ve defomasyon analizlerinin yapılması için bölgelendirme uygulamasını esas almaktadır. Fakat bu bölgelendirme işlemi, elemanların tanımlanması için birçok eşitsizliklerden oluşmaktadır. Fazla sayıda denklemlerin çözülmesinde daha pratik işlem hafızasına sahip bir teknoloji ürünü olan bilgisayarlar ve bilgisayar programları kullanılmaktadır. Yöntemde tünel ortamı ve tünel yapısı sonlu elemanlara bölünmektedir (Şekil 1). Bu parçacıklar birbirlerine düğüm noktaları ile bağlanmaktadır ve geometrik sınırları tanımlandığından “sonlu” olarak kabul edilmektedir. Sonlu elemanlar içerisinde bir noktada meydana gelen yer değiştirme, basit fonksiyonlar kullanılarak elemanların düğüm noktalarındaki değerler ile hesaplanmaktadır. Yöntemde daha sonra bulunacak olan yer değiştirmeler ve düğüm noktalarındaki yer değiştirme bileşenleri, serbestlik derecesi olarak adlandırılmaktadır. Düğüm noktalarındaki yer değiştirmeler ilk olarak bir elemanın davranış denklemlerinin kullanılması ile hesaplanır. Tünel yapısının tüm davranış denklemleri, yapıyı oluşturan elemanların denge denklemlerinin, elemanlar arasında deplasman sürekliliğini sağlayacak şekilde toplanması ile bulunmaktadır. Bulunan bu denklemler yer değiştirme sınırı şartlarına uygun şekilde değiştirilmektedir. Bu işlemlerden sonra bilinmeyen değişkenleri, yer değiştirmeler olan birçok lineer cebirsel eşitsizlik ortaya çıkar. Bu eşitsizliklerin çözülmesi, düğüm noktalarında meydana gelen yer değiştirmelerin hesaplanması anlamına gelir ve hesaplanan bu değerlerin türevinin alınması ile yapıya ait şekil değiştirme ve gerilme bileşenleri elde edilmektedir.



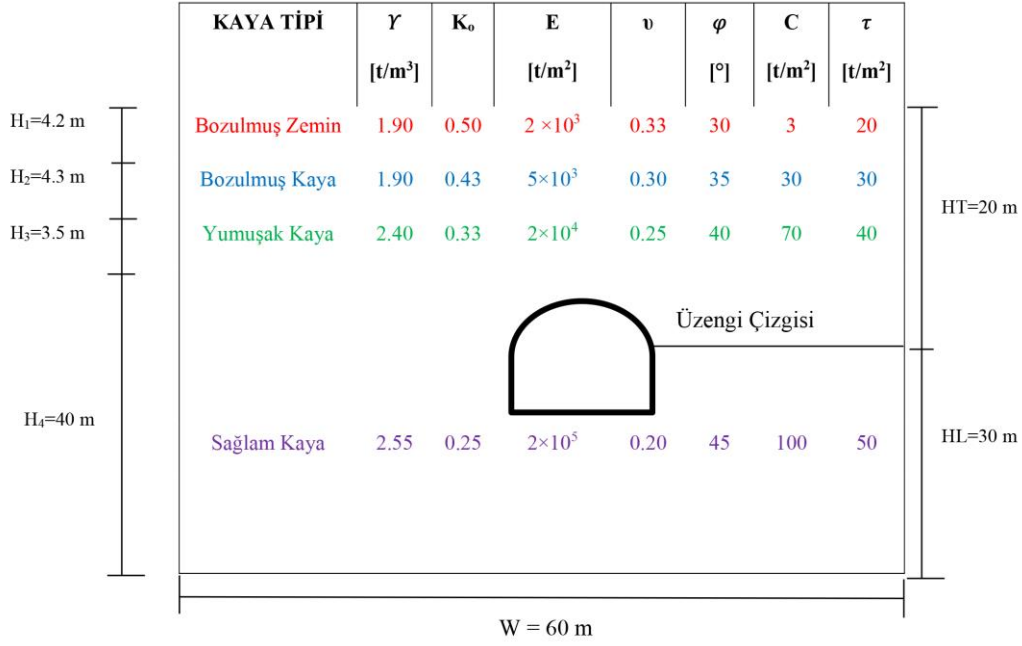
Şekil 1. Tüneller için tipik bir sonlu elemanlar ağı (Öztürk, 2007).

Sonlu elemanlar yönteminin genel itibariyle diğer yöntemlere göre baskın olmasının sebebi, modellenmesi oldukça güç yeraltı yapılarına ait problemlere çözümler üretebilmesidir. Yeraltı yapıları mühendisliğinde zamana bağlı ilerleme hızı oldukça önemlidir. Mühendislikte yeraltı yapıları dahil olmak üzere birçok alanda karşılaşılan problemlere çözümler üreten programların geliştirilmesi ile istenilen şekilde zamandan ve maliyetten tasarruf sağlanabilmektedir. Mühendislik çözümleri için geliştirilen bu tarz bilgisayar programlarında, farklı rijit ve elastik sınır şartları, çeşitli yükleme durumları, iki ve üç boyutlu problemler, birden fazla geometride sistemler ve birçok yapının statik ve dinamik gerilme, şekil değiştirme analizleri esnek bir şekilde gerçekleştirilmektedir.

3. Materyal ve Yöntem

3.1. Kaya ortamının özellikleri

Tüneller için kabul edilen kaya ortamı dört farklı formasyondan oluşmaktadır ve bu katmanlarda yer altı su seviyesi yüzeyden itibaren 10 m'dir. Kaya ortamı yüzeyden itibaren bozulmuş zemin, bozulmuş kaya, yumuşak kaya ve sağlam kayadan oluşmaktadır. Tünel geçişinde kaya ortamı ve katmanların mühendislik özellikleri Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Tünelin bulunduğu kaya ortamı ve özellikleri.

Şekil 2'deki zemin indeks özellikleri; γ : Birim hacim ağırlık, K_0 : Sükunetteki toprak basıncı, E : Elastisite modülü, ν : Poisson oranı, φ : İçsel sürtünme açısı, c : Kohezyon, τ : Çekme gerilmesi.

3.2. Tünel destek elemanlarının tasarımı

NATM tekniğine göre açılan kazı işlerinde kullanılan geçici ve kalıcı destek elemanlarının geometrik ve mekanik özellikleri Çizelge 1'de, taşıyıcı elemanların mühendislik özellikleri ise Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Tünel kazısı geçici ve kalıcı destek elemanlarının geometrik ve mekanik özellikleri

Destek Elemanı	Değer	Birim
Püskürtme beton kalınlığı (TS)	20	cm
Final kaplama kalınlığı (TL)	40	cm
Final kaplamada alt-üst paspayı	5	cm
Final kaplamada alt-üst donatı en kesit alanı	33	cm ²
Kaya bulonları kesit alanı, ($\phi 25$)	0.000491	m ²
Kaya bulonları birim uzunluğunun ağırlığı	0.00383	ton/m
Kaya bulonları Elastisite Modülü	210	GPa
Kaya bulonları başlangıç gerilmesi	0	t/m ²
Kaya bulonları akma dayanımı	230	MPa
Kaya bulonu sayısı	11	adet
Kaya bulonlarının uzunluğu	3	m
Kaya bulonlarının tünel boyu aralığı	1.35	m
Kaya bulonları arası mesafe	1.20	m

Çizelge 2. Taşıyıcı elemanların mühendislik özellikleri

Taşıyıcı Eleman	γ [t/m ³]	E [t/m ²]	ν	φ [°]	C [t/m ²]	τ [t/m ²]
Püskürtme Beton	2.40	1.50×10^6	0.20	30	500	100
Donatılı Final Kaplama	2.50	2.10×10^6	0.20	30	500	300
Çelik Donatı	-	2.10×10^7	0.20	-	-	-

3.3. Tünel kazısının planlanması ve kazı paterninin seçilmesi

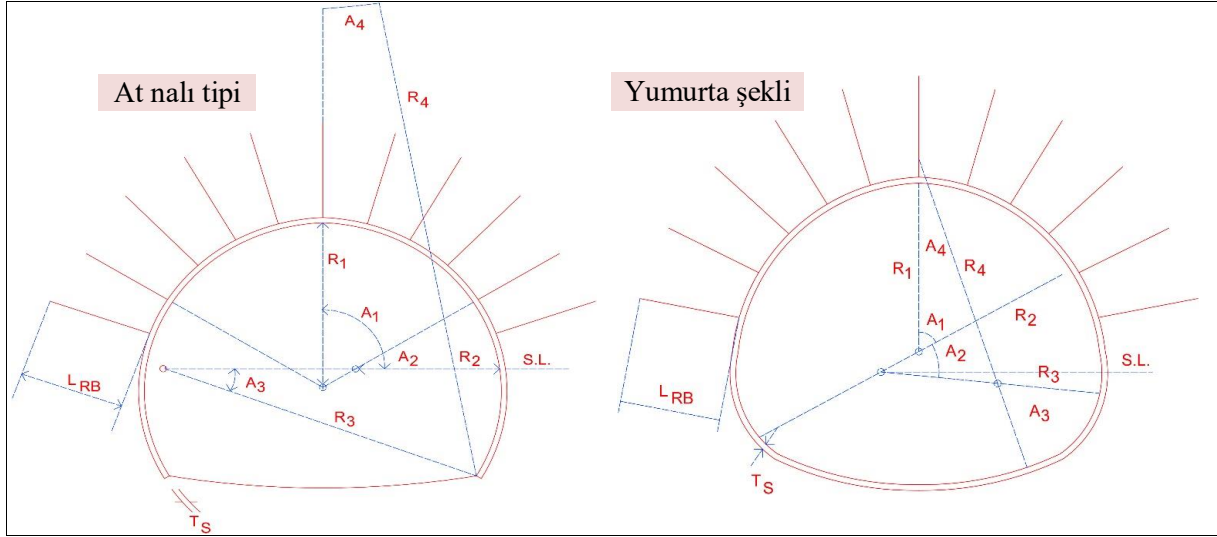
Tasarlanan tünelde kazı çalışmaları geleneksel NATM tekniğine uygun olarak 22 adımda gerçekleştirilmektedir. At nalı ve yumurta şekli için kazı adımları benzerdir ve Şekil 3'te bu kazı adımları sadece at nalı geometrisi üzerinden gösterilmiştir.



Şekil 3. Tasarlanan tünelin kazı adımları.

3.4. Tünel geometrisinin tasarımı

Analizde iki farklı tünel geometrisi incelenmiştir. Eşit en kesit alanı prensibine göre tasarlanan tünel geometrileri Şekil 4'te ve ölçüleri Çizelge 3'te verilmektedir.



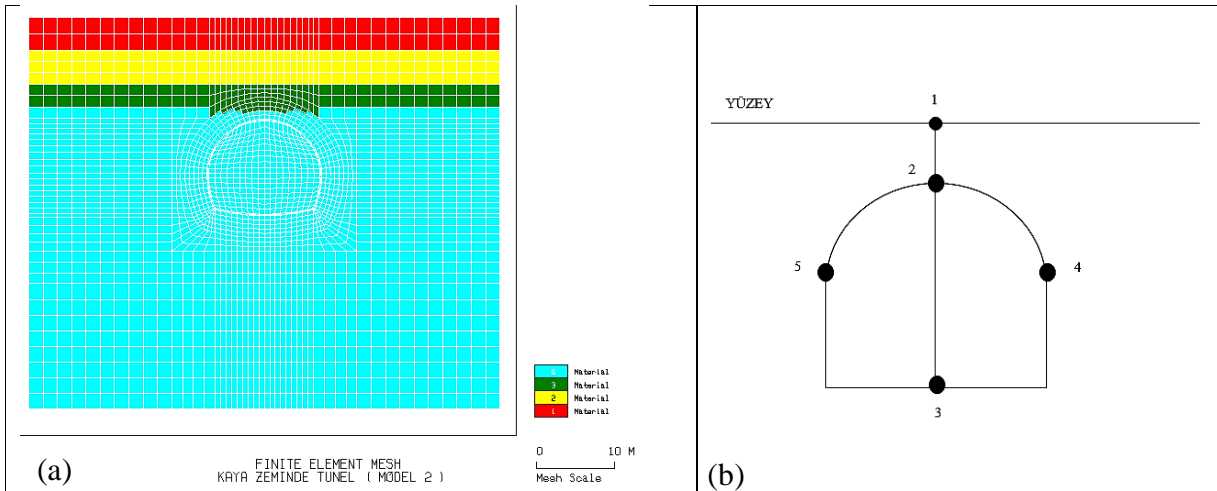
Şekil 4. Tasarlanan tünellerin geometrik özellikleri.

Çizelge 3. Tünel geometri özellikleri

TÜNEL GEOMETRİSİ	R ₁ (m)	R ₂ (m)	R ₃ (m)	R ₄ (m)	A ₁ (°)	A ₂ (°)	A ₃ (°)
At nalı tipi	7.2	6.2	11.9	25.9	60	30	21.8
Yumurta şekli	6.5	8.7	7.3	11.4	65	35	65

3.5. Sonlu elemanlar modeli

TUNAPLUS programına tanıtılan sonlu elemanlar modeli Şekil 5(a)'da ve şekil değiştirme kapasiteleri için belirlenen kritik deformasyon noktaları Şekil 5(b)'de verilmektedir. Bu kritik deformasyon noktalarından 1 nolu nokta yüzeyde gerçekleşeceği için "tasman" ve 2, 3, 4, 5 noktaları ise tünel cidarında gerçekleşeceği için "konverjans" olarak tanımlanmaktadır.

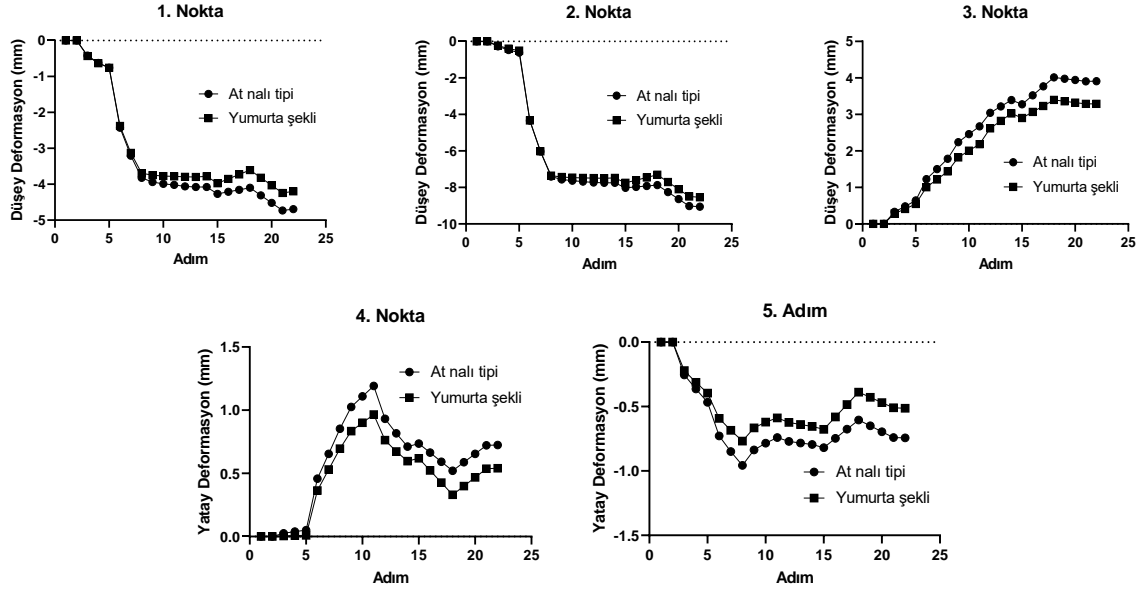


Şekil 5. a) Sonlu elemanlar modeli, b) Kritik deformasyon noktaları.

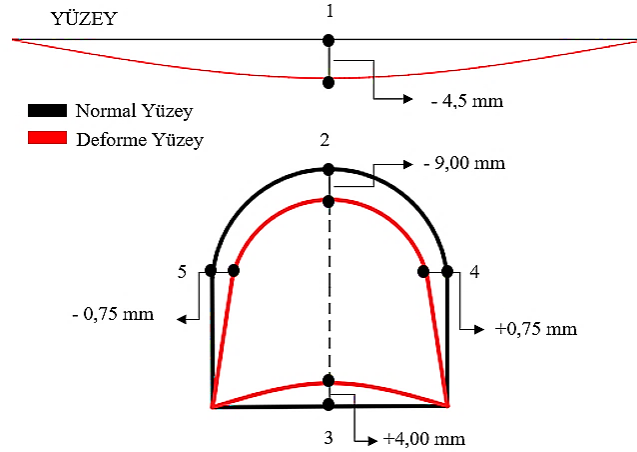
4. Defomasyon Analizi Sonuçları

Kazı adımlarıyla ilişkili olarak, kritik düğüm noktalarına ait şekil değiştirme (defomasyon) eğrisi, her iki tünel geometrisi için Şekil 6'da topluca verilmiştir. İçeri doğru kapanma etkisinin 22. (son)

kazı adımında neden olduğu deforme olmuş hal, at nalı şekli üzerinden Şekil 7’de ayrıca gösterilmektedir.



Şekil 6. Kritik düğüm noktalarına ait deformasyonların kazı adımlarına göre değişimi.



Şekil 7. 22. (son) kazı adımından sonra at nalı geometrisinde oluşan deformasyonlar.

Bu grafiklere göre;

Son kazı adımında 1 numaralı düğüm noktası olan yüzeyde, at nalı şeklindeki tünelde 4.5 mm’lik bir tasman meydana gelmiştir. Yumurta şeklinde yapılan tünel için ise bu deformasyon 4.1 mm mertebesindedir (Şekil 6). 2 (taç noktası) ve 3 (invert) numaralı düğüm noktalarında meydana gelen deformasyon miktarları at nalı geometrisi için sırasıyla yaklaşık 9.0 mm ve 4.0 mm’dir. Yumurta tipi geometrisinde ise deformasyon miktarı 8.5 mm ve 3.2 mm civarındadır (Şekil 6). 4 ve 5 numaralı düğüm noktası olan üzengi çizgisinde yatayda at nalı şeklindeki tünel için simetrik olarak 0.75 mm’lik ötelenme meydana gelmiştir. Bu durum yumurta şeklindeki tünel için 0.54 mm civarındadır.

Hesaplanan deformasyon miktarlarının pozitif veya negatif olması tünelde meydana gelecek olan kapanmanın iç ya da dış kısma doğru gerçekleşeceğini belirtmektedir. Örneğin, Şekil 7’deki deforme olmuş hal incelenirse, tünelin taç kısmında deformasyon miktarı -9.0 mm olarak hesaplanmıştır ve bu durum tünelin merkez noktasına doğru bir iç kapanma yaptığı anlamına gelmektedir. Yüzey kısmında (1 numaralı düğüm noktasında) meydana gelen tasman değeri -4.5 mm olarak hesaplanmıştır ve bu durum yüzeyden tünel merkezine doğru bir oturma olduğunu göstermektedir.

5. Sonuç ve Öneriler

Elde edilen sonuçlara göre, yüzeyde meydana gelecek göçme durumunda yumurta şekli alternatifinin daha az deformasyon gösterme kabiliyeti sayesinde daha avantajlı olduğu söylenebilir. Yüzeyde olduğu gibi tünel içi deformasyonlarda da bir miktar yumurta şeklinin avantajlı olduğu görülmektedir.

Tasarlanan tünel geometrisi, beton sınıfı ve kalınlığı, kaya bulunuşu çeşidi, adedi ve çapı, örtü yükü veya ek destek sistemlerinde değişiklikler yapılarak istenilen şartlarda değerler hesaplanabilmektedir. Bu kısımda tünel tasarımı, belirli kabuller doğrultusunda tasarlanmış olabilir, fakat deformasyonların kesin doğru yapılması muhtemel ek optimizasyonlar sonucu belirlenebilecektir. Güvenlik faktörlerine uymadığı takdirde bu değerler üzerinde güvenli yönde kalabilmek adına değişiklikler yapılmalıdır. Bununla birlikte tünelin inşaat aşamasına geçildiği zaman, maliyet, güvenlik ve konfor gibi sebeplerden ötürü değişiklikler yapılması istenebilir. Bu bağlamda da tasarımcı tarafından, kullanılan parametreler bahsedilen çözüm önerileri doğrultusunda değiştirilebilmektedir.

Hesaplanan tasman ve konverjans miktarları proje şartname limitlerini aşarsa, deformasyonları azaltmak için bu çalışmada kullanılan kaya bulonlarının çapı $\phi 25$ 'ten $\phi 30$ 'a çıkartılabilir veya sayısı artırılabilir. Bunun yanı sıra ek destek sistemi olarak şemsiye uygulaması (Umbrella) ile birlikte zemin çivisi kullanılabilir veya beton kaplama kalınlığı ile tünel geometrisi değiştirilebilir.

Bu çalışmada, belirli koşullar altında tasman ve konverjans miktarının azaltılmasında, tünel geometrisinin at nalı tipi yerine yumurta şeklinde seçilmesinin daha avantajlı olduğu tespit edilmiştir. Araştırmanın ilerleyen kısımlarında ise, dairesel veya farklı bir geometride tasarım yapılması halinde ve ortamda bulunan su basıncı etkisinin ortadan kaldırılması durumunda ortaya çıkacak olan yeni deformasyon durumları, parametrik çalışma alanı genişletilerek değerlendirilebilecektir.

Kaynakça

- Athar, M. F., Zaid, M., & Sadique, M. R. (2019, February). *Stability of different shapes of tunnels in weathering stages of basalt*. Proceedings of National Conference on Advances on Structural Technology, NIT Silchar, India.
- Carranza-Torres, C., & Fairhurst, C. (1999). The elasto-plastic response of underground excavations in rock masses that satisfy the Hoek-Brown failure criterion. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 36, 777–809. doi: 10.1016/S0148-9062(99)00047-9
- Chehade, F. H., & Shahrour, I. (2008). Numerical analysis of the interaction between twin-tunnels: influence of the relative position and construction procedure. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 23, 210-214. doi: 10.1016/j.tust.2007.03.004
- Gao, C. L., Li, S. C., Wang, J., Li, L. P., & Lin, P. (2018). The risk assessment of tunnels based on grey correlation and entropy weight method. *Geotechnical and Geological Engineering*, 36(3), 1621-1631. doi: 10.1007/s10706-017-0415-5
- Gupta, A. S. (1997). *Engineering behavior and classification of weathering rocks*. (PhD), Indian Institute of Technology, Delhi, India.
- Li, S. C., Zhou, Z. Q., Li, L. P., Xu, Z. H., Zhang, Q. Q., & Shi, S. S. (2013). Risk assessment of water inrush in karst tunnels based on attribute synthetic evaluation system. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 38, 50-58. doi: 10.1016/j.tust.2013.05.001
- Meguid, M. A., Saada, O., Nunes, M. A., & Mattar, J. (2008). Physical modeling of tunnels in soft ground: A review. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 23, 185-198. doi: 10.1016/j.tust.2007.02.003
- Mishra, S., Rao, S., Gupta, N. K., & Kumar, A. (2018). Damage to shallow tunnels in different geomaterials under static and dynamic loading. *Thin-Walled Structures*, 126, 138-149. doi: 10.1016/j.tws.2017.11.051
- Moussaiea, N., Sharifzadeh, M., Sahriar, K., & Khosravia, M. H. (2019). A new classification of failure mechanisms at tunnels in stratified rock masses through physical and numerical modeling. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 91, 103017. doi: 10.1016/j.tust.2019.103017

- Naqvi, M. W., Akhtar, M. F., Zaid, M., & Sadique, M. R. (2020). Effect of superstructure on the stability of underground tunnels. *Transportation Infrastructure Geotechnology*, 8, 142-161. doi: 10.1007/s40515-020-00119-6
- Ouchi, A. M., Pakalnis, R., & Brady, T. M. (2004, April). *Update of span design curve for weak rock masses*. Proceedings of the 99th annual AGM-CIM conference, Edmonton, AB, Canada.
- Öztürk, H. T. (2007). *Tüneller ve Tasarım İlkeleri*. (M.Sc), Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye.
- Sakurai, S. (1983, September). *Displacement measurements associated with the design of underground openings*. Proceedings of international symposium on field measurements in geo-mechanics, Zurich, Switzerland.
- Song, S., Li, S., Li, L., Shi, S., Zhou, Z., Liu, Z., ... & Sun, H. (2019). Model test study on vibration blasting of large cross-section tunnel with small clearance in horizontal stratified surrounding rock. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 92, 103013. doi: 10.1016/j.tust.2019.103013
- Wang, J., Li, S. C., Li, L. P., Lin, P., Xu, Z. H., & Gao, C. L. (2019). Attribute recognition model for risk assessment of water inrush. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 78(2), 1057-1071. doi: 10.1007/s10064-017-1159-4
- Zaid, M., & Mishra, S. (2021). Numerical analysis of shallow tunnels under static loading: A finite element approach. *Geotechnical and Geological Engineering*, 39, 2581-2607. doi: 10.1007/s10706-020-01647-1



Research Article

Effect of Mulberry Fortification on Functional, Physical and Sensory Properties of Gluten-free Muffin

Raciye MERAL

Van Yüzüncü Yil University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, 65080, Van, Türkiye
Raciye MERAL, ORCID No: 0000-0001-9893-7325
Corresponding author e-mail: raciyemeral@yyu.edu.tr

Article Info

Received: 21.03.2022
Accepted: 15.07.2022
Online December 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1090898

Keywords

Chestnut flour,
Gluten-free muffin,
Mulberry

Abstract: The present study investigated the effects of mulberry on some quality parameters of gluten-free muffins. The muffins were produced containing mulberry 0 (MB0), 5 (MB5), 10, (MB10), and 15% (MB15), respectively. The average specific volume of the MB0 muffin was 2.22 mL g⁻¹, but the muffin volumes decreased to 2.18, 2.06, and 1.99 mL g⁻¹ for other samples. The firmness increased with increased mulberry levels. While the firmness of MB0 was 0.61 kg, it increased to 0.64, 0.65, and 0.71 kg in the MB5, M10, and MB15. The addition of mulberry increased the total phenolic content (TPC) from 8.10 to 31.95 mg GAE g⁻¹. ABTS and DPPH values for MB0 were 32.26 µmol TEAC g⁻¹ and 138.8 µmol TEAC g⁻¹, respectively. They increased to 80.79 and 225.61 µmol TEAC g⁻¹ at MB15 samples. The rutin content of the muffin prepared with 15% mulberry (5.62 mg 100 g⁻¹) had five times higher than those of the MB0 muffin (0.94 mg 100 g⁻¹). The catechin and quercetin content of gluten-free muffins was very high compared to MB0 samples. Sensory analysis results revealed that mulberry can be successfully incorporated into gluten-free muffin formulations up to 15% ratio without any negative effects on all tested sensory properties.

Dut Takviyesinin Glutensiz Muffinin Fonksiyonel, Fiziksel ve Duyusal Özelliklerine Etkisi

Makale Bilgileri

Geliş: 21.03.2022
Kabul: 15.07.2022
Online Aralık 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1090898

Anahtar Kelimeler

Dut,
Glutensiz muffin,
Kestane unu

Öz: Bu çalışma, dutun glutensiz muffinlerin bazı kalite parametreleri üzerindeki etkilerini araştırmayı amaçlamıştır. Dutu 0 (MB0), 5 (MB5), 10, (MB10) ve %15 (MB15) içeren muffinler üretilmiştir. Kontrol örneğinin ortalama özgül hacminin 2.22 mL g⁻¹ olduğu, glutensiz örnekler için hacmin 2.18, 2.06, 1.99 mL g⁻¹'e düştüğü belirlenmiştir. Artan dut seviyeleri ile sertlik artmıştır. Dut içermeyen örneğin (MB0) sertliği 0.61 kg iken, bu değer MB5, M10 ve MB15'te 0.64, 0.65 ve 0.71 kg'a yükselmiştir. Dut ilavesi toplam fenolik madde konsantrasyonunu (TFM) 8.10'dan 31. mg GAE g⁻¹ e yükseltmiştir. MB0 örneği için ABTS ve DPPH değerleri sırasıyla 32.26 µmol TEAC g⁻¹ ve 138.8 µmol TEAC g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu değerler, MB15 örneklerinde 80.79 ve 225.61 µmol TEAC g⁻¹ e yükselmiştir. %15 dut ile hazırlanan muffinin rutin içeriği (5.62 mg 100 g⁻¹) MB0 örneğine göre (0.94 mg 100 g⁻¹) beş kat daha yüksek bulunmuştur. Glutensiz örneklerin kateşin ve kuersetin içeriği, kontrol örneklerine kıyasla yüksek çıkmıştır. Duyusal analiz sonuçları dutun, duyusal özellikler üzerinde herhangi bir olumsuz etki yapmadan %15 oranına kadar glutensiz muffin formülasyonuna başarıyla dahil edilebileceğini ortaya koymuştur.

1. Introduction

Celiac disease (CD) is an autoimmune disorder that occurs in the upper small intestine after the consumption of gluten. The symptoms of CD include anemia, malnutrition, diarrhea, growth retardation, and fatigue (Makovicky et al., 2020). The U.S. Food and Drug Administration (FDA) classifies gluten-free food as follows: 1) The gluten-free foods do not contain gluten-including cereals (wheat, rye) and gluten-containing flour (wheat flour); 2) It does not contain an ingredient derived from gluten-containing cereals (eg, wheat starch). if there is lower than 20 ppm of gluten in the food in which any of these ingredients are used, the food can be defined as gluten-free food. In summary; gluten-free foods should not contain gluten or the amount of gluten should not exceed 20 ppm (Xu et al., 2020).

A systematic review and meta-analysis were conducted by Singh et al. (2018) to determine the prevalence of CD. According to blood and biopsy results, the incidence of CD is 1.4%, and it is 0.7%, respectively. CD prevalence values for South America, Africa, North America, Asia, Europe, and Oceania were determined as 0.4%, 0.5%, and 0.6%, respectively. Because there is no found pharmaceutical treatment for CD, the gluten-free diet is currently the only available treatment for CD or non-celiac gluten sensitivity. . For this reason, gluten protein should completely be removed from the diet. All these conditions are factors making it difficult for celiac patients to adapt to a gluten-free diet. Hence, the development of a gluten-free product range that patients can consume is of great importance. Therefore, the number of GF products will increase worldwide. Globally, the GF product market size reached 5.6 billion USD in 2020. The expected market size will reach USD 8.3 billion in 2025, with an annual growth rate of 8.1% (Köten, 2021; Marketsandmarkets, 2022).

The nutritional value, flavor, and mouthfeel of gluten-free (GF) bakery products are often poor also their price are high compared to traditional products. Therefore, the enrichment of GF products has been investigated. In recent years, there is a trend toward enriched bakery products. The enrichment of bakery products with natural antioxidants has become a topic of research for food technologists (Dogan et al., 2016; Doğan & Meral, 2019; Kutlu & Meral, 2022). Although there are many studies related to the production of gluten-free bakery products, the enrichment of gluten-free products with natural antioxidants is limited. Enriched gluten-free products have been suggested to improve the quality of coeliac patients' diets. The addition of mulberry is one of the many ways that could be used to increase the antioxidant properties of gluten-free cakes.

The mulberry has high bioactive ingredients because of the high abundance of different types of ingredients namely, anthocyanins, polysaccharides, phenols, alkaloids, and flavonoids. The mulberry contains anthocyanins, phenolic acids, fibers, and some phytochemicals having a role in reducing the risks of diseases, such as inflammation and certain cancers (Wen et al., 2019). In this sense, mulberry has been used for the fortification of bakery products (Meral & Dogan, 2012). Gluten-free products generally are produced by using starch or refined flour and they are not fortified. Therefore, they may not contain the same levels of nutrients compared to their gluten-containing counterparts. Also, although there are many gluten-free products on the market for individuals with celiac and gluten sensitivity. However, it is a problem that these products are not suitable for the palate and their nutritional and functional properties are low. This study was planned to increase the functional properties of muffins by adding mulberry to gluten-free muffins.

2. Material and Methods

2.1. Materials

Chestnut flour with 5.4% protein and 2.4% (Kafkas Sekerleme San. ve Tic. A.S., Bursa) and potato starch (Soyyigit Gıda San. ve Tic. A.S., Istanbul) were used as starch sources. A commercial mixture (Puratos, Istanbul) containing mono-diglyceride (E 471), propylene glycol alginate (E 405), polyglycerol esters of fatty acids (E 475), sorbitol (E 420), and anti-foaming fatty acids (E 570), was used as an emulsifier. In the study, xanthan (1500-1600 cps), guar gum (3000-3500 cps) (Dairy Gold Co., Ireland), emulsified shortening (Puratos, Istanbul), dried egg white powder (A.B Gıda San. ve Tic. A.S., Balıkesir), skimmed milk powder (Göktürk Gıda San. Dis Tic. Ltd. Sti., Istanbul), baking powder (Ülker, Istanbul), drinking water (Palandöken Desni, Erzurum), refined table salt (Billur Tuz,

Istanbul) and commercially available crystal sugar were also used in the formula. Gallic acid, rutin, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical (DPPH), 2,2'-Azino-bis (3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonic acid) diammonium salt (ABTS), Trolox, methanol were obtained from Sigma-Aldrich Company (St. Lois, MO, USA).

Black mulberry (*Morus nigra*) fruits were collected from the İskele region of Van, Turkey. The fruits were manually separated from stalks, cleaned, crushed, and fresh fruits were used in the muffin formulation.

2.2. Muffin preparation

The preparation of muffins was based on AACC Method 10-90 (2000). The formulation of gluten-free muffin enriched with four different mulberry levels was shown in Table 1. Gluten-free muffins enriched with freshly mulberry by 0, 5, 10, and 15% levels were designated as MB0, MB5, MB10, and MB15, respectively. The water content of experimental formulas was adjusted by calculating the amount of water in mulberry. The high paper moulds that have 80 mm diameter×50 mm were filled with 60 g batter. The batters were baked for 17 min at 175°C.

Table 1. Ingredients used in the formulation

Ingredients (g)	MB0	MB5	MB10	MB15
Chestnut flour	70	70	70	70
Potato starch	30	30	30	30
Mulberry	-	5	10	15
Water	103	98.8	93	88
Emulsifier	6	6	6	6
Xanthan gum	0.225	0.225	0.225	0.225
Guar gum	0.075	0.075	0.075	0.075
Sugar	80	80	80	80
Shortening	50	50	50	50
Milk powder	12	12	12	12
Egg white powder	8	8	8	8
Baking powder	3	3	3	3
Sodium chloride	1.5	1.5	1.5	1.5
Vanillin	1	1	1	1

MB0: samples no-added mulberry; MB5: samples contain 5% mulberry, MB10: samples contain 10% mulberry, MB15: samples contain 15% mulberry

Batter density was the ratio of the weight of the batter to the weight of distilled water present in the cup having equal volume. A penetrometer was used to determine the consistency of the batters. A digital penetrometer (Model K95590; Koehler Instrument Company, Inc., Bohemia, NY, USA) equipped with a 35-g aluminum cone (K20090) was used for measurement. After cooling for 2 h, muffin volumes (mL) were measured by the displacement method (AACC Method 10-05) using a volume meter (Şimşek Laborteknik, Ankara, Turkey) (AACC, 2000). The specific volume of muffins was determined as used muffin volume to weight (mL g^{-1}). Three replicates were carried out.

The texture profile analysis (TPA) was done for each muffin with a texture analyzer (TA.XT2. Stable Micro Systems Ltd. Godalming Surrey, UK). The TPA was performed using a 25 mm diameter cylinder probe (P/25). With pre-test, test, and post-test speeds of 10 mm/s, 2.0 mm/s, and 2.0 mm/s, respectively, a compression mode texture profile analysis was performed. The samples were compressed until they reached a target strain of 40% (Gómez et al., 2007).

External (crust) and internal (crumb) attributes of layer cakes were graded according to modified AACC Method 10-90 (AACC, 2000). Crumb cells (10 points), texture (10 points), color (10 points), and flavor (15 points) were given a total of 100 points for internal cake (crumb) attributes, and

crust color (10 points), symmetry (10 points), and crust texture (10 points) were given a total of 30 points for external (crust) attributes (AACC, 2000).

2.3. The extraction of antioxidant compounds

200 mL of hexane was added to 20 g of the sample and left for 24 hours. At the end of the period, the hexane was filtered and the sample was dried at 40°C. The cakes were ground into a fine powder using a laboratory mill (Perten LM 120, Sweden). An approximate 10 g defatted sample from each type of cake was mixed with 30 mL methanol and stirred for 22 h in the dark and at 35° C by a shaking incubator (Heidolph Unimax 1010, Schwabach, Germany). After this, the homogenates in the tube were centrifuged at 12000 g for 15 min at 20° C and the supernatant was transferred into an amber volumetric flask. The precipitate was extracted again with the same solvent and at the same conditions and made up to a final volume of 100 mL. Extracts were stored at -18° C for 3 weeks (Bakkalbasi et al., 2015; Meral & Erim Köse, 2019).

2.4. Determination of total phenolic content (TPC)

The method used by Meral (2016) was used to determine the TPC concentration. Briefly, 150 µL sample extract and 3.0 mL of 2% sodium carbonate (w/v in water) were added to a test tube. After about 2 min 150 µL Folin-Ciocalteu's reagents (1:1, v/v in water) were added and mixed thoroughly. The mixture was left to stand for 45 min at room temperature in the dark. The absorbance was measured at 765 nm using a spectrophotometer (PG Instrument T80 UV/VIS Spectrophotometer, Wibtoft, England). All spectrometric measurements were carried out in triplicate. The concentration of TPC was determined using the Folin-Ciocalteu method. The results were expressed as mg of gallic acid equivalents (mg GAE g⁻¹).

2.5. Antioxidant activity

ABTS and DPPH tests were used to determine the antioxidant activities of muffin samples. The free radical scavenging activity of the extract was measured using DPPH free radical scavenging method (Brand-Williams et al., 1995) with some modifications. DPPH (4 mg L⁻¹) was dissolved in pure methanol. The radical stock solution was prepared daily as fresh. The DPPH solution (3 mL) was added to an aliquot of sample extract (1 mL). The mixture was shaken vigorously and allowed to stand at room temperature in the dark for 30 min. The decrease in absorbance of the resulting solution was monitored at 517 nm. Methanol was used instead of the sample for control measurement. Scavenge of DPPH was determined according to the following equation. All determinations were performed in triplicate.

$$\% \text{ Inhibition} = \left[\frac{(A \text{ control} - A \text{ sample})}{A \text{ control}} \right] * 100$$

A control: Absorbance of control at 517 nm

A sample: Absorbance of the sample at 517 nm

The ABTS value was determined using a method described by Meral & Doğan, (2013a). Briefly, ABTS.+ radical cation was generated by reacting 7 mM ABTS and 2.45 mM potassium persulfate via incubation at room temperature in the dark for 12-16 h. The ABTS.+ solution was diluted with phosphate-buffered saline (PBS, pH 7.4) to an absorbance of 0.700±0.05 at 734 nm. To 3 mL of diluted ABTS.+ , 50 µL of each sample extract solution was added and mixed. The reactive mixture was allowed to stand at room temperature for 6 min and the absorbance was recorded immediately at 734 nm. Trolox standard solutions in methanol were prepared and assayed using the same conditions. The percent of inhibition was calculated and plotted as a function of the concentration of Trolox for the standard reference data. Triplicate analyses were performed for DPPH and ABTS tests and results were given as µmol Trolox equivalent antioxidant capacity (µmol TEAC g⁻¹ sample)

2.6. Analysis of the polyphenol composition by using HPLC

The phenolic composition of the samples was determined by HPLC described by Meral & Dogan (2013a). The samples were filtered through a 0.45 μm membrane Millipore chromatographic filter before injection. The HPLC analysis was performed on an HP 1100 Agilent Chromatographic system (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) equipped with a pump, degasser, and diode array detector (DAD) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA). Separations were conducted on an ODS Hypersil column (HiChrom, Theale, PA, USA) with 250x4.6 mm, and 4 μm particle size. The chromatographic separation was carried out using methanol-acetic acid-water (10:2:88, v/v) as solvent A mobile phase and methanol-acetic acid-water (90:2:8, v/v) as solvent B. The solvent gradient program was set as follows: initial conditions 100% A, 0% B; 0-15 min, 85% A, 15% B; 15-25 min, 50% A, 50% B; 25-35 min, 15% A, 85% B; 35-45 min, 0% A, 100% B; 45-50 min. The wavelength was set at 280 and 320 nm, the flow rate was 1 mL/min, and the injection volume was 20 μL .

2.7. Sensory evaluation

The thirteen panelists (7 male and 6 female) were trained before sensory evaluation until they were familiar with the evaluated attributes. The randomly numbered 25 g muffin samples were served to the panelists. Each sample was evaluated for sensory attributes using a 10 cm-long divided scale (1 extremely disliked, 10= extremely liked) in the sensory evaluation form (Bakkalbasi et al., 2015).

2.8. Statistical methods

The Stat Graphics Centrum 15.1 for one-way ANOVA and Duncan's Multiple Comparison test procedures were used to determine significant differences ($P < 0.05$).

3. Results and Discussion

3.1. Physical characteristics of batter and muffin

Table 2 demonstrates the changes in batter properties enriched with mulberry. The batter density ranged from 0.87 (MB5) to 0.91 (MB15) g mL^{-1} . The density of the batters did not change at the level of 5, 10%, and 15% compared to the MB0 sample. Dough density refers to the amount of air added to the dough during mechanical mixing and therefore affects the volume, crispness, and texture of cakes. Therefore, it must be continuously controlled in cake production. If the batter density is too high (that means lower air cell volume incorporated into the batter and low batter viscosity), the cake will have a lower volume and dense grain. On the contrary, if it's too low (that means many air cells are incorporated into the batter and it has high batter viscosity), the cake will be fragile and have a crumbly crust (Gómez et al., 2007). Thus, it could be said that mulberry increased the air incorporation during mixing, with no significant differences between batters at the level of 0%, 5%, 10%, and 15% of mulberry substitution. According to Dhen et al. (2016), the muffin batter density had changed between 1.00 and 1.12, and they stated that soy flour incorporation resulted in a decrease in batter density. Similar findings were also found by other researchers. Román et al. (2015) found that the density of cake batters was 0.89-1.11 g mL^{-1} . According to Hedayati & Mazaheri Tehrani (2018), batter density changed between 1.02-1.10 g mL^{-1} .

The batter consistency is an important physical property determining the final muffin volume. Because the batter consistency gives information about the retained air in the batter. Low cake volumes are attributable to low consistency values (Herranz et al., 2016). On the other hand, the excessive consistency can also decrease muffin quality, since it will limit the expansion of batter in the oven (Marchetti et al., 2018). Too low consistency causes the collapse because air bubbles cannot be retained in the dough. A highly viscous batter can keep air bubbles inside, but the expansion of the batter is restricted because of its higher viscosity. In the present study, the consistency values ranged between 239-247 (mm/10), and significant differences in the consistency of the muffin batters were noted (Table 2). All batter formations containing mulberry had lower consistency values than the MB0 batter. However, batter containing 15% mulberry showed similar characteristics to the MB0 batter.

Specific volume is an important quality property for cake and muffins. The cakes having greater volume as more desirable. Obtaining cake with a high specific volume is difficult due to the absence of gluten.

Table 2. The physical and textural properties of gluten-free muffin batter and muffin

	MB0	MB5	MB10	MB15
Density (g mL ⁻¹)	0.89±0.01 ^{ab}	0.87±0.00 ^b	0.89±0.00 ^{ab}	0.91±0.00 ^a
Consistency (mm/10)	247±0.70 ^a	243±1.41 ^b	239±1.41 ^c	245±0.70 ^{ab}
Specific volume (mL g ⁻¹)	2.22±0.01 ^a	2.18±0.00 ^b	2.06±0.00 ^c	1.99±0.00 ^d
External attributes	25.00±0.00 ^a	25.00±0.00 ^a	25.00±0.00 ^a	24.00±0.00 ^a
Internal attributes	94.00±0.70 ^a	94.00±0.70 ^a	93.00±0.00 ^a	91.00±0.00 ^a
Firmness (kg)	0.61±0.08 ^c	0.64±0.03 ^b	0.65±0.07 ^b	0.71±0.04 ^a
Cohesiveness	0.37±0.00 ^b	0.39±0.00 ^{ab}	0.40±0.01 ^a	0.41±0.00 ^a
Chewiness	0.24±0.02 ^d	0.27±0.00 ^c	0.28±0.02 ^b	0.30±0.01 ^a
Resilience	0.10±0.00 ^b	0.12±0.00 ^b	0.14±0.00 ^a	0.13±0.00 ^a

a-d: Means with different letters within a row are significantly different from each other (P<0.05). MB0: samples no-added mulberry; MB5: samples contain 5% mulberry, MB10: samples contain 10% mulberry, MB15: samples contain 15% mulberry

The specific volume of gluten-free muffins obtained from the present study is shown in Table 2. The specific volume was reduced due to the increasing levels of mulberry in the formula. The MB0 muffin had an average specific volume of 2.22 mL g⁻¹, but the muffin volumes decreased to 2.18, 2.06, and 1.99 mL g⁻¹ for MB5, MB10, and MB15 formulas, respectively. The addition of mulberry decreased muffin-specific volume by about 1.8-10.3% compared to the MB0. This decrease in the muffin volume may be caused by an increase in fiber content due to increasing levels of mulberry. Aydogdu et al. (2018) reported that the specific volume of cakes prepared with oat, pea, apple, and lemon fibers varied between 1.32 and 1.91 mL g⁻¹. Sahagún et al. (2018) demonstrated that the specific volume of gluten-free cakes changed between 1.99 and 3.45 mL g⁻¹. Kırbaş et al. (2019) determined increasing levels of fiber decreased the specific volume of gluten-free cakes. Türker et al. (2016) also reported a decrease in the gluten-free cake volume with increasing green banana peel flour levels. They stated that while the specific volume of the control cake was 2.35 mL g⁻¹, it was reduced to 1.91 mL g⁻¹ in the cake including 25% green banana peel flour. Consequently, it was expected that mulberry incorporation would decrease the specific volume, but the decrease was very low in this study. It means that gluten-free muffins can be made with little modification in desired qualities such as volume.

One of the most important factors affecting consumer acceptance is the external attributes including crust color and homogeneity, crust thickness, and cake symmetry. The scores of external attributes varied between 24/30 and 25/30 (Table 2). Significant differences were not determined in the external scores of muffins. Other important criteria affecting consumer acceptance and can give information about the stage of process and ingredients used in the formula is the internal attributes such as the size and uniformity of pore, texture, internal color, flavor, and aroma. The scores of internal attributes varied between 91/100 and 94/100. A significant decrease in internal attributes was not observed between the MB0 and gluten-free muffins.

As a result, it was demonstrated that the mulberry incorporation would change batter density, consistency, and muffin volume due to its chemical composition such as fiber. As known, mulberry fruits contain dietary fiber (Zhang et al., 2018; Kadam et al., 2019) It has been reported that freeze-dried powder of mulberry fruits contains 243.0 mg/g of dietary fiber (Yang et al., 2010). When the comparison was done with the MB0 sample, it was revealed that the change was very low, and acceptable muffins could be produced with the addition of mulberry.

The textural properties of gluten-free muffins are demonstrated in Table 2. The firmness increased with increased mulberry levels. While the firmness of MB0 was 0.61 kg, it increased to 0.64, 0.65, and 0.71 kg in the MB5, M10, and MB15. The increase was associated with increased fiber content due to an increased mulberry incorporation level in the muffin formula. The firmness is a

textural parameter that measures the peak force during the first compression cycle. The firmness of muffins can be related to the density of the muffin batters (Lu et al., 2010). The increase in firmness might also be due to the lower density of batter containing mulberry. Majzoobi et al. (2016) revealed that the firmness value increased with increased carrot pomace levels in gluten-free cakes. Levent et al. (2021) determined an increase in the firmness value of gluten-free cakes with the addition of grape seed, pomegranate seed, flaxseed, poppy seed, and turmeric. Sung et al. (2020) used chia seed flour to prepare a gluten-free rice layer cake. They found that firmness rose from 8.02 N to 16.56 N.

The addition of mulberry at different levels increased the cohesiveness, chewiness, and resilience of muffins. The chewiness is a parameter dependent on the firmness value. The chewiness is a metric that is influenced by the hardness level. As a result, it was expected that the chewiness would rise as the firmness rose.

Gularte et al. (2012) reported an increase in cake firmness and cohesiveness and a decrease in resilience when fibers from different sources were incorporated into the formula. Park et al. (2021) determined that the hardness value of rice cakes increased with the increase of mulberry (*Morus alba* L.) leaf powder supplementation. According to Sung et al. (2020), with the addition of chia seed flour to rice flour, springiness did not change, while resilience and cohesiveness decreased gradually in cake samples. The TPA analysis is one of the most important analyses that give important information about the textural properties of foods. Consequently, although TPA results obtained from this study demonstrated that the textural properties of muffins could change significantly with the addition of mulberry to the formula, these changes can be acceptable levels. According to sensory analysis results, huge differences in firmness values were not observed among muffin samples (Figure 2).

3.2. The functional properties

The TPC and antioxidant activities of muffins are given in Table 3 and Figure 1. The TPC value of muffins varied from 8.10 to 31.95 mg GAE kg⁻¹. As expected, there was a significant increase in the TPC values of muffins with increasing mulberry levels. The MB0 muffin had the lowest TPC. The TPC increased when the mulberry level increased. The highest TPC was determined in MB15. The phenolic compounds have antioxidant activity, meaning that there are positive correlations between TPC and antioxidant action (Meral & Dogan, 2013; Bakkalbasi et al., 2015). In the literature, different results have been given regarding the TPC in cakes. For example; while it was 51.8 mg GAE 100 g⁻¹ in the cakes prepared with wheat flour, it was 185.6 mg GAE 100 g⁻¹ in the samples prepared with defatted Baru flour (Pineli et al., 2015). According to Alifaki et al. (2019) guar and xanthan gum-added batters with 40 % buckwheat flour had total phenolic content of 1.046 and 1.053 mg GAE g⁻¹ DW batter, respectively. Bakkalbasi et al. (2015) determined 299-2228 mg GAE kg⁻¹ TPC in cakes containing walnut press cake. These differences are due to sampling differences, flour difference, and extraction method (Meral, 2016).

The antioxidant activities of muffins were determined by using ABTS and DPPH radical scavenging activity assays. Table 3 and Figure 1. contain the antioxidant properties. The antioxidant activities of muffins increased due to increasing levels of mulberry. The ABTS values of muffins enriched with mulberry ranged between 32.36-80.79 $\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$. The ABTS values of muffins were in the descending order MB15>MB10>MB5>MB0. The ABTS value of the muffin enriched with 15% mulberry is approximately three times higher than that of the MB0 muffin. The TPC and ABTS values of muffins increased with increasing levels of mulberry. In a study conducted by Drabińska et al. (2018) examining the functional properties of cakes containing broccoli by-products, ABTS values were found to be 1.15-4.19 $\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$.

The muffins enriched with mulberry (0, 5, 10, and 15%) showed 138.82-226.61 $\mu\text{mol TEAC g}^{-1}$ DPPH radical scavenging (Table 3 and Figure 1). DPPH radical scavenging activity increased with the addition of mulberry. The best antioxidant activity was observed in the sample including 15% mulberry. DPPH scavenging effect increased with the increase of mulberry addition. DPPH activity, which was 138.82 $\mu\text{mol TEAC g}^{-1}$ in the MB0 sample, increased to 225.61 $\mu\text{mol TEAC g}^{-1}$ in the MB15. The mulberry exhibited strong concentration-dependent DPPH radical scavenging activity giving higher antioxidant activity. Similar findings were obtained from other researchers who investigated the effects of natural antioxidants on the quality of bakery products. Meral & Erim Köse, (2019) found that grape and pomegranate seeds improved the antioxidant properties of bread. It was

determined that *Morus nigra* (Meral & Doğan, 2012) and flaxseed (Meral & Dogan, 2013b) enhanced the antioxidant activity of bread. Pineli et al. (2015) showed that Baru (Brazilian Almond) flour increased the total phenolic content and total flavonoids of gluten-free cakes. Walnut press cake could be successfully incorporated into the cake formula by Bakkalbasi et al. (2015). According to Wang et al. (2012) adding 50 % green banana flour to snacks boosted the nutritional content, including fiber, minerals, polyphenols, and antioxidant capacity. The present results reflected that adding mulberry greatly enhanced the antioxidant properties of gluten-free muffins. The improved antioxidant properties of muffins enriched with mulberry are due to the addition of phenolic components having higher antioxidant activity.

The phenolic composition of different samples is also illustrated in Table 3. Higher phenolic content was found in the MB15 prepared with 15% mulberry. In this study, to reveal the phenolic profile of gluten-free muffin samples, different twelve phenolic compounds were used as standard compounds in HPLC analysis. But three of them (rutin, catechin, and quercetin) were determined in the muffin samples. The phenolic content of muffin samples significantly increased with increasing levels of mulberry. The available data showed that the rutin content in the muffin enriched with 15% mulberry ($5.62 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$) was six times higher than the MB0 muffin ($0.94 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$) indicating that the mulberry was rich in phenolics.

The muffin prepared from chestnut flour only without mulberry had $0 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ of catechin, $0.07 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ of quercetin, and $0.94 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ of rutin, whereas the muffin prepared with 15% mulberry had $50.98 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ of catechin, $5.62 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ of rutin and $5.30 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ of quercetin. With the addition of mulberry, the amount of rutin, quercetin, and catechin in the muffins increased significantly. In the enriched muffins, the amount of rutin increased 4 to 6 times, and the amount of quercetin increased 63 to 75 times compared to the MB0 samples. Catechin, which was not present in the MB0 sample, was also detected in mulberry-containing muffins. Catechin amounts were 0, 39.30, 45.26, and $50.98 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ for C, MB5, MB10, and MB15, respectively. The mulberry added to the muffin increased the phenolic components of the muffin. Meral & Doğan (2012), in their study of adding mulberry to bread, it was determined that the amount of gallic acid and catechin increased in bread with the addition of mulberry and that rutin and quercetin, which were not found in the control bread, were found in mulberry-added bread. Phenolic compounds are secondary metabolites commonly found in plants. The efficacy of these ingredients has been confirmed in recent studies in combating cardiovascular diseases, cancer, several metabolic syndrome, respiratory tract disorders, toxicities, microbial diseases, and oxidative damage. In this sense, gluten-free muffins enriched with mulberry will be a healthy food alternative for people suffering from celiac disease and gluten sensitivity.

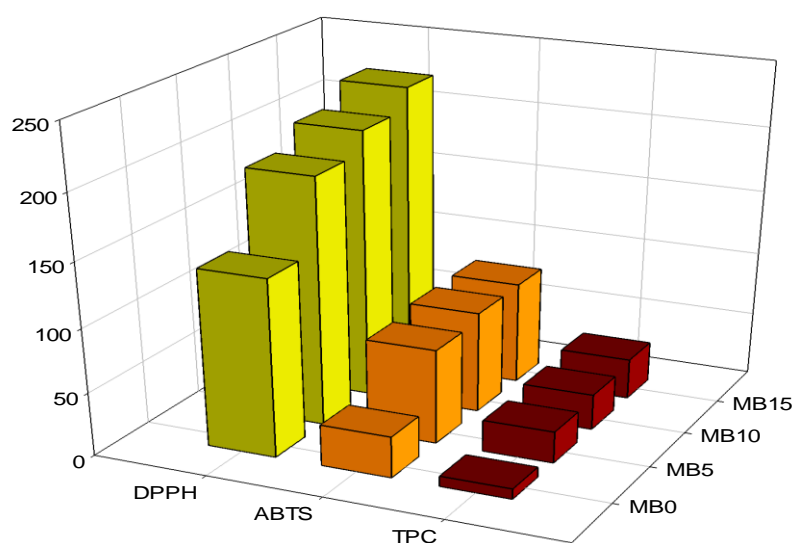


Figure 1. Functional properties of muffin (DPPH and ABTS values were given as $\mu\text{mol TEAC g}^{-1}$, TPC was given as mg GAE kg^{-1}).

Table 3. Effects of mulberry on the TPC, antioxidant activity, and phenolic composition of gluten-free muffins

	MB0	MB5	MB10	MB15
TPC (mg GAE kg ⁻¹)	8.10±0.14 ^c	24.86±1.04 ^b	28.06±0.33 ^b	31.95±2.04 ^a
ABTS (µmol TEAC g ⁻¹)	32.36±1.19 ^c	74.37±0.77 ^b	79.95±0.36 ^b	80.79±0.00 ^a
DPPH (µmol TEAC g ⁻¹)	138.82±5.09 ^d	193.73±7.51 ^c	209.68±5.00 ^b	225.61±2.50 ^a
Rutin (mg 100 g ⁻¹)	0.94±0.14 ^d	3.84±0.05 ^c	4.94±0.02 ^b	5.62±0.07 ^a
Catechin (mg 100 g ⁻¹)	0.00±0.00 ^d	39.30±1.16 ^c	45.26±1.90 ^b	50.98±0.43 ^a
Quercetin (mg 100 g ⁻¹)	0.07±0.02 ^c	4.44±0.50 ^b	5.06±0.05 ^{ab}	5.30±0.09 ^a

a-d. This means with different letters within a row are significantly different from each other (P<0.05).

3.3. Sensory properties

Sensory evaluation scores of gluten-free muffins with chestnut flour enriched with mulberry at the levels of 0, 5, 10, and 15% are shown in Figure 2. Increasing the level of mulberry in the formula caused very significant differences in the sensorial properties of gluten-free muffins. Muffins were evaluated in terms of appearance, pore structure, moistness, flavor, aftertaste, and general acceptability. In terms of all properties evaluated, sensory properties increased with increasing mulberry levels by up to 15%. As can be seen from the figure, samples containing up to 15% mulberry got higher scores than the MB0 sample. According to Singh et al. (2016), there was no significant difference between gluten-free muffins containing 0, 3, 6, and 9% black carrot pomace fiber. Sudha et al. (2007), on the other hand, discovered that increasing the amount of apple pomace in the cake reduced the dessert's sensory qualities. The inclusion of up to 30% carrot pomace powder (CPP) and 20% CPP+HC (a mixture of hydrocolloids including pectin and xanthan (1.5%) each) improved the quality and sensory qualities of gluten-free cakes according to the findings obtained by (Majzoobi et al., 2017). In the study conducted by Levent et al. (2021), it was found that in gluten-free cake samples, flaxseed and poppy seeds offered the same or higher sensory scores than the control sample. In comparison to the control samples, turmeric-enriched samples got the lowest sensory scores, except for appearance, whereas flaxseed and poppy seeds received the greatest value. In the present study, muffin samples containing 15% MB gained lower scores than the MB0 and other muffins. The most desired muffins were the samples containing 5% mulberry. As a result, the addition of a 5 to 10% proportion of mulberry was found much more suitable in terms of sensorial characteristics.

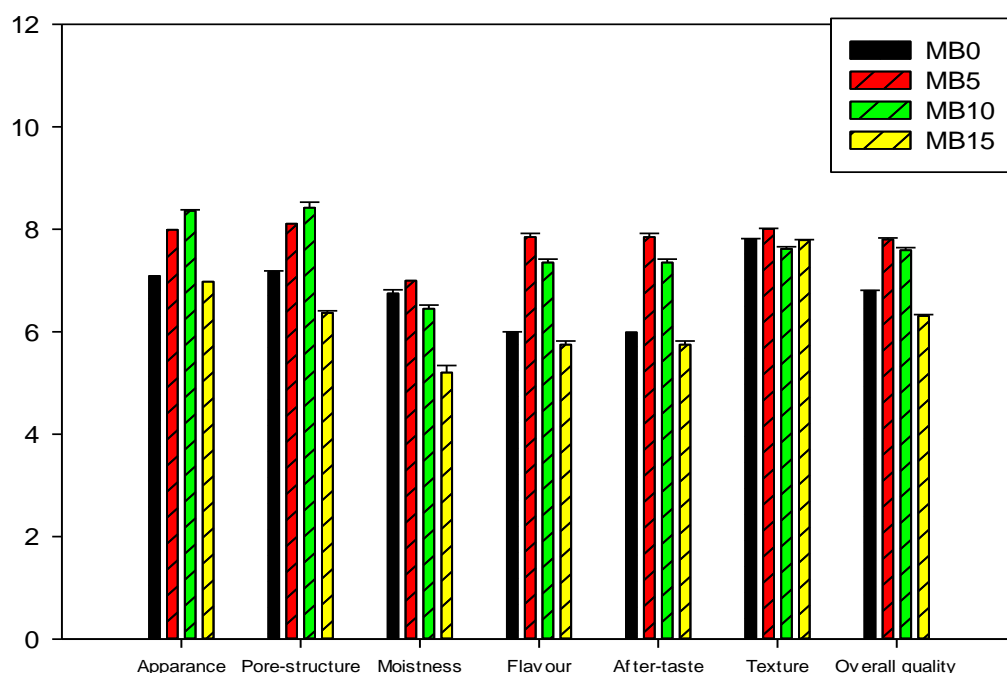


Figure 2. Sensory properties of muffin.

4. Conclusion

In this study, the effect of the mulberry on the physical, functional, and sensory properties of the gluten-free muffin was investigated. In general, the results indicated that it could be possible to obtain gluten-free muffins with very similar physical characteristics to the MB0 sample. Moreover, a significant increase in TPC, TEAC values, DPPH scavenging activity, and phenolic composition of the gluten-free muffins was observed in the study. Sensory analysis results revealed that mulberry can be successfully incorporated into gluten-free muffin formulations up to 15% ratio without any negative effects on all tested sensory properties.

The phenolic composition of the gluten-free muffins significantly increased with increasing mulberry levels by enriching the muffins with some of the bioactive compounds such as phenolics. These gluten-free muffins with mulberry can be suggested to health-conscious individuals.

Acknowledgment

The author thanks the Scientific Research Project Chairmanship of YYU (FYL-2019-8767) for financial support.

References

- Alifakı, Y. Ö., Şakıyan, Ö., & İşci, A. (2019). *Journal of Food Science and Technology*, 56(3), 1530-1540. doi: 10.1007/s13197-019-03647-3
- AACC. (2000). *Approved Methods of the AACC* (10th Ed). St. Paul, MN, USA: American Association of Cereal Chemists.
- Aydogdu, A., Sumnu, G., & Sahin, S. (2018). Effects of addition of different fibers on rheological characteristics of cake batter and quality of cakes. *Journal of Food Science and Technology*, 55(2), 667-677. doi: 10.1007/s13197-017-2976-y
- Bakkalbasi, E., Meral, R., & Dogan, I. S. (2015). Bioactive Compounds, Physical and Sensory Properties of Cake Made with Walnut Press-Cake. *Journal of Food Quality*, 38(6), 422-430.

doi: 10.1111/jfq.12169

- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, 28(1), 25-30. doi: 10.1016/S0023-6438(95)80008-5
- Dhen, N., Román, L., Ben Rejeb, I., Martínez, M. M., Garogouri, M., & Gómez, M. (2016). Particle size distribution of soy flour affecting the quality of enriched gluten-free cakes. *LWT-Food Science and Technology*, 66, 179-185. doi: 10.1016/j.lwt.2015.10.032
- Dogan, I. S., Yildiz, O., & Meral, R. (2016). Optimization of corn, rice and buckwheat formulations for gluten-free wafer production. *Food Science and Technology International*, 22(5), 410-419. doi: 10.1177/1082013215610981
- Doğan, H., & Meral, R. (2019). The effects of locust bean gum and rhubarb on the physical and functional properties of the gluten-free biscuits. *Italian Journal of Food Science*, 31(3), 542-555. doi: 10.14674/IJFS-1293
- Drabińska, N., Ciska, E., Szymatowicz, B., & Krupa-Kozak, U. (2018). Broccoli by-products improve the nutraceutical potential of gluten-free mini sponge cakes. *Food Chemistry*, 267, 170-177. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.08.119
- Gómez, M., Ronda, F., Caballero, P. A., Blanco, C. A., & Rosell, C. M. (2007). Functionality of different hydrocolloids on the quality and shelf-life of yellow layer cakes. *Food Hydrocolloids*, 21(2), 167-173. doi: 10.1016/j.foodhyd.2006.03.012
- Gularte, M. A., de la Hera, E., Gómez, M., & Rosell, C. M. (2012). Effect of different fibers on batter and gluten-free layer cake properties. *LWT-Food Science and Technology*, 48(2), 209-214. doi: 10.1016/j.lwt.2012.03.015
- Hedayati, S., & Mazaheri Tehrani, M. (2018). Effect of total replacement of egg by soymilk and lecithin on physical properties of batter and cake. *Food Science and Nutrition*, 6(4), 1154-1161. doi: 10.1002/fsn3.656
- Herranz, B., Canet, W., Jiménez, M. J., Fuentes, R., & Alvarez, M. D. (2016). Characterisation of chickpea flour-based gluten-free batters and muffins with added biopolymers: Rheological, physical and sensory properties. *International Journal of Food Science & Technology*, 51(5), 1087-1098. doi: 10.1111/ijfs.13092
- Kadam, R. A., Dhumal, N. D., & Khyade, V. B. (2019). The Mulberry, *Morus alba* (L.): The Medicinal Herbal Source for Human Health. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 8(4), 2941-2964. doi: 10.20546/ijemas.2019.804.341
- Kırbaş, Z., Kumcuoglu, S., & Tavman, S. (2019). Effects of apple, orange and carrot pomace powders on gluten-free batter rheology and cake properties. *Journal of Food Science and Technology*, 56(2), 914-926. doi: 10.1007/s13197-018-03554-z
- Köten, M. (2021). Development of tef [*Eragrostis tef* (Zucc.) Trotter] based gluten-free tarhana. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(1), e15133. doi: 10.1111/jfpp.15133
- Kutlu, N., & Meral, R. (2022). *Investigation of the use possibilities of various grain flours in the production of gluten-free cookies*. Paper presented at Agro-International Conference on Agriculture, Azerbaijan.
- Levent, H., Sayaslan, A., & Yeşil, S. (2021). Physicochemical and sensory quality of gluten-free cakes supplemented with grape seed, pomegranate seed, poppy seed, flaxseed, and turmeric. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(2), e15148. doi: 10.1111/jfpp.15148
- Lu, T. M., Lee, C. C., Mau, J. L., & Lin, S. D. (2010). Quality and antioxidant property of green tea sponge cake. *Food Chemistry*, 119(3), 1090-1095. doi: 10.1016/j.foodchem.2009.08.015
- Majzoobi, M., Poor, Z. V., Jamalian, J., & Farahnaky, A. (2016). Improvement of the quality of gluten-free sponge cake using different levels and particle sizes of carrot pomace powder. *International Journal of Food Science & Technology*, 51(6), 1369-1377. doi: 10.1111/ijfs.13104
- Majzoobi, M., Vosooghi Poor, Z., Mesbahi, G., Jamalian, J., & Farahnaky, A. (2017). Effects of carrot pomace powder and a mixture of pectin and xanthan on the quality of gluten-free batter and cakes. *Journal of Texture Studies*, 48(6), 616-623. doi: 10.1111/jtxs.12276
- Makovicky, P., Makovicky, P., Caja, F., Rimarova, K., Samasca, G., & Vannucci, L. (2020). Celiac disease and gluten-free diet: past, present, and future. *Gastroenterology and Hepatology from Bed to Bench*, 13(1), 1-7. doi: 10.22037/ghfbb.v13i1.1728

- Marchetti, L., Califano, A. N., & Andrés, S. C. (2018). Partial replacement of wheat flour by pecan nut expeller meal on bakery products. Effect on muffins quality. *LWT-Food Science and Technology*, 95, 85-91. doi: 10.1016/j.lwt.2018.04.050
- Marketsandmarkets (2022). Gluten-free Products Market by Type (Bakery products, Snacks & RTE products, Condiments & dressings, Pizzas & pastas), Distribution channel (Conventional stores, Specialty stores and Drugstores & Pharmacies), Form & Region - Global Forecast to 2025. <https://www.marketsandmarkets.com/pdfdownloadNew.asp?id=738> Erişim tarihi: 16.03.2022.
- Meral, R., & Doğan, İ. S. (2012). Karadut (*Morus nigra*) katkılı ekmeğin antioksidan aktivitesi ve fenolik kompozisyonu. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(4), 43-48.
- Meral, R., & Doğan, I. S. (2013a). Grape seed as a functional food ingredient in bread-making. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 64(3), 372-379. doi: 10.3109/09637486.2012.738650
- Meral, R., & Dogan, I. S. (2013b). Quality and antioxidant activity of bread fortified with flaxseed. *Italian Journal of Food Science*, 25(1), 51-56.
- Meral, R. (2016). Farklı ısıl işlem uygulamalarının fenolik bileşenler üzerine etkisi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(1), 55-67.
- Meral, R., & Erim Köse, Y. (2019). The effect of bread-making process on the antioxidant activity and phenolic profile of enriched breads. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 11(2), 171-181. doi: 10.3920/QAS2018.1350
- Park, G. Y., Liu, Q., Hong, J. S., & Chung, H. J. (2021). Anti-staling and quality characteristics of Korean rice cake affected by mulberry (*Morus alba* L.) leaf powder fortification. *Journal of Cereal Science*, 97, 103133. doi: 10.1016/j.jcs.2020.103133
- Pineli, L. de L. de O., de Aguiar, L. A., de Oliveira, G. T., Botelho, R. B. A., Ibiapina, M. do D. F. P., de Lima, H. C., & Costa, A. M. (2015). Use of baru (Brazilian Almond) waste from physical extraction of oil to produce gluten free cakes. *Plant Foods for Human Nutrition (Dordrecht, Netherlands)*, 70(1), 50-55. doi: 10.1007/s11130-014-0460-7
- Román, L., Santos, I., Martínez, M. M., & Gómez, M. (2015). Effect of extruded wheat flour as a fat replacer on batter characteristics and cake quality. *Journal of Food Science and Technology*, 52(12), 8188-8195. doi: 10.1007/s13197-015-1909-x
- Sahagún, M., Bravo-Núñez, Á., Bascónes, G., & Gómez, M. (2018). Influence of protein source on the characteristics of gluten-free layer cakes. *LWT-Food Science and Technology*, 94, 50-56. doi: 10.1016/j.lwt.2018.04.014
- Singh, J. P., Kaur, A., & Singh, N. (2016). Development of eggless gluten-free rice muffins utilizing black carrot dietary fibre concentrate and xanthan gum. *Journal of Food Science and Technology*, 53(2), 1269-1278. doi: 10.1007/s13197-015-2103-x
- Singh, P., Arora, A., Strand, T. A., Leffler, D. A., Catassi, C., Green, P. H., Kelly, C. P., Ahuja, V., & Makharia, G. K. (2018). Global prevalence of celiac disease: systematic review and meta-analysis. *Clinical Gastroenterology and Hepatology*, 16(6), 823-836. doi: 10.1016/j.cgh.2017.06.037
- Sudha, M. L., Baskaran, V., & Leelavathi, K. (2007). Apple pomace as a source of dietary fiber and polyphenols and its effect on the rheological characteristics and cake making. *Food Chemistry*, 104(2), 686-692. doi: 10.1016/j.foodchem.2006.12.016
- Sung, W. C., Chiu, E. T., Sun, A., & Hsiao, H. I. (2020). Incorporation of chia seed flour into gluten-free rice layer cake: Effects on nutritional quality and physicochemical properties. *Journal of Food Science*, 85(3), 545-555. doi: 10.1111/1750-3841.14841
- Türker, B., Savlak, N., & Kaşıkçı, M. B. (2016). Effect of green banana peel flour substitution on physical characteristics of gluten-free cakes. *Current Research in Nutrition and Food Science Journal*, 4 (Special Issue Nutrition in Conference October 2016), 197-204. doi: 10.12944/CRNFSJ.4.Special-Issue-October.25
- Wang, Y., Zhang, M., & Mujumdar, A. S. (2012). Influence of green banana flour substitution for cassava starch on the nutrition, color, texture and sensory quality in two types of snacks. *LWT - Food Science and Technology*, 47(1), 175-182. doi: 10.1016/j.lwt.2011.12.011
- Wen, P., Hu, T. G., Linhardt, R. J., Liao, S. T., Wu, H., & Zou, Y. X. (2019). Mulberry: A review of bioactive compounds and advanced processing technology. *Trends in Food Science and*

- Technology*, 83, 138-158. doi: 10.1016/j.tifs.2018.11.017
- Xu, J., Zhang, Y., Wang, W., & Li, Y. (2020). Advanced properties of gluten-free cookies, cakes, and crackers: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 103, 200-213. doi: 10.1016/j.tifs.2020.07.017
- Yang, X., Yang, L., & Zheng, H. (2010). Hypolipidemic and antioxidant effects of mulberry (*Morus alba* L.) fruit in hyperlipidaemia rats. *Food and Chemical Toxicology*, 48(8-9), 2374-2379. doi: 10.1016/j.fct.2010.05.074
- Zhang, H., Ma, Z. F., Luo, X., & Li, X. (2018). Effects of mulberry fruit (*Morus alba* L.) consumption on health outcomes: A mini-review. *Antioxidants*, 7(5), 69. doi: 10.3390/antiox7050069



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

PEEK-CF30 Termoplastik Malzemenin Delinmesinde Delme Parametrelerinin Etkileri: İtme Kuvveti, Yüzey Pürüzlülüğü ve Delaminasyon

Mehmet BOY

Karabük Üniversitesi, TOBB Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü,
78000, Karabük, Türkiye

Mehmet BOY, ORCID No: 0000-0003-2471-8001

*Sorumlu yazar e-posta: mboy@karabuk.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 16.04.2022
Kabul: 20.07.2022
Online Aralık 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1104700

Anahtar Kelimeler

Delaminasyon,
Delme kuvveti,
PEEK CF30,
Termoplastik kompozit,
Yüzey pürüzlülüğü

Öz: Bu çalışmada, Poli-eter-eter-eton (PEEK)-CF30 kompozit malzemenin kaplamasız HSS matkapla delinmesinde oluşan itme kuvveti, yüzey pürüzlülüğü ve delaminasyon faktörünün kesme parametrelerine göre değişimleri araştırılmıştır. Delme deneyleri üç farklı kesme hızı (40, 80, 120 m/dk) ve ilerleme miktarı (0.1, 0.15, 0.2 mm/dev) kullanılarak kuru işleme şartlarında yapılmıştır. Delmede oluşan itme kuvvetleri Kistler dinamometre ve ekipmanlarıyla ölçülmüş ve elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması alınarak analiz edilmiştir. Delik yüzeyinde oluşan pürüzlülük ile delik çıkışında oluşan delaminasyon hasarları ölçülmüştür. İlerleme miktarının artmasıyla itme kuvvetinde %3-%25'lik artış olurken, kesme hızının artmasıyla itme kuvvetlerinde %9-%28 aralığında artışlar görülmüştür. Kesme hızındaki azalma ve ilerleme miktarındaki artışla birlikte yüzey kalitesinde iyileşme olurken, delaminasyon faktöründe artış görülmüştür. En düşük yüzey pürüzlülüğü 40 m/dk kesme hızı ve 0.2 mm/dev ilerlemede 1.18 µm, en yüksek yüzey pürüzlülüğü 120 m/dk kesme hızı ve 0.1 mm/dev ilerlemede 2.96 µm olarak elde edilmiştir.

Effects of Drilling Parameters on Drilling of PEEK-CF30 Thermoplastic Material: Thrust Force, Surface Roughness and Delamination

Article Info

Recieved: 16.04.2022
Accepted: 20.07.2022
Online December 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1104700

Keywords

Delamination,
Drilling force,
PEEK CF30,
Surface roughness,
Thermoplastic composite

Abstract: In this study, the variations of thrust force, surface roughness and delamination factor according to cutting parameters were investigated in the drilling of Poly-ether-ether-ketone (PEEK)-CF30 composite material with uncoated HSS drill. Drilling experiments were carried out under dry machining conditions using three different cutting speeds (40, 80, 120 m/min) and feed rates (0.1, 0.15, 0.2 mm/rev). The thrust forces in drilling were measured with the Kistler dynamometer and equipment, and the results were analyzed by taking the arithmetic average of the data. The roughness on the hole surface and the delamination damages on the hole exit were measured. With the increase of the feed rate, there was an increase of 3%-25% in the thrust force, while the increase in the thrust forces was observed in the range of 9%-28% with the increase of the cutting speed. The surface quality improved with the decrease in cutting speed and increase in feed rate while the delamination factor increased. The lowest surface roughness was obtained as 1.18 µm at 40 m/min cutting speed and 0.2 mm/rev feed, and the highest surface roughness was 2.96 µm at 120 m/min cutting speed and 0.1 mm/rev feed.

1. Giriş

Poli-eter-eter-eton (PEEK) yüksek erime sıcaklığı, kimyasal ve aşınma direnci ve mükemmel mekanik özellikleri ile bilinen bir mühendislik termoplastik polimeridir. PEEK'in erime sıcaklığı 340 °C, camsı geçiş sıcaklığı 143 °C olup, bu malzeme 250 °C 'ye kadar mekanik ve fiziksel özelliklerinde değişim olmadan kullanılabilir (Davim & Reis, 2004). Termoplastik kompozitler, termoset kompozitlere kıyasla yüksek tokluk, yüksek darbe direnci, radyasyon dayanımı, kısa kalıplama döngüsü, yüksek üretim verimliliği, onarımı ve atık malzemelerin yeniden kullanımı gibi birçok avantaja sahiptir. Yüksek performanslı PEEK, otomotiv, havacılık, biyomekanik ve robotlar dahil üzere birçok endüstriyel alanda motor parçaları, pompa gövdesi, pompa çarkları, dişliler, valf yuvaları, valf contaları, elektrik yalıtkanları, zincir yatakları, uçaklarda masa ve bağlantı elemanları, tahrik milleri, gövde paneli parçaları, ortopedik ve spinal implantlar gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. PEEK malzemesine %30 oranında kısa liflerin eklenmesi, takviye edilmemiş termoplastiklere göre sertlik ve mukavemet gibi özelliklerde daha fazla gelişme ve servis sıcaklığında faydalı bir artış sağlar. Karbon ve cam elyaflar, düşük genleşme oranı ve yüksek eğilme modülü nedeniyle PEEK malzemesinde yaygın olarak kullanılan takviyelerdir (Davim & Mata, 2008; Mata ve ark., 2009; Thiruchitrambalam ve ark., 2020; Xu ve ark., 2020).

Termoplastik kompozitlerin çoğu, çeşitli işleme teknikleri kullanılarak net şekillere yakın olarak üretilse de perçin ve montaj gerektiren yerlerde delik delme gibi işlemlere gerek duyulmaktadır. Termoplastik kompozitlerin işleme davranışı, farklı yapıları nedeniyle termoset ve plastik kompozitlerden farklıdır. Termoplastiklerin termal iletkenlik katsayıları düşük olduğundan işleme sırasında oluşan ısının çoğu yüzeyde kalmakta ve bu malzemenin ısınmasına ve hatta çok ısındığında ergime noktasına yaklaşmakta bu da işlenebilirliği etkilemektedir (Weinert & Kempmann, 2004; Xu ve ark., 2020). Kesme hızı, ilerleme miktarı, kaldırılan talaş hacmi, takım malzemesi, takım geometrisi gibi birçok işleme parametresi delinebilirliği etkilemektedir. Delik delme işleminde, delme parametreleri işleme sırasında oluşan kesme kuvvetlerini, yüzey kalitesini, sıcaklığını ve delik kalitesini etkilemektedir. PEEK malzeme şu anda PBT, POM ve PMMA gibi diğer mühendislik termoplastiklerinin fiyatının dört katından fazla olan pahalı bir polimerdir (McLauchlin ve ark., 2014). Ayrıca kompozit PEEK malzemeler özel üretilmekte bu da maliyetleri daha da arttırmaktadır.

Son yıllarda PEEK-CF30 ve PEEK-GF30 termoplastik malzemelerin işlenebilirliği ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde genellikle tornalama (Davim & Mata, 2007; Mata ve ark., 2010; Cabrera ve ark., 2012) ve frezeleme (Azmi ve ark., 2013; Izamshah ve ark., 2013) ile ilgili çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Xu ve ark. (2020) karbon/PI ve karbon/PEEK termoplastik kompozitlerin delinmesinde, delme kuvvetlerini, işleme sıcaklıklarını, delaminasyon hasarını, yüzey morfolojisini, delik boyut doğruluğunu ve takım aşınmasını araştırmışlardır. Karbon/PEEK kompozitlerin delinmesinde karbon/PI malzemeye göre daha yüksek delme kuvvetleri, daha yüksek kesme sıcaklıkları, daha büyük delaminasyon ve aşırı takım aşınması olduğu görülmüştür. Kesme hızı ve ilerleme miktarının kesme kuvveti ve delaminasyon miktarını önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir. Domingo ve ark. (2020), PEEK-GF30 kompozitin delinmesinde kesme parametrelerinin ve ortam sıcaklığının itme kuvvetleri, enerji ve malzeme hızı gibi değişkenler üzerindeki etkisini analiz etmişler ve optimum parametreleri belirlemek için varyans analizi, ortalama analizi, yanıt yüzeyi kullanmışlardır. Başka bir çalışmada, PEEK GF30'un kuru delinmesinde gereken enerjiyi analiz etmişlerdir. 6000, 7000 ve 8000 d/dk kesme hızı ve 300, 400 ve 500 mm/dk ilerleme hızına ve farklı geometriye göre üç farklı tipte matkap kullanmışlardır. TiAlN kaplamalı ve elmas uçlu karbür matkaplarla benzer sonuçlar elde edilmiştir (Domingo ve ark., 2013). Diğer yandan, takviyeli kompozit malzemelerin talaşlı imalatı sırasında oluşan hatalar delik kalitesini etkilemektedir. Özellikle yüzey kalitesi, çapak oluşumu ve delaminasyon sonucu birçok ürün hurdaya ayrılmakta ya da kenar budama, frezeleme, lazerle işleme gibi ikincil operasyonlara gerek duyulmaktadır (Can, 2019). Du ve ark. (2022), %60 karbon takviyeli PEEK kompozitin delinmesinde matkap ucu geometrisinin delme sıcaklığı, itme kuvveti ve hasar üzerindeki etkileri araştırmışlardır. PEEK reçinesinin ısı ile yumuşadığını ve matrisin hem girişte hem de çıkışta plastik deformasyon, çapak kaynaklı aglomerasyon ve kıvrılma oluşturduğunu analiz etmişlerdir. Lopez-Arraiza ve ark. (2012), karbon fiber takviyeli poli-siklik bütülen tereftalattan (CF/pCBT) delinmesinde üç farklı kesicinin performansını karşılaştırmışlardır. Takım geometrisinin ortaya çıkan delik delaminasyon hasarında çok önemli bir rol oynadığını ve twist matkabın karbon fiberin ve pCBT matrisinin daha net kesilmesi nedeniyle en az delaminasyon hasarına neden olduğunu

bulmuşlardır. Domingo ve ark. (2015), PA66 (Poli-Amit), PEEK (Poli-Eter-Eter-Keton) ve PTFE (Poli-Tetra-Floro-Etilen) malzemelerin delme işlemi sırasında delaminasyonu analiz etmişler ve uygun kesme koşullarını belirlemişlerdir. Delme işleminde 90°'lik uç açısına ve 35°'lik helis açısına sahip 6.3 mm çapında karbür matkap kullanmışlardır. Test sonuçlarında, her bir faktörün etkisini ilişkilendirmek için varyans analizi yapmışlar ve delaminasyon faktörlerini 1.004 ile 1.2125 arasında bulmuşlardır.

Literatür değerlendirildiğinde, PEEK esaslı kompozitlerin işlenebilirliğinin genellikle tomalama ve frezeleme yöntemleriyle araştırıldığı görülmektedir. Delik delme üzerine araştırmalarda ise PEEK ve PEEK-GF30 malzemelerin kullanıldığı belirlenmiştir. Diğer yandan, PEEK malzemenin maliyetinin yüksek olması ve son yıllarda artan kullanım gereksinimi nedeniyle delinebilirlik performansını tam olarak anlamak ve endüstriyel uygulamalarını genişletmek için kapsamlı araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla birlikte, kesme hızı, ilerleme hızı, matkap malzemesi ve geometrisi gibi delme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğü ile boyutsal ve geometrik toleransları etkilediği bilinmektedir (Klocke ve ark., 2017; Yaşar ve ark., 2017; Sur & Erkan, 2018; Susac ve ark., 2019; Batista ve ark., 2020). Bu bağlamda, PEEK-CF30 termoplastik malzemenin HSS kaplamasız matkapla delinmesinde delme parametrelerinin itme kuvveti, yüzey pürüzlülüğü ve delaminasyon üzerindeki etkileri deneysel olarak araştırılmıştır. Bu çalışma ile PEEK-CF30 malzemenin delinmesinde kullanılacak en uygun delme parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. İş parçası ve matkap özellikleri

Deney numunesi olarak 200x200x10 mm ebatlarında ağırlıkça %30 karbon fiber ile takviye edilmiş Quadrant marka PEEK-CF30 termoplastik plakalar hazır olarak temin edilmiştir. PEEK-CF30 plakalar su jeti ile kesilerek bağlama kalıbı için gerekli olan 75x100x10 mm ölçüsüne getirilmiştir. PEEK CF30 malzemesine ait mekanik ve fiziksel özellikler Çizelge 1'de verilmiştir. Delme işlemlerinde, 5 mm çapında 118° uç ve 25° helis açısına sahip ticari olarak kullanılan Nachi marka kaplamasız HSS matkaplar kullanılmıştır.

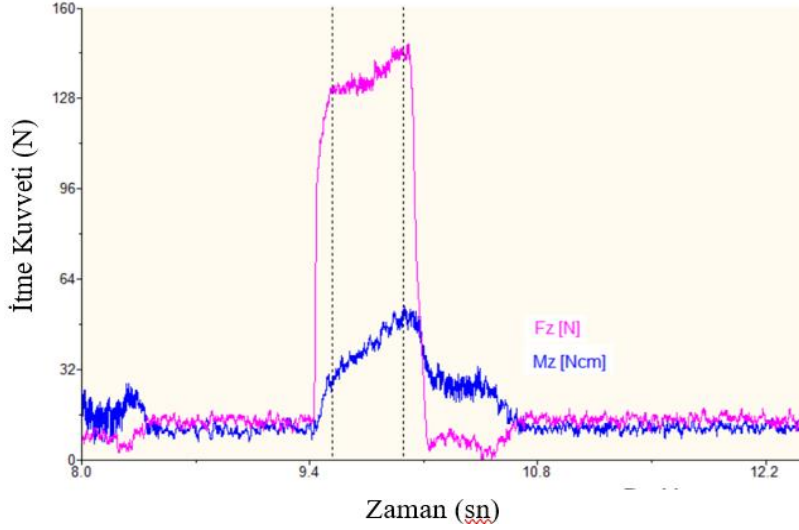
Çizelge 1. PEEK-CF30 fiziksel ve mekanik özellikleri

Renk	Siyah
Yoğunluk	1.4 gr/cm ³
Termal Özellikler	
Erime sıcaklığı	340 °C
Termal iletkenlik	0.92 W/K.m
Çalışma sıcaklığı	250 °C
Mekanik Özellikleri	
Çekme gerilmesi	144 MPa
Çekme gerinimi	%3.5
Elastikiyet modülü	9200 MPa
Basma gerilmesi	69 MPa
Kesme dayanımı	103 MPa
Sertlik	102 HRM

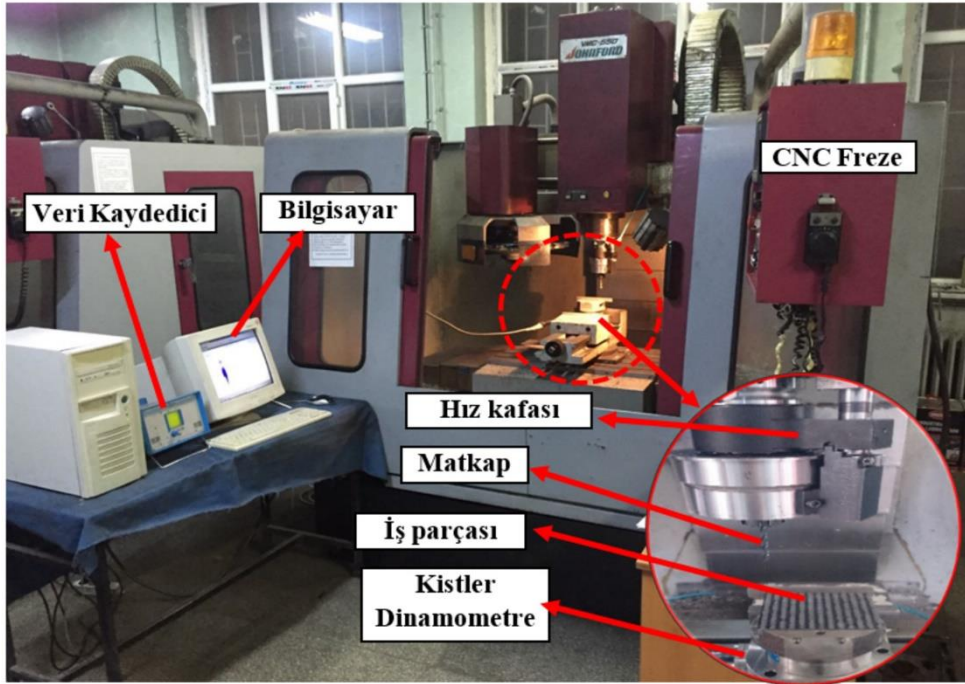
2.2. Deney düzeneği ve delme parametreleri

Delme deneyleri, 10 HP ve 6000 d/dk kapasiteye sahip CNC dik işleme (Johnford VMC-550) merkezinde yapılmıştır. Delme sırasında oluşan kuvvetlerin ölçümünde takım tezgahına bağlanan Kistler 9272 tipi dinamometre ve veri aktarımı için KISTLER 5070A tipi çok kanallı amplifikatör kullanılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen değerler KISTLER Dynoware yazılımı kullanılarak bilgisayar ortamında analiz edilmiştir. Delme sırasında oluşan itme kuvvetinin ortalaması alınmış olup, örnek bir uygulama Şekil 1'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan deney düzeneği Şekil 2'de gösterilmiştir. Delme deneyleri, literatürde yapılan araştırmalar incelenerek belirlenen üç farklı kesme hızı (40, 80, 120 m/dk) ve ilerleme hızında (0.1, 0.15, 0.2 mm/dev) gerçekleştirilmiştir. Delme işleminde yüksek devirlere ihtiyaç duyulduğundan yüksek devir sayılarına ulaşabilmek için maksimum 30.000

d/dk hıza çıkabilen hız kafası kullanılmıştır. Delme deneyleri kuru ortamda ve her bir deneyde matkap değiştirilerek yapılmıştır.



Şekil 1. Kuvvet ölçüm grafiği (V=120 m/dk, f=0.2 mm/dev).

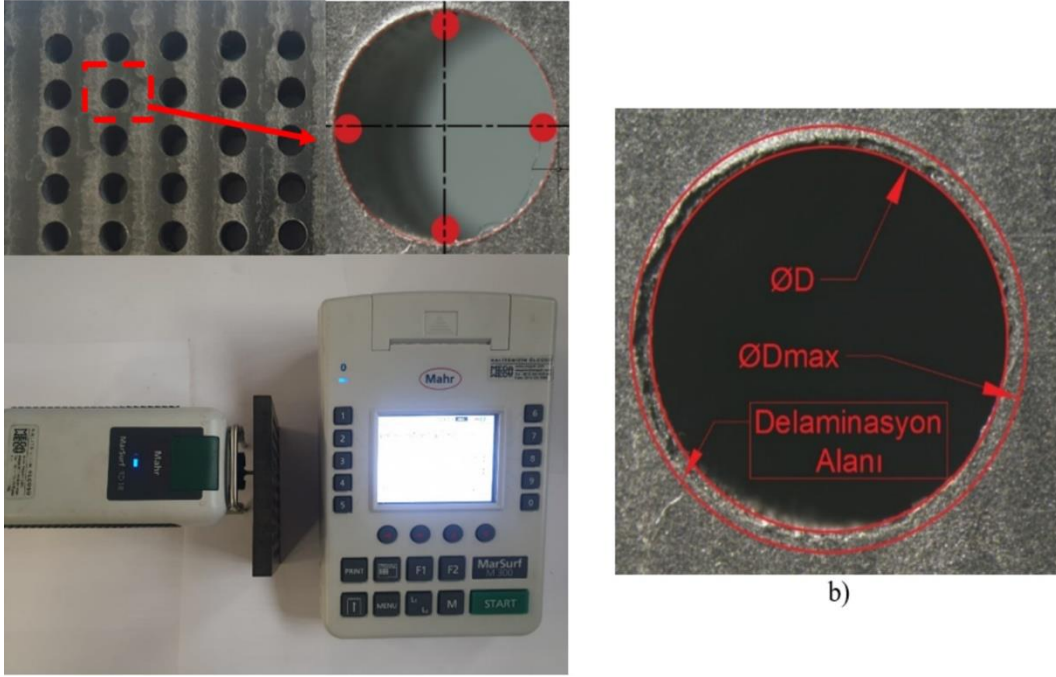


Şekil 2. Deney düzeneği.

2.3. Yüzey pürüzlülüğü ve delaminasyon faktörü

Delme deneyleri sonucunda, delik yüzeylerinin pürüzlülük değerleri MarSurf M300 tipi yüzey pürüzlülük cihazı ile ölçülmüştür. Yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinin yapılabilmesi için delik çapına uygun prob kullanılmıştır. Ölçümler, delik eksenine paralel olacak şekilde her delik için delik çıkışında aynı mesafeden ve her ölçüm için parça eşit açıda (yaklaşık 90°) döndürülerek yapılmıştır. Ölçüm uzunluğu 5.6 mm alınarak her delik için dört ölçüm yapılmış ve ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak değerlendirilmeler yapılmıştır (Şekil 3a). Delik çıkışında oluşan hasarları incelemek için Nikon SMZ745T takım mikroskobu kullanılmış ve her bir deliğin fotoğrafı alınmıştır. Elde edilen resimler AutoCAD programına aktarılarak deliklerin etrafındaki hasarların (delaminasyon faktörü, Fd) boyutları

belirlenmiştir (Şekil 3b). Delaminasyon faktörü (F_d), maksimum çapın (D_{max}), normal delik çapına (D) bölünmesi ile elde edilmiştir.



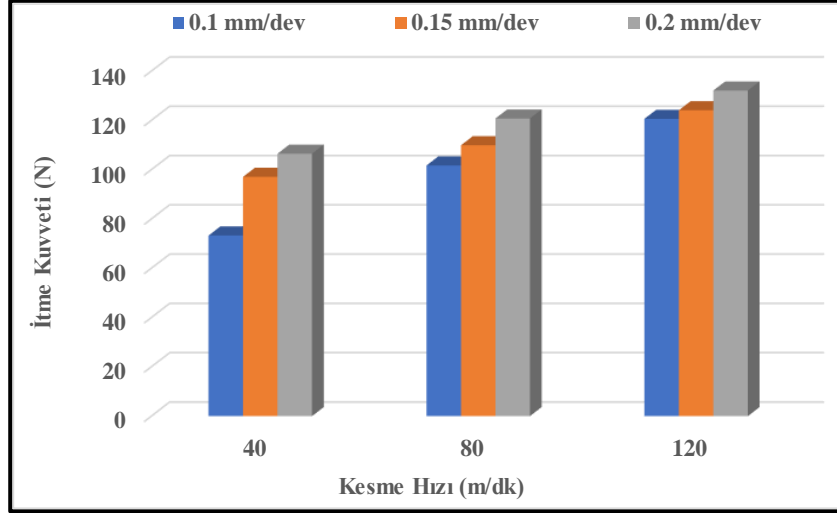
Şekil 3. Delik kontrolü; a) yüzey pürüzlülüğü ölçümü, b) delaminasyon faktörü.

3. Tartışma ve Sonuç

3.1 İtme kuvvetlerinin değerlendirilmesi

İtme kuvveti, kesme düzlemine uygulanan işleme yükünü ifade eder ve kompozit malzemelerin yorulma mukavemetini azaltacak olan delme kaynaklı delaminasyonun temel nedenidir (Bayraktar ve ark., 2017; Seo ve ark., 2020). Polimer esaslı kompozit malzemelerin delinmesinde işleme parametreleri ile itme kuvveti, tork ve kesme gerilimi arasındaki ilişki, işlenmiş deliğin kalitesini doğrudan etkilemesi nedeniyle birçok araştırmanın konusudur (Batista ve ark., 2020; Xu ve ark., 2022; Uslu ve ark., 2022). Kaplamasız HSS matkap kullanılarak yapılan delme işleminde, itme kuvvetinin ilerleme hızı ve kesme hızına göre değişimi Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'te görüldüğü gibi, itme kuvvetleri hem kesme hızı hem de ilerlemedeki artışla birlikte orantılı olarak artmıştır. 0.1 mm/dev ilerleme hızı ile 40 m/dk, 80 m/dk ve 120 m/dk kesme hızlarında delme işlemi yapıldığında, sırasıyla 73.3 N, 101.7 ve 120.6 N'luk itme kuvvetleri meydana gelmiştir. İlerleme miktarı sırasıyla 0.15 mm/dev ve 0.2 mm/dev ilerlemeye çıkarıldığında, itme kuvvetlerinde 40 m/dk kesme hızında %25 ve %9'luk, 80 m/dk ile delmede %7 ve %9'luk artış ve 120 m/dk kesme hızında %3 ve %6'lık bir artış oluşmuştur. Kesme hızının 40 m/dk'dan 120 m/dk'ya arttırılmasıyla itme kuvvetlerinde %9-%28 arasında bir artış görülmüştür. Literatürde, kesme hızının artmasıyla sıcaklığın arttığı ve termoplastik malzemenin matrisinde yumuşamaya neden olarak itme kuvvetlerinin azaldığından bahsedilmektedir (Weinert & Kempmann, 2004; Xu ve ark., 2020). Aksine, Şekil 4'te gösterilen grafikler incelendiğinde artan ilerleme ve kesme hızı ile itme kuvvetlerinde artış olduğu görülmektedir. PEEK-CF30 malzemenin delinmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda 0.1 mm/dev ilerleme ve 120 m/dk kesme hızında 10 mm derinlikte matkapta 280 °C sıcak meydana geldiği belirtilmiştir. Bu sıcaklık termoplastik malzemeler için belirtilen camsı geçiş sıcaklık (143 °C) ile erime sıcaklığı arasında (335 °C) olup, bu sıcaklıkta polimer daha sünek hale gelir ve statik sürtünme katsayısı yükselir (Weinert & Kempmann, 2004; Weinert ve ark., 2007). Bu bağlamda, kesme hızının artmasıyla artan sıcaklık termoplastik malzemenin yumuşamasına ve sürtünme katsayısının artmasına sebep olarak matkap kesici kenarında yapışmaya neden olabilir. Böylece değişen takım geometrisi sonucunda kesme işlemi zorlaşacağından itme kuvvetlerinin artması kaçınılmaz olur. Ek olarak, artan ilerleme miktarı talaş hacminde artışa neden olarak talaşın koparılmaya karşı direncini

artırır. Ayrıca, talaş hacmindeki artış talaş tahliyesini de zorlaştırmaktadır. Bu oluşumlar da itme kuvvetlerini artırmaktadır. Diğer yandan, PEEK malzemenin içinde bulunan karbon fiber takviyeler kesme hızının artmasıyla parçalanmakta ya da kopmaktadır. Karbon fiber parçacıkları matkap ile iş parçası arasında kalarak tekrar kesilmeye maruz kaldığından itme kuvvetlerinde artışa neden olmaktadır (Yaşar ve ark., 2017).

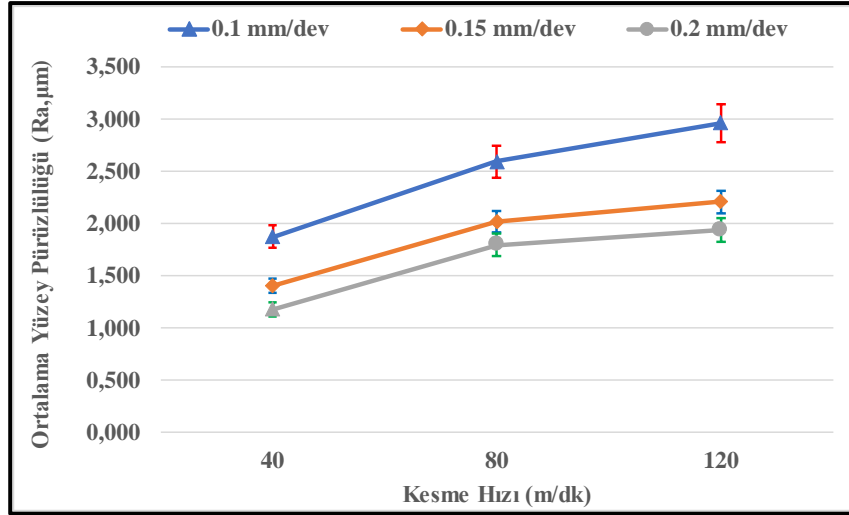


Şekil 4. İtme kuvvetlerinin kesme hızı ve ilerleme miktarına göre değişimi.

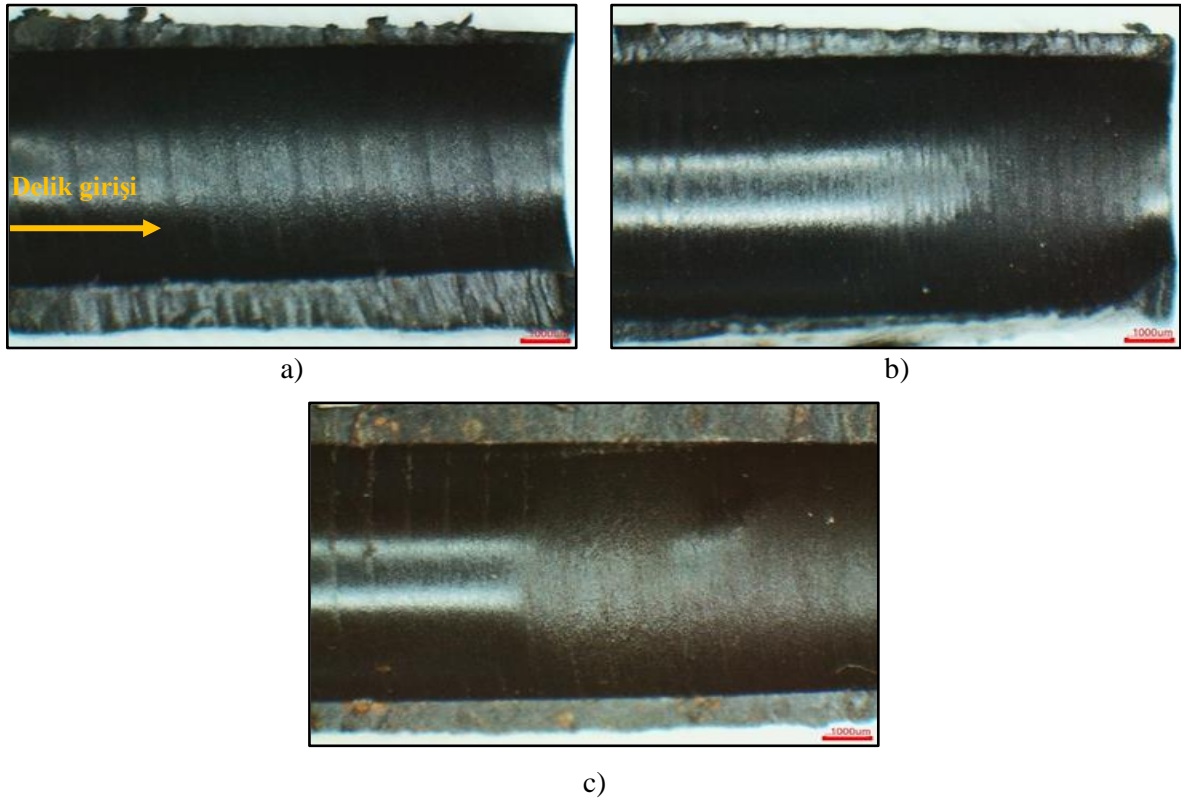
3.2. Yüzey pürüzlüğünün değerlendirilmesi

PEEK-CF30 termoplastik malzemenin farklı işleme parametrelerinde delinmesinde delik yüzeyinde oluşan ortalama yüzey pürüzlülüğünün kesme hızı ve ilerlemeye göre değişimi Şekil 5'te gösterilmiştir. En düşük yüzey pürüzlülüğü 40 m/dk kesme ve 0.2 mm/dev ilerleme hızında elde edilirken (1.18 μm), en yüksek yüzey pürüzlülüğü 120 m/dk kesme hızı ve 0.1 mm/dev ilerlemede (2.963 μm) olarak elde edilmiştir. İlerleme hızının 0.1 mm/dev'den 0.15 mm/dev'e ve 0.2 mm/dev sırasıyla artmasıyla pürüzlülük değerlerinde 40 m/dk kesme hızında %34 ve %19'lük, 80 m/dk kesme hızında %29 ve %12'lik, 120 m/dk kesme hızında %1 ve %14'lük bir azalma tespit edilmiştir.

Kesme hızının artırılması, sürtünme sürecine bağlı olarak daha fazla ısı oluşumuna neden olur. Buna karşılık, daha yüksek ilerleme hızları, kesme kenarının daha kısa temas uzunluğuna neden olur. Bu açıdan değerlendirildiğinde termoplastik plastik malzemenin işlenmesinde düşük kesme hızı ve yüksek ilerlemelerde daha düşük yüzey pürüzlülüğü elde edilmektedir (Ficici ve ark., 2017; Vigneshwaran ve ark., 2018; Susac ve ark., 2019). Polimerlerin delinmesi sırasında oluşan ısı dağılımı, metal malzemelerin delinmesindeki fenomene göre farklıdır. Metal kesmede, üretilen ısının büyük bir kısmı talaş, geriye kalan iş parçası ve kesici takım tarafından taşınır. Ancak polimerlerin delinmesinde, polimerik iş parçası termal olarak neredeyse iletken olmadığı için üretilen ısının büyük bir kısmı kesici takım tarafından dağıtılır (Rahman ve ark., 1999; Weinert & Kempmann, 2004; Xu ve ark., 2020). Dolayısıyla, polimerlerin işlenmesinde kesici takım-iş parçası temas yüzeyi arttıkça, iş parçasına dağılan ısı miktarı artacağından iş parçası üzerinde oluşan termal hasarlar artar. Weinert & Kempmann (2004) çalışmasında bahsettiği gibi, delik yüzeylerinde yüksek sıcaklığa bağlı oluşan ısıl bozunma (pyrolysis) olduğu ve bunun delik çıkışına doğru arttığı görülmektedir (Şekil 6). Ergime nedeniyle delik yüzeylerinde oluşan bu oluşum delik yüzey kalitesinin kötüleşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak, PEEK-CF30 termoplastik malzemenin delinmesinde, özellikle kesme hızındaki artışla oluşması muhtemel yüksek ısı yukarıda bahsedilen oluşumların gelişmesini sağlayarak yüzey kalitesini olumsuz etkilemiştir.



Şekil 5. Yüzey pürüzlüğünün kesme hızı ve ilerleme miktarına göre değişimi.

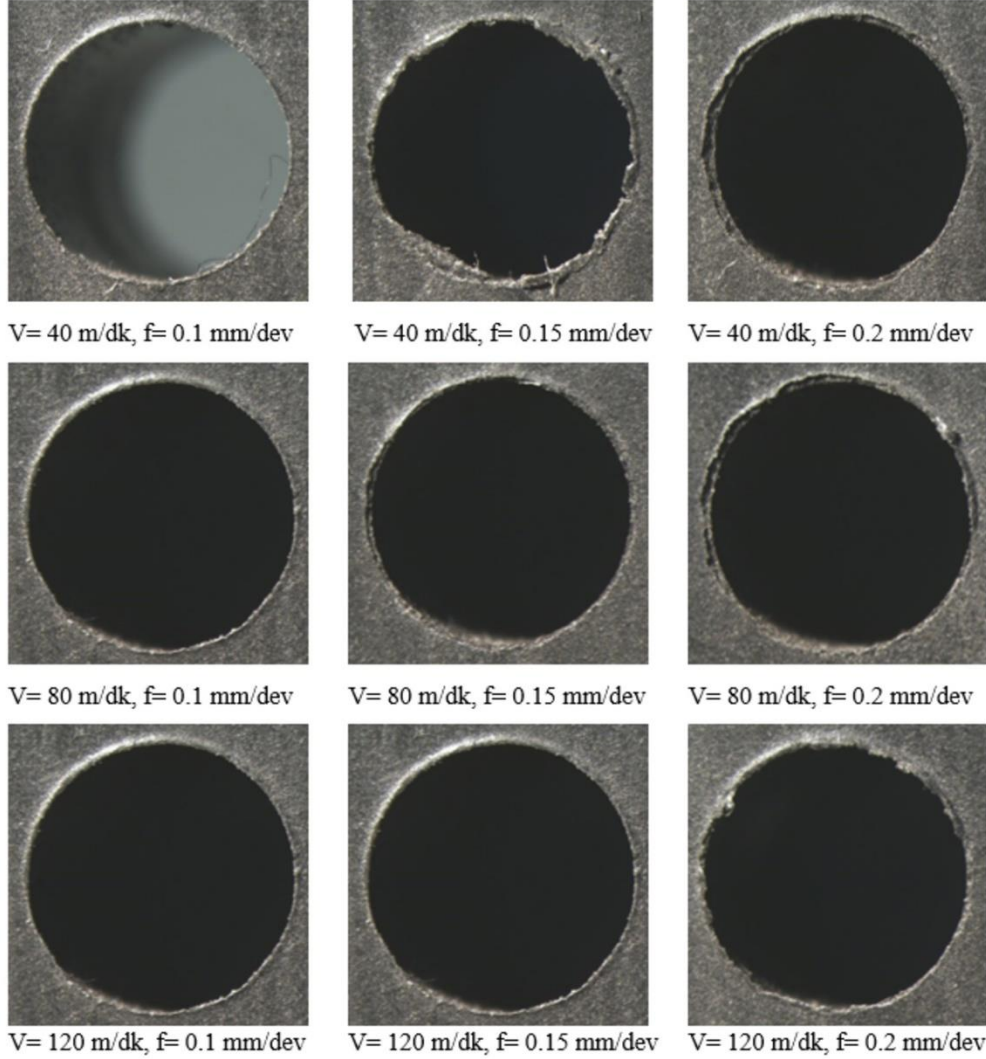


Şekil 6. $f=0.15$ dev/dk ilerlemede delik yüzeyleri; a) $V=40$ m/dk, b) $V=80$ m/dk, c) $V=120$ m/dk.

3.3. Delaminasyon faktörünün değerlendirilmesi

Delaminasyon, kompozit yapıların yapısal bütünlüğünü azaltan ve genellikle fiber takviyeli kompozitlerin işlenmesiyle ilişkili önemli bir problemdir. Delaminasyon, montaj kalitesini ve özellikle de perçinleme olarak delmeye müteakip işlemlerde toleransı etkiler. Bu nedenle, bu hasarı en aza indirecek işleme koşullarının belirlenmesi önemlidir. Delik girişi ve çıkışlarında kompozit malzemenin özelliğine göre farklı türlerde delaminasyonlar oluşabilmektedir. Delinmiş malzemenin çıkış noktasında dışarı itme delaminasyonu meydana gelir. Matkap deliğın sonuna doğru hareket ettiğında malzemedeki kesilmemiş kalınlık azalır ve böylece deformasyona karşı direnç azalır. Sonuç olarak takım çıkış noktasına girdiğında bir çıkış delaminasyon bölgesi gelişir (Domingo ve ark., 2015; Yaşar & Günay,

2019). Şekil 7’de PEEK-CF30 termoplastik kompozitin delinmesinde delik çıkışlarında oluşan hasarlar görülmektedir. Delaminasyon faktörünün (F_d) kesme parametrelerine göre değişimlerini değerlendirmek amacıyla bu görüntülerden yararlanılmıştır. Dolayısıyla, hesaplanan F_d değerlerinin parametrelere göre değişimleri Şekil 8’de grafik olarak verilmiştir.

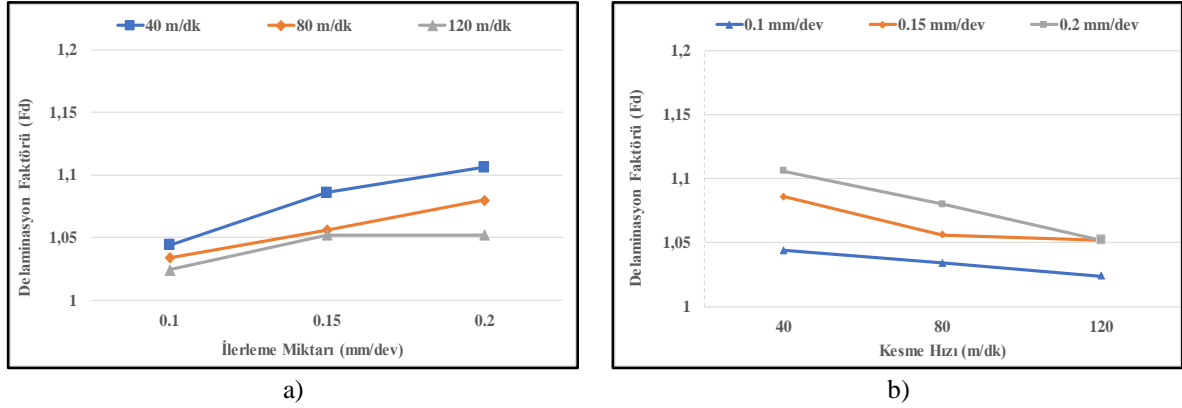


Şekil 7. Kesme parametrelerine göre delaminasyon görüntüleri.

Şekil 8a ve 8b’de, delaminasyon faktörünün kesme hızı ve ilerleme hızına göre değişimleri gösterilmiştir. Genel olarak grafikler incelendiğinde, en düşük kesme hızı ve en yüksek ilerleme hızında delaminasyon faktörünün maksimum değere ulaştığı görülebilir. Ancak kesme hızının artırılması veya ilerleme hızının düşürülmesi, delaminasyon hasarının azaltılmasına fayda sağlama eğilimindedir. Şekil 8’deki grafik incelendiğinde, 120 m/dk kesme hızı ve 0.1 mm/dev ilerleme miktarında en düşük delaminasyon faktörü 1.024 elde edilirken, 40 m/dk kesme hızı ve 0.2 mm/dev ilerleme miktarında en yüksek delaminasyon 1.106 elde edilmiştir. Tüm delme parametrelerinde elde edilen delaminasyon faktörlerinin nominal değer olan 1.2 altında kaldığı görülmüştür (Yaşar & Günay, 2019).

Kompozit malzemelerin delinmesinde oluşan delaminasyon faktörü için sınır değer, nominal çap değerinin maksimum 1 mm fazlası kabul etmektedirler. Bu çalışmada delaminasyon faktörü için nominal değer 1.2 olarak alınmıştır. Şekil 8’deki grafik kaplamasız HSS matkapla farklı kesme parametreleri kullanılarak elde edilen delaminasyon faktörünün değişimini göstermektedir. Delaminasyon faktörü ilerleme miktarının artan değerlerine bağlı olarak artış eğilimi sergilemektedir (Şekil 8a). İlerleme miktarının artmasıyla itme kuvvetlerinin artması kaçınılmaz bir sonuç olduğundan (Xu ve ark., 2020; Ficici, 2021; Yazman, 2021), itme kuvvetlerinde meydana gelen artışlar

delaminasyon faktörünün artışına neden olmaktadır. Şekil 8b'den görüldüğü gibi, kesme hızındaki artışla birlikte delaminasyon faktörü azalmıştır. Delme işleminde, kesme hızının artmasıyla artan kesme sıcaklığı matris malzemesini yumuşatarak kesme sürecinde oluşan itme kuvvetlerini azaltarak delaminasyonun azalmasına katkı sağlamaktadır (Palanikumar ve ark., 2012; Rajamurugan ve ark., 2013; Ficici ve ark., 2017). Ayrıca, artan kesme sıcaklığıyla birlikte matkap kesici ağızlarına yapışan malzeme minimize edilerek veya engellenerek kesme kuvvetlerinin artmasından kaynaklı delaminasyonun azalmasına yardımcı olur. Dolayısıyla, PEEK-CF30 termoplastik kompozitin delinmesinde kesme hızındaki artış delaminasyon oluşumunu azaltmıştır.



Şekil 8. Delaminasyon faktörü değişimi; a) ilerleme miktarına göre, b) kesme hızına göre.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, PEEK CF30 termoplastik malzemenin kaplamasız HSS matkap ile delinmesi sırasında kesme hızı ve ilerleme hızının itme kuvveti, yüzey pürüzlülüğü ve delaminasyon faktörüne etkileri deneysel olarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- PEEK-CF30 malzemenin delinmesinde ilerleme ve kesme hızının artmasıyla itme kuvvetlerinde artış görülmüştür. En düşük itme kuvveti 40 m/dk kesme hızı ve 0.1 mm/dev ilerlemede elde edilmiştir.
- Kesme hızı arttıkça yüzey pürüzlülük değerleri artarken, ilerleme miktarı arttıkça yüzey pürüzlülüklerinin azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç, düşük ilerleme hızında artan kesme süresi ve yüksek kesme hızında artan sıcaklığa bağlı delik yüzeyinde oluşan ısıl bozulmadan kaynaklanmıştır.
- İlerleme hızı arttıkça delaminasyon faktöründe artış, kesme hızı arttıkça delaminasyon faktöründe azalma meydana gelmiştir. En düşük delaminasyon faktörü 120 m/dk kesme hızı ve 0.1 mm/dev ilerleme miktarında 1.024 elde edilirken, en yüksek delaminasyon faktörü 40 m/dk kesme hızı ve 0.2 mm/dev ilerleme miktarında 1.106 ölçülmüştür.
- Bundan sonraki çalışmalarda, PEEK-CF30'un delinmesinde oluşan itme kuvveti, yüzey pürüzlülüğü ve delaminasyon faktörünü farklı kesme parametrelerinde tahmin edebilmek için matematiksel modeller geliştirilebilir.

Teşekkür

Bu çalışma, Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından KBÜ-BAP-16/2-YL-09 numaralı proje ile desteklenmiş olup katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Kaynakça

Azmi, I., Lin R. J. T., & Bhattacharyya, D. (2013). Machinability study of glass fibre-reinforced polymer composites during end milling. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 64, 247-261. doi: 10.1007/s00170-012-4006-6

- Batista, M. F., Basso, I., Toti, F. A., Rodrigues, A. R., & Tarpani, J. R. (2020). Cryogenic drilling of carbon fibre reinforced thermoplastic and thermoset polymers. *Composite Structures*, 25, 112625. doi: 10.1016/j.compstruct.2020.112625
- Bayraktar, Ş., Sıyambaş, Y., & Turgut, Y. (2017). Drilling process: A review. *Sakarya University Journal of Science*, 21(2), 120-130. doi: 10.16984/sofenbilder.296833
- Cabrera, F. M., Khamlichi, A., Losilla, I., & Hanafi, I. (2012). Mathematical modelling for predicting surface roughness during machining of PEEK CF30 composite. *International Review of Applied Sciences and Engineering*, 3(2), 87-96. doi: 10.1556/IRASE.3.2012.2.1
- Can, A. (2019). Study on the machinability of SMC composites during hole milling: influence of tool geometry and machining parameters. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44, 7599-7616. doi: 10.1007/s13369-019-03865-z
- Davim, J. P., & Reis, P. (2004). Machinability study on composite (polyetheretherketone reinforced with 30% glass fibre-PEEK GF30) using polycrystalline diamond (PCD) and cemented carbide (K20) tools. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 23, 412-418. doi: 10.1007/s00170-003-1779-7
- Davim, J. P., & Mata, F. (2007). New machinability study of glass fiber reinforced plastics using polycrystalline diamond and cemented carbide (K15) tools. *Materials & Design*, 28, 1050-1054. doi: 10.1016/j.matdes.2005.09.019
- Davim, J. P., & Mata, F. (2008). Chemical vapour deposition (CVD) diamond coated tools performance in machining of PEEK composites. *Materials & Design*, 29, 1568-1574. doi: 10.1016/j.matdes.2007.11.002
- Domingo, R., García, M., & Gómez, M. R. (2013). Determination of energy during the dry drilling of PEEK GF30 considering the effect of torque. *Procedia Engineering*, 63, 687-693. doi: 10.1016/j.proeng.2013.08.195
- Domingo, R., Marín, M., Agustina, B., & Calvo, R. (2015). Delamination analysis of polymeric materials during the drilling process. *Procedia Engineering*, 132, 448-455. doi: 10.1016/j.proeng.2015.12.518
- Domingo, R., Agustina, B., & Marín M. M. (2020). Study of drilling process by cooling compressed air in reinforced polyether-ether-ketone. *Materials*, 13(8), 1965. doi: 10.3390/ma13081965
- Du, Y., Yang, T., Liu, C., & Sun, Y. (2022). Damage performance in drilling of carbon fiber-reinforced polyetheretherketone composites using drills with different geometries. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 121, 1743-1753. doi: 10.1007/s00170-022-09430-7
- Ficici, F., Ayparcasi, Z., & Ünal, H. (2017). Influence of cutting tool and conditions on machinability aspects of polyphthalamide (PPA) matrix composite materials with 30 % glass fiber reinforced. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 90, 3067-3073. doi: 10.1007/s00170-016-9626-9
- Ficici, F. (2021). Investigation of thrust force in drilling polyphthalamide (PPA) composites. *Measurement*, 182, 109505. doi: 10.1016/j.measurement.2021.109505
- Izamshah, R., Azam, M. A., Hadzley M., Md Ali, M. A., Kasim, M. S., & Abdul Aziz M. S. (2013). Study of surface roughness on milling unfilled polyetheretherketones engineering plastics. *Procedia Engineering*, 68, 654-660. doi: 10.1016/j.proeng.2013.12.235
- Klocke, F., Shirobokova, A., Kerchnawe S., Wahl, M., Mannensa, R., Feuerhacka, A., & Mattfelda, P. (2017). Experimental investigation of the hole accuracy, delamination, and cutting force in piercing of carbon fiber reinforced plastics. *Procedia CIRP*, 66, 215-220. doi: 10.1016/j.procir.2017.03.297
- Lopez-Arraiza A., Amenabar I., Agirregomezhorta, A., Sarrionandia, M., & Aurrekoetxea, J. (2012). Experimental analysis of drilling damage in carbon-fiber reinforced thermoplastic laminates manufactured by resin transfer molding. *Journal of Composite Materials*, 46, 717-25. doi: 10.1177/0021998311414218
- Mata, F., Gaitonde, V. N., Karnik, S. R., & Davim J. P. (2009). Influence of cutting conditions on machinability aspects of PEEK, PEEK CF 30 and PEEK GF 30 composites using PCD tools. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 1980-1987. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2008.04.060

- Mata, F., Beamud, E., Hanafi, I., Khamlichi, A., Jabbouri, A., & Bezzazi, M. (2010). Multiple regression prediction model for cutting forces in turning carbon-reinforced PEEK CF30. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-7. doi: 10.1155/2010/824098
- McLauchlin, A. R., Ghita, O. R., & Savage, L. (2014). Studies on the reprocessability of poly (ether ether ketone) (PEEK). *Journal of Materials Processing Technology*, 214, 75-80. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2013.07.010
- Palanikumar, K., Latha, B., Senthilkumar, V., & Paulo, D. J. (2012). Analysis on drilling of glass fiber-reinforced polymer (GFRP) composites using Grey relational analysis. *Materials and Manufacturing Processes*, 27, 297-305. doi: 10.1080/10426914.2011.577865
- Rahman, M., Ramakrishna, S., & Thoo, H. C. (1999). Machinability study of carbon/PEEK composites. *Machining Science and Technology*, 3(1), 49-59. doi: 10.1080/10940349908945682
- Rajamurugan, T. V., Shanmugam, K., & Palanikumar, K. (2013). Analysis of delamination in drilling glass fiber reinforced polyester composites. *Materials & Design*, 45, 80–87. doi: 10.1016/j.matdes.2012.08.047
- Seo, J., Banerjee, N., Kim, Y., Kim, D. C. & Park, H. W. (2020). Experimental and analytical investigation of the drilling forces of the carbon fiber reinforced plastics including thermal effects, *Journal of Manufacturing Processes*, 58, 1126-1137. doi: 10.1016/j.jmapro.2020.08.063
- Sur, G., & Erkan, Ö. (2018). Cutting tool geometry in the drilling of CFRP composite plates and Taguchi optimisation of the cutting parameters affecting delamination. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 36(3), 619-628.
- Susac, F., Tabacaru, V., Teodor, V. G., & Baroiu, N. (2019). Effect of cutting parameters on the hole quality in dry drilling of some thermoplastic polymers. *Materiale Plastice*, 56, 1. doi: 10.37358/MP.19.1.5160
- Thiruchitrabalam, M., Bubesh Kumar, D., Shanmugam D., & Jawaid, M. (2020). A review on PEEK composites - Manufacturing methods, properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, 33, 1085-1092. doi: 10.1016/j.matpr.2020.07.124
- Uslu, G., Demirhan, M., Yaşar, N., & Korkmaz, M. E. (2022). Influence of glass fiber ratio on machining characteristics of PA66 polymer for aerospace applications. *İmalat Teknolojileri ve Uygulamaları*, 3(1), 59-66. doi: 10.52795/mateca.1080444
- Vigneshwaran, S., Uthayakumar, M., & Arumugaprabu, V. (2018). Review on machinability of fiber reinforced polymers: A drilling approach. *Silicon*, 10, 2295–2305. doi: 10.1007/s12633-018-9764-9
- Weinert, K., & Kempmann, C. (2004). Cutting temperatures and their effects on the machining behavior in drilling reinforced plastic composites. *Advanced Engineering Materials*, 6(8), 684-689. doi: 10.1002/adem.200400025
- Weinert, K., Brinkel, F., Kempmann, C., & Pantke, K. (2007). The dependency of material properties and process conditions on the cutting temperatures when drilling polymers. *Production Engineering - Research and Development*, 1, 381-387. doi: 10.1007/s11740-007-0015-y
- Xu, J., Huang X., Davim J. P., Ji, M., & Chen, M. (2020). On the machining behavior of carbon fiber reinforced polyimide and PEEK thermoplastic composites. *Polymer Composites*, 41, 3649-3663. doi:10.1002/pc.25663
- Xu, J., Yin, Y., Davim, J. P., Li, L., Ji, M., Geier, N., & Chen, M., (2022). A critical review addressing drilling-induced damage of CFRP composites. *Composite Structures*, 294, 115594. doi: 10.1016/j.compstruct.2022.115594
- Yaşar, N., Korkmaz, M. E., & Günay, M. (2017). Investigation on hole quality of cutting conditions in drilling of CFRP composite. *MATEC Web of Conferences*, 112, 01013. doi: 10.1051/mateconf/20171120101
- Yaşar, N., & Günay, M. (2019). Experimental investigation on novel drilling strategy of CFRP laminates using variable feed rate. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 41, 150. doi: 10.1007/s40430-019-1658-2
- Yazman, Ş. (2021). The effects of back-up on drilling machinability of filament wound GFRP composite pipes: Mechanical characterization and drilling tests. *Journal of Manufacturing Processes*, 68, 1535–1552. doi: 10.1016/j.jmapro.2021.06.054



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Troposferik Nitrojen Dioksitin (NO₂) COVID-19 Pandemisinde Mekânsal ve Zamansal Analizi: Adana-Mersin Bölgesi

Müge ÜNAL ÇİLEK

Fırat Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, 23119, Elazığ, Türkiye
Müge ÜNAL ÇİLEK, ORCID No: 0000-0002-1147-9729,

* Sorumlu yazar e-posta : mugeunal@firat.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 21.05.2022
Kabul: 26.07.2022
Online Aralık 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1119418

Anahtar Kelimeler

Atmosferik kirlilik,
COVID-19,
Hava kalitesi,
Nitrojen dioksit,
Sentinel 5P

Öz: Şehirlerin sürdürülebilirliği ve halk sağlığı için hayati sorunlardan birisi olan hava kirliliği COVID-19 pandemisi ile insan/endüstriyel faaliyetlerindeki değişimin gözlemlenebilmesini sağlamıştır. Bu doğrultuda çalışmada Adana-Mersin kentlerinde COVID-19 dönemini kapsayan yüksek çözünürlüklü uydu görüntüleri aracılığı ile yerel hava kalitesi/hava kirliliğinin yersel/zamansal ilişkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Ocak 2019'dan Ocak 2022'ye kadar olan hava kalitesinde etkili olan troposferik nitrojen dioksit (NO₂) konsantrasyonuna ilişkin 4 x 7 km yersel çözünürlükteki veriler Sentinel-5P uydusundan elde edilmiştir. Çalışma sonucunda endüstriyel ve ticari birimlerin en yüksek NO₂ konsantrasyonuna sahip olduğu görülürken, sürekli şehir yapısı, karayolları ve ilgili alanlarda konsantrasyon değerlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca şehir yapılarına ait sınıflarda NO₂ konsantrasyonu 2020 yılında en düşük değerlere sahip iken, 2021 yılında süreksiz şehir yapısı ve karayolları sınıfları en yüksek konsantrasyona sahiptir. Bu çalışma Sentinel-5P TROPOMI verilerinin yerel alanlarda hava kalitesi ve hava kirliliğinin izlenmesinde kullanılma kapasitesini göstermiştir. Sonuçlar NO₂ kirliliğinin izlenmesi ve düzenlenmesinde karar vericilerin çevresel kalite ve nüfus sağlık durumunun iyileştirilmesinde çözüm geliştirmeleri için gereklidir.

Spatial and Temporal Analysis of Tropospheric Nitrogen Dioxide (NO₂) in COVID-19 Pandemic: Adana-Mersin Region

Article Info

Received: 21.05.2022
Accepted: 26.07.2022
Online December 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1119418

Keywords

Air quality,
Atmospheric pollution,
COVID-19,
Nitrogen dioxide,
Sentinel 5P

Abstract: Air pollution is one of the vital problems for the sustainability of cities and public health. The change in human/industrial activities with COVID-19 has enabled air pollution to be observed. This study examines the spatial/temporal relationship of local air quality/air pollution through relatively high-resolution satellite images covering the COVID-19 period in Adana-Mersin cities. For this purpose, 4 x 7 km spatial resolution data on tropospheric nitrogen dioxide (NO₂) concentration from the Sentinel 5P were analyzed between January 2019 to January 2022. As a result of the study, industrial and commercial units have the highest NO₂ concentration, while the continuous urban area, highways, and related areas are higher value areas. In addition, while 2020 had the lowest values in the classes within the urban areas, 2021 had the highest concentration in the discontinuous urban areas and highway classes. This study also showed the capacity of Sentinel-5P TROPOMI data to monitor air quality and air pollution in local areas. In conclusion, monitoring and regulating NO₂ pollution are essential for a sustainable solution to improving environmental quality and population health status for decision-makers.

1. Giriş

Dünya nüfusunun artması ve buna bağlı olarak enerji ihtiyacının fosil yakıt kullanımı ile temin edilmesi insan sağlığı, bitki ve hayvan yaşamı üzerinde önemli endişe kaynağı olmaya devam etmektedir. Hava kirliliğinin ana nedenlerinden biri kentleşme, enerji tüketimi, ulaşım ve sanayidir. Ayrıca nüfus artışı ve hava kirleticilerine maruz kalma, çevrenin kalitesi ve insan sağlığı üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olması Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından dünyadaki en büyük çevresel sağlık riski olarak tanımlanmıştır (Mayer, 1999; Kampa & Castanas, 2008; Hou ve ark., 2019). Günlük hayatımızda karşılaştığımız en büyük hava kirleticileri partikül madde (PM), kükürt dioksit (SO₂), nitrojen dioksit (NO₂), ozon (O₃), karbon monoksit (CO) ve karbondioksit (CO₂) (Chen ve ark., 2007). Havadaki kirletici gazlardan biri olan nitrojen dioksit (NO₂), atmosferin hem troposfer, hem de stratosfer tabakasında bulunan önemli kirletici gazlardandır. Atmosfere özellikle fosil yakıtların ve biyokütlenin yanması ile girer. Bu bakımdan özellikle bu kirleticinin ölçümü önem arz etmektedir. NO₂, kentsel hava kirliliğinin en büyük bileşenlerinden biridir ve yer seviyesindeki O₃, PM ve asit yağmurunun habercisidir (Bechle ve ark., 2013). NO₂'nin ana kaynağı kömür, petrol ve gaz gibi fosil yakıtların yakılmasıdır (Inness ve ark., 2019). Avrupa Çevre Ajansı 2018 Hava Kalitesi raporuna göre, Avrupa şehirlerindeki nitrojen dioksitin %60'ından fazlası motorlu araç egzozundan gelmektedir (Avrupa Çevre Ajansı, 2018). Diğer NO₂ kaynakları, petrol ve metal arıtma, kömürle çalışan elektrik santrallerinden elektrik üretimi, diğer imalat sanayileri ve gıda işlemedir.

Hava kirleticilerinin etkisini azaltmak için güvenilir bir tahmin yöntemine ihtiyaç duyulmakla birlikte ve kontrolü noktasında hava kalitesinin sürekli ve doğru bir şekilde izlenmesi gerekmektedir (Hou ve ark., 2019). Geleneksel ölçümlerle karşılaştırıldığında, uzaktan algılama teknikleri izlenmeyen alanlar için tamamlayıcı bilgiler sağlama ve kara ve deniz yüzeyi sıcaklık gibi Dünya hakkında bilgi edinme yeteneğine sahiptir (Guo ve ark., 2019; Theys ve ark., 2019). Hava kalitesinin izlenmesi ve takibi noktasında 1978'de Toplam Ozon İzleme Aracının (TOMS), 1995'de Küresel Ozon İzleme Deneyi (GOME), 2004'de Ozon İzleme Aracının (OMI) ve 2017'de Sentinel 5P Troposferik İzleme Cihazı (TROPOMI) başta olmak üzere 40 yılı aşkın süredir uydulardan elde edilen veriler kullanılmaktadır (Burrows ve ark., 1999; Nacef ve ark., 2016; Khorrami ve ark., 2019). Uyduların teknolojileri ve görüntü işleme metodlarının gelişimi sayesinde atmosferik gözlemlerin yapılması zaman ve kapsam açısından daha da kolaylaşmıştır. Uzaktan algılama ile atmosferik ölçümlerin yapılabildiği uydulardan birisi de Sentinel-5P'dir. Copernicus Sentinel-5P uydusu Avrupa Uzay Ajansı (ESA), Avrupa Komisyonu, Hollanda Uzay Ofisi (NSO), endüstri, veri kullanıcıları ve bilim adamları arasındaki yakın işbirliğinin bir sonucu geliştirilmiş ve *TROPospheric Monitoring Instrument* (TROPOMI) cihazını taşımaktadır. TROPOMI verileri bilim adamları ve mühendisler tarafından birçok alanda değerlendirilmektedir. Bunlardan bir tanesi son yıllarda dünya gündemini yakından etkileyen COVID-19 salgınında küresel düzeyden (Nicola ve ark., 2020) bölgesel ve yerel ölçeğe (Brickell ve ark., 2020) kadar hava kalitesinin izlenmesidir. Dünya çapındaki halk sağlığı sisteminde yaşanan zorlukların ve afetlerin ötesinde, ekonomik açıdan ani bir değişikliğe yol açan işletmelerin, eğitim tesislerinin ve fabrikaların geçici olarak kapatılması, trafik kısıtlamaları, uçuşların durdurulması, sokağa çıkma yasağı gibi uygulamalar hayata geçirilmiş nüfusun iş ve diğer amaçlar için hareketliliği üzerinde derin bir etkisi olmuştur (Bonaccorsi ve ark., 2020). Pandemi döneminde sosyal ve ekonomik işlevleri sürdürmek için evde çalışma ihtiyacı ulaşım ve trafik üzerinde olumlu katkılar sağlamıştır (Beck ve ark., 2020). Çevresel olumlu etkiler, trafik ve endüstriyel kirliliğin sınırlandırılmasından (Muhammad ve ark., 2020) yıkıcı ekonomik uygulamaların ciddi şekilde sınırlandırılmasına (Paudel, 2021) ve atmosferdeki NO₂ konsantrasyonunun azalmasına (Conticini ve ark., 2020; Dutheil ve ark., 2020; Filippini ve ark., 2020; Ji & Chang, 2020; Le ve ark., 2020; Shehzad ve ark., 2020; Siciliano ve ark., 2020) kadar toplum ve ekonomi için bir fayda olarak bulunmuştur. Mart 2020'de Avrupa Uzay Ajansı, trafik ve enerji endüstrisi kirlilik seviyesinin belirlenmesinde önemli bir gösterge olarak Sentinel-5P TROPOMI NO₂ verilerini kullanarak Çin için pandemik krizin etkilerini yayınladı (ESA, 2020). Bu, TROPOMI sensör verilerinin uzamsal etkilerinin zamansal olarak modellenmesi ve haritalanması önemli bir fırsat olmuştur (Bauwens ve ark., 2020; Cameletti, 2020; Kaplan & Avdan, 2020; Mesas-Carrascosa ve ark., 2020; Ogen, 2020; Stratoulas & Nuthammachot, 2020; Virghileanu ve ark., 2020; Sekmoudi ve ark., 2022). Bu kapsamda yapılan çalışmalardan birisi ESA Copernicus Sentinel-5P ile Pandemi süresince Avrupa'daki azot dioksit kirliliğinin izlenmesi çalışmasıdır (Virghileanu ve ark., 2020). Türkiye'nin pandemi sürecindeki yersel-zamansal analizini içeren çalışmalar da yapılmıştır (Ghasempour ve ark.,

2021; Sünsüli ve Kalkan, 2022). Ghasempour ve ark. (2021) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, TROPOMI sensör verileri aracılığıyla tüm Türkiye'ye ait NO₂ ve SO₂ yoğunluklarındaki değişim Ocak 2019'dan Eylül 2020'ye kadar olan dönem için aylık olarak haritalanmıştır. Çalışmada İstanbul kentsel alanı, kırsal alanı ve kent trafiğinden elde edilen yersel ölçümler ile TROPOMI uydu verileri arasındaki korelasyon analiz edilmiştir. Analiz sonuçları doğrultusunda NO₂ konsantrasyonu için kentsel alanlarda %70, kırsal alanlarda %83 ve kent trafiğinde ise %65 ilişki bulunmuş iken SO₂ konsantrasyonu için herhangi bir ilişki tespit edilmemiştir. Sünsüli & Kalkan (2022) ise Marmara Bölgesi'nde 2019-2021 yıllarındaki Temmuz ve Aralık aylarındaki NO₂ konsantrasyonundaki değişimi incelemiştir. TROPOMI uydusundan elde edilen yersel veriler ölçüm verileriyle karşılaştırarak yüksek korelasyonun sağlandığını (%85) tespit etmişlerdir. Hava kirliliğinin izlenmesinde Sentinel 5P uydu görüntülerinin etkin bir şekilde kullanılabilir olduğunu ortaya koymuşlardır.

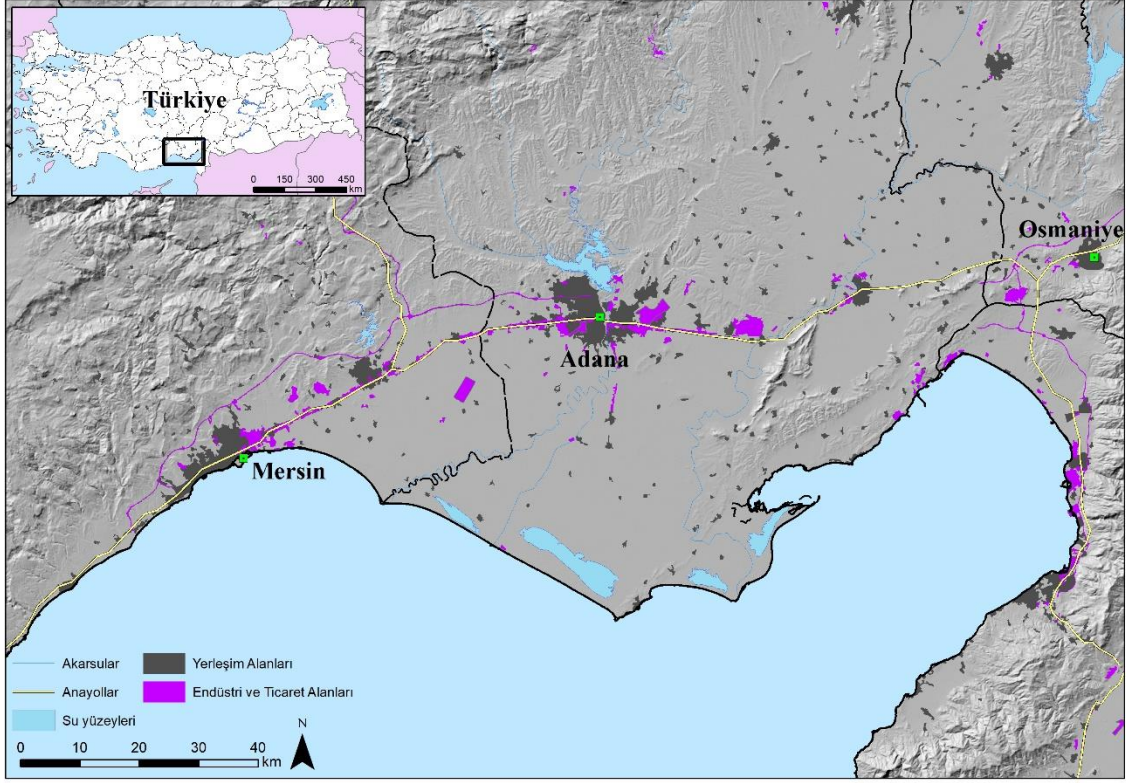
Bu doğrultuda çalışmada COVID-19 pandemi döneminde sanayi bakımından önemli olan Adana-Mersin bölgesinde 2019-2021 yılları arasındaki troposferik NO₂ değerlerindeki değişimin konumsal ve zamansal değişimlerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Değişimin tespit edilmesinde Sentinel-5P uydu görüntülerinden faydalanarak karşılaştırmalı analizler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çevresel Bilginin Koordinasyonu (Coordination of Information on the Environment - CORINE) 3. düzey arazi örtüsü/arazi kullanımı (AÖ/AK) sınıfları doğrultusunda yorumlanmıştır. Sonuçların yorumlanmasında CORINE sınıflarının ve yüksek zamansal çözünürlüklü uydu verilerinin kullanılması yönü ile çalışma özgündür.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Çalışma alanı

Çalışma alanı olarak belirlenen Adana ve Mersin ekonomisi, sanayi ve üretim açısından ülkemiz ve Doğu Akdeniz Bölgesi için önemli bir yere sahiptir (Şekil 1). Adana ve Mersin illerini kapsayan Çukurova bölgesi, Marmara havzasına alternatif bir gelişme odağı ve metropoliten çekim merkezi olarak gösterilmektedir. Önemli sanayi ve lojistik merkezine sahip olan bölgede tarım ve tarıma dayalı sanayisi, turizm ve lojistik sektörü ile ülkenin en önemli iktisadi gelişme merkezlerinden biridir. Bölge illerinden Adana, sanayileşmenin öncü şehirlerinden olurken, Mersin limanı sayesinde ticarete ilerlemektedir. Akdeniz Bölgesi ve TR62 Bölgesi içerisinde, Türkiye'nin önde gelen metropol niteliğine sahip kentlerine alternatif olarak gelişen illerimizdir. Stratejik konumu, coğrafi, tarihsel, kültürel değerleri ve özgün dinamikleriyle Akdeniz'i İç Anadolu ve Güneydoğu Anadolu ve hatta Doğu Anadolu bölgelerine bağlayan Akdeniz yerleşmeleridir (Çukurova Kalkınma Ajansı, 2015).

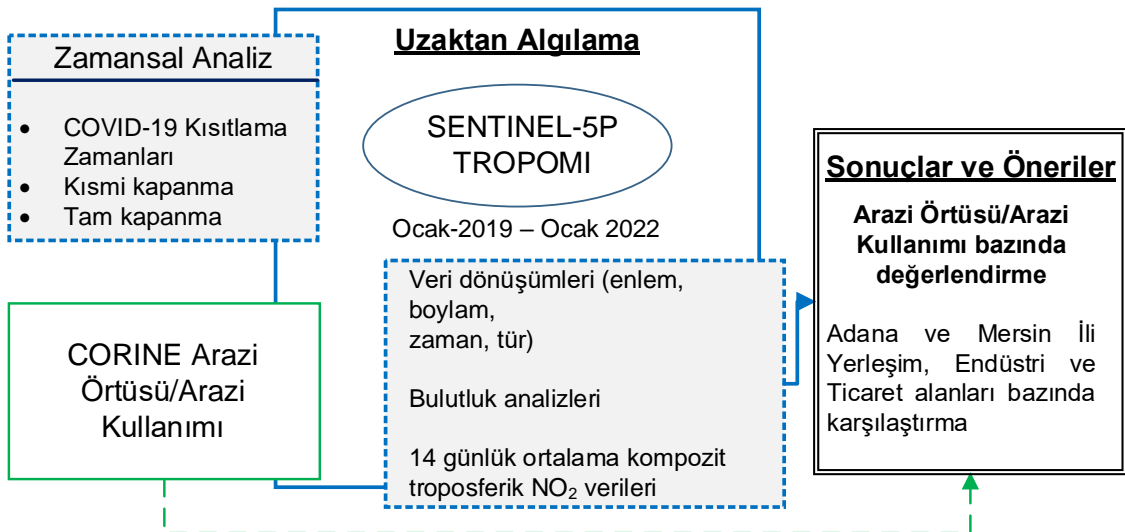
Sanayi, ısınma, ulaşım ve enerji üretimi gibi alanlarda fosil yakıt kullanılarak gerçekleştirilen yanma faaliyetleri havada kirliliğe neden olmaktadır. Bunun dışında altyapı faaliyetleri, kentsel dönüşüm faaliyetleri, her türlü hafriyat, maden çıkartılması ve taşınması, tarımsal faaliyetler, anız yakılması, orman yangınları ve diğer yangınlar da insan kaynaklı hava kirliliğinin nedenleri arasındadır. Son yıllarda bölgedeki nüfus ve kentleşmedeki artış enerji tüketimi ile beraber enerji üretimini de artırmıştır. Enerji üretiminde kullanılan kömür, mazot ve LPG gibi petrol türevlerinden oluşan fosil yakıt kullanan tesisler havaya CO₂, SO₂, CO, NO₂, Pb bileşikler gibi kirletici gaz salınmasına sebep olmaktadır. Kentsel alanlarda kış aylarında (Ekim-Mart), ısınma amacıyla düşük kalorili, yüksek kükürt ve kül oranı içeren kömürlerin kullanılması sonucu havaya salınan SO₂, CO, NO₂ gibi kirletici gaz emisyonları ile küçük havada asılı partikül maddeler nüfusun yoğunlaştığı bölgelerde hava kirliliğe neden olmaktadır. Trafiğin yoğun olduğu zamanlarda ve alanlarda araçlardan salınan emisyon miktarları ise önemli düzeydedir. Örneğin kent merkezlerindeki CO emisyonlarının yüzde 70-90'ından, azot oksit (NO) emisyonlarının yüzde 40-70'inden, hidrokarbon emisyonlarının yüzde 50'sinden ve şehir bazında kurşun emisyonlarının tamamından motorlu taşıtlar sorumludur (THEP, 2020).



Şekil 1. Çalışma alanı.

2.2. Yöntem

Çalışmada takip edilen metodoloji 4 aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, yersel ve zamansal analizlerde konsantrasyon değişiminin gözlemlenmesi için önemli olan COVID-19 pandemisine ait tarihler belirlenmiştir. İkinci aşamada NO₂ ölçümlerine ilişkin yersel ve zamansal uzaktan algılanmış veriler Sentinel-5P uydusundan elde edilmiştir. Üçüncü aşamada veri dönüşümlerini, bulutluluk analizlerini ve 14 günlük kompozit troposferik NO₂ verilerinin üretilmesini içeren veri analizleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak bulgular doğrultusunda 3. düzey CORINE arazi örtüsü sınıfları dikkate alınarak sonuçlar yorumlanmış ve öneriler geliştirilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Çalışmanın akış diyagramı.

2.2.1. Yersel-Zamansal analiz tarihlerinin belirlenmesi

Çalışmanın birinci aşamasında COVID-19 pandemi dönemindeki önemli tarihler belirlenmiştir. COVID-19 dönemi sırasında alınan kısıtlamaların öncesi ve sonrası ile yersel ve zamansal ilişkisini araştırmak için Ocak 2019'dan Ocak 2022 tarihleri arası verileri Avrupa'daki koronavirüs pandemisinin gelişimine göre seçilmiştir. Avrupa'da koronavirüs pandemisi 24 Ocak'ta Fransa'da ilk ilan edilen vakayla başladı, ancak sokağa çıkma yasağı ilk olarak 8 Mart'ta Kuzey İtalya'daki Lombardiya bölgesinde, ardından Fransa, İspanya, Almanya, Romanya, Polonya'daki diğer bölgelerde uygulandı. 13 Mart'ta Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ), yeni vakaların sayısı Çin'den daha fazla olduğu için Avrupa'yı aktif bir COVID-19 pandemi merkezi olarak ilan etti. Dünya geneline yayılan COVID-19 salgınının Türkiye'de tespit edilen ilk vaka Sağlık Bakanlığı tarafından 11 Mart 2020 günü açıklandı. 16 Mart'tan 2020'den itibaren eğitimlere ara verilmeye başlandı ve pandemi kısıtlamaları başladı. 11-12 Nisan 2020'de ise, ilk kez geniş çaplı bir sokağa çıkma yasağı ilan edildi. 17-19 Nisan 2020, 23-26 Nisan 2020, 1-3 Mayıs 2020, 23-26 Mayıs 2020 tarihleri arasında tam kapanma ilan edilmiştir. 14 Nisan-28 Nisan 2021 tarihleri arasında gece ve hafta sonları sokağa çıkma yasağı, 29 Nisan 2021-17 Mayıs 2021 tarihleri arasında ise tam kapanma ilan edilmiştir. 17 Mayıs 2021'den 1 Haziran 2021'e kadar kademeli (hafta sonları ve gece kapanma) normalleşme dönemi devam etmiştir. 1 Haziran 2021-1 Temmuz 2021 arasında da kademeli normalleşme süreci devam ederek 1 Temmuz 2021 sonrasında normalleşme dönemine girilmiştir (Türkçe Ansiklopedi, 2022).

2.2.2. Uzaktan algılanmış verilerin elde edilmesi

Çalışmanın ikinci aşamasında pandemi dönemi ile uyumlu olacak uydu görüntü tarihleri belirlenmiş ve veriler elde edilmiştir. Uzaktan algılanan hava kirliliği verilerinin yüksek konumsal ve zamansal çözünürlükte geniş kapsama alanı içermektedir. ESA Copernicus uzay araştırmaları tarafından 2017 yılında fırlatılan Sentinel 5P uydusu hava kalitesi ve iklimi etkileyen çeşitli atmosferik gazların, aerosollerin ve bulut dağılımlarının yoğunluklarını izlemektedir. Ölçümler, TROPOMI adı verilen son teknoloji cihazla yapılır. TROPOMI, Dünya'nın atmosferinden ve yüzeyinden uzaya yansıyan veya saçılan güneş radyasyonunu algılayan çok bantlı bir görüntüleme spektrometresidir. Sentinel 5P, tüm dünyada yoğun ölçümlere erişim sağlayarak her 24 saatte bir tüm dünyadan veri alabilir. TROPOMI, ultraviyole ve görünür (270-500 nm), yakın kızılötesi (675-77 nm) ve kısa dalga kızılötesi (2305-2385 nm) aralığında birçok spektral banda sahiptir. Bu spektral bantlar ile azot dioksit (NO₂), ozon (O₃), kükürt dioksit (SO₂), metan (CH₄) ve karbon monoksit (CO) gibi geniş bir yelpazedeki atmosferik gazların ölçülmesini sağlar (Copernicus, 2018). Veriler açık erişime sahiptir ve ESA Copernicus Open Access Hub'dan (Copernicus, 2022) indirilebilir. Çalışmada günlük olarak elde edilen veriler indirilerek bulutluluk hatalarını giderildikten sonra 14 günlük ortalamalar alınmıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan Sentinel 5P TROPOMI görüntü tarihleri

2019 yılı	2020 yılı	2021-2022 yılı
31 Aralık 2018- 29 Aralık 2019 (26 adet 14 günlük kompozit görüntü)	30 Aralık 2019-27 Aralık 2020 (24 adet 14 günlük kompozit görüntü)	28 Aralık 2021-6 Şubat 2022 (29 adet 14 günlük kompozit görüntü)

*Görüntüler 14 günlük kompozitler halinde oluşturulup Pazartesi gününden başlayacak şekilde oluşturulmuştur.

2.2.3. Veri analizi

Çalışmanın üçüncü aşaması elde edilen uydu görüntülerinden nitrojen dioksit (NO₂) konsantrasyonuna ilişkin verilerin elde edilmesidir. Adana-Mersin ili çevresinde 4 x 7 km yersel çözünürlükte elde edilen 14 günlük ortalama troposferik nitrojen dioksit (NO₂) konsantrasyonu verileri analiz edilmiştir. Veri işleme metodolojisi Sentinel-5P Seviye 2 NO₂ verileri için Sentinel uyduları için geliştirilmiş olan SNAP yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Günlük troposferik NO₂ sütun yoğunluğu, Seviye 2-NO₂ ürünlerinin toplam sütunlarından türetilmiştir ve veriler Seviye 2'den Seviye 3'e dönüştürülmektedir. Bu dönüştürme işlemi değişkenleri (veri adları ve veri türleri) boyut (zaman, enlem ve boylam) açısından düzeltmektedir. 185x250 km²'lik bir alanı kapsayan çalışma alanı oluşturularak indirilen veriler çalışma alanına göre düzenlenmiştir. İkinci olarak, bulutların neden

olduğu hataları ortadan kaldırmak için veriler 75'in üzerinde bir yoğunluk değerine (*tropospheric_NO₂_column_number_density_validity* > 75) göre filtrelenmiştir. Üçüncü olarak, günlük troposferik NO₂ sütun sayısı yoğunluğu, tüm çalışma alanını kapsayan tek bir raster verisi olarak $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ birimlerinde türetilmiştir. 14 günlük ortalama troposferik NO₂ sütun yoğunluğu ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) mozaikleri, elde edilen katmanların aritmetik ortalaması kullanılarak üretilmiştir.

2.2.4. Sonuçların yorumlanması

Çalışmada son olarak 2019-2021 tarihleri arasındaki 14 günlük troposferik NO₂ konsantrasyonu verileri Copernicus Arazi İzleme Servisi'nden temin edilen CORINE 3. Düzey AÖ/AK sınıfları düzeyinde incelenmiştir. CORINE sınıflaması Avrupa Çevre Ajansı (AÇA)'nın belirlediği kriterler ve sınıflandırma sistemi doğrultusunda AÇA'ya üye tüm ülkeler için aynı temel verilerin yönetilmesi ve standart bir veritabanının oluşturulması amacıyla geliştirilmiştir. Sınıflamada yapay bölgeler, tarımsal alanlar, ormanlar ve yarı doğal alanlar, sulak alanlar ve su yapılarına ait alt düzeyler değerlendirilmiştir. Avrupa Çevre Ajansı kriterleri ve sınıflama birimlerine göre 3. düzeyde 44 AÖ/AK sınıfı uzaktan algılama ve Coğrafi Bilgi Sistemleri yardımıyla tespit edilmektedir (Avrupa Çevre Ajansı, 2018). Özellikle tam kapanma ve kısmi kapanma zamanlarındaki konsantrasyonlar her bir arazi örtüsü için pandemi öncesi ve sonrası değerler ile karşılaştırılmıştır. Böylece COVID-19 pandemisinin hava kalitesinde önemli bir gösterge olan NO₂ konsantrasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca üretilen bu veriler Adana ve Mersin ili kent merkezi ve ana sanayi bölgelerinde aylık analizleri yapılarak NO₂ yoğunluğunun zaman içindeki değerleri şekil ve grafikler üzerinde gösterilmiştir.

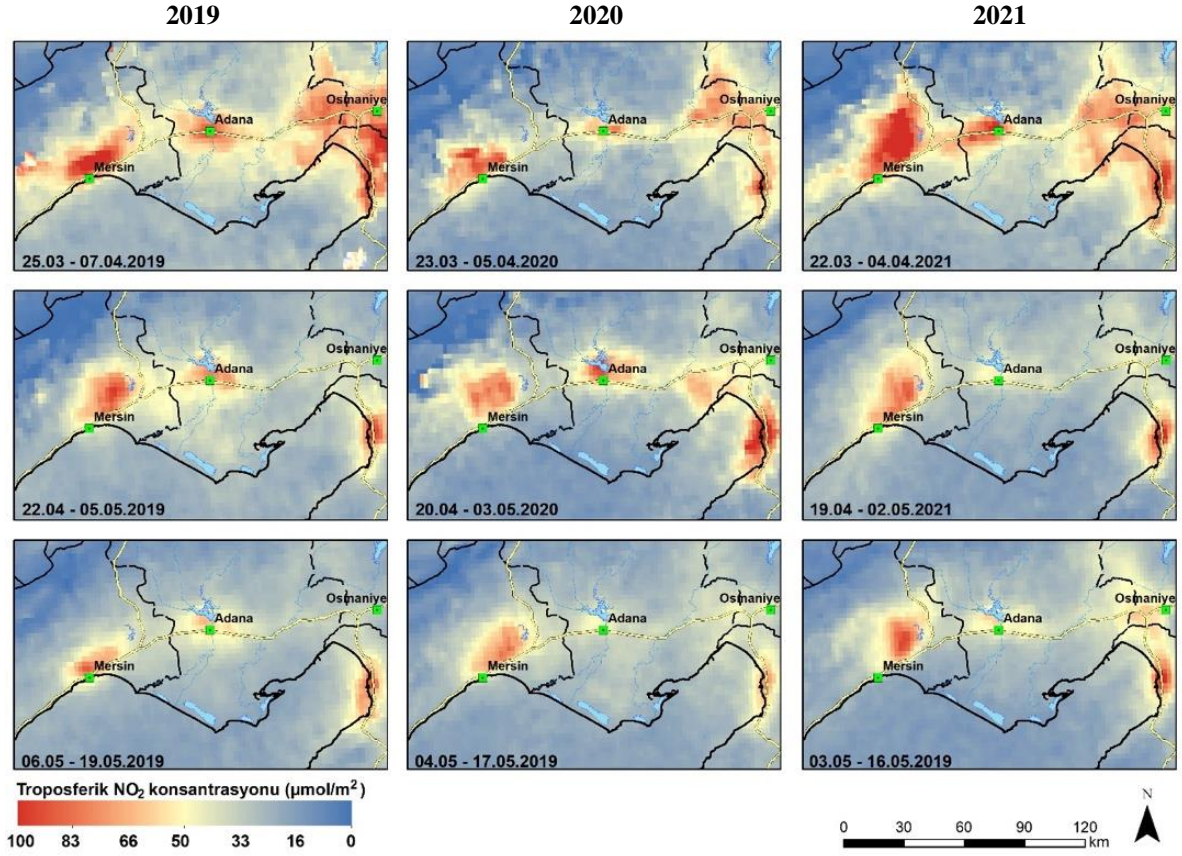
3. Bulgular

Çalışmada, ESA Copernicus Sentinel-5P ürünlerine dayalı olarak Ocak 2019- Ocak 2022 dönemi arasında tam kapanma ve kısmi kapanma tarihleri ortaya konularak 14 günlük periyotlarda Adana-Mersin Bölgesi üzerinde troposferik NO₂ verileri elde edilmiştir. Günlük veriler Copernicus Open Access Hub tarafından indirilmiş, veri türü, enlem-boylamı düzeltilmiş, bulutluluk analizi yapılarak bulutlu ve ekstrem değerler çıkarılmış ve 14 günlük ortalama veriler haline dönüştürülmüştür.

3.1. NO₂'nin genel sonuçları

Sentinel-5P görüntülerinden elde edilen Troposferik NO₂ için Ocak 2019- Ocak 2022 dönemi için COVID-19 dönemindeki etkisinin anlaşılması amacıyla yoğun karantina dönemlerini kapsayan görüntüler Şekil 2'de verilmiştir. NO₂ konsantrasyonu haritasına göre NO₂ değerleri kent merkezlerinde ve sanayi alanlarında yoğunlaştığı, pandeminin başladığı 2020 yılında 2019 ve 2021 yılına göre daha düşük değerlere sahip olduğu açıkça görülmektedir. COVID-19 pandemisi nedeniyle Sağlık Bakanı tarafından 11.03.2020 tarihinde açıklanan karantina önlemleri sonucu (büyükşehirlerdeki seyahat yasakları, evden çalışma vb.) hareketlilik ve trafikte düşüş yaşanmıştır. Ulaşımında kullanılan fosil yakıtların azalmasının kükürtdioksit kirliliğini azalttığı uydu verilerinde açıkça görülmektedir ancak bu azalma trafiğin tekrar artması nedeniyle tekrar yükselmektedir.

Türkiye genelinde endüstriyel faaliyetlerinin ve araç trafiğinin yoğun bir şekilde durmasının etkisi olarak, hava kirliliğinin iyileştirilmesinde önemli parametre olan NO₂ konsantrasyonu 2020 yılı Nisan ayının sonuna kadar ve 2020-2021 kış aylarında önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum Avrupa için de benzer sonuçları göstermektedir. Nisan ayının sonunda, daha önce yüksek düzeyde hava kirliliğine sahip birçok Avrupa şehri, NO₂ parametreleri de dahil olmak üzere mükemmel hava kalitesi indeksi değerleri bildirmiştir (Virghileanu ve ark., 2020). Çalışmada hedeflenen bölgesel analiz ile Adana-Mersin Bölgesindeki NO₂ kirliliği farklılıklarının yersel dağılımını ve kirlilik kaynakları ile kentsel-endüstriyel alanlar arasındaki ilişkiyi anlamak için önemlidir. Pandemi sürecinde tam kapanma ilan edilen zamanlarda görüntülenen Şekil 3'teki haritalar, kentsel ve endüstriyel alanlar ile NO₂ kirlilik noktaları arasındaki doğrudan ilişkiyi açıkça vurgulayarak, NO₂ emisyon kaynaklarıyla ilgili "Pandeminin hava kalitesine olumlu etkisi olmuştur" hipotezini doğrulamaktadır. Ayrıca, hava kütlesi hareketlerinin kirlenici dağılımı ve dağılımı üzerindeki baskın rolünü göstermektedir. Örneğin, Mersin ilinde denizden gelen rüzgarın yönünü takip ederek kuzeye doğru kirliliğin yayılması coğrafi koşulların izlerini bırakmaktadır.



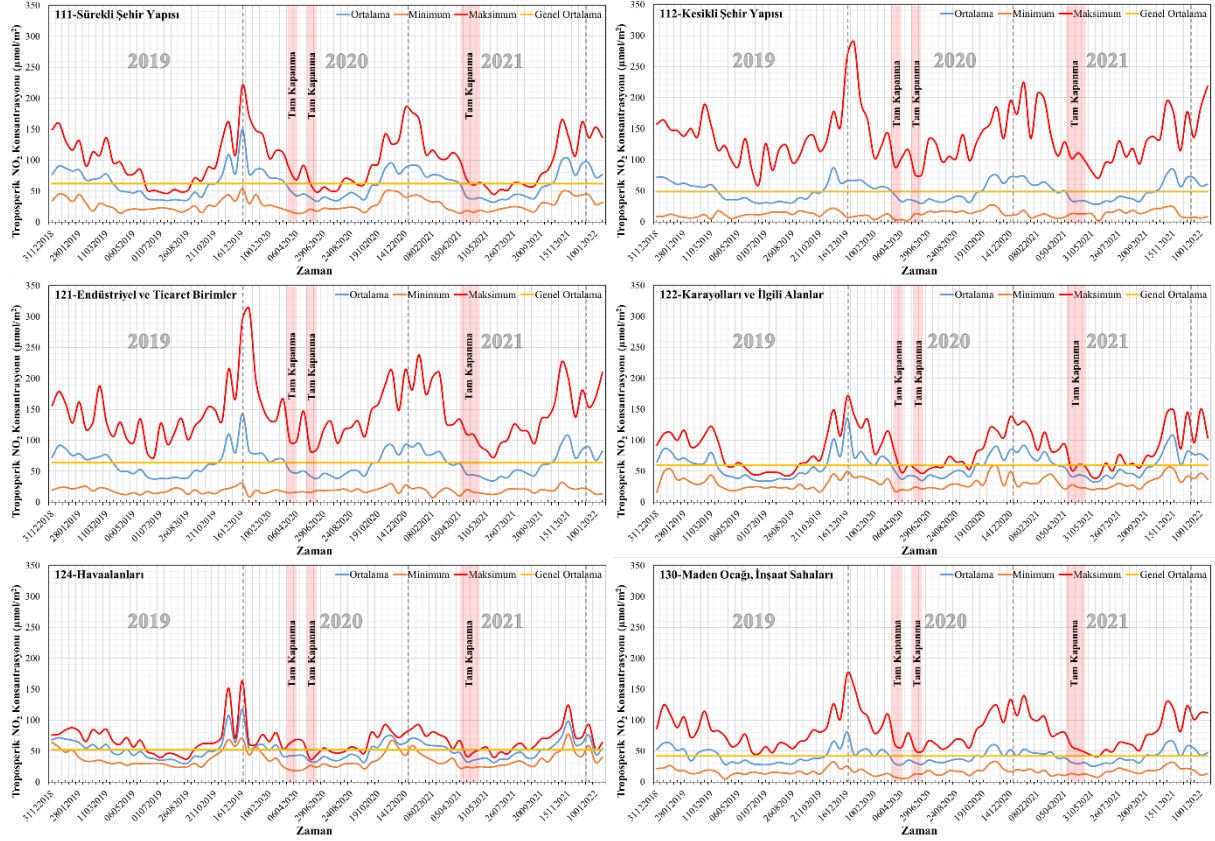
Şekil 3. 2019, 2020 ve 2021 yılları için farklı tarihlerdeki 14 günlük ortalama troposferik NO₂ konsantrasyonları.

3.2. CORINE AÖ/AK düzeyinde NO₂ konsantrasyonuna ait sonuçlar

NO₂ kirliliğinin ayrıntılı bir değerlendirmesi, kirlilik kaynaklarının hava kalitesi üzerindeki rolünün daha iyi anlaşılması açısından CORINE 3. düzey AÖ/AK verileri düzeyinde analizler gerçekleştirilmiştir. CORINE AÖ/AK sınıflamasında 3. Düzeyde toplam 44 sınıf yer alırken çalışmada alanda yer alan 15 tane sınıf değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar CORINE AÖ/AK sınıfları düzeyinde trafik yoğunluklarında ve sanayi faaliyetlerinde meydana gelen kısa süreli bir azalma ile karakterize edilen normalleşme sürecinden COVID-19 salgını ile alınan önemlerin NO₂ kirlilik dinamiklerini üzerindeki etkileri vurgulanarak troposferik durumu ortaya çıkarmaktadır. 06.06.2008 tarihli 26898 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe giren Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği’ne göre insan sağlığının korunması için belirlenen NO₂ limit değerleri saatlik 200 µg/m³ (~231 µmol/m²) iken yıllık 40 µg/m³ (~46 µmol/m²)’tür. Saatlik alt değerlendirme eşiği 100 µg/m³ (~115 µmol/m²) ve üst değerlendirme eşiği 140 µg/m³ (~161 µmol/m²)’tür. Yıllık alt değerlendirme eşiği 26 µg/m³ (~30 µmol/m²) ve üst değerlendirme eşiği 32 µg/m³ (~37 µmol/m²)’tür.

CORINE AÖ/AK sınıflarına göre ilk olarak kentsel alanlar için troposferik NO₂ konsantrasyonu incelenmiştir. Buna göre Eylül ayından Ocak ayına kadar artışın gözlendiği ve Ocak ayından Haziran ayına kadar azaldığı görülmektedir. 2019 ve 2020 yılının Nisan ayına kadar NO₂ kirliliği seviyesinde önemli bir değişiklik bulunmamaktadır. Bu dönemler ekonomik faaliyetlerin normal durum olduğu ve karantina süreçlerinin bulunmadığı dönemdir. 2020 yılında karantinaların ilk başladığı Nisan ayında kentlerde, endüstriyel ve ticaret alanlarında ve karayollarında NO₂ konsantrasyonunun önemli derecede düştüğü açıkça görülmektedir. 2021 yılında da kısmi kapanma ve tam kapanma uygulamalarında önemli oranda düşüşler görülmektedir. 14 günlük ortalama NO₂ konsantrasyonu dağılımları CORINE 3. düzey ölçeğinde yerleşim alanları için minimum, ortalama ve maksimum değerleri verilmiştir (Şekil 4).

Kirletici kaynağının yüksek olduğu endüstriyel ve ticaret alanlarında ortalama NO₂ konsantrasyonu 64 µmol/m² ile en yüksek değerdedir. Bunu ortalama 62 µmol/m² ve 60 µmol/m² değerle sürekli şehir yapısı ve karayolları ve ilgili alanlar takip etmektedir. Şehir yapılarında en düşük NO₂ konsantrasyonu ise sırasıyla maden ocakları (42 µmol/m²), kesikli şehir yapısı (49 µmol/m²) ve havaalanlarıdır (53 µmol/m²). Bu alanlar yoğun kent dokusundan uzakta konumlandığı için kirletici etkilere daha az maruz kalmaktadır. Şehir yapılarının NO₂ konsantrasyonlarının üç yıllık ortalaması genel olarak yönetmelikte belirtilen limit değer (46 µmol/m²) üzerindedir.

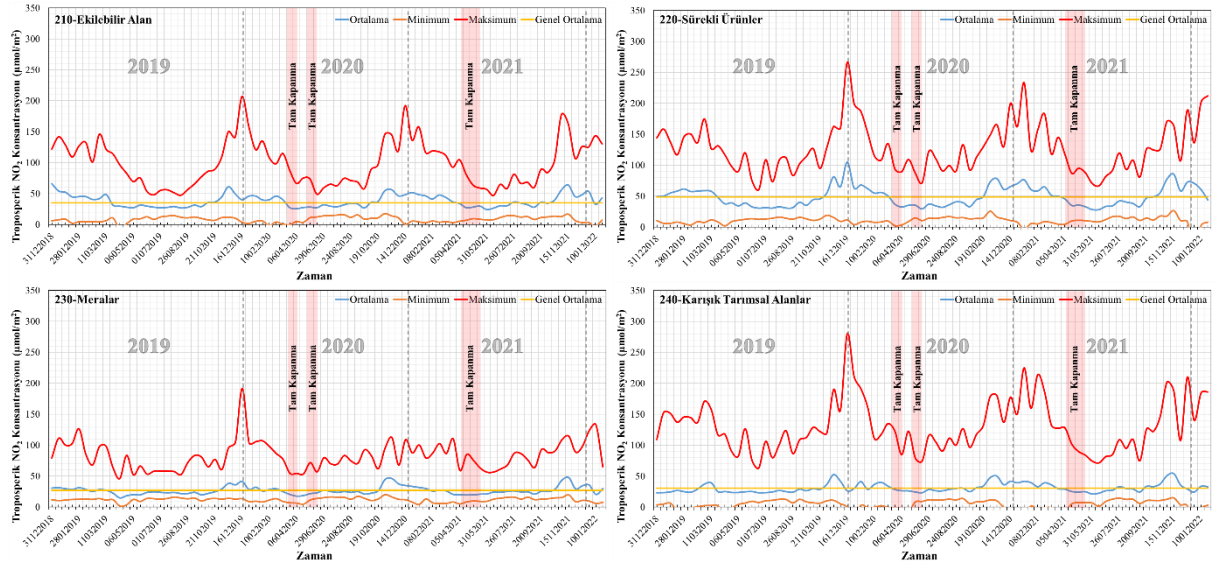


Şekil 4. CORINE AÖ/AK göre şehir yapıları için 2019, 2020 ve 2021 yılları 14 günlük troposferik NO₂ dağılımları.

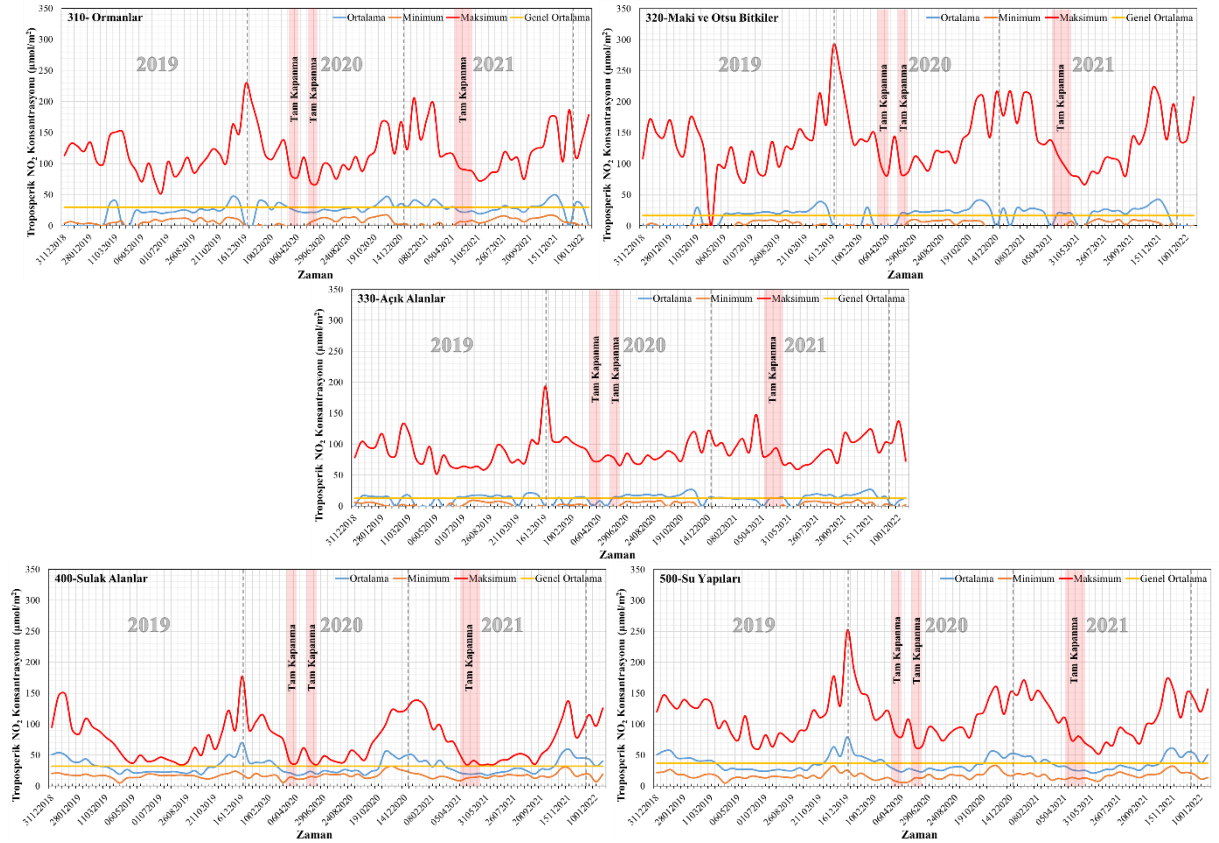
İkinci olarak tarımsal alanlar için NO₂ konsantrasyonu değerlendirilmiştir. Ekilebilir alanlar, sürekli ürünler ve karışık tarımsal alanlarda NO₂ konsantrasyonu her üç yılda da Haziran ayının ortasında (14-16 Haziran) en düşük seviyede olurken, Aralık-Ocak aylarında ise en yüksek seviyededir. Meralarda ise en yüksek değer Aralık 2019 - Ocak 2020 aylarında meydana gelirken, 2020 ve 2021 yılında bu aylar daha düşük değere sahiptir. Tarımsal alanlarda ilk kapanma süreçlerinin başladığı 6 Nisan 2020 tarihinde NO₂ konsantrasyonunda düşüş gözlemlenmiştir. Bu değer 2019 ve 2021 yıllarına göre önemli farklılıklar göstermektedir (Şekil 5). Buna göre ortalama NO₂ konsantrasyon değerleri sırasıyla sürekli ürünler (49 µmol/m²), ekilebilir alanlar (35 µmol/m²), karışık tarımsal alanlar (31 µmol/m²) ve meralar (27 µmol/m²) gelmektedir. Tarımsal alanlar başlığı altındaki sınıfların NO₂ konsantrasyonlarının üç yıllık ortalaması dikkate alındığında sürekli ürünler limit değerinin üzerinde yer alırken, diğer sınıflar yönetmelikte belirtilen limit değer (46 µmol/m²) altındadır.

Son olarak Ormanlar ve yarı doğal alanlar, sulak alanlar ve su yapıları için CORINE AÖ/AK sınıflarına göre troposferik NO₂ konsantrasyonu incelenmiştir. Ortalama NO₂ konsantrasyon değerleri 0-25 µmol/m² arasında değişmektedir. Bu değer ormanlarda ortalama 30 µmol/m², maki ve otsu bitkilerde 16 µmol/m², açık alanlarda 12 µmol/m²'dir. Sulak alanlarda ve su yapılarında ise sırasıyla ortalama 32 µmol/m² ve 37 µmol/m²'dir. Bu değerler yönetmelikte belirtilen limit değerinin altındadır. Ortalama NO₂ değerleri doğal ve yarı doğal alanlarda kentsel alanlara göre daha düşük çıkmıştır (Şekil 6). NO₂ konsantrasyonu kentsel kullanımdan kaynaklı olarak yerleşim bölgelerinde yoğunlaşarak

yüksek değere sahip olurken, kırsal ve sulak alanların kirletici kaynağından uzak olmasından dolayı düşük NO₂ konsantrasyonu bulunmaktadır.



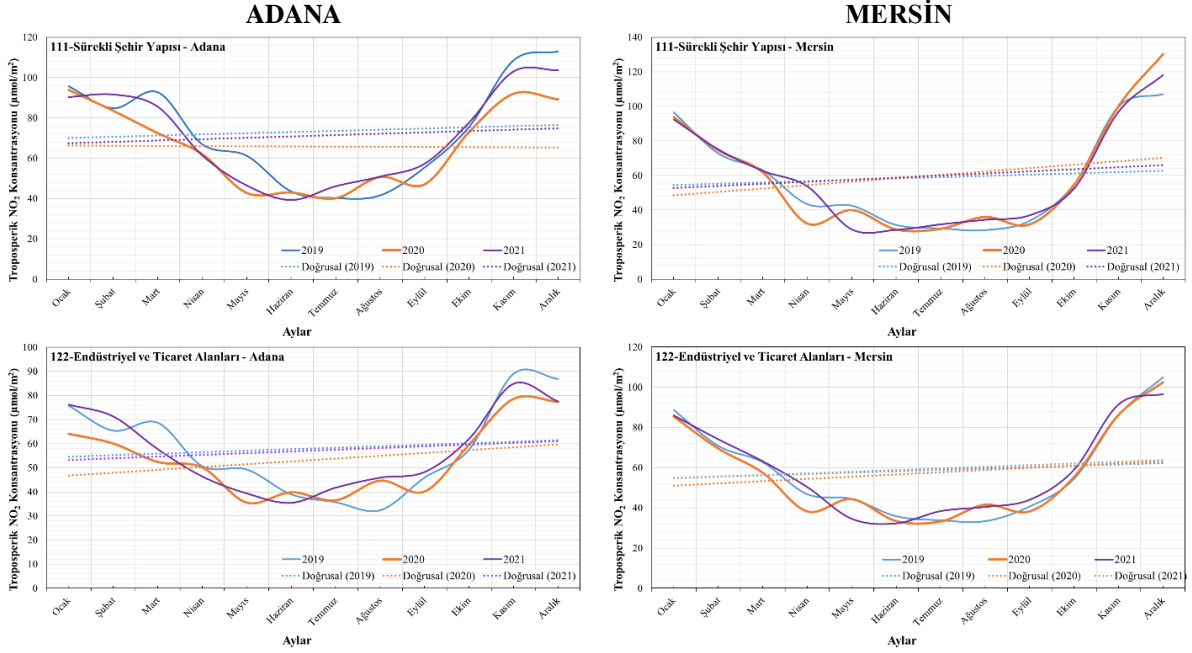
Şekil 5. CORINE AÖ/AK göre tarımsal alanlar için 2019, 2020 ve 2021 yılları 14 günlük troposferik NO₂ dağılımları.



Şekil 6. CORINE AÖ/AK'ya göre ormanlar ve yarı doğal alanlar, sulak alanlar ve su yapıları için 2019, 2020 ve 2021 yılları 14 günlük troposferik NO₂ dağılımları.

3.3 Adana ve Mersin iline ait NO₂ konsantrasyonu

CORINE AÖ/AK sınıfları sonuçlarına göre endüstriyel ve ticaret alanları ile sürekli şehir yapısını en yüksek NO₂ konsantrasyonuna sahiptir. Bu yüzden NO₂ konsantrasyonunun Adana ve Mersin ana yerleşim lekesindeki aylık değişimleri bu iki CORINE düzeyleri için değerlendirilmiştir (Şekil 7). Buna göre Adana kenti NO₂ konsantrasyon değeri trendleri genel olarak Mersin kentinden yüksektir. Adana kentinde üç yıllık NO₂ dağılımları sürekli şehir yapısında ortalama 72 µmol/m² ve endüstriyel ve ticaret alanlarında 60 µmol/m²'dir. Kentte sürekli şehir yapısı düzeyindeki ortalama NO₂ konsantrasyonu pandemi önlemlerinin en yoğun uygulandığı 2020 yılında en düşük değerlere (67 µmol/m²) sahip iken 2019 değerleri en yüksek değerlere (76 µmol/m²) sahiptir. Pandemi sonrası koşullarda 2021 yılı değerleri (71 µmol/m²) 2020 yılı değerlerinden yüksek olmakla birlikte pandemi öncesi değerlere (2019 yılı) ulaşmamıştır. Ocak ayında konsantrasyon değerleri arasındaki farklılıklar çok azdır. Aralık ayına doğru NO₂ konsantrasyonundaki trend 2019 ve 2021 yıllarında hızlı bir şekilde artarken, 2020 yılında daha düşük trende sahiptir. Aralık ayında pandemi dönemi NO₂ konsantrasyonu diğer yıllarla en yüksek farka sahiptir. Endüstriyel alanlarda ise bu durum tam tersidir. Ocak-2020 NO₂ konsantrasyonu değerleri ile Ocak 2019 ve 2021 yıllarındaki fark fazla iken bu fark Aralık ayına doğru azalmaktadır. Endüstriyel alanlardan kaynaklı NO₂ salınımı Aralık ayına doğru artış göstermektedir ve bu artış pandemi döneminde hız kazanarak 2019 ve 2021 yılları değeri ile az bir farklılık göstermektedir.



Şekil 7. 2019, 2020 ve 2021'deki Sentinel 5P TROPOMI verilerine göre Adana ve Mersin ili yerleşim alanı ile endüstriyel ve ticaret alanlarında aylık NO₂ değerlerinin karşılaştırılması.

Mersin kentinde ise NO₂ dağılımları sürekli şehir yapısında 61 µmol/m² ve endüstriyel ve ticaret alanlarında 62 µmol/m²'dir. Mersin kentinde sürekli şehir yapısı düzeyinde NO₂ konsantrasyon değerleri en düşük haziran ayında (28 µmol/m²) iken en yüksek Aralık ayındadır (130 µmol/m²). Haziran-Temmuz ayında ise 2019, 2020 ve 2021 değerleri yakın seviyelerdedir. Burada Adana'dan farklı olarak, NO₂ değerleri 2020 yılı Aralık ayında en yüksek NO₂ değerlerine, 2019 yılı Aralık ayında ise en düşük seviyeye sahiptir. Endüstriyel ve ticaret alanları düzeyinde de benzer trend eğilimi görülmektedir. 2020 yılı Nisan, Haziran ve Eylül ayları hem sürekli şehir yapısı hem de endüstriyel ve ticaret alanlarında NO₂ değerleri diğer yıllara göre düşük seviyededir. Bu dönemler yoğun pandemi tedbirlerinin alındığı kritik aylardır.

Çalışmada büyük hacimli bu veriler işlenerek Adana-Mersin bölgesi için NO₂ kirliliğinin COVID-19 karantinasında dinamikleri incelenmiştir. COVID-19 döneminde tam kapanma ve kısmi kapanmada hava kirleticilerinin azaldığı ve kontrol edildiği görülmektedir. Mart ayı ortasından itibaren

alınan kapanma tedbirleri emisyonların 2020 yılında % 6 oranında düşüşüne neden olmuştur. Yerleşim yapısında bulunan AÖ/AK sınıflarında süreksiz şehir yapısı hariç diğer sınıflarda 2020 yılı en düşük seviyededir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Çalışma alanı için yıllar bazında CORINE AÖ/AK düzeyinde ortalama troposferik NO₂ konsantrasyonu

CORINE AÖ/AK	Troposferik NO ₂ konsantrasyonu (µmol/m ²)		
	2019	2020	2021
111 – Sürekli Şehir Yapısı	63.2	59.3	60.7
112 – Süreksiz Şehir Yapısı	46.4	48.9	49.7
121 – Endüstriyel ve Ticari Birimler	64.7	61.5	62.9
122 – Karayolları ve İlgili Alanlar	58.4	57.8	60.1
124 – Havaalanları	54.4	49.9	52.3
130 – Maden Ocağı, Boşaltım ve İnşaat Sahaları	42.8	40.9	41.5
210 – Ekilebilir Alanlar	38.1	37.7	38.5
220 – Sürekli Ürünler	47.9	47.3	50.1
230 – Meralar	26.0	27.5	27.1
240 – Karışık Tarımsal Alanlar	30.0	33.5	32.5
310 – Ormanlar	27.7	30.0	31.0
320 – Maki ve Otsu Bitkiler	23.9	26.5	26.1
330 – Açık Alanlar	16.1	16.3	15.8
400 – Sulak Alanlar	32.6	30.8	31.2
500 – Su Yapıları	37.4	35.8	36.3

4. Tartışma ve Sonuç

Avrupa Komisyonu NO₂ kirliliğini azaltmak ve nüfusun sağlık durumunu artırmak için son yıllarda birçok adım atmaktadır. Bu kapsamda farklı kirleticiler için standart sınır değerleri ile yeni politikalar ve atmosferik kirliliğin etkilerinin azaltılmasına yönelik planlar oluşturulmuştur. NO₂ kirliliği AB 2008 direktifinin getirmiş olduğu standart limitlerde azaltılması gerekse de birçok alanda bu değerler limitleri aşmaktadır. Bu nedenle başta NO₂ kirliliği olmak üzere birçok hava kalitesi parametrelerinin sürekli izlenmesi önemlidir. Bu kapsamda ESA tarafından Sentinel-5P uydu sistemi geliştirilerek yerel, ulusal, kıtasal ve küresel ölçekte farklı analizlerle hava kalitesinin izlenmesine yardımcı olmak için yüksek zamansal ve yersel çözünürlükte ücretsiz ve açık veri ürünleri sunulmaktadır.

Sonuçta ülkelerde yasalar temiz havaya ulaşmanın temel bir hak olduğunu ve yaşam hakkı ile doğrudan bağlantılı olduğunu belirtmektedir. Gün geçtikçe bu konuda artan bilinç, teknoloji ve veriye ulaşım imkanı halka, yerel yöneticilere ve politikacılara hava kalitesi yönetiminin daha da önem kazandırdığını göstermektedir. Bu çalışmada hava kirliliğinin izlenmesinde Sentinel-5P uydu görüntülerinin geniş alanlar için kullanılabilir olduğunu ve benzer çalışmalarda yer istasyonu verisinin dahil edilmesi ile veri kalibrasyonunun ve ilişkinin daha iyi analiz edeceğini göstermektedir.

Teşekkür

Sentinel 5P TROPOMI uydu görüntülerini ve CORINE AÖ/AK ücretsiz olarak sağlayan Avrupa Uzay Ajansına ve Copernicus'a teşekkür ederim.

Kaynakça

Bauwens, M., Comperolle, S., Stavrakou, T., Müller, J., Van Gent, J., Eskes, H., Levelt, P. F., Van Der A, R., Veefkind, J. P., & Vlietinck, J. (2020). Impact of coronavirus outbreak on NO₂ pollution assessed using TROPOMI and OMI observations. *Geophysical Research Letter*, 47, 2020GL087978, 1-9. doi: 10.1029/2020GL087978

- Bechle, M. J., Millet, D. B., & Marshall, J. D. (2013). Remote sensing of exposure to NO₂: Satellite versus ground-based measurement in a large urban area. *Atmospheric Environment*, 69, 345-353. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.046
- Beck, M. J., Hensher, D. A., & Wei, E. (2020). Slowly coming out of COVID-19 restrictions in Australia: Implications for working from home and commuting trips by car and public transport. *Journal of Transport Geography*, 88, 102846. doi: 10.1016/j.jtrangeo.2020.102846
- Bonaccorsi, G., Pierri, F., Cinelli, M., Flori, A., Galeazzi, A., Porcelli, F., Schmidt, A. L., Valensise, C. M., Scala, A., & Quattrocioni, W. (2020). Economic and social consequences of human mobility restrictions under COVID-19. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(20), 15530-15535. doi: 10.1073/pnas.2007658117
- Brickell, K., Picchioni, F., Natarajan, N., Guermond, V., Parsons, L., Zanello, G., & Bateman, M. (2020). Compounding crises of social reproduction: Microfinance, over-indebtedness and the COVID-19 pandemic. *World Development*, 136, 105087. doi: 10.1016/j.worlddev.2021.105396
- Burrows, J. P., Weber, M., Buchwitz, M., Rozanov, V., Ladstätter-Weissenmayer, A., Richter, A., DeBeek, R., Hoogen, R., Bramstedt, K., & Eichmann, K. (1999). The global ozone monitoring experiment (GOME): Mission concept and first scientific results. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 56(2), 151-175. doi: 10.1175/1520-0469(1999)056<0151:TGOMEG>2.0.CO;2
- Cameletti, M. (2020). The effect of Corona virus lockdown on air pollution: evidence from the city of Brescia in Lombardia region (Italy). *Atmospheric Environment*, 239, 117794. doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117794
- Chen, T. M., Kuschner, W. G., Gokhale, J., & Shofer, S. (2007). Outdoor air pollution: nitrogen dioxide, sulfur dioxide, and carbon monoxide health effects. *The American Journal of The Medical Sciences*, 333(4), 249-256. doi: 10.1097/MAJ.0b013e31803b900f
- Çukurova Kalkınma Ajansı. (2015). *2014-2023 Çukurova Bölge Planı Raporu*. https://www.cka.org.tr/uploads/pages_v/2014--2023-cukurova-bolge-plani.pdf Erişim tarihi:10.04.2022.
- Conticini, E., Frediani, B., & Caro, D. (2020). Can atmospheric pollution be considered a co-factor in extremely high level of SARS-CoV-2 lethality in Northern Italy? *Environmental Pollution*, 261, 114465. doi: 10.1016/j.envpol.2020.114465
- Copernicus. (2018). Sentinel-5P TROPOMI Level 2 Nitrogen dioxide total column products. Version 01. European Space Agency Sentinel 5P. doi:10.5270/S5P-s4ljg54
- Copernicus. (2022). Copernicus Open Access Hub. <https://scihub.copernicus.eu/> Erişim tarihi: 10.05.2022.
- Dutheil, F., Baker, J. S., & Navel, V. (2020). COVID-19 as a factor influencing air pollution? *Environmental Pollution*, 263, 114466. doi: 10.1016/j.envpol.2020.114466
- Avrupa Çevre Ajansı. (2018). *Air quality in Europe - 2018 report*. European Environment Agency Report No 12/2018. Luxembourg (Copenhagen, Denmark): Publications Office of the European Union, 2018. doi: 10.2800/777411
- ESA. (2020). COVID-19: nitrogen dioxide over China. https://www.esa.int/Applications/Observing_the_Earth/Copernicus/Sentinel-5P/COVID-19_nitrogen_dioxide_over_China Erişim tarihi: 18.05.2022.
- Filippini, T., Rothman, K. J., Goffi, A., Ferrari, F., Maffei, G., Orsini, N., & Vinceti, M. (2020). Satellite-detected tropospheric nitrogen dioxide and spread of SARS-CoV-2 infection in Northern Italy. *Science of the Total Environment*, 739, 140278. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140278
- Ghasempour, F., Sekertekin, A., & Kutoglu, S. H. (2021). Google Earth Engine based spatio-temporal analysis of air pollutants before and during the first wave COVID-19 outbreak over Turkey via remote sensing. *Journal of Cleaner Production*, 319, 128599. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128599
- Guo, L., Luo, J., Yuan, M., Huang, Y., Shen, H., & Li, T. (2019). The influence of urban planning factors on PM_{2.5} pollution exposure and implications: A case study in China based on remote sensing, LBS, and GIS data. *Science of the Total Environment*, 659, 1585-1596. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.448

- Hou, Y., Wang, L., Zhou, Y., Wang, S., Liu, W., & Zhu, J. (2019). Analysis of the tropospheric column nitrogen dioxide over China based on satellite observations during 2008–2017. *Atmospheric Pollution Research*, 10(2), 651–655. doi: 10.1016/j.apr.2018.11.003
- Inness, A., Ribas, R., & Engelen, R. (2019). The use of Sentinel-5P air quality data by CAMS. *Meteorology Section of ECMWF*, 159 (Spring 2019), 25–30. doi: 10.21957/ko66ais8yp
- Ji, J., & Chang, R. (2020). Air quality changes and Grey relational analysis of pollutants exceeding standards during the COVID-19 pandemic in Wuhan. *Research Square*, 1–30. doi: 10.21203/rs.3.rs-34041/v3
- Kampa, M., & Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* 151(2), 362–367. doi: 10.1016/j.envpol.2007.06.012
- Kaplan, G., & Avdan, Z. Y. (2020). Space-borne air pollution observation from sentinel-5p TROPOMI: relationship between pollutants, geographical and demographic data. *International Journal of Engineering and Geosciences (IJEG)*, 5(3), 130–137. doi: 10.26833/ijeg.644089
- Khorrami, B., Gunduz, O., Patel, N., Ghouzlane, S., & Najjar, M. (2019). Land surface temperature anomalies in response to changes in forest cover. *International Journal of Engineering and Geosciences*, 4 (3), 149–156. doi: 10.26833/ijeg.549944
- Le, T., Wang, Y., Liu, L., Yang, J., Yung, Y. L., Li, G., & Seinfeld, J. H. (2020). Unexpected air pollution with marked emission reductions during the COVID-19 outbreak in China. *Science*, 369, 702–706. doi: 10.1126/science.abb741
- Mayer, H. (1999). Air pollution in cities. *Atmospheric environment*, 33(24–25), 4029–4037. doi: 10.1016/S1352-2310(99)00144-2
- Mesas-Carrascosa, F., Porras, F. P., Triviño-Tarradas, P., García-Ferrer, A., & Meroño, J. (2020). Effect of lockdown measures on atmospheric nitrogen dioxide during SARS-CoV-2 in Spain. *Remote Sensing*, 12, 2210. doi: 10.3390/rs12142210
- Muhammad, S., Long, X., & Salman, M. (2020). COVID-19 pandemic and environmental pollution: A blessing in disguise? *Science of The Total Environment*, 728, 138820. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138820
- Nacef, L., Bachari, N. E. İ., Bouda, A., & Boubnia, R. (2016). Variability and decadal evolution of temperature and salinity in the Mediterranean sea surface. *International Journal of Engineering and Geosciences*, 1(1), 20–29. doi: 10.26833/ijeg.285222
- Nicola, M., Alsafi, Z., Sohrabi, C., Kerwan, A., Al-Jabir, A., Iosifidis, C., Agha, M., & Agha, R. (2020). The socio-economic implications of the coronavirus pandemic (COVID-19): A review. *International Journal of Surgery*, 78, 185–193. doi: 10.1016/j.ijssu.2020.04.018
- Ogen, Y. (2020). Assessing nitrogen dioxide (NO₂) levels as a contributing factor to coronavirus (COVID-19) fatality. *Science of The Total Environment*, 726, 138605. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138605
- Paudel, J. (2021). Short-run environmental effects of COVID-19: Evidence from forest fires. *World Development*, 137, 105120. doi: 10.1016/j.worlddev.2020.105120
- Sekmoudi, I., Khomsi, K., Faieq, S., & Idrissi, L. (2022). COVID-19 lockdown improves air quality in Morocco. *Environmental Engineering Research*, 27(5), 210197. doi: 10.4491/eer.2021.197
- Shehzad, K., Sarfraz, M., & Shah, S. G. M. (2020). The impact of COVID-19 as a necessary evil on air pollution in India during the lockdown. *Environment Pollution*, 266, 115080. doi: 10.1016/j.envpol.2020.115080
- Siciliano, B., Carvalho, G., Da Silva, C. M., & Arbilla, G. (2020). The impact of COVID-19 partial lockdown on primary pollutant concentrations in the atmosphere of Rio de Janeiro and São Paulo megacities (Brazil). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 105, 2–8. doi: 10.1007/s00128-020-02907-9
- Stratoulis, D., & Nuthammachot, N. (2020). Air quality development during the COVID-19 pandemic over a medium-sized urban area in Thailand. *Science of The Total Environment*, 746, 141320. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141320
- Sünsüli, M., Kalkan, K., (2022). Sentinel-5P uydu görüntüleri ile azot dioksit (NO₂) kirliliğinin izlenmesi. *Türkiye Uzaktan Algılama Dergisi*, 4(1), 01–06. doi: 10.51489/tuzal.1056261
- THEP. (2020). *Adana ili temiz hava eylem planı (THEP) 2020–2024*. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Adana Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü. <https://webdosya.csb.gov.tr/db/adana/icerikler/adana-thep-20202024-20200304123809.pdf> Erişim tarihi:10.04.2022

- Theys, N., Hedelt, P., De Smedt, I., Lerot, C., Yu, H., Vlietinck, J., Pedernana, M., Arellano, S., Galle, B., & Fernandez, D. (2019). Global monitoring of volcanic SO₂ degassing with unprecedented resolution from TROPOMI onboard Sentinel-5 Precursor. *Scientific reports* 9(1), 2643. doi: 10.1038/s41598-019-39279-y
- Türkçe Ansiklopedi. (2022). *Türkiye'de COVID-19 pandemisi*, https://tr.wikipedia.org/wiki/Türkiye%27de_COVID-19_pandemisi Erişim tarihi: 10.04.2022.
- Virghileanu, M., Săvulescu, I., Mihai, B. A., Nistor, C., & Dobre, R. (2020). Nitrogen Dioxide (NO₂) pollution monitoring with Sentinel-5P satellite imagery over Europe during the coronavirus pandemic outbreak. *Remote Sensing*, 12(21), 3575. doi: 10.3390/rs12213575



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Otlu Peynir Örneklerinin Lipoliz ve Proteoliz Değerleri Üzerine Farklı Depolama Koşullarının ve Otların Etkisi

Şenol KÖSE*, Elvan OCAK

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye
Şenol KÖSE, ORCID No: 0000-0003-0599-6030, Elvan OCAK, ORCID No: 0000-0003-4565-2435

*Sorumlu yazar e-posta: senolkose28@gmail.com

Makale Bilgileri

Geliş: 15.03.2022
Kabul: 28.07.2022
Online Aralık 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1088198

Anahtar Kelimeler

Ambalaj çeşidi,
Depolama süresi,
Lipoliz,
Otlu peynir,
Peynirde olgunlaşma,
Proteoliz

Öz: Bu çalışmada, koyun sütünden Sirmo (*Allium vineale L.*), Mendi (*Chaerophyllum macropodium Boiss.*) ve Siyabo (*Ferula rigidula DC.*) otları kullanılarak üretilen Otlu peynirlerin olgunlaşma süresince meydana gelen kimyasal ve biyokimyasal özelliklerindeki değişimler araştırılmıştır. Bu amaçla Otlu peynir üretiminde hem geleneksel hem de endüstriyel üretim teknikleri kullanılmıştır. Olgunlaşma süresince Otlu peynir örneklerinin bir kısmı vakum ambalajlama yapılarak bir kısmı da salamura içerisinde depolanmıştır. Üretilen peynirlerden depolamanın 2., 30., 60., ve 90. günlerinde örnek alınarak % kurumadde, % toplam azot, % yağ, % tuz, pH, % WSN, % TCA-SN ve % PTA-SN analizleri yapılmıştır. Sonuçlar, çiğ süttten üretilen Otlu peynirlerin ortalama % yağ, pH, % WSN, % TCA değerlerinin pastörize süttten üretilen Otlu peynirlerden yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca, depolama süresi boyunca Otlu peynirlerin ortalama % kül, % WSN, % TCA, % PTA değerlerinin zamana bağlı olarak artış gösterdiği ve salamurada depolanan örneklerin ortalama pH ve % tuz oranının vakum ambalajda depolanan Otlu peynirlerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Farklı otlar ilave edilerek üretilen Otlu peynir örneklerinde depolama süresi, ambalaj çeşidi ve üretim tekniklerine bağlı olarak kimyasal ve biyokimyasal özelliklerin değişiklik gösterdiği belirlenmiştir.

The Effect of Different Storage Conditions and Herbs on Lipolysis and Proteolysis Values of Herby Cheese Samples

Article Info

Recieved: 15.03.2022
Accepted: 28.07.2022
Online December 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1088198

Keywords

Herby cheese,
Lipolysis,
Packaging type,
Proteolysis,
Ripening in cheese,
Storage time

Abstract: In this study, Herby cheese was produced from sheep milk using Sirmo (*Allium vineale L.*), Mendi (*Chaerophyllum macropodium Boiss.*) and Siyabo (*Ferula rigidula DC.*) herbs, were investigated changes occurring during ripening in terms of chemical and biochemical properties. For this purpose, both traditional and industrial production techniques were used in the production of Herby cheese. Half of the Herby cheese samples were stored in vacuum packaging, half of them in brined form during ripening. On the 2nd, 30th, 60th and 90th days of ripening, the samples were taken for % dry matter, % total nitrogen, % fat, % salt, pH, % WSN, % TCA-SN and % PTA-SN. The results showed that the average % fat, pH, % WSN, % TCA values of Herby cheeses produced from raw milk were higher than those produced from pasteurized milk. In addition, it was determined that the average % ash, % WSN, % TCA, % PTA values of Herby cheeses increased over time during the storage period, and the average pH and % salt content of the samples stored in brine were higher than those of Herby cheeses stored in vacuum packaging. It has been determined that chemical and biochemical properties vary depending on the storage time, packaging type and production techniques in Herby cheese samples produced by adding different herbs.

1. Giriş

Dünyada 4000'e yakın peynir çeşidinin var olduğu (Steele & Ünlü, 1992), ülkemizde ise 100 civarında farklı çeşit peynir üretildiği belirtilmektedir (Coşkun, 2005). Türkiye İstatistik Kurumu'nun verilerine göre, ülkemizde üretilen peynirlerin yaklaşık %60'ını Beyaz peynir, %15'ini Kaşar ve %15'ini Tulum ve Mihaliç peyniri oluşturmaktadır. Kalan %10'luk kısmını ise diğer yöresel peynirler paylaşmaktadır (Hayaloğlu, 2008). Ülkemizde ekonomik değeri yüksek olan ve yaygın pazarlama kanalları aracılığıyla tüketiciye ulaştırılan Beyaz, Kaşar, Tulum ve Mihaliç peynirleri dışında Lor, Van Otlı, Civil, Çanak, Ezine, Malatya ve Urfa peynirleri gibi daha az miktarda üretilen ancak çoğu yöresel peynirimizden daha fazla tanınan ve aranılan peynirlerimiz olduğu gibi, halen tüm yönleri ile araştırılıp endüstriyel üretime kazandırılmayı bekleyen peynirlerimiz de bulunmaktadır (Köse, 2015). Ülkemizde üretilen peynirlerden sadece 27 adedi tescilli Coğrafi İşaret Belgesine sahiptir. Van Otlı peyniri de 31.12.2018 tarihinde Coğrafi İşaret tescili almış (menşe) ve üretim alanı Van ve Hakkari illerinin oluşturduğu coğrafi bölge ile sınırlandırılmıştır (Türk Patent, 2022).

Van ili ve çevresinde 200 yılı aşkın süredir üretilen, bölge halkı ve son yıllarda Türkiye genelinde aranan ve sevilerek tüketilen bir çeşit olan Van Otlı peynirinin çok günlük üretim birimlerinde üretilmesi nedeniyle, üretim miktarları hakkında kesin bir rakam verilememektedir. Otlı peynir salamurada ya da kuru tuzlama yolu ile tuzlanıp olgunlaştırılmaktadır. Kuru tuzlanan peynirler çoğunlukla plastik bidonlara basılarak ve ağzı ters çevrildikten sonra toprağa gömülerek olgunlaştırılmaktadır. Kuru tuzlama veya basma yöntemi ile elde edilen Otlı peynir daha çok tercih edilmektedir. Van Otlı peyniri üretiminde 25 tür bitkinin kullanılabilirdiği ve en yaygın kullanılanlarının ise yöresel adları Sirmo, Mendo ve Heliz otları olduğu bildirilmektedir. Otlar, peynire lezzet vermek, peyniri daha uzun süre muhafaza etmek ve hazmı kolaylaştırmak için katılmanın ötesinde peyniri mineral madde ve özellikle C vitamini içeriği açısından da zenginleştirmektedirler. Otlı peynir üretiminde kullanılan otların yapılan çalışmalarda başta *E. coli* olmak üzere birçok patojen bakterinin ve maya-küflerin gelişimini de inhibe ettiği belirlenmiştir (Coşkun, 2005).

Özgökçe & Ünal (2010), gerçekleştirdikleri araştırma sonucunda sadece 12 tür bitkinin Otlı peynir yapımında kullanıldığını tespit etmişlerdir. Bunun için ilk olarak yöre halkıyla Nisan ve Mayıs aylarında genç sürgün döneminde her bir bitkinin toplanma alanına giderek GPS kayıtları alınmış, sonra aynı alanlara çiçeklenme ve meyve dönemlerinde yapılan arazi çalışmasında bu bitkilerin isimlerinin tespit edilebildiğini bildirmiştir. Buna rağmen bazı araştırmacıların peynir içindeki veya salamura haldeki 2-4 cm gövde parçalarından yararlanarak bilimsel bitki teşhisi yaptığını ve buna göre bitki isimlerinin listelendiğini belirtmiştir. Otlı peynire katılan bitkilerin bu şekilde kesinlikle tespit edilemeyeceğini ve bundan dolayı Otlı peynire katıldığı ileri sürülen bitki listesinin uzadığını saptamışlardır.

Otlı peynirde bitki kullanımı yöreye göre değişmektedir. Örneğin kaliteli Otlı peyniriyle meşhur Van'ın Görentaş köyünde ağırlıklı olarak Sirmo, Kekik ve Mendo türleri kullanılırken; Gürpınar ilçesinde kekik, Çatak ilçesinde Heliz, Bahçesaray ilçesinde Sirmo ve Siyabo türleri kullanılmaktadır. Erciş ve Bahçesaray gibi ilçelerin yüksek yerleşim merkezlerinde Sov otu ağırlıktadır. Sov otu (*Heracleaum sp.*) sadece ülkemizde yetişmekte olan bir bitkidir (Akyüz & Özçelik, 1992; Coşkun, 2005).

Otların peynire katılış oranının bölgelere göre farklılık gösterdiği ve genellikle %0.1-15 arasında değiştiği bildirilmektedir (Kurt, 1968; Coşkun, 2005). Tüketicilerin büyük bir kısmı otu az olan peyniri tercih etmekte ve otu fazla olan peynirler daha az kabul görmektedir. Salamura otlar 50 kg'lık plastik bidonlara sıkıca basılarak, üzeri salamura suyu ile tamamlanmakta, ağızları kapatılmakta ve serin bir yerde saklanmaktadır. Otlar salamura olsa da kullanım boyunca mümkünse +4°C'de saklanmalıdır (Coşkun, 2005).

Son yıllarda Otlı peynir üzerine yapılan çalışmalar daha çok Otlı peynirin üretim tekniği (Coşkun, 1995; Coşkun, 2005; Hayaloğlu & Fox, 2008; Tarakçı & Temiz, 2009; Emirmustafaoğlu & Coşkun, 2012), farklı otların Otlı peynirin bileşimi üzerine etkileri (Coşkun & Tunçtürk, 2000; Tarakçı ve ark., 2005a; Tarakçı ve ark., 2006; Tarakçı ve ark., 2011; Kavaz ve ark., 2013; Andiç ve ark., 2015; Köse, 2015; Köse & Ocak, 2019) geleneksel ve endüstriyel yöntemle üretilen Otlı peynirlerin karşılaştırılması (Tunçtürk ve ark., 2014; Ocak ve ark., 2015; Köse & Ocak, 2019; Köse & Ocak, 2020) ve piyasadan temin edilen Otlı peynir örnekleri üzerine araştırmalardan oluşmaktadır

(Eralp, 1953; Kurt, 1968; Kurt & Akyüz, 1984; Sancak, 1989; Sönmezsoy, 1994; İşleyici, 1999; İşleyici & Akyüz, 2009; Özrenk ve ark., 2009; Andiç ve ark., 2010; Ocak & Köse, 2015; Kara & Köse, 2020). Piyasadan temin edilen Otlı peynir örnekleri üzerine yapılan araştırmalar da daha çok rutin bazı fiziksel ve kimyasal özellikler ile mikrobiyolojik yönden Otlı peynir örnekleri değerlendirilmiştir. Ayrıca çeşitli çalışmalarla Otlı peynir üretiminde kullanılan otların antioksidan (Çelik ve ark., 2008; Köse, 2015; Köse & Ocak, 2018) ve antimikrobiyal (Ağaoğlu ve ark., 2005; Sağun ve ark., 2006; Durmaz ve ark., 2006; Dağdelen, 2010; Köse & Ocak, 2018) özellikleri saptanmıştır. Yapılan bu çalışmada ise koyun sütünden Sirmo, Mendi ve Siyabo otları kullanılarak geleneksel ve endüstriyel yöntemlerle üretilen Otlı peynirlerin olgunlaşma süresince meydana gelen kimyasal ve biyokimyasal özelliklerindeki değişimler araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Otlı peynir imalatında taze, asitliği yüksek olmayan koyun sütü ve yörede yaygın olarak kullanılan otlar (Sirmo, Mendi ve Siyabo) tercih edilmiştir. Mayıs-Haziran aylarında toplanarak satışa sunulan otlar önce toprak ve yabancı maddelerinden ayrılarak küçük parçalara kıyılmıştır. Daha sonra otlar %20 peynir altı suyu içeren %10'luk salamurada 4°C'de 1 ay bekletilmiş ve sonrasında otlı peynir üretiminde kullanılmıştır.

Çizelge 1. Üretimde kullanılan sütün bazı kimyasal özellikleri

Süt Özellikleri	Koyun Sütü
Kuru madde (%)	17.62
Yağ (%)	5.60
Kuru maddede yağ (%)	31.78
Protein (%)	5.85
Kül (%)	0.84
Laktoz (%)	5.20
Yoğunluk (g/mL)	1.035
pH	6.68
SH	12.3

Çizelge 2. Üretimde kullanılan yabancı otların bazı kimyasal özellikleri

Kimyasal Özellikler	Sirmo	Mendi	Siyabo	Salamura Sirmo	Salamura Mendi	Salamura Siyabo
Kuru madde (%)	10.42	8.00	10.46	11.95	10.99	12.12
Yağ (%)	0.53	0.41	0.18	0.43	0.31	0.15
Protein (%)	2.44	3.86	7.34	0.80	0.60	1.14
Kül (%)	0.95	1.80	1.49	7.31	7.13	5.96
pH	5.73	6.00	6.14	5.79	4.57	4.50
*TA (%)	0.20	0.19	0.12	0.14	0.20	0.32

*TA: Titrasyon asitliği (Sitrik asit cinsinden, susuz)

2.2. Yöntem

2.2.1. Denemenin düzenlenmesi

Araştırma materyali olan peynir örnekleri yapımında kullanılacak süt iki farklı gruba ayrılmıştır. I. grupta geleneksel yöntemle Otlı peynir üretilmiş olup, bu grupta pastörizasyon ve kültür katımı söz konusu olmamıştır. Alınacak çiğ süt beş alt gruba ayrılarak ilk grup kontrol olarak belirlenmiş ve herhangi bir ot ilavesi yapılmamıştır. İkinci gruba Sirmo (*Allium vineale* L. (*Liliaceae*)), üçüncü gruba Mendi (*Chaerophyllum macropodum* Boiss. (*Apiaceae*)), dördüncü gruba Siyabo

(*Ferula rigidula* DC. (*Apiaceae*)) ve beşinci gruba Sirmo, Mendi, Siyabo karışımı katılmıştır. II. grupta kullanılan süt ise 65°C'de 30 dk. pastörize edilerek yine beş alt gruba ayrılmıştır. Her bir süt grubuna %1.5 oranında *Streptococcus thermophilus*, *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* ve *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris* kültürleri ilave edilmiştir. Kültür ilavesinden sonra sütün mayalanması 32°C'de gerçekleştirilmiştir. Oluşan pıhtı kesildikten ve temin edilen otlar pastörize edildikten sonra, geleneksel yöntemde olduğu gibi, ilk grup süt kontrol olarak ayrılmış, %2 oranında olmak üzere ikinci gruba Sirmo, üçüncü gruba Mendi, dördüncü gruba Siyabo ve beşinci gruba bu üç otun karışımı katılmıştır. İşlenen peynirler %14 salamura ve vakum ambalaj içerisinde +4°C'de 90 gün boyunca olgunlaştırılmıştır. Üretilen peynir örneklerinde depolamanın 2., 30., 60. ve 90., günlerinde analiz edilmiştir. Bu deneme desenine göre her ambalaj çeşidi için 10 ayrı peynir örneği elde edilmiştir. Analizler iki paralelli olarak yürütülmüş ve her bir gün için ayrı bir kavanoz ve vakum ambalajlı peynir örneği kullanılmıştır.

Çizelge 3. Çalışmada kullanılan salamura ve vakum ambalajlı Otlı peynir örneklerine ait deneme deseni

A (Çiğ Koyun sütü)	B (Pastörize Koyun sütü)
A1. Kontrol	B1. Kontrol
A2. Sirmo ilave edilmiş Otlı peynir	B2. Sirmo ilave edilmiş Otlı peynir
A3. Mendi ilave edilmiş Otlı peynir	B3. Mendi ilave edilmiş Otlı peynir
A4. Siyabo ilave edilmiş Otlı peynir	B4. Siyabo ilave edilmiş Otlı peynir
A5. Sirmo, Mendi, Siyabo karışımı ilave edilmiş Otlı peynir	B5. Sirmo, Mendi, Siyabo karışımı ilave edilmiş Otlı peynir

2.2.2. Fiziksel ve kimyasal analizler

Kurumadde, toplam azot, yağ ve tuz tayini Kurt ve ark. (2003) ve ph tayini ise Kosikowski (1982)'ye göre belirlenmiştir.

2.2.3. Biyokimyasal analizler

Suda çözünen azot (WSN), %12 Trikloroasetik asitte çözünen azot (TCA-SN), %5 Fosfotungustik asitte çözünen azot (PTA-SN) oranı Bütikofer ve ark. (1993)'na göre tespit edilmiştir. WSN oranını belirlemek amacıyla, 10 gr peynir örneği 50 mL distile suda (40°C) ezilerek homojen bir hale getirilmiş ve 40°C'de 60 dk. bekletilmiştir. Sonra 3000×g'de 30 dk. santrifüjlenerek (Hettich Zentrifugen Universal 32 R, Germany), suda çözünmeyen proteinin çökmesi sağlanmıştır. Suda çözünen azotlu madde ekstraktı buradan alınarak 4°C'ye soğutulmuştur. Örnekler en son Whatman no:40 filtre kağıdından geçirilerek yağdan arındırılmış ve örneklerde azot oranı Kjeldahl yöntemiyle (Case ve ark., 1985) belirlenmiştir.

%12 Trikloroasetik asitte çözünen azot oranını belirlemek için, suda çözünen azot ekstraktından 25 mL alınmış ve üzerine %24'lük (w/v) trikloroasetik asitten (TCA) 25 mL eklenmiştir. Örnekler oda sıcaklığında 2 saat bekletilerek reaksiyonun (çökmenin) tamamlanması sağlanmıştır. Sürenin sonunda ekstrakt, Whatman no:40 filtre kağıdından süzülmüş ve elde edilen son ekstraktta Kjeldahl metoduyla azot tayini yapılmıştır (Case ve ark., 1985).

%5 Fosfotungustik asitte çözünen azot oranını belirlemek için ise, suda çözünen azot ekstraktından 10 mL alınmış ve üzerine 7 mL 3.95 M sülfürik asit ve 3 mL %33'lük (w/v) fosfotungustik asit (PTA) ilave edilmiştir. Karışım 4°C'de 12 saat bekletilmiş ve sonra Whatman no:40 filtre kağıdından süzülmuştür. Elde edilen ekstraktta azot oranı Kjeldahl yöntemiyle belirlenmiştir (Case ve ark., 1985)

Peynir örneklerinde ADV (mM/100 g yağ) oranlarının belirlenmesi için ince öğütülmüş 10 g örnek özel bütirometreler içine yerleştirilmiştir. Üzerine 20 mL reagent (30 g Triton X-100 ve 70 g sodyum tetra fosfatın 1 litre saf suda çözünmesiyle pH 6.6'ya o-fosforik asit ile ayarlanarak elde edilir.) ilave edilmiş ve bütirometreler kaynayan su içine yerleştirilerek yağın serbest kalması sağlanmıştır. Daha sonra karışım 1 dk. santrifüje edilmiş ve yağ kolonunu bütirometre boğazına getirmek için yeterince sulu methanol (1:1 su-metanol) eklenmiştir. Örnekler tekrar 1 dk. santrifüje

edilmiş ve 57°C'deki su banyosunda 5 dk. bekletilmiştir. Üst kısımda toplanan yağın tamamı şırınga ile çekilerek, üzerine içinde 0.1 g/L oranında timol mavisi indikatörü bulunan 5 mL yağ solventi (4 kısım petrol eter:1 kısım n-propanol) eklenmiş ve 0.01 N tetra n-butil amonyum hidroksit ile titre edilmiştir. Sonuçta ADV oranları aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir (IDF, 1991).

2.2.4. İstatistiksel analizler

Otlı peynir örneklerinden elde edilen sonuçlar tek yönlü varyans analiziyle (One-way ANOVA) değerlendirilmiş ve Duncan çoklu karşılaştırma testine göre gruplandırma yapılmıştır. Bu amaçla, IBM SPSS Statistic 20 paket programı kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Otlı peynir örneklerinin depolama süresince kimyasal bileşimi

Genel olarak, vakum ambalajda depolanan Otlı peynir örneklerinin kuru madde değerlerinin salamurada depolanan örneklere göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu durumun peynirlerinin vakum ambalajlanmasıyla üründe protein ve yağ kaybının en aza inmesinden, salamuradan ise zamanla bünyesine daha fazla nem absorbe etmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Olgunlaşma süresince en az değişim salamurada depolanan A ve B grubunun 3 nolu Otlı peynir örneklerinde tespit edilmiştir.

Çizelge 4. Farklı ambalaj materyalleri ve otlar kullanılarak çiğ ve pastörize olarak üretilen Otlı peynir örneklerinin olgunlaşma süresince kuru madde değerlerindeki değişimler (%)

Ambalaj Çeşidi	Olgunlaşma Süresi (Gün)	Otların Kombinasyonu				
		A				
		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Salamura	2	45.44±0.62 ^{ba}	44.98±0.02 ^{baB}	45.51±0.71 ^{aA}	45.35±0.49 ^{aAB}	44.11±0.16 ^{bcB}
	30	46.95±0.07 ^{aA}	46.52±0.71 ^{aAB}	45.42±0.59 ^{abB}	42.76±0.28 ^{bc}	45.82±0.14 ^{aAB}
	60	45.83±0.14 ^{ba}	44.53±0.42 ^{bb}	45.16±0.23 ^{ab}	44.92±0.03 ^{ab}	44.73±0.28 ^{bb}
	90	43.93±0.14 ^{cb}	42.94±0.14 ^{cbC}	45.29±0.41 ^{aA}	42.59±0.57 ^{bc}	43.63±0.42 ^{cb}
Vakum	2	45.44±0.62 ^{ca}	44.98±0.03 ^{daB}	45.51±0.71 ^{ba}	45.35±0.49 ^{daB}	44.11±0.16 ^b
	30	48.88±0.14 ^{bb}	49.84±0.14 ^{bb}	49.50±0.71 ^{ab}	51.99±0.01 ^{aA}	51.35±0.49 ^{aA}
	60	50.18±0.25 ^{ab}	51.70±0.28 ^{aA}	49.91±0.14 ^{ab}	49.58±0.14 ^{bb}	48.29±0.41 ^{bc}
	90	50.30±0.42 ^{aA}	48.47±0.14 ^{cb}	48.45±0.64 ^{ab}	48.31±0.44 ^{cb}	48.74±0.28 ^{bb}
		B				
		B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Salamura	2	49.99±0.01 ^{aA}	48.46±0.65 ^{bb}	44.83±0.04 ^{dc}	48.09±0.13 ^{cb}	47.46±0.65 ^{bb}
	30	47.68±0.14 ^{ba}	46.48±0.68 ^{bb}	44.15±0.21 ^{bc}	46.75±0.35 ^{baB}	45.78±0.28 ^{bb}
	60	46.09±0.13 ^{ca}	46.12±0.17 ^{ba}	43.07±0.1 ^{cc}	45.96±0.07 ^{ca}	44.50±0.71 ^{bcB}
	90	45.13±0.18 ^{db}	44.66±0.28 ^{cb}	43.12±0.17 ^{cd}	45.90±0.14 ^{ca}	43.73±0.28 ^{cc}
Vakum	2	49.99±0.01 ^{aA}	48.46±0.65 ^{bb}	44.83±0.04 ^{dc}	48.09±0.13 ^{cb}	47.46±0.65 ^{bb}
	30	47.04±0.01 ^{ce}	50.00±0.03 ^{da}	49.67±0.14 ^{ab}	47.84±0.14 ^{cc}	47.49±0.14 ^{bd}
	60	49.68±0.14 ^{bb}	50.74±0.14 ^{aA}	47.04±0.06 ^{cd}	49.10±0.14 ^{bc}	49.19±0.27 ^{ac}
	90	46.63±0.14 ^{bd}	48.76±0.14 ^{cb}	48.64±0.42 ^{bb}	49.72±0.14 ^{aA}	47.96±0.14 ^{bc}

^{a,b,c} harfleri dönemler arasındaki farkı ($P<0.05$),

^{A,B,C,D} harfleri aynı dönem çiğ ve pastörize örneklerin kendi aralarındaki farkı ($P<0.05$) gösterir.

Otlı peynir (2.gün) örneklerinde en yüksek kuru madde oranı (%49.99) B1 kodlu kontrol peynir örneğinde, en düşük kuru madde oranı (%44.11) ise Sirmo, Mendi ve Siyabo otlarının eşit oranlarda karıştırılmasıyla A5 kodlu Otlı peynir örneğinde belirlenmiştir. Farklı otlar ilave edilerek üretilmiş Otlı peynir örneklerinin, kontrol peynir örneğine göre daha düşük kuru madde içeriğine sahip olmasının; ot çeşitlerinin yüksek su tutma kapasitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Coşkun & Tunçtürk, 2000).

Çizelge 5. Farklı ambalaj materyalleri ve otlar kullanılarak çiğ ve pastörize olarak üretilen Otlı peynir örneklerinin olgunlaşma süresince yağ oranındaki değişimler (%)

Ambalaj Çeşidi	Olgunlaşma Süresi (Gün)	Otların Kombinasyonu				
		A				
		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Salamura	2	18.00±0.00 ^{cb}	18.00±0.71 ^{bb}	19.75±0.35 ^{aa}	19.25±0.35 ^{bab}	19.00±0.71 ^{aaB}
	30	20.00±0.00 ^{ba}	20.50±0.71 ^{aa}	20.50±0.71 ^{aa}	19.00±0.71 ^{ba}	19.75±0.35 ^{aa}
	60	21.50±0.71 ^{aa}	20.00±0.00 ^{cb}	20.00±0.71 ^{ab}	20.75±0.35 ^{aaB}	20.00±0.00 ^{cb}
	90	18.50±0.71 ^{cb}	19.00±0.71 ^{abAB}	19.50±0.00 ^{aaB}	20.25±0.35 ^{abA}	19.25±0.35 ^{aaB}
Vakum	2	18.00±0.00 ^{bb}	18.00±0.71 ^{cb}	19.75±0.35 ^{ba}	19.25±0.35 ^{cab}	19.00±0.71 ^{cab}
	30	21.50±0.71 ^{aa}	22.25±0.35 ^{aa}	22.00±0.71 ^{aa}	22.75±0.35 ^{aa}	22.00±0.00 ^{aa}
	60	21.50±0.71 ^{aaB}	22.50±0.71 ^{aa}	22.25±0.35 ^{aa}	22.50±0.71 ^{aa}	20.50±0.71 ^{bb}
	90	19.50±0.71 ^{bd}	20.00±0.00 ^{bdc}	21.25±0.35 ^{aaB}	20.75±0.35 ^{bcb}	22.00±0.00 ^{aa}
		B				
		B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Salamura	2	22.00±0.28 ^{aa}	19.25±0.35 ^{cb}	17.75±0.35 ^{cc}	19.75±0.35 ^{bb}	18.50±0.71 ^{bcb}
	30	19.50±0.71 ^{baB}	20.25±0.35 ^{aaB}	19.50±0.71 ^{aaB}	20.75±0.35 ^{aa}	19.00±0.71 ^{ab}
	60	19.25±0.35 ^{ba}	20.25±0.35 ^{aa}	19.75±0.35 ^{aa}	20.00±0.00 ^{aa}	19.50±0.71 ^{aa}
	90	19.25±0.35 ^{ba}	19.50±0.71 ^{aa}	19.50±0.71 ^{aa}	19.00±1.41 ^{aa}	19.00±0.00 ^{aa}
Vakum	2	22.00±0.71 ^{aa}	19.25±0.35 ^{cb}	17.75±0.35 ^{bc}	19.75±0.35 ^{cb}	18.50±0.71 ^{cab}
	30	21.25±0.35 ^{ab}	22.50±0.71 ^{aa}	22.50±0.00 ^{aa}	20.75±0.35 ^{abB}	21.00±0.00 ^{bb}
	60	21.50±0.71 ^{aaB}	22.00±0.71 ^{abAB}	23.00±0.71 ^{aa}	21.25±0.35 ^{ab}	21.25±0.00 ^{ab}
	90	19.00±0.71 ^{bb}	20.50±0.71 ^{bcA}	21.00±0.00 ^{ba}	21.00±0.71 ^{abA}	20.75±0.35 ^{aa}

^{a,b,c} harfleri dönemler arasındaki farkı ($P<0.05$),

^{A,B,C,D} harfleri aynı dönem çiğ ve pastörize örneklerin kendi aralarındaki farkı ($P<0.05$) gösterir.

Vakum ambalajda depolanan B3 kodlu Mendi ilave edilmiş Otlı peynirlerin ortalama kuru madde oranı %47.54 olarak bulunmuştur. Bu değer Tarakçı ve ark. (2006)'nın Mendi ilave edilmiş vakum ambalajda depolanan Otlı peynirlerde bulmuş olduğu %47.60 ile %52.00 değerlerinden düşük olduğu saptanmıştır. Genel olarak bakıldığında Otlı peynir örneklerinin kuru madde değerleri %42.59 ile %51.99 arasında değişkenlik göstermektedir. Elde edilen veriler literatür ile karşılaştırıldığında; Otlı peynir örneklerinin kuru madde oranının Tunçtürk ve ark. (2014)'nın bulmuş olduğu kurumadde oranı (% 42.18 ile %46.95) ile paralel olduğu, Doğan (2011)'in Siirt Otlı peynirlerinde bulmuş olduğu ortalama %53.18 değerinden ise düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun; deneysel Otlı peynir örneklerinin farklı şartlar altında üretilmesinden (ilave edilen otların çeşidi ve oranından, kullanılan kültürden, kullanılan rennet enziminden, salamura tuz oranı ve olgunlaşma şartlarından) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Peynir örneklerinde depolama süresince yağ oranları düzensiz bir değişim göstermiştir. Genel olarak en yüksek yağ içeriği A yöntemiyle üretilen ve vakum ambalaj da depolanan A3 ve A4 kodlu Otlı peynirlerde saptanmıştır. Elde edilen Otlı peynir örneklerinin verileri literatür bilgileri ile karşılaştırıldığında bulunan sonuçların Tunçtürk ve ark. (2014)'nın bulmuş olduğu değerlerle uyumlu, Emirmustafaoğlu & Coşkun (2012)'un bulmuş olduğu değerlerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu farklılığın süt çeşidi ve üretim tekniğinden kaynaklandığı tahmin edilmiştir.

Olgunlaşma süresince salamurada muhafaza edilen peynirlerin protein içeriği azalırken vakum ambalajda muhafaza edilen peynirlerin protein içeriği artmıştır. Bunun, peynirlerin kuru madde oranlarındaki değişimden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Literatüre bakıldığında protein oranını; Andiç ve ark. (2010) Otlı peynirlerde %20.51, Vural ve ark. (2008) Otlı peynirlerde %20.56, Tarakçı ve ark. (2004a) olgunlaşmış Otlı peynirlerde %21.22, Kavaz ve ark. (2013) Mendi ilave edilmiş Otlı peynirlerde %21.72 olarak belirlemişlerdir. Otlı peynir örneklerinin protein oranının diğer araştırmacıların bulgularına yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 6. Farklı ambalaj materyalleri ve otlar kullanılarak çiğ ve pastörize olarak üretilen Otlı peynir örneklerinin olgunlaşma süresince protein değerlerindeki değişimler (%)

Ambalaj Çeşidi	Olgunlaşma Süresi (Gün)	Otların Kombinasyonu				
		A				
		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Salamura	2	18.87±0.14 ^{aA}	18.50±0.71 ^{aA}	18.54±0.14 ^{aA}	17.87±0.14 ^{aA}	16.50±0.71 ^{cB}
	30	19.08±0.11 ^{aA}	17.85±0.14 ^{bB}	18.20±0.28 ^{abB}	17.91±0.14 ^{aB}	18.40±0.57 ^{aAB}
	60	17.81±0.14 ^{bAB}	17.68±0.14 ^{bB}	17.09±0.13 ^{cC}	17.79±0.14 ^{aAB}	18.09±0.13 ^{abA}
	90	17.58±0.14 ^{bAB}	17.45±0.64 ^{aAB}	17.61±0.28 ^{bcAB}	17.82±0.14 ^{aA}	16.82±0.14 ^{bcB}
Vakum	2	18.87±0.14 ^{aA}	18.50±0.71 ^{aA}	18.54±0.14 ^{aA}	17.87±0.14 ^{aA}	16.50±0.71 ^{cB}
	30	19.08±0.11 ^{aA}	18.85±0.21 ^{bAB}	18.20±0.28 ^{cB}	18.91±0.14 ^{bAB}	18.40±0.57 ^{bAB}
	60	19.90±0.14 ^{bB}	21.00±0.71 ^{aA}	19.53±0.04 ^{bB}	20.53±0.28 ^{aAB}	20.24±0.34 ^{aAB}
	90	20.56±0.14 ^{aB}	19.54±0.14 ^{bc}	20.87±0.14 ^{aB}	20.54±0.14 ^{aB}	21.34±0.14 ^{aA}
		B				
		B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Salamura	2	20.71±0.28 ^{aA}	20.12±0.17 ^{aAB}	17.61±0.14 ^{dD}	19.36±0.51 ^{aBC}	18.71±0.28 ^{cC}
	30	19.93±0.14 ^{aA}	18.91±0.14 ^{bB}	17.57±0.14 ^{cC}	19.03±0.04 ^{aB}	17.32±0.45 ^{bC}
	60	18.64±0.14 ^{bA}	19.13±0.18 ^{bA}	17.56±0.28 ^{aB}	18.90±0.14 ^{aA}	17.72±0.14 ^{bB}
	90	18.41±0.58 ^{bA}	18.05±0.07 ^{cAB}	17.25±0.35 ^{bB}	18.79±0.14 ^{aA}	17.25±0.35 ^{bB}
Vakum	2	20.71±0.28 ^{aA}	20.12±0.17 ^{bAB}	17.61±0.14 ^{cD}	19.36±0.51 ^{bcBC}	18.71±0.28 ^{cC}
	30	17.93±0.14 ^{cC}	18.91±0.14 ^{cA}	18.57±0.14 ^{bB}	19.03±0.04 ^{cA}	18.32±0.14 ^{cB}
	60	20.82±0.14 ^{aA}	21.04±0.06 ^{aA}	20.27±0.38 ^{aA}	20.41±0.58 ^{abA}	21.03±0.04 ^{aA}
	90	18.65±0.28 ^{bc}	21.02±0.03 ^{aA}	20.27±0.38 ^{aB}	21.22±0.31 ^{aA}	19.90±0.14 ^{bB}

^{a,b,c} harfleri dönemler arasındaki farkı ($P<0.05$),

^{A,B,C,D} harfleri aynı dönem çiğ ve pastörize örneklerin kendi aralarındaki farkı ($P<0.05$) gösterir.

Çizelge 7 incelendiğinde Otlı peynir örneklerinin pH değerlerinin depolama periyodu boyunca 4.34 ile 5.47 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Genel olarak ise A₁ ve A₃ kodlu örnekler dışında, salamurada depolanan örneklerin vakum ambalajda depolananlara göre daha yüksek pH'ya sahip olduğu saptanmıştır.

Çizelge 7. Farklı ambalaj materyalleri ve otlar kullanılarak çiğ ve pastörize olarak üretilen Otlı peynir örneklerinin olgunlaşma süresince pH değerlerindeki değişimler

Ambalaj Çeşidi	Olgunlaşma Süresi (Gün)	Otların Kombinasyonu				
		A				
		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Salamura	2	5.47±0.03 ^{aA}	5.40±0.14 ^{aA}	5.47±0.01 ^{aA}	5.41±0.14 ^{aA}	5.49±0.14 ^{aA}
	30	5.09±0.01 ^{bA}	4.97±0.14 ^{bA}	5.25±0.35 ^{abA}	5.05±0.07 ^{aA}	5.16±0.23 ^{aA}
	60	5.08±0.11 ^{bA}	5.02±0.03 ^{bA}	4.90±0.14 ^{abA}	5.18±0.25 ^{aA}	5.19±0.27 ^{aA}
	90	5.16±0.23 ^{abA}	5.07±0.10 ^{bA}	4.80±0.14 ^{bA}	4.99±0.01 ^{aA}	4.39±0.14 ^{bB}
Vakum	2	5.47±0.03 ^{aA}	5.40±0.14 ^{aA}	5.47±0.01 ^{aA}	5.41±0.14 ^{aA}	5.49±0.14 ^{aA}
	30	5.19±0.01 ^{abA}	5.12±0.03 ^{abA}	5.38±0.54 ^{aA}	5.19±0.27 ^{abA}	4.78±0.14 ^{abA}
	60	5.19±0.27 ^{abA}	5.03±0.04 ^{abA}	4.75±0.35 ^{aA}	4.70±0.28 ^{bA}	4.34±0.48 ^{bA}
	90	5.03±0.04 ^{bA}	4.71±0.28 ^{abA}	4.92±0.14 ^{aA}	5.03±0.03 ^{abA}	4.85±0.07 ^{abA}
		B				
		B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Salamura	2	4.92±0.14 ^{aAB}	4.86±0.14 ^{aAB}	4.99±0.01 ^{aA}	4.67±0.00 ^{bB}	4.68±0.14 ^{bB}
	30	4.79±0.14 ^{aA}	5.05±0.07 ^{aA}	4.93±0.14 ^{aA}	5.15±0.21 ^{aA}	4.89±0.14 ^{abA}
	60	4.92±0.14 ^{aA}	5.11±0.16 ^{aA}	5.22±0.14 ^{aA}	4.97±0.14 ^{abA}	5.07±0.01 ^{aA}
	90	4.92±0.14 ^{aAB}	4.97±0.03 ^{aAB}	5.17±0.24 ^{aA}	4.78±0.14 ^{abB}	4.70±0.00 ^{bB}
Vakum	2	4.92±0.14 ^{aAB}	4.86±0.14 ^{abAB}	4.99±0.01 ^{aA}	4.67±0.00 ^{bB}	4.68±0.14 ^{abB}
	30	4.68±0.14 ^{abB}	5.13±0.18 ^{aaA}	4.86±0.14 ^{aAB}	4.69±0.14 ^{bB}	4.73±0.14 ^{abB}
	60	4.75±0.35 ^{aAB}	5.13±0.18 ^{aAB}	5.20±0.28 ^{aA}	4.54±0.14 ^{bB}	4.82±0.14 ^{aAB}
	90	4.70±0.14 ^{abc}	4.59±0.01 ^{bc}	5.16±0.23 ^{aA}	5.03±0.04 ^{aAB}	4.84±0.14 ^{aABC}

^{a,b,c} harfleri dönemler arasındaki farkı ($P<0.05$),

^{A,B,C,D} harfleri aynı dönem çiğ ve pastörize örneklerin kendi aralarındaki farkı ($P<0.05$) gösterir.

Otlı peynirlerde pH değerlerinin, Tarakçı ve ark. (2005a) 5.78 ile 5.47, Emirmustafaoğlu & Coşkun (2012) 4.90 ile 4.49 ve Tarakçı & Küçüköner (2006) ise 5.71 ile 5.30 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Elde edilen veriler incelendiğinde değerlerin Emirmustafaoğlu & Coşkun (2012)'un

literatür bilgileriyle genel olarak örtüştüğü, ancak Tarakçı ve ark. (2005a) ve Tarakçı & Küçüköner (2006)'in bulmuş olduğu verilerden düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun muhtemel sebebinin ise; kullanılan starter kültürlerden, depolama süresinden, süt çeşidinden ve ambalajdan kaynaklandığı tahmin edilmiştir.

Çizelge 8. Farklı ambalaj materyalleri ve otlar kullanılarak çiğ ve pastörize olarak üretilen Otlı peynir örneklerinin olgunlaşma süresince tuz değerlerindeki değişimler (%)

Ambalaj Çeşidi	Olgunlaşma Süresi (Gün)	Otların Kombinasyonu				
		A				
		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Salamura	2	3.67±0.03 ^{CB}	3.97±0.03 ^{AB}	3.54±0.06 ^{BB}	3.64±0.06 ^{DB}	4.43±0.61 ^{AA}
	30	4.86±0.14 ^{AA}	4.54±0.14 ^{AB}	4.79±0.14 ^{AB}	4.89±0.01 ^{AA}	4.95±0.07 ^{AA}
	60	4.01±0.01 ^{BB}	4.30±0.42 ^{AB}	4.65±0.28 ^{AB}	4.60±0.14 ^{BB}	4.89±0.14 ^{AA}
	90	4.10±0.14 ^{BA}	4.33±0.47 ^{AA}	4.24±0.34 ^{AA}	3.98±0.03 ^{CA}	4.57±0.14 ^{AA}
Vakum	2	3.67±0.03 ^{AB}	3.97±0.03 ^{AB}	3.54±0.06 ^{BB}	3.64±0.06 ^{BB}	4.43±0.61 ^{AA}
	30	3.69±0.14 ^{AA}	3.97±0.14 ^{AA}	3.32±0.03 ^{BB}	3.94±0.14 ^{AA}	2.75±0.07 ^{BC}
	60	3.31±0.01 ^{BB}	3.45±0.07 ^{BA}	3.04±0.06 ^{CC}	3.43±0.04 ^{AB}	2.87±0.03 ^{BD}
	90	3.19±0.01 ^{BD}	3.43±0.04 ^{BC}	3.43±0.01 ^{BC}	3.69±0.01 ^{BB}	3.81±0.01 ^{AA}
		B				
		B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Salamura	2	3.86±0.14 ^{AA}	3.89±0.14 ^{BA}	4.31±0.44 ^{AA}	3.95±0.14 ^{BA}	4.49±0.69 ^{AA}
	30	4.90±0.14 ^{AA}	4.90±0.07 ^{AA}	4.46±0.65 ^{AA}	4.90±0.14 ^{AA}	4.52±0.28 ^{AA}
	60	4.45±0.64 ^{AA}	4.68±0.14 ^{AA}	4.39±0.55 ^{AA}	3.95±0.07 ^{BA}	4.30±0.42 ^{AA}
	90	4.33±0.47 ^{ABC}	4.77±0.28 ^{AB}	3.95±0.07 ^{AC}	4.62±0.14 ^{ABC}	5.06±0.08 ^{AA}
Vakum	2	3.86±0.14 ^{AA}	3.89±0.14 ^{AA}	4.31±0.44 ^{AA}	3.95±0.14 ^{BA}	4.49±0.69 ^{AA}
	30	3.10±0.14 ^{CD}	3.81±0.14 ^{AB}	2.78±0.14 ^{BD}	4.13±0.18 ^{AA}	3.43±0.14 ^{BC}
	60	3.43±0.04 ^{BB}	4.07±0.1 ^{AA}	3.27±0.38 ^{BB}	3.07±0.10 ^{CB}	3.02±0.03 ^{BB}
	90	3.78±0.03 ^{AA}	2.93±0.04 ^{BD}	3.28±0.04 ^{BC}	3.60±0.07 ^{BB}	3.81±0.01 ^{BA}

a,b,c,d harfleri dönemler arasındaki farkı (P<0.05),

A,B,C,D harfleri aynı dönem çiğ ve pastörize örneklerin kendi aralarındaki farkı (P<0.05) gösterir.

Farklı ambalaj materyalleri kullanılarak çiğ ve pastörize olarak üretilen Otlı peynir örneklerinin olgunlaşma süresince tuz değerlerinin %2.75 ile %5.06 arasında değiştiği belirlenmiştir. Otlı peynir örneklerinin tuz içeriği depolama süresi, muamele ve ambalaj çeşidine bağlı olarak düzensiz bir değişim göstermiştir. Genel olarak, salamurada depolanan örneklerin vakum ambalajda depolanana göre daha yüksek tuz içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 8). Otlı peynirler cam ambalaj 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, 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, salamurada depolanan Otlı peynirlerin nem içeriğinin vakum ambalajda depolanan peynirlerden yüksek olması; bunların tuz içeriğinin de yüksek olmasına neden olmuştur.

Andiç ve ark. (2015) Otlı peynirlerde tuz oranının %4.56 ile %5.15, Kavaz ve ark. (2013) farklı otlar ilave ederek ürettikleri Otlı peynirlerde tuz oranının %1.81 ile % 3.63, Tarakçı ve ark. (2006) farklı oranlarda Mendi otu ilave ederek üretmiş oldukları ve vakum ambalajda muhafaza ettikleri Otlı peynirlerde depolama süresince tuz oranının %3.44 ile %5.47 arasında değiştiğini saptamışlardır. Bu çalışmada elde edilen % tuz değerlerinin genel olarak literatür ile uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir.

3.2. Otlı peynir örneklerinin depolama süresince biyokimyasal bileşimi

3.2.1. Azot fraksiyonları

3.2.1.1. Suda çözünen azot oranı (% WSN)

Peynirlerde proteoliz düzeyini belirlemede kullanılan parametrelerden birisi de suda çözünen azot içeriğidir. Olgunlaşmanın göstergesi olarak değerlendirilen suda çözünen azot oranı, esas olarak olgunlaşmanın çerçevesini, dolayısıyla kazeinin hidrolizi ile oluşan büyük ve orta molekül ağırlıklı azot fraksiyonlarının düzeyini açıklayan bir değerdir (Koçak ve ark., 1997).

Farklı ambalaj materyalleri kullanılarak çiğ ve pastörize olarak üretilen Otlı peynir örneklerinin suda çözünen azot oranlarının olgunlaşma süresince arttığı tespit edilmiştir. Peynirde olgunlaşmanın ilk safhalarında, büyük oranda suda çözünmez halde bulunan azotlu maddeler, olgunlaşma ilerledikçe suda eriyebilir hale geçmektedirler. Bu safhada özellikle laktik asit bakterilerinin ortamın asitliğini arttırması ve proteinleri parçalayan enzimlerin vasıtasıyla parakazein ve kazeinden, suda eriyen azotlu maddeler oluşturması söz konusudur. Peynir yapılırken süte katılan maya ile asit oluşturan ve proteolitik enzimler salgılayan koklar da suda eriyen azotlu maddeleri arttırmaktadırlar. Azotlu maddelerin miktarları, olgunlaşmanın başlangıcında hızlı bir şekilde artmakta ve olgunlaşmanın belli bir devresinden sonra oran olarak en yüksek düzeyini bularak hemen hemen sabit kalmaktadır (Demir, 2008).

En düşük suda çözünen azot oranı depolamanın 2. gününde salamurada depolanan B1 kodlu peynir örneğinde %7.28, en yüksek suda çözünen azot oranı ise depolamanın 90. gününde vakum ambalajda depolanan A2 kodlu Otlı peynir örneğinde %33.91 olarak tespit edilmiştir. Genel olarak, A ve B sütünden Sirmo, Mendi, Siyabo ve bunların eşit oranlarda karışımı ilave edilerek üretilen Otlı peynirlerin suda çözünen azot oranlarının kontrol peynir örneklerine (A1 ve B1) göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Tarakçı ve ark. (2005a), Coşkun & Tunçtürk (2000), Tarakçı ve ark. (2006) tarafından yapılan benzer çalışmalarda da aynı durum söz konusudur.

Görüldüğü gibi A grubu peynirlerin proteoliz oranı B grubu peynirlere göre daha yüksek bulunmuştur. Bu durumun çiğ sütün doğal florasında bulunan proteolitik aktivitesi yüksek mikroorganizmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Gaya ve ark. (2005)'nin pastörize ve çiğ süttten ürettikleri Manchego peynirlerinde, Tunçtürk ve ark. (2014)'nin pastörize ve çiğ süttten ürettikleri Otlı peynirlerde ve Coşkun (1998)'un pastörize ve çiğ süt kullanarak ürettiği Otlı peynirlerde de benzer sonuçlar görülmektedir.

Genel olarak salamurada muhafaza edilen Otlı peynirlerin suda çözünen azot oranının, vakum ambalajda muhafaza edilen Otlı peynirlerin suda çözünen azot oranından daha düşük olduğu saptanmıştır. Bu durum, muhtemelen vakum ambalajda depolanan peynirlerin, salamurada depolanan peynirlerden daha düşük oranda tuz içermesinden kaynaklanmaktadır. Tuz olgunlaşma sırasında rennet enzimi ve bakteriyel enzimler tarafından gerçekleştirilen proteolizi etkilemektedir. Peynir üretiminde sütün pıhtılaştırılması için kullanılan rennetin bir kısmı pıhtıda kalmakta (%4-6 kadar) ve olgunlaşma aşamasında kalıntı rennet daha çok as1-kazeini parçalamakta, β -kazein ise olgunlaşmanın ileri dönemlerinde daha düşük düzeyde parçalanmaktadır. Tuzun hidrolizin birinci aşaması olan as1-kazeinin parçalanması aşamasını düşük düzeyde etkilediği, ancak ikinci aşamada oluşan as1-1-kazeinin parçalanmasını engellediği bildirilmiştir. NaCl eklenmesinin iyonik kuvveti artırarak tuzun protein çözünürlüğünü azaltma etkisinden dolayı, β -kazeinin agregasyonuna sebep olması ve böylece enzimin etki ettiği bağların enzim tarafından erişilebilirliğini azaltması ile engellediği ileri sürülmüştür (Koçak ve ark., 2011). Peynirde tuz konsantrasyonu arttıkça suda çözünen azot miktarında azalma olduğu Beyaz peynirde (Çakmakçı & Kurt, 1993), ultrafiltrasyon uygulanmış Beyaz peynirde (Al-Otaibi & Wilbey, 2004) ve Dil peynirinde (Kılıç & Işın, 2004) yapılan çalışmalarla da ortaya konulmuştur.

Tarakçı ve ark. (2004b) Otlı peynirlerde suda çözünen azot oranının %14.88 ile %30.96, Tarakçı ve ark. (2006) Mendi ilave edilmiş Otlı peynirlerde %7.86 ile % 15.90, Tunçtürk ve ark. (2014) ise farklı süt türlerinden ürettikleri Otlı peynirlerin suda çözünen azot oranının %6.26 ile %30.07 arasında değiştiğini saptamıştır. Çalışmada elde edilen % WSN değerlerinin genel olarak literatür ile uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 9. Farklı ambalaj materyalleri ve otlar kullanılarak çiğ ve pastörize olarak üretilen Otlu peynir örneklerinin olgunlaşma süresince WSN değerlerindeki değişimler (%)

Ambalaj Çeşidi	Olgunlaşma Süresi (Gün)	Otların Kombinasyonu				
		A				
		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Salamura	2	11.78±0.14 ^{dB}	11.25±0.35 ^{dB}	11.61±0.14 ^{dB}	10.82±0.14 ^{dB}	13.67±0.14 ^{dB}
	30	12.36±0.51 ^{dB}	19.92±0.14 ^{dB}	15.69±0.14 ^{dB}	16.10±0.14 ^{dB}	17.89±0.14 ^{dB}
	60	17.08±0.11 ^{dB}	25.69±0.14 ^{dB}	20.48±0.14 ^{dB}	20.44±0.62 ^{dB}	18.67±0.14 ^{dB}
	90	19.49±0.28 ^{dB}	31.24±0.34 ^{dB}	22.34±0.48 ^{dB}	29.50±0.71 ^{dB}	26.03±0.04 ^{dB}
Vakum	2	11.78±0.14 ^{dB}	11.25±0.35 ^{dB}	11.61±0.14 ^{dB}	10.82±0.14 ^{dB}	13.67±0.14 ^{dB}
	30	16.18±0.03 ^{dB}	14.23±0.04 ^{dB}	14.17±0.14 ^{dB}	16.08±0.11 ^{dB}	20.24±0.34 ^{dB}
	60	21.04±0.06 ^{dB}	23.67±0.03 ^{dB}	28.65±0.08 ^{dB}	26.21±0.01 ^{dB}	25.58±0.01 ^{dB}
	90	30.20±0.28 ^{dB}	33.91±0.14 ^{dB}	29.50±0.71 ^{dB}	30.60±0.14 ^{dB}	32.36±0.14 ^{dB}
		B				
		B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Salamura	2	7.28±0.14 ^{dB}	7.68±0.14 ^{dB}	10.48±0.14 ^{dB}	7.47±0.14 ^{dB}	7.95±0.14 ^{dB}
	30	9.90±0.14 ^{dB}	14.00±0.71 ^{dB}	16.06±0.08 ^{dB}	11.39±0.14 ^{dB}	15.81±0.14 ^{dB}
	60	12.76±0.28 ^{dB}	14.70±0.28 ^{dB}	18.43±0.14 ^{dB}	18.61±0.14 ^{dB}	17.95±0.14 ^{dB}
	90	15.17±0.24 ^{dB}	19.06±0.08 ^{dB}	19.98±0.14 ^{dB}	26.09±0.13 ^{dB}	21.04±0.06 ^{dB}
Vakum	2	7.28±0.14 ^{dB}	7.68±0.14 ^{dB}	10.48±0.14 ^{dB}	7.47±0.14 ^{dB}	7.95±0.14 ^{dB}
	30	16.16±0.23 ^{dB}	11.44±0.14 ^{dB}	17.02±0.03 ^{dB}	20.36±0.51 ^{dB}	18.99±0.01 ^{dB}
	60	20.59±0.01 ^{dB}	14.59±0.14 ^{dB}	17.69±0.14 ^{dB}	25.03±0.04 ^{dB}	27.53±0.04 ^{dB}
	90	25.00±0.00 ^{dB}	25.53±0.14 ^{dB}	25.51±0.14 ^{dB}	27.64±0.14 ^{dB}	30.09±0.13 ^{dB}

a,b,c,d harfleri dönemler arasındaki farkı (P<0.05),

A,B,C,D harfleri aynı dönem çiğ ve pastörize örneklerin kendi aralarındaki farkı (P<0.05) gösterir.

3.2.1.2. %12 Trikloroasetik asitte çözünen azot oranı (TCA-SN)

Çizelge 10. Farklı ambalaj materyalleri ve otlar kullanılarak çiğ ve pastörize olarak üretilen Otlu peynir örneklerinin olgunlaşma süresince %12 TCA'da çözünen azot değerlerindeki değişimler (%)

Ambalaj Çeşidi	Olgunlaşma Süresi (Gün)	Otların Kombinasyonu				
		A				
		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Salamura	2	3.93±0.04 ^{dB}	3.64±0.06 ^{dB}	3.83±0.04 ^{dB}	4.58±0.11 ^{dB}	5.05±0.07 ^{dB}
	30	5.64±0.06 ^{dB}	10.03±0.04 ^{dB}	7.91±0.14 ^{dB}	7.28±0.40 ^{dB}	7.87±0.14 ^{dB}
	60	7.70±0.14 ^{dB}	14.54±0.14 ^{dB}	9.33±0.04 ^{dB}	9.38±0.04 ^{dB}	7.92±0.14 ^{dB}
	90	9.44±0.14 ^{dB}	15.02±0.03 ^{dB}	10.02±0.03 ^{dB}	17.74±0.14 ^{dB}	11.50±0.71 ^{dB}
Vakum	2	3.93±0.04 ^{dB}	3.64±0.06 ^{dB}	3.83±0.04 ^{dB}	4.58±0.11 ^{dB}	5.05±0.07 ^{dB}
	30	7.22±0.03 ^{dB}	7.64±0.14 ^{dB}	7.42±0.03 ^{dB}	6.92±0.03 ^{dB}	9.12±0.17 ^{dB}
	60	10.01±0.01 ^{dB}	12.84±0.14 ^{dB}	11.93±0.04 ^{dB}	13.33±0.47 ^{dB}	11.81±0.14 ^{dB}
	90	11.83±0.04 ^{dB}	19.78±0.03 ^{dB}	14.13±0.18 ^{dB}	18.52±0.14 ^{dB}	14.95±0.00 ^{dB}
		B				
		B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Salamura	2	3.07±0.10 ^{dB}	3.25±0.35 ^{dB}	3.61±0.14 ^{dB}	3.48±0.14 ^{dB}	3.78±0.14 ^{dB}
	30	8.28±0.40 ^{dB}	6.29±0.41 ^{dB}	7.96±0.14 ^{dB}	6.87±0.03 ^{dB}	7.04±0.06 ^{dB}
	60	12.82±0.14 ^{dB}	7.98±0.03 ^{dB}	8.29±0.41 ^{dB}	12.35±0.49 ^{dB}	9.85±0.21 ^{dB}
	90	14.26±0.37 ^{dB}	8.64±0.14 ^{dB}	9.92±0.14 ^{dB}	17.65±0.28 ^{dB}	14.61±0.14 ^{dB}
Vakum	2	3.07±0.10 ^{dB}	3.25±0.35 ^{dB}	3.61±0.14 ^{dB}	3.48±0.14 ^{dB}	3.78±0.14 ^{dB}
	30	7.40±0.57 ^{dB}	6.44±0.62 ^{dB}	7.38±0.54 ^{dB}	9.21±0.30 ^{dB}	8.77±0.14 ^{dB}
	60	11.13±0.18 ^{dB}	7.80±0.14 ^{dB}	8.54±0.06 ^{dB}	11.67±0.03 ^{dB}	11.43±0.04 ^{dB}
	90	14.79±0.14 ^{dB}	11.48±0.01 ^{dB}	10.88±0.01 ^{dB}	12.23±0.04 ^{dB}	14.71±0.14 ^{dB}

a,b,c,d harfleri dönemler arasındaki farkı (P<0.05),

A,B,C,D harfleri aynı dönem çiğ ve pastörize örneklerin kendi aralarındaki farkı (P<0.05) gösterir.

Yüzde 12 Trikloroasetik asitte çözünen azotun ekstraksiyonunda kullanılan %12'lik TCA'da sadece küçük peptitler (2-20 arasında aminoasitler) ve amino asitler çözülebilmektedir. Bundan dolayı bu fraksiyona protein olmayan azot (NPN) fraksiyonu da denmektedir ve peynirde proteinaz aktivitesinin bir göstergesi olarak da değerlendirilebilmektedir (Tunçtürk, 1996). Çünkü peynir

ortamında proteinlerden ve büyük peptitlerden küçük peptitlerin oluşumu, proteinazlar tarafından katalize edilmektedir (Lawrance ve ark., 1987). Bu azot fraksiyonunun meydana gelme hızı da, tıpkı suda çözünen azotta olduğu gibi mikroorganizma faaliyeti, enzim aktivitesi, ortam pH'sı ve ortam sıcaklığı ile ilgilidir (Köse, 2015). Depolama süresince peynir örneklerinde %12 TCA'da çözünen azot oranı zamana bağlı olarak artış göstermektedir. En yüksek %12 TCA'da çözünen azot oranı depolamanın 90. gününde vakum ambalajda muhafaza edilen A2 kodlu örnekte, en düşük değer ise depolamanın 2. gününde salamura ve vakum ambalajda muhafaza edilen B1 kodlu örnekte tespit edilmiştir (Çizelge 10).

Genel olarak A yöntemi ile üretilen peynirlerin %12 TCA'da çözünen azot değerlerinin, B yöntemi ile üretilenden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunda çiğ sütün yapısında doğal olarak bulunan proteinaz aktivitesinin ve çeşidinin pastörize sütlere göre daha fazla olmasının etkisi büyüktür. Nitekim, Kitchen (1985) tarafından yapılan bir çalışmada, süte uygulanan 60°C'de 10 dk. ve 70°C'de 10 dk. ısı işleminden sonra proteinazların toplam aktivitesinin, sırasıyla, %60 ve %20'sinin korunabildiği tespit edilmiştir. Uygulanan ısı işlem sonucunda proteinazların aktivitesinin azalması, peynirde olgunlaşma sırasında meydana gelen serbest amino asit düzeylerinde azalmaya neden olmaktadır. Salamurada olgunlaşan örneklerin %12 TCA'da çözünen azot değerlerinin, vakum ambalajda olgunlaşan örneklerden daha düşük olduğu saptanmıştır. Salamurada olgunlaşan peynirlerin tuz/su oranının vakum ambalajda olgunlaşan peynirlere göre daha yüksek olması bu durumun oluşmasına yol açmıştır. Genellikle peynirde tuz içeriğinin nem içeriğine oranı arttıkça toplam proteolizde belirgin bir düşme olmaktadır. Bunda, β -kazeinin yüksek tuz içeren ortamlarda topaklaşarak, enzimatik parçalanmaya karşı direnç kazanması etkili olmaktadır (Tunçtürk & Yarımbatman, 2005). Erkaya & Şengül (2015) tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Literatüre bakıldığında %12 TCA'da çözünen azot değerlerinin; Emirmustafaoğlu & Coşkun (2012) Otlı peynirlerde %3.98 ile %18.99, Tarakçı ve ark. (2005a) %2.99 ile %7.95, Tunçtürk ve ark. (2010) Kaşar peynirinde %3.38 ile %14.46 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Çalışmada elde edilen %12 TCA'da çözünen azot değerlerinin genel olarak literatür ile uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir.

3.2.1.3. %5 Fosfotungustik asitte çözünen azot oranı (PTA-SN)

%5'lik PTA (fosfotungustik asit) kullanılarak elde edilen ve amino azotu olarak adlandırılan azot fraksiyonunda çok küçük peptitler ve aminoasitler bulunmaktadır. Amino azot oranı peynirdeki peptidaz aktivitesinin ve olgunlaşma derecesinin belirlenmesi açısından önemlidir (Tunçtürk, 1996). Yine bu azot fraksiyonu ile peynir tat-aroması arasında paralellik bulunduğu bildirilmektedir (Demir, 2008).

Salamurada depolanan peynir örneklerinin %5 PTA'da çözünen azot değerleri % 1.36 ile % 6.51 arasında değişirken, vakum ambalajda depolanan örneklerin %5 PTA'da çözünen azot değerlerinin ise % 1.36 ile % 5.71 arasında değiştiği gözlenmiştir.

Otlı peynir örneklerine ait %5 PTA'da çözünen azot oranları en düşük %1.36, en yüksek % 6.51 ve ortalama %3.32 olarak bulunmuştur. Depolama süresi boyunca % 5 PTA'da çözünen azot değerlerinin arttığı görülmüştür. %5 PTA'da çözünen azot oranlarının, peynirin olgunlaşması süresince artış gösterdiği çeşitli araştırmacılar tarafından da ortaya konulmuştur (Güler, 1999; Hayaloğlu, 2003; Çürük, 2006; Emirmustafaoğlu & Coşkun, 2012; Tunçtürk ve ark., 2014). Araştırmacıların bir çoğu bunun nedeninin, olgunlaşma süresince ortaya çıkan düşük moleküllü peptidlerin ve aminoasitlerin %5 PTA'da çözünür özellik göstermesinden kaynaklandığını ileri sürmektedirler (Hayaloğlu, 2003).

Demir (2008) Çiçek peynirinde %5 PTA'da çözünen azot oranının %0.42 ile %1.25, Emirmustafaoğlu & Coşkun (2012) Otlı peynirlerde %2.11 ile %3.82, Tarakçı ve ark. (2005b) Tulum peynirlerde %1.68 ile %8.94 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Çalışmada elde edilen %5 PTA'da çözünen azot değerlerinin Emirmustafaoğlu & Coşkun (2012) ve Tarakçı ve ark. (2005b)'nin bulmuş olduğu değerlerle uyum içerisinde olduğu, Demir (2008)'in bulmuş olduğu değerlerden ise yüksek olduğu saptanmıştır.

Çizelge 11. Farklı ambalaj materyalleri ve otlar kullanılarak çiğ ve pastörize olarak üretilen Otlı peynir örneklerinin olgunlaşma süresince %5 PTA'da çözünen azot değerlerindeki değişimler (%)

Ambalaj Çeşidi	Olgunlaşma Süresi (Gün)	Otların Kombinasyonu				
		A				
		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Salamura	2	1.67±0.00 ^{bc}	1.46±0.01 ^{cd}	1.71±0.01 ^{cb}	1.77±0.03 ^{db}	1.94±0.06 ^{ba}
	30	1.90±0.14 ^{bd}	3.34±0.06 ^{ba}	3.11±0.16 ^{baB}	2.91±0.14 ^{cb}	2.53±0.14 ^{bc}
	60	3.40±0.14 ^{ac}	4.74±0.14 ^{aA}	3.39±0.14 ^{bc}	3.92±0.14 ^{bc}	4.30±0.42 ^{aAB}
	90	3.50±0.14 ^{ad}	4.95±0.07 ^{aB}	4.42±0.14 ^{ac}	6.51±0.01 ^{aA}	4.54±0.06 ^{ac}
Vakum	2	1.67±0.00 ^{dc}	1.46±0.01 ^{dd}	1.71±0.01 ^{dcB}	1.77±0.03 ^{db}	1.94±0.06 ^{ca}
	30	2.99±0.00 ^{cb}	3.36±0.01 ^{ca}	3.04±0.06 ^{cb}	2.45±0.00 ^{cb}	3.06±0.08 ^{ba}
	60	3.33±0.00 ^{bc}	4.13±0.18 ^{bb}	4.30±0.14 ^{baB}	3.33±0.04 ^{bc}	4.51±0.01 ^{aA}
	90	3.72±0.03 ^{ac}	4.92±0.03 ^{aA}	5.06±0.08 ^{aA}	4.89±0.14 ^{aA}	4.61±0.14 ^{ab}
		B				
		B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Salamura	2	1.36±0.14 ^{bb}	1.48±0.14 ^{dAB}	1.81±0.14 ^{ca}	1.43±0.14 ^{db}	1.56±0.07 ^{caB}
	30	2.34±0.06 ^{bc}	2.57±0.14 ^{cc}	3.29±0.41 ^{bb}	2.16±0.23 ^{cc}	4.06±0.08 ^{ba}
	60	4.72±0.28 ^{aA}	3.55±0.07 ^{bc}	3.84±0.06 ^{abBC}	4.61±0.01 ^{ba}	4.36±0.51 ^{baB}
	90	5.50±0.71 ^{aA}	3.87±0.03 ^{ab}	4.38±0.54 ^{ab}	5.88±0.03 ^{aA}	5.74±0.06 ^{aA}
Vakum	2	1.36±0.14 ^{db}	1.48±0.14 ^{caB}	1.81±0.14 ^{dA}	1.43±0.14 ^{db}	1.56±0.07 ^{daB}
	30	3.45±0.07 ^{ca}	3.00±0.00 ^{bb}	2.58±0.01 ^{cb}	2.91±0.01 ^{cb}	3.48±0.03 ^{ca}
	60	3.96±0.01 ^{ba}	3.12±0.17 ^{bc}	3.92±0.14 ^{baB}	3.65±0.07 ^{bb}	4.07±0.10 ^{ba}
	90	5.71±0.01 ^{aA}	3.34±0.06 ^{ad}	4.56±0.01 ^{ab}	4.19±0.27 ^{ac}	4.81±0.14 ^{ab}

a,b,c,d harfleri dönemler arasındaki farkı ($P<0.05$),

A,B,C,D harfleri aynı dönem çiğ ve pastörize örneklerin kendi aralarındaki farkı ($P<0.05$) gösterir.

3.2.1. Lipoliz değeri (Toplam yağ asitliği, ADV)

Lipoliz, süt yağının sütün doğal lipazı veya süte bulaşan bakteriler tarafından salgılanan lipazlarla ya da her ikisinin ortak etkisiyle hidrolitik parçalanması sonucu mono ve diğliseritler ile yağ asitlerine ayrılmasına denmektedir (Coşkun, 2005). Fungal gelişim üzerinde olumlu/olumsuz etkisi olan tüm faktörler (su aktivitesi, NaCl, yağ oranı, tuzlama modeli, kitledeki tuz gradiyenti, pH ve kitledeki pH gradiyenti, peynirin bulunduğu ortamın O₂ ve CO₂ konsantrasyonu, sıcaklık, diğer mikroorganizmalarca üretilen antimikrobiyal maddelerin varlığı ve konsantrasyonu, peynirin üretimi sırasında üretilen antifungal madde(ler) ve konsantrasyonu, peynir çeşidi ile peynirin üretim ve olgunlaştırma sırasındaki diğer koşullar) peynirdeki lipolizi etkilemektedir (Cantor ve ark. 2004).

Çizelge 12 incelediğinde, A ve B yöntemleri ile üretilen salamurada ve vakum ambalajda depolanan Otlı peynir örneklerinin ortalama ADV değerlerindeki farklılığın istatistiki olarak önemsiz olduğu tespit edilmiştir. En yüksek ADV değeri olgunlaşmanın 90. gününde salamurada depolanan B4 kodlu ve vakum ambalajda depolanan A2 kodlu örnekte görülürken, en düşük ADV değeri ise olgunlaşmanın 30. gününde vakum ambalajda depolanan A5 kodlu örnekte belirlenmiştir.

Salamura ve vakum ambalajda depolanan Otlı peynirlerin lipoliz değerlerinin depolama süresince artış gösterdiği saptanmıştır. Tarakçı ve ark. (2005a) tarafından yapılan çalışmada da Siyabo ilaveli Otlı peynirin lipoliz değerleri zamana bağlı olarak artış göstermiştir.

Genel olarak vakum ambalajda olgunlaşan örneklerin ortalama ADV değerlerinin, salamurada depolanan örneklerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunda, salamura içerisinde depolanan peynir örneklerinin tuz içeriğinin vakum ambalajlı peynirlerden yüksek olmasının etkisi büyüktür. Görüldüğü gibi, peynirde bulunan tuz, konsantrasyonuna bağlı olarak doğal süt ve bakteri lipazlarının aktivitelerini etkileyebilmektedir. Laktik asit bakterileri kökenli lipazlar genellikle tuzdan olumsuz yönde etkilenmektedir (Collins ve ark., 2003). Azarnia ve ark. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, İran salamura peyniri ve Teleme peynirinde bakteriler tarafından gerçekleştirilen lipoliz üzerine yüksek tuz konsantrasyonunun engelleyici bir etkisi olduğu bildirilmiştir.

Elde edilen verilerin Tarakçı ve ark. (2005a) ve Coşkun & Tunçtürk (2000)'ün bulmuş olduğu değerlerle uyum içerisinde olduğu, Andiç ve ark. (2010)'nın bildirdiği değerlerden ise oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun muhtemel sebebi; çalışmada kullanılan Otlı peynir örneklerinin kontrollü şartlar altında üretilmesi şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 12. Farklı ambalaj materyalleri ve otlar kullanılarak çiğ ve pastörize olarak üretilen Otlı peynir örneklerinin olgunlaşma süresince toplam yağ asitliği (ADV) değerlerindeki değişimler

Ambalaj Çeşidi	Olgunlaşma Süresi (Gün)	Otların Kombinasyonu				
		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Salamura	2	0.72±0.16 ^{ba}	0.70±0.00 ^{da}	0.54±0.13 ^{ba}	0.70±0.10 ^{bcA}	0.61±0.00 ^{ba}
	30	0.79±0.01 ^{ba}	0.90±0.00 ^{ca}	0.67±0.21 ^{baB}	0.64±0.06 ^{caB}	0.47±0.03 ^{cb}
	60	0.90±0.00 ^{baB}	0.95±0.00 ^{ba}	0.79±0.01 ^{bc}	0.85±0.07 ^{bcB}	0.67±0.03 ^{bd}
	90	1.27±0.01 ^{acB}	1.21±0.01 ^{ac}	1.25±0.04 ^{ac}	1.52±0.05 ^{aA}	1.35±0.05 ^{aB}
Vakum	2	0.72±0.16 ^{ba}	0.70±0.00 ^{ca}	0.54±0.13 ^{ba}	0.70±0.10 ^{ba}	0.61±0.00 ^{ca}
	30	0.90±0.01 ^{ba}	0.70±0.01 ^{cb}	0.68±0.04 ^{bb}	0.64±0.01 ^{bb}	0.47±0.03 ^{dc}
	60	1.17±0.03 ^{ab}	1.32±0.03 ^{ba}	1.20±0.00 ^{ab}	1.37±0.03 ^{aA}	1.33±0.04 ^{ba}
	90	1.28±0.03 ^{ac}	1.66±0.01 ^{aA}	1.34±0.06 ^{ac}	1.43±0.04 ^{ab}	1.45±0.00 ^{ab}

a,b,c,d harfleri dönemler arasındaki farkı ($P<0.05$),

A,B,C,D harfleri aynı dönem çiğ ve pastörize örneklerin kendi aralarındaki farkı ($P<0.05$) gösterir.

Bu sonuçlardan hareketle, Otlı peynir üretiminde taze ot yerine salamurada bekletilmiş ve pastörize edilmiş ot, standart bir üretim yapılabilmesi için çiğ süt yerine pastörize süt ve starter kültür kullanılmasının daha olumlu sonuçlar doğuracağı kanaatine varılmıştır. Ayrıca ambalaj materyali olarak, alışılmadık cam ve/veya plastik ambalaj içerisinde salamurada muhafazaya karşılık çalışmada alternatif sunulan vakum ambalajın Otlı peynir üretiminde kullanılmasıyla kurumadde, yağ ve protein içeriği depolama süresince korunan peynirler üretilebileceği ve bu konudaki çalışmaların daha da detaylandırılması gerektiği düşünülmektedir.

Kaynakça

- Ağaoğlu, S., Dostbil, N., & Alemdar, S. (2005). The antibacterial efficiency of some herbs used in Herby Cheese. *YYÜ Veteriner Fakültesi Dergisi*, 16(2), 39-41.
- Akyüz, N., & Özçelik, H. (1992). Eski bir Anadolu gıdası Otlı peynir. *Bilim ve Teknik*, 25, 48-49.
- Al-Otaibi, M. M., Wilbey, R. A. (2004). Effect of temperature and salt on the maturation of white-salted cheese. *International Journal of Dairy Technology*, 57(1), 57-63. doi: 10.1111/j.1471-0307.2004.00123.x
- Andiç, S., Genççelep, H., & Köse, Ş. (2010). Determination of biogenic amines in Herby Cheese. *International Journal of Food Properties*, 13(6), 1300-1314. doi: 10.1080/10942910903061869
- Andiç, S., Tunçtürk, Y., Javidipour, I., & Genççelep, H. (2015). Effects of different herbs on biogenic amine contents and some characteristics of herby cheese. *Gıda*, 40(1), 1-8. doi: 10.15237/gida.GD14049
- Azarnia, S., Ehsani, M. R., & Mirhadi, S. A. (1997). Evaluation of the physico-chemical characteristics of the curd during the ripening of Iranian Brine cheese. *International Dairy Journal*, 7, 473-478. doi: 10.1016/S0958-6946(97)00034-4
- Bütikofer, U., Rugg, M., & Ardö, Y. (1993). Determination of nitrogen fractions in cheese: Evaluation of a collaborative study. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 26(3), 271-275. doi: 10.1006/fstl.1993.1056

- Cantor, M. D., van den Tempel, T., Hansen, T. K., & Ardö, Y. (2004). Blue cheese. In P. F. Fox, P. L. H. McSweeney, T. M. Cogan, T. P. Guinee (Eds.), *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology* (pp 175-198). London, United Kingdom: Elsevier Academic Press.
- Case, R. A., Bradley, R. L. Jr., & Williams. R. R. (1985). Chemical and Physical Methods. In G. H. Richardson (Ed.), *Standard Methods for the Examination of Dairy Products* (pp 327-404). Washington, USA: Am. Publ. Health Assoc.
- Collins, Y. F., McSweeney, P. L. H., & Wilkinson, M. G. (2003). Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: A review of current knowledge. *International Dairy Journal*, 13(11), 841-866. doi: 10.1016/S0958-6946(03)00109-2
- Coşkun, H. (1995). *Farklı metotlarla üretilen otlı peynirlerde olgunlaşma süresi boyunca meydana gelen değişimler*. (Doktora tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Coşkun, H. (1998). Microbiological and biochemical changes in herby cheese during ripening. *Nahrung*, 42(5), 309-313. doi: 10.1002/(SICI)1521-3803(199810)42:05<309::AID-FOOD309>3.0.CO;2-U
- Coşkun, H., & Tunçtürk, Y. (2000). The effect of Allium sp. on the extension of lipolysis and proteolysis in herby cheese during maturation. *Nahrung*, 44(1), 52-55. doi: 10.1002/(SICI)1521-3803(20000101)44:1<52::AID-FOOD52>3.0.CO;2-B
- Coşkun, H. (2005). *Otlı Peynir*. Bolu, Türkiye: Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:31.
- Çakmakçı, S., & Kurt, A. (1993). Effect of salt amount of brine and ripening period, CaCl₂ and lecithin addition made on white pickled cheese quality. *Gıda*, 18(1), 21-28.
- Çelik, S. E., Özyürek, M., Altun, M., Bektaşoğlu, B., Güçlü, K., Berker, I., Özgökçe, F., & Apak, R. (2008). Antioxidant capacities of herbal plants used in the manufacture of Van herby cheese: "Otlı Peynir". *International Journal of Food Properties*, 11, 747-761. doi:10.1080/10942910701594210
- Çürtük, M. (2006). *Kaşar benzeri peynirlerin bazı özellikleri üzerine eritme tuzu kullanımının ve olgunlaşma süresinin etkileri*. (Doktora tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye.
- Dağdelen, Ş. (2010). *Otlı peynire katılan önemli ot türlerinin antimikrobiyal, antioksidan etkileri, aroma profili ve bazı kimyasal özelliklerinin belirlenmesi*. (Yüksek Lisans tezi), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye.
- Demir, T. (2008). *Çiçek peynirinin yapım ve bileşim özellikleri*. (Yüksek Lisans tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Doğan, C. (2011). *Siirt Otlı peynirinin geleneksel üretim yöntemi ve bileşimi*. (Yüksek Lisans tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye.
- Durmaz, H., Sağun, E., Tarakçı, Z., & Özgökçe, F. (2006). Antibacterial activities of *Allium vineale*, *Chaerophyllum macropodium* and *Prangos ferulacea*. *African Journal of Biotechnology*, 5(19), 1795-1798.
- Emirmustafaoğlu, A., & Coşkun, H. (2012). Keçi sütü, inek sütü ve bu sütlerin karışımından yapılan Otlı peynirlerde olgunlaşma boyunca meydana gelen değişimler. *Gıda*, 37(4), 211-218.
- Eralp, M. (1953). Türkiye'nin bazı mahalli peynir çeşitleri üzerinde araştırmalar. *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 16, 227-229.
- Erkaya, T., & Şengül, M. (2015). Bioactivity of water soluble extracts and some characteristics of White cheese during the ripening period as effected by packaging type and probiotic adjunct cultures. *Journal of Dairy Research*, 82, 47-55. doi: 10.1017/S0022029914000703
- Gaya, P., Sanchez, C., Nunez, M., & Fernandez-Garcia, E. (2005). Proteolysis during ripening of Manchego cheese made from raw or pasteurized ewes'milk. Seasonal variation. *Journal of Dairy Research*, 72, 287-295. doi: 10.1017/S0022029905001019
- Geurts, T. J., 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.
- Güler, M. B. (1999). *Hatay yöresi Sürk (küflü çökelek) ve Carra (testi) peynirlerinin üretimi, özellikleri ve standardizasyon olanakları üzerine bazı araştırmalar*. (Doktora tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye.

- Hardy, J. (1986). Water activity and the salting of cheese. In A. Eck (Ed.), *Cheese Making Science and Technology* (pp. 37-61). New York, USA: Lovoisier Publishing.
- Hayaloğlu, A. A. (2003). *Starter olarak kullanılan bazı Lactococcus Suşlarının beyaz peynirlerin özellikleri üzerine etkisi*. (Doktora tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye.
- Hayaloğlu, A. A. (2008, Mayıs). *Türkiye'nin peynirleri-Genel bir perspektif*. Türkiye 10. Gıda Kongresi, Erzurum.
- Hayaloğlu, A. A., & Fox, P. F. (2008). Cheeses of Turkey: 3. Varieties containing herbs or spices. *Dairy Science & Technology*, 88, 245–256. doi: 10.1051/dst:2007015
- IDF. (1991). *Routine methods for determination of free fatty acids in milk*. Bulletin of the International Dairy Federation, no. 265, p. 26-32.
- İşleyici, Ö. (1999). *Otlı peynir mikrobiyasındaki laktik asit bakterilerinin izolasyonu, identifikasyonu ve bu peynir yapımında kullanılabilecek starter kültürlerin tespiti*. (Doktora tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- İşleyici, Ö., & Akyüz, N. (2009). Van ilinde satışta sunulan Otlı peynirlerde mikrofloranın ve laktik asit bakterilerinin belirlenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 20(2), 59-64.
- Kara, S., & Köse, Ş. (2020). Determination of some quality parameters and bioactivity of herby cheese produced by traditional method. *GIDA-Journal of Food*, 45(5), 942-953. doi: 10.15237/gida.GD20063
- Kavaz, A., Bakırcı, İ., & Kaban, G. (2013). Some physico-chemical properties and organic acid profiles of herby cheeses. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 19(1), 89-95. doi: 10.9775/kvfd.2012.7242
- Kılıç, M., & Işın, T. G. (2004). Effect of salt level and storage on texture of Dil cheese. *Journal of Texture Studies*, 35, 251-262. doi: 10.1111/j.1745-4603.2004.tb00836.x
- Kitchen, B. J. (1985). Indigenous milk enzymes. In P. F. Fox (Ed.), *Developments in Dairy Chemistry-3. Lactose and Minor Constituents*. London, United Kingdom: Elsevier Applied Science.
- Koçak, C., Aydınoğlu, G., & Uslu, K. (1997). Ankara piyasasında satılan Dil peynirlerinin proteoliz düzeyi üzerinde bir araştırma. *Gıda*, 22(4), 251-255.
- Koçak, C., Kılıç-Akyılmaz, M., & Turhan, M. (2011). Peynirde Tuzlama. In A. A. Hayaloğlu, & B. Özer (Eds.), *Peynir Biliminin Temelleri* (9. Bölüm). İzmir, Türkiye: Sidas Medya.
- Kosikowski, F. V. (1982). *Cheese and Fermented Milk Foods*. New York, USA: F.V. Kosikowski and Associates.
- Köse, Ş. (2015). *Otlı peynire katılan bazı otların peynirin antimikrobiyal özellikleri, antioksidan kapasitesi ve fenolik bileşikleri üzerine etkisi*. (Doktora tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Köse, Ş., & Ocak, E. (2018). Antimicrobial and antioxidant properties of sirmo (*Allium vineale L.*), mendî (*Chaerophyllum macropodium Boiss.*) and siyabo (*Ferula rigidula DC.*). *Gıda*, 43(2), 294-302. doi: 10.15237/gida.GD17099
- Köse, S., & Ocak, E. (2019). Mineral composition of Herby cheese produced from raw and pasteurized milk. *Applied Ecology and Environmental Research*, 17(3), 7189–7201. doi: 10.15666/aeer/1703_71897201
- Köse, S., & Ocak, E. (2020). Determination of antioxidant and antimicrobial activity of Herby cheese. *Journal of Food Processing and Preservation*, 44(11), e14841. doi: 10.1111/jfpp.14841
- Kurt, A. (1968). *Van Otlı Peynirleri Üzerinde Araştırmalar*. Erzurum, Türkiye: Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ziraat Araştırmalar Enstitüsü Bülteni No. 33.
- Kurt, A., & Akyüz, N. (1984). Van Otlı peynirinin yapılışı ve mikrobiyolojik, fiziksel ve kimyasal nitelikleri. *Gıda*, 9(3), 141-146.
- Kurt, A., Çakmakçı, S., & Çağlar, A. (2003). *Süt Mamülleri Muayene ve Analiz Metotları Rehberi*. Erzurum, Türkiye: Atatürk Üniversitesi Yayınları.
- Lawrance, R. C., Creamer, L. K., & Gilles, J. (1987). Texture development during cheese ripening. *Journal of Dairy Science*, 70(8), 1748-1760.

- Ocak, E., Javidipour, I., & Tunçtürk, Y. (2015). Volatile compounds of Van Herby cheeses produced with raw and pasteurized milks from different species. *Journal of Food Science and Technology*, 52(7), 4315-4323. doi: 10.1007/s13197-014-1458-8.
- Ocak, E., & Köse, Ş. (2015). Van Otlı peynirinin üretimi ve mineral madde içeriği. *Gıda*, 40(6), 343-348. doi: 10.15237/gida.GD15024
- Özgökçe, F., & Ünal, M. (2010, Kasım). *Otlı peynir yapımında kullanılan bitkiler ve tehlike kategorileri*. II. Uluslararası Doğu Anadolu Bölgesi Geleneksel Mutfak Kültürü ve Van Yemekleri Sempozyumu, Van, Türkiye.
- Özrenk, E., Köse, Ş., & Ekin, M. (2009, Mayıs). *Van piyasasında satılan Otlı peynirlerin bazı kimyasal özellikleri ve enerji değeri*. 2. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, Van, Türkiye.
- Sağun, E., Durmaz, H., Tarakçı, Z., & Sağdıç, O. (2006). Antibacterial activities of the extracts of some herbs used in Turkish herby cheese against *Listeria monocytogenes* Serovars. *International Journal of Food Properties*, 9, 255-260. doi: 10.1080/10942910600596365
- Sancak, Y. C. (1989). *Van ve yöresinde olgunlaştırılmış olarak tüketime sunulan Otlı peynirlerin mikrobiyolojik, kimyasal ve fiziksel kaliteleri üzerinde araştırmalar*. (Doktora tezi), Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Sönmezsoy, A. (1994). *Kozluk-Batman bölgesinde üretilen ve satışa sunulan otlı peynirlerin fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşal özellikleri üzerinde bir araştırma*. (Yüksek Lisans tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Steele, J. L., & Ünlü, G. (1992). Impact of lactic acid bacteria on cheese flavor development. *Food Technology*, 46, 128-135.
- Tarakçı, Z., Çoşkun, H., & Tunçtürk, Y. (2004a). Some properties of fresh and ripened Herby cheese, a traditional variety produced in Turkey. *Food Technology and Biotechnology*, 42(1), 47-50.
- Tarakçı, Z., Sağun, E., Sancak, H., & Durmaz, H. (2004b). The effect of salt concentration on some characteristics in herby cheese. *Pakistan Journal of Nutrition*, 3(4), 232-236. doi:10.3923/pjn.2004.232.236
- Tarakçı, Z., Durmaz, H., & Sağun, E. (2005a). Siyabonun (*Ferula* sp.) Otlı peynirin olgunlaşması üzerine etkisi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 15(1), 53-56.
- Tarakçı, Z., Küçüköner, E., Sancak, H., & Ekici, K. (2005b). İnek sütünden üretilerek cam kavanozlarda olgunlaştırılan Tulum peynirinin bazı özellikleri. *YYÜ Veteriner Fakültesi Dergisi*, 16(1), 9-14.
- Tarakçı, Z., & Küçüköner, E. (2006). Farklı yağ oranına sahip süttten üretilen Van Otlı peynirlerinde olgunlaşma süresinde meydana gelen değişiklikler. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 16(1), 19-24.
- Tarakçı, Z., Sağun, E., & Durmaz, H. (2006). The effect of Mendi (*Chaerophyllum* sp.) on ripening of vacuum-packed Herby cheese. *International Journal of Dairy Technology*, 59(1), 35-39. doi: 10.1111/j.1471-0307.2006.00239.x
- Tarakçı, Z., & Temiz, H. (2009). A review of the chemical, biochemical and antimicrobial aspects of Turkish Otlı (Herby) cheese. *International Journal of Dairy Technology*, 62(3), 354-360. doi: 10.1111/j.1471-0307.2009.00495.x
- Tarakçı, Z., Temiz, H., Aykut, U., & Turhan, S. (2011). Influence of wild garlic on color, free fatty acids, chemical and sensory properties of herby pickled cheese. *International Journal of Food Properties*, 14, 287-299. doi: 10.1080/10942910903176576
- Türk Patent, 2022. Türk Patent ve Marka Kurumu Coğrafi İşaret Tescil Belgesi. Van Otlı Peyniri, Tescil No: 405. <https://ci.turkpatent.gov.tr/coGRAFI-Isaretler/detay/38299> Erişim Tarihi: 28.06.2022.
- Tunçtürk, Y. (1996). *Kaşar peynirinin starter kültür, proteinaz ve lipaz enzimleri ilavesiyle hızlı olgunlaştırılması üzerinde bir araştırma*. (Doktora tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Tunçtürk, Y., & Yarımbatman, S. (2005). Peynirde proteoliz tipine ve oranına etki eden faktörler. *Gıda*, 30(1), 9-14.
- Tunçtürk, Y., Ocak, E., & Zorba, Ö. (2010). Farklı homojenizasyon basıncı derecelerinin Kaşar peynirin kimyasal, biyokimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşal özelliklerine etkisi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 20(2), 88-99.

- Tunçtürk, Y., Ocak, E., & Köse, Ş. (2014). Farklı süt türlerinden üretilen Van Otlı peynirlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile proteoliz profillerinde olgunlaşma sürecinde meydana gelen değişimler. *Gıda*, 39(3), 163-170. doi: 10.5505/gida.66376
- Vural, A., Narin, İ., Erkan, M. E., & Soylak, M. (2008). Trace metal levels and some chemical parameters in herby cheese collected from south eastern Anatolia-Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 139(1), 27-33. doi: 10.1007/s10661-007-9806-z



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Nümerik İntegrasyon Metodu ile Singüler Pertürbe Problemlerin Yaklaşık Çözümü

Derya ARSLAN*

Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 13200, Bitlis, Türkiye
Derya ARSLAN, ORCID No: 0000-0001-6138-0607

*Sorumlu yazar e-posta: ayredlanu@gmail.com

Makale Bilgileri

Geliş: 27.03.2022
Kabul: 30.07.2022
Online Aralık 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1094184

Öz: Bu çalışmada, singüler pertürbe Volterra integro-diferansiyel denklemlerin yaklaşık çözümü için nümerik integrasyon yöntemi uygulanır. İlk olarak düzgün bir şebeke üzerinde sonlu fark metodu ile başlanır daha sonra integraller için trapez metodu kullanılır. Buradan elde edilen denklem sistemi Thomas algoritması ile çözülür. Önerilen yöntemin doğruluğunu ve ekonomikliğini ortaya koyan bir örnek sunulur.

Anahtar Kelimeler

Nümerik integrasyon metodu,
Singüler pertürbe problem,
Sonlu fark metodu,
Trapez metodu,
Volterra integro-diferansiyel
denklem

Approximate Solution of Singularly Perturbed Problems with Numerical Integration Method

Article Info

Received: 27.03.2022
Accepted: 30.07.2022
Online December 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1094184

Abstract: In this study, the numerical integration method is performed for approximate solution of the singularly perturbed Volterra integro-differential equations. Firstly, it starts with the finite difference method on the uniform mesh points, then the trapezoidal method is used for integrals. The system of equations obtained here is solved with the Thomas algorithm. An example is presented that demonstrates the accuracy and economy of the proposed method.

Keywords

Finite difference method,
Numerical integration method,
Singularly perturbed problem,
Trapezoidal method,
Volterra integro-differential
equation

1. Giriş

İntegro-diferansiyel denklemler doğa bilimlerinde birçok matematiksel formül içerir. İntegral sınırlarından biri değişken olarak kabul edilen integro-diferansiyel denklemlere Volterra integro-diferansiyel denklemler denir. Volterra integro-diferansiyel denklemler bilim ve mühendisliğin çeşitli uygulama alanlarında yer almaktadır. Örneğin; fizik, kimya, biyoloji, akışkanlar dinamiği, atom fiziği, difüzyon, popülasyon ve salgın dinamikleri, glikoz toleransı matematiksel modelleri (Lodge ve ark., 1978; Kauthen, 1997; Jerri, 1999; De Gaetano & Arino, 2000; Kythe & Puri, 2002; Burton, 2005; Ramos, 2007; Salama & Bakr, 2007). Çoğu durumda bu problemlerin birçok analitik yöntemle kesin

çözümlerini elde etmek mümkün değildir. Bu durumda, bu problemler yaklaşık metotlarla çözülür. Ayrıca, literatürde Volterra integro-diferansiyel denklemlerini çözmek için kullanılan farklı yaklaşımlar vardır. Bunlar, Piecewise-quasilinearization yöntemi (Ramos, 2007), exponential teknik ve implicit Runge-Kutta metodu (Ramos, 2008), coupled metodu (Tao & Zhang, 2019), sonlu fark metodu (Mbroh ve ark., 2007; Sevgin, 2014; Cimen, 2018; Yapman & Amiraliev, 2020) ve diferansiyel dönüşüm metodu (Celik & Tabatabaei, 2013). Volterra integro-diferansiyel denklemlerin çözümlerinin varlığı ve teklifi de literatürde yer almaktadır (Ross ve ark., 1996; Jerri, 1999; Kythe & Puri, 2002; Burton, 2005; Nefedov ve ark., 2006).

Bu makalenin motivasyonu ve amacı, ilk olarak, düzgün şebeke üzerinde Volterra integro-diferansiyel denkleminin sınır değer problemlerinin yaklaşık çözümü için doğru ve güvenilir bir yaklaşım sunmaktır. Çünkü problemimiz singüler pertürbe (Miller ve ark., 1996; Ross ve ark., 1996; Farrell ve ark., 2000) özelliğindedir yani en yüksek mertebeden türevin katsayısında sıfır ile bir arasında olup birden çok küçük olan bir ε parametresi bulunmaktadır. Bu parametre problemde sınır katı veya katları oluşturur. Buralarda çözümün davranışı ani ve hızlı olarak değişir. Bu durum singüler pertürbe problemlerin çözümünde sınırlı olmayan türevler üretir. Ayrıca çalışmada ele aldığımız problemlerin integral terimler içermesi de analitik çözüme ulaşılmasını daha da güçleştirir. Bu sorunu şimdiye kadar uygulanmış ve uygulanmakta olan birçok klasik analitik ve nümerik metotlar gideremez. Bu nedenle çalışmada, ε parametresi için karalı çözümler veren nümerik integrasyon metodu kullanılmıştır.

Bu çalışma şu şekilde ilerleyecektir: İkinci bölümde nümerik integrasyon metodunun işleyişi verilecektir. Üçüncü bölümde önerilen metodun örnek problemi üzerinde uygulama yapılacaktır. Elde edilen yaklaşık sonuçlar tablo ve grafiklerle sunulacaktır.

2. Nümerik İntegrasyon Metodu

Bu bölümde, yaklaşık çözümü aranan Volterra integro-diferansiyel denklemlerin sınır değer problemleri sol sınır katlara sahiptir ve buna göre nümerik integrasyon metodunun işleyiş adımları aşağıda verilecektir. Sunulan metot uygulandıktan sonra kararlılık şartlarının sağlandığı görülecektir. Nümerik integrasyon metoduna ilk olarak çözümü araştırılan denklemin integre edilmesiyle başlanır. Daha sonra ilk iki terime karşılık gelen sonlu fark türevleri alınır. İntegraller için trapez metodu kullanılır. En son elde edilen denklem sisteminin çözümü için Thomas algoritması uygulanır ve yaklaşık çözüm bulunur.

Nümerik integrasyon metodunun çeşitli denklemlere uygulandığı literatürde görülebilir (Reddy, 1990; Andargie & Reddy, 2008; Soujanya & Phnaendra, 2015; Ranjan & Prasad, 2018; Arslan, 2020).

Nümerik integrasyon metodu ile incelenecek olan problem tipi aşağıdaki şekilde verilir:

$$\varepsilon u''(x) + a(x)u'(x) + \int_0^x K(x,s)u(s)ds = g(x), \quad x \in S = [0,1], \quad (1)$$

$$u(0) = A, \quad u(1) = B, \quad (2)$$

A ve B sonlu sabitler; ε birden çok küçük pozitif; $a(x) \in S$, $g(x) \in S$ ve $K(x,s) \in S \times S$ sürekli fonksiyonlardır. (1)-(2) problemi $a(x) > \alpha > 0$ için sol sınır katına sahiptir. Yani $x = 0$ çözümü sol sınır katıdır.

$[0,1]$ aralığı düzgün şebeke üzerinde çözüm arandığı için N eşit şebeke noktalarına parçalanır.

Oluşan bu noktalar $0 = x_0 < x_1 \dots < x_n = 1$, $x_i = x_0 + ih$ şeklindedir. Burada $h = \frac{1-0}{N}$ dir.

Şimdi (1) denkleminin $[x_i, x_{i+1}]_{i=1, \dots, N-1}$ aralığı için integrali alınır.

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} [\varepsilon u'' + a(x)u'] dx + \int_{x_i}^{x_{i+1}} \int_0^x K(x,s)u(s) ds dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} g(x) dx,$$

buradaki ikinci ve üçüncü integraller için trapez metodu kullanılır ve aşağıdaki denklem bulunur.

$$\left. \begin{aligned} &\varepsilon [u'(x_{i+1}) - u'(x_i)] + a_{i+1}u(x_{i+1}) - a_i u(x_i) + \frac{h^2}{4} K(x_i, x_0)u(x_0) \\ &+ \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^{i-1} K(x_i, x_m)u(x_m) + \frac{h^2}{4} K(x_i, x_i)u(x_i) + \frac{h^2}{4} K(x_{i+1}, x_0)u(x_0) + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^i K(x_{i+1}, x_m)u(x_m) \\ &+ \frac{h^2}{4} K(x_{i+1}, x_{i+1})u(x_{i+1}) = \frac{h}{2} [g_i + g_{i+1}]. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(3) denkleminde

$$\left. \begin{aligned} T(x) &= \frac{h^2}{4} K(x_i, x_0)u(x_0) + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^{i-1} K(x_i, x_m)u(x_m) + \frac{h^2}{4} K(x_i, x_i)u(x_i) \\ &+ \frac{h^2}{4} K(x_{i+1}, x_0)u(x_0) + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^i K(x_{i+1}, x_m)u(x_m) + \frac{h^2}{4} K(x_{i+1}, x_{i+1})u(x_{i+1}), \end{aligned} \right\}$$

olsun. (3) denkleminde bulunan $u'(x_{i+1})$ ve $u'(x_i)$ türevleri için

$$u'(x_{i+1}) = \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h}, \quad u'(x_i) = \frac{u(x_i) - u(x_{i-1})}{h},$$

sonlu fark türevleri yerlerine yazılır ve aşağıdaki üç köşegenli sistemi bulunur.

$$\varepsilon \left[\frac{u_{i+1} - 2u_i - u_{i-1}}{h} \right] + a(x_{i+1})u_{i+1} - a(x_i)u_i + T(x) = \frac{h}{2} [g_i + g_{i+1}], \quad (4)$$

burada gerekli düzenlemeler yapılırsa,

$$\left. \begin{aligned} &u_{i-1} \left[\frac{\varepsilon}{h} \right] - u_i \left[\frac{2\varepsilon}{h} + a_i - \frac{h^2}{4} K(x_i, x_i) \right] + u_{i+1} \left[\frac{\varepsilon}{h} + a_{i+1} + \frac{h^2}{4} K(x_{i+1}, x_{i+1}) \right] = \frac{h}{2} [g_i + g_{i+1}] \\ &- \frac{h^2}{4} K(x_i, x_0)u(x_0) - \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^{i-1} K(x_i, x_m)u(x_m) - \frac{h^2}{4} K(x_{i+1}, x_0)u(x_0) \\ &- \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^i K(x_{i+1}, x_m)u(x_m), \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$u_0 = A, \quad u_N = B,$$

sistemi elde edilir. Bu denklem sistemi sonlu fark problemidir ve çözüm için aşağıda verilen Thomas algoritması uygulanır.

$$A_i = \frac{\varepsilon}{h}, \quad B_i = \frac{\varepsilon}{h} + a_{i+1} + \frac{h^2}{4} K_{i+1,i+1}, \quad C_i = \frac{2\varepsilon}{h} + a_i - \frac{h^2}{4} K_{i,i},$$

$$\alpha_1 = 0, \quad \beta_1 = A,$$

$$F_i = -\frac{h}{2}[g_i + g_{i+1}] + \left(\begin{array}{l} \frac{h^2}{4} K(x_i, x_0)u(x_0) + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^{i-1} K(x_i, x_m)u(x_m) + \frac{h^2}{4} K(x_{i+1}, x_0)u(x_0) \\ + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^i K(x_{i+1}, x_m)u(x_m) \end{array} \right),$$

$$\alpha_{i+1} = \frac{B_i}{C_i - \alpha_i A_i}, \quad \beta_{i+1} = \frac{F_i + \beta_i A_i}{C_i - \alpha_i A_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N-1,$$

$$u_i = \alpha_{i+1} u_{i+1} + \beta_{i+1}, \quad i = N-1, \dots, 2, 1.$$

2.1. Thomas algoritmasının kararlılığı

$i = 0, 1, \dots, N-1$ için $A_i > 0$, $B_i > 0$ ve $|C_i| > |A_i + B_i| > 0$, ve $|\alpha_i| < 1$ durumlarında Thomas algoritması karalıdır ve (5) probleminin çözümünün varlığı ve teklığı garantilenir (Amiraliyev & Amirali, 2018).

3. Singüler Pertürbe Volterra İntegro-Diferansiyel Denklemin Sınır Değer Problemi için Nümerik İntegrasyon Metodu Uygulaması

Bu kısımda nümerik integrasyon metodunun gücünü ve zaman açısından ekonomikliğini ortaya çıkarmak için aşağıda verilen sol sınır kata sahip bir singüler pertürbe Volterra integro-diferansiyel denklemin sınır değer problemi yaklaşık olarak çözülmür:

$$\varepsilon u''(x) + 2u'(x) + \int_0^x u(s)ds = \frac{x}{2} - \frac{\varepsilon}{4} (1 - e^{-\frac{2x}{\varepsilon}}), \quad x \in [0, 1],$$

$$u(0) = 0, \quad u(1) = \left(1 - e^{-\frac{2}{\varepsilon}}\right) / 2,$$

$$u(x) = \frac{1}{2} \left(1 - e^{-\frac{2x}{\varepsilon}}\right).$$

Şimdi nümerik integrasyon metodu kullanarak (6) problemini çözelim:

İlk olarak (6) probleminde Volterra integro-diferansiyel denkleminin her teriminin $[x_i, x_{i+1}]$ aralığında integrali alınır ve gerekli düzenlemeler yapılırsa

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} [\varepsilon u'' + 2u'] dx + \int_{x_i}^{x_{i+1}} \int_0^x u(s) ds dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{x}{2} - \frac{\varepsilon}{4} (1 - e^{-\frac{2x}{\varepsilon}}) \right] dx,$$

ve bu denklemde ilk integral alındıktan sonra u'_{i+1} ve u'_i türevleri için

$$u'_{i+1} = \frac{u_{i+1} - u_i}{h}, \quad u'_i = \frac{u_i - u_{i-1}}{h},$$

sonlu fark türevleri kullanılır ve diğer integrallere karşılıkta trapez metodu uygulanırsa

$$\begin{aligned} & \varepsilon [u'(x_{i+1}) - u'(x_i)] + 2u(x_{i+1}) - 2u(x_i) + \frac{h^2}{4}u(x_0) + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^{i-1} u(x_m) + \frac{h^2}{4}u(x_i) \\ & + \frac{h^2}{4}u(x_0) + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^i u(x_m) + \frac{h^2}{4}u(x_{i+1}) = \frac{h}{2} [f_i + f_{i+1}], \end{aligned}$$

aşağıdaki sonlu fark problemi elde edilir:

$$\left. \begin{aligned} & u_{i-1} \left[\frac{\varepsilon}{h} \right] - u_i \left[\frac{2\varepsilon}{h} + 2 - \frac{h^2}{4} \right] + u_{i+1} \left[\frac{\varepsilon}{h} + 2 + \frac{h^2}{4} \right] \\ & = - \left(2 \frac{h^2}{4} u_0 + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^{i-1} u_m + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^i u_m - \frac{h}{2} \left[\frac{x_{i+1}}{2} - \frac{\varepsilon}{4} \left(1 - e^{-\frac{2x_{i+1}}{\varepsilon}} \right) + \frac{x_i}{2} - \frac{\varepsilon}{4} \left(1 - e^{-\frac{2x_i}{\varepsilon}} \right) \right] \right), \\ & u_0 = 0, \quad u_N = \frac{1}{2} \left(1 - e^{-\frac{2}{\varepsilon}} \right). \end{aligned} \right\}$$

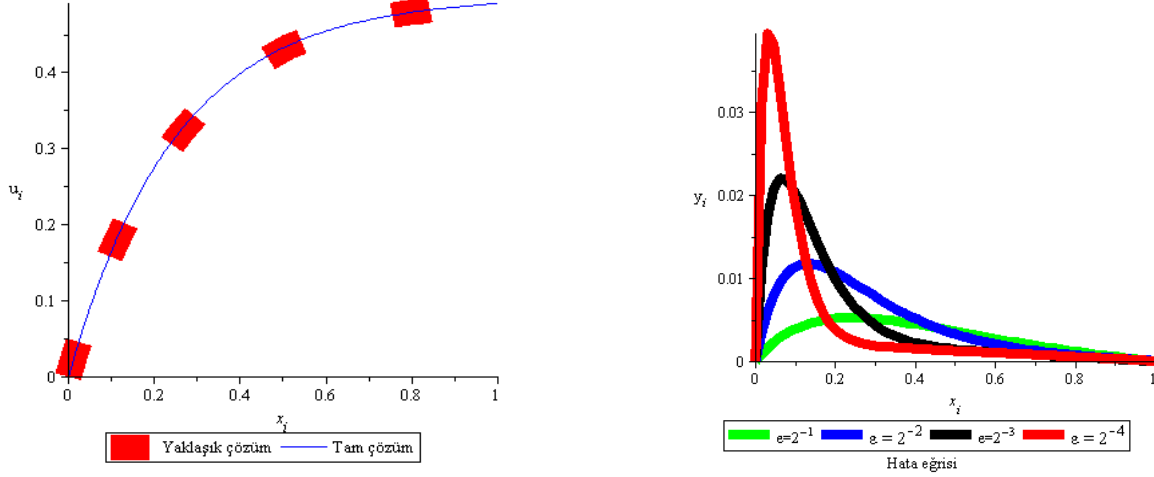
Bu sonlu fark probleminin çözümü için Thomas algoritmasını da şöyle yazılır:

$$\begin{aligned} & A_i = \frac{\varepsilon}{h}, \quad B_i = \frac{\varepsilon}{h} + 2 + \frac{h^2}{4}, \quad C_i = \frac{2\varepsilon}{h} + 2 - \frac{h^2}{4}, \quad \alpha_1 = 0, \quad \beta_1 = A, \\ & F_i = 2 \frac{h^2}{4} u_0 + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^{i-1} u_m + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^i u_m - \frac{h}{2} \left[\frac{x_{i+1}}{2} - \frac{\varepsilon}{4} \left(1 - e^{-\frac{2x_{i+1}}{\varepsilon}} \right) + \frac{x_i}{2} - \frac{\varepsilon}{4} \left(1 - e^{-\frac{2x_i}{\varepsilon}} \right) \right], \\ & \alpha_{i+1} = \frac{\frac{\varepsilon}{h} + 2 + \frac{h^2}{4}}{\frac{2\varepsilon}{h} + 2 - \frac{h^2}{4} - \alpha_i \frac{\varepsilon}{h}}, \\ & \beta_{i+1} = \frac{2 \frac{h^2}{4} u_0 + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^{i-1} u_m + \frac{h^2}{2} \sum_{m=1}^i u_m - \frac{h}{2} \left[\frac{x_{i+1}}{2} - \frac{\varepsilon}{4} \left(1 - e^{-\frac{2x_{i+1}}{\varepsilon}} \right) + \frac{x_i}{2} - \frac{\varepsilon}{4} \left(1 - e^{-\frac{2x_i}{\varepsilon}} \right) \right] + \beta_i \frac{\varepsilon}{h}}{\frac{2\varepsilon}{h} + 2 - \frac{h^2}{4} - \alpha_i \frac{\varepsilon}{h}}, \\ & u_i = \alpha_{i+1} u_{i+1} + \beta_{i+1}, \quad i = N-1, \dots, 2, 1. \end{aligned}$$

Yukarıda verilen Thomas algoritması akışı ile uygun bir matematik programından yararlanılarak singüler pertürbe Volterra integro-diferansiyel denklemin sınır değer probleminin yaklaşık çözüm sonuçları elde edilir. N ve ε değerleri için tam, yaklaşık çözüm ve hata grafikleri çizilerek karşılaştırılır. Maksimum hatalar bulunur ve Çizelge 1'de gösterilir. Buraya göre N değerleri büyüdükçe hata değerleri yarıya inerek azalmaktadır. Yani yakınsaklık birinci mertebededir. Böylece önerilen metodun singüler pertürbe Volterra integro-diferansiyel denklemin sınır değer problemleri için uygun ve güvenilir olduğu ortaya çıkarılır.

Çizelge 1. N ve ε için maksimum hata değerleri

N	$\varepsilon = 2^{-1}$	$\varepsilon = 2^{-2}$	$\varepsilon = 2^{-3}$	$\varepsilon = 2^{-4}$
$N=1/h=16$	0.0192337808	0.0408410668	0.0696104025	0.1243379260
$N=1/h=32$	0.0101601715	0.0223025458	0.040302946	0.0641243472
$N=1/h=64$	0.0052285881	0.0117111541	0.0219462477	0.0324417494
$N=1/h=128$	0.0026545936	0.0060061453	0.0109212592	0.0164795314
$N=1/h=256$	0.0013382822	0.0030412247	0.0058962817	0.0082539887



Şekil 1. $N = 64$ için yaklaşık ve tam çözüm eğrileri (sol), hata eğrisi (sağ).

4. Sonuç

Singüler pertürbe Volterra integro-diferansiyel denklemin sınır değer problemi nümerik integrasyon metodu ile incelenmiştir. Problem $x = 0$ 'da sol sınır katına sahiptir. Burada çözüm ani ve hızlı bir şekilde değişmiştir ve çözüm eksene doğru yaslanmıştır. Çözüm grafiklerinin yer aldığı Şekil 1'e (sol) bakılırsa eğriler çakışmaktadır. Şekil 1'de (sağ) görüldüğü gibi sadece sınır katı bölgesinde çözümün ani ve hızlı değişiminden dolayı hatalar maksimumdur. Ayrıca yaklaşık ve tam çözüm sonuçlarının hemen hemen aynı olduğu Çizelge 1'de görülen maksimum hata verileriyle ispatlanmaktadır. Çünkü yukarıdan-aşağı doğru hatalar yarılanır. Yani yaklaşık çözüm $O(h)$ kesinliğine sahiptir. Ayrıca Thomas algoritması karalıdır çünkü $|\alpha_i| < 1$, $i = 0, 1, \dots, N-1$ şartı sağlanır. Tüm bu verilere göre metod karalı, güvenilir ve elverişlidir.

Literatüre katkı sağlaması düşüncesi ile Fredholm, Fredholm-Volterra integro-diferansiyel denklemlere ve bunların gecikmeli tiplerine nümerik integrasyon metodu uygulanabileceği söylenebilir.

Kaynakça

- Amiraliyev, G. M., & Amirali, I. (2018). *Nümerik Analiz Teori ve Uygulamalarla*. Ankara, Türkiye: Seçkin Yayıncılık.
- Andargie, A. & Reddy, Y. N. (2008). Numerical integration method for singular perturbation problems with mixed boundary conditions. *Journal of Applied Mathematics & Informatics*, 26(5-6), 1273-1287.
- Arslan, D. (2020). A numerical solution for singularly perturbed multi-point boundary value problems with the numerical integration method. *BEU Journal of Science*, 9(1), 157-167. doi: 10.17798/bitlisfen.662732

- Burton, T. A. (2005). *Volterra Integral and Differential Equations*. 2nd Ed. Amsterdam, Netherland: Elsevier.
- Cimen E. (2018). A computational method for Volterra integro-differential equation. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 11(3), 347-352. doi: 10.18185/erzifbed.435331
- Celik, E. & Tabatabaei, K. (2013). Solving a class of Volterra integral equation systems by the differential transform method. *International Journal of Nonlinear Science*, 16(1), 87-91.
- De Gaetano, A. & Arino, O. (2000). Mathematical modelling of the intravenous glucose tolerance test. *Journal of Mathematical Biology*, 40, 136-168. doi: 10.1007/s002850050007
- Farrell, P. A., Hegarty, A. F., Miller, J. J. H., O'Riordan E., & Shishkin, G. I. (2000). *Robust Computational Techniques for Boundary Layers*. New York, USA: Chapman-Hall/CRC.
- Jerri, A. (1999). *Introduction to Integral Equations with Applications*. New York, USA: Wiley.
- Kauthen, J. P. (1997). A survey on singularly perturbed Volterra equations. *Applied Numerical Mathematics*, 24, 95-114. doi: 10.1016/S0168-9274(97)00014-7
- Kythe, P. K., & Puri, P. (2002). *Computational Methods for Linear Integral Equations*. Boston, USA: Birkhauser.
- Lodge, A. S., McLeod, J. B., & Nohel, J. A. A. (1978). A nonlinear singularly perturbed Volterra integro differential equation occurring in polymer rheology. 80, 99-137. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh Section A: Mathematics*, doi: 10.1017/S0308210500010167
- Mbroh, N. A., Noutchie, S. C. O., & Massoukou, R. Y. M. (2007). A second order finite difference scheme for singularly perturbed Volterra integro-differential equation. *Alexandria Engineering Journal*, 59, 2441-2447. doi: 10.1016/j.aej.2020.03.007
- Miller, J. J. H., O'Riordan, E., & Shishkin, G. I. (1996). *Fitted Numerical Methods for Singular Perturbation Problems. Error Estimates in the Maximum Norm for Linear Problems in One and Two Dimensions*. Singapore: World Scientific.
- Nefedov, N. N., Nikitin, A. G., & Urazgil'dina, T. A. (2006). The Cauchy problem for a singularly perturbed Volterra integro-differential equation. *Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 46, 768-775. doi: 10.1134/S0965542506050046
- Ramos, J. I. (2007). Piecewise-quasilinearization techniques for singularly perturbed Volterra integro-differential equations. *Applied Mathematics and Computation*, 188, 1221-1233. doi: 10.1016/j.amc.2006.10.076
- Ramos, J. I. (2008). Exponential techniques and implicit Runge-Kutta method for singularly perturbed Volterra integro differential equations. *Neural, Parallel and Scientific Computations*, 16, 387-404.
- Ranjan, R., & Prasad, H. S. (2018). An efficient method of numerical integration for a class of singularly perturbed two point boundary value problems. *Mathematics*, 17, 265-273.
- Reddy, Y. N. (1990). A Numerical integration method for solving singular perturbation problems. *Applied Mathematics and Computation*, 37, 83-95. doi: 10.1016/0096-3003(90)90037-4
- Ross, H. G., Stynes, M., & Tobiska, L. (1996). *Numerical Methods for Singularly Perturbed Differential Equations, Convection-Diffusion and Flow Problems*. Berlin, Germany: Springer Verlag.
- Salama, A. A., & Bakr, S. A. (2007). Difference schemes of exponential type for singularly perturbed Volterra integro-differential problems. *Applied Mathematical Modelling*, 31, 866-879. doi: 10.1016/j.apm.2006.02.007
- Sevgin, S. (2014). Numerical solution of a singularly perturbed Volterra integro-differential equation. *Advances in Difference Equation*, 2014, 1-15. doi: 10.1186/1687-1847-2014-171
- Soujanya, G., & Phnaeendra, K. (2015). Numerical intergration method for singular-singularly perturbed two- point boundary value problems. *Procedia Engineering*, 127, 545-552. doi: 10.1016/j.proeng.2015.11.343
- Tao, X., & Zhang, Y. (2019). The coupled method for singularly perturbed Volterra integro-differential equations. *Advances in Continuous and Discrete Models*, 217, 1-16. doi: 10.1186/s13662-019-2139-8
- Yapman, O., & Amiraliyev, G. M. (2020). A novel second-order fitted computational method for a singularly perturbed Volterra integro-differential equation. *International Journal of Computer Mathematics*, 97, 1293-1302. doi: 10.1080/00207160.2019.1614565



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Lie Grup Etkisi Altında Yörüngelerin Özellikleri

Bülent KARAKAŞ¹, Fatih TUĞRUL^{*2}

¹ Bartın Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, 74100, Bartın, Türkiye

² Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, 65080, Van, Türkiye

Bülent KARAKAŞ, ORCID No: 0000-0002-3915-6526, Fatih TUĞRUL, ORCID No: 0000-0003-0967-5103

*Sorumlu yazar e-posta: fatihtugrul@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 31.03.2022

Kabul: 30.07.2022

Online Aralık 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1096374

Öz: Bu çalışmada, Lie grubunun manifold yapısının geometrik formu ile Lie dönüşüm grubu olarak diferensiyellenebilir bir manifoldun noktalarına etki ettirildiğinde, Lie grubunun geometrik yapısı ile Lie dönüşüm grubu etkisi altındaki noktaların yörüngelerinin geometrik yapıları arasındaki ilişkiler incelendi. Matlab uygulamaları yapıldı.

Anahtar Kelimeler

Lie grup,

Lie grup etkisi,

Yörünge

Properties of Orbits Under Lie Group Action

Article Info

Received: 31.03.2022

Accepted: 30.07.2022

Online December 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1096374

Abstract: In this study, the relationships between the geometrical structure of the Lie group and the geometric structures of the orbits of the points under the action of the Lie transformation group, when the geometric form of the manifold structure of the Lie group is acted upon on the points of a differentiable manifold as the Lie transform group are investigated. Matlab applications are made.

Keywords

Lie group,

Lie group action,

Orbit

1. Giriş

Adi diferensiyel denklemlerin invariant çözümlerinin araştırılması için geliştirilen ve Marius Sophus Lie tarafından 1897'de yayınladığı makalesiyle matematik literatürüne kazandırılan Lie grupları (Helgason, 1992; Lovett, 1897), hareket geometrisinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Lie grupları, geometri, diferensiyellenebilir manifold yapısıyla ve grup olma özellikleriyle kinematik ve hareketli noktaların yörüngelerini incelemekte de kullanışlıdır (Gasparim ve ark., 2017). $O(n)$, $SU(n)$, $SL_n(\mathbb{R})$, S^1 Lie grupları ayrıca geometrik forma da sahiptirler.

Bir Lie grubunun bir manifold üstündeki etkisi, sıradan geometrik nesnelere oluşturabileceği gibi, Lie grubunun geometrik formunun izlerini taşıyan yörüngeler de oluşturabilmektedir. Bu özel durum, yörüngenin, yörünge oluşmadan önce formu hakkında bilgi sahibi olmamızı da sağlamaktadır.

Tanım 1. H diferensiyellenebilir manifold yapısına sahip bir grup olsun.

$$\theta: H \times H \rightarrow H \quad (h_1, h_2) \rightarrow h_1 \cdot h_2$$

grup işlemi diferensiyellenebiliyor ise H ye Lie grup denir (Kobayashi & Nomizu, 1963; Brickell & Clark, 1970).

Tanım 2. H Lie grup ve N diferensiyellenebilir manifold olsun. Verilen global, 1-1 ve örten,

$$\varphi: H \times N \rightarrow N$$

fonksiyonu diferensiyellenebilir ve

$$\varphi(h, \varphi(l, x)) \rightarrow \varphi(hl, x), \quad h, l \in H, \quad x \in N$$

koşulunu sağlarsa H Lie grubuna N üstünde Lie dönüşüm grubu olarak etki ediyor denir (Brickell & Clark, 1970; Herman, 1975).

Tanım 3. Bir N manifoldu ve bir H Lie grubu verildiğinde,

$$\begin{aligned} \varphi: H \times N &\rightarrow N \\ (h, x) &\rightarrow \varphi(h, x) = h \cdot x \end{aligned}$$

Lie dönüşüm etkisi olsun. Belirlenmiş bir $x \in N$ elemanı için,

$$\{h \cdot x | h \in H\} \subseteq N$$

alt kümesine x in H altındaki yörüngesi denir ve $H(x)$ ile gösterilir (Brickell & Clark, 1970; Castillo, 2010).

2. Materyal ve Yöntem

N manifoldunun geometrisindeki geometrik nesnelere yörüngelerdir. Manifoldların diferensiyellenebilir ve geometrik nitelikleri birlikte ele alındığında, her geometrik nesne diferensiyellenebilir formda olmak zorunda değildir. Bu, üzerinde diferensiyel inceleme bakımından bazı zorlukların var olduğu anlamına gelir. Bundan dolayı, çalışmada diferensiyellenebilir niteliklere sahip olan geometrik nesnelere ele alınacaktır.

Yapısal olarak geometrik forma sahip olan bazı Lie grupları vardır. Örneğin,

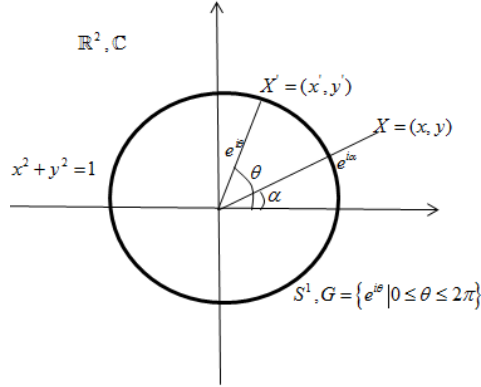
$$\{e^{i\theta} | 0 \leq \theta \leq 2\pi\}$$

Lie grubu, geometrik olarak \mathbb{R}^2 'de birim yarıçaplı S^1 çemberi olarak da düşünülebilir. Lie grubunun geometrik temsili olan çember, Lie dönüşüm grubunun etkisi altında yörüngelere aktarılır ve bu yörüngeler geometrik olarak çember formuna sahip olur.

Bu çalışmadaki amaç, Lie grubunun geometrik biçimi ile yörüngelerinin geometrik biçimi arasındaki ilişkiyi ve benzerlikleri incelemektir. İlk araştırma S^1 birim çember ile geometrik benzerliği olan Lie grubu için yapılacaktır.

Lemma 1. $H = \{e^{i\theta} | 0 \leq \theta \leq 2\pi\}$ Lie grubunun \mathbb{R}^2 üzerindeki etkisi altında oluşan $S^1(X)$ yörüngeleri $S^1_{\|X\|}(0,0)$ çemberleridir.

İspat.



Şekil 1. Birim çember.

\mathbb{R}^2 de seçilen bir X noktasının kutupsal koordinatları $(\alpha, \|X\|)$ ve üstel formu $\|X\|e^{i\alpha}$ olsun.

$$S^1 \times \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$$

etkisi altında X in yörüngesi $S^1(X)$

$$S^1(X) = \{\|X\|e^{i\theta}e^{i\alpha} | 0 \leq \theta + \alpha \leq 2\pi + \alpha\}$$

ile belli olan $(0,0)$ merkezli ve $\|X\|$ yarıçaplı çemberdir (Tuğrul, 2016).

$O(2) \times \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$ Lie dönüşüm grubu etkisi ile de benzer yörüngeler elde edilebilir. Burada $O(2)$ ortogonal matrisler kümesidir. Bu nedenle $O(2)$ ile S^1 , Lie dönüşüm grup etkisi bakımından eş tutulabilir ve işlem yapılırken birbirlerinin yerine kullanılabilir. Açık işlemler aşağıdaki gibi yapılır.

$$\forall B \in O(2) \text{ için } \exists \theta \in [0, 2\pi], B = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}$$

B için belli olan θ açısıyla $e^{i\theta}$ vardır ve $e^{i\theta}$, S^1 birim çemberin üzerindedir. Tersine $\forall (x, y) \in S^1$ için $\tan^{-1}(\frac{y}{x}) = \theta$ açısı tek türlü belirlidir ve böylelikle,

$$B = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \in O(2)$$

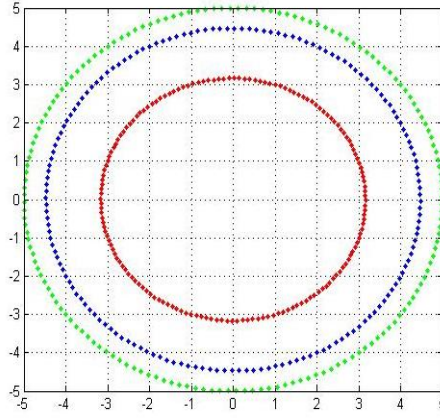
ortogonal matrisi tek türlü olarak bellidir.

İlk olarak S^1 birim çemberini irdeleyelim.

S^1 in \mathbb{R}^2 deki $M=(-3,4)$, $L=(4,2)$ ve $K=(1,3)$ noktaları üstündeki Lie dönüşüm grubu olarak etkisinin Matlabdaki m-file aşağıdaki gibi verilir. S^1 yerine $O(2)$ ortogonal matrisler kümesi alınarak işlem yapılabilir.

```

b=15
axis([-b b -b b])
for alpha=0:pi/70:2*pi
B=[cs(alpha) -sn(alpha); sn(alpha) cs(alpha)]
K=[1;3]
L=[4;2]
M=[-3;4]
N=B*K
PP=B*L
QQ=B*M
hold on
grid on
pause(0.1)
end
    
```



Şekil 2. S^1 altında $K=(1,3)$, $L=(4,2)$, $M=(-3,4)$ noktalarının yörüngeleri.

$O(2)$ ile S^1 , Lie dönüşüm grup etkisi bakımından eş tutulabileceği yukarıda ifade edilmişti. S^1 birim çember yerine $O(2)$ ortogonal matrisler kümesi alınmıştır. Şimdi verilecek olan örnekte ise S^1 in \mathbb{R}^2 üstündeki Lie dönüşüm grubu olarak doğrudan etkisi incelenecektir.

S^1 birim çember bir Lie gruptur ve S^1 in elemanları e^{it} , $t \in I \subset \mathbb{R}$ şeklindedir. S^1 in \mathbb{R}^2 üzerindeki etkisi,

$$\begin{aligned} \varphi: S^1 \times \mathbb{R}^2 &\rightarrow \mathbb{R}^2 \\ (e^{it}, x) &\rightarrow e^{it} \cdot x, \quad x = (x_1, x_2) \end{aligned}$$

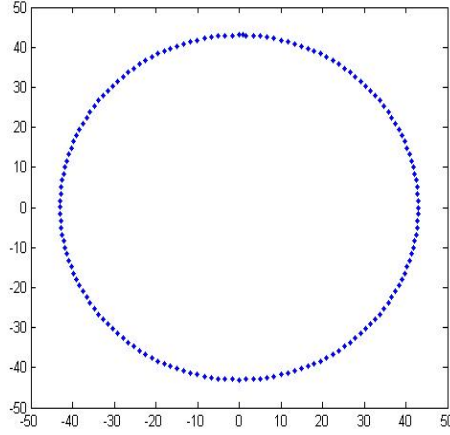
şeklinde tanımlanır. S^1 in $x \in \mathbb{R}^2$ noktasına bu etkisi, x in orijine olan uzaklığını yarıçap kabul eden çemberi verir. Eğer, S^1 Lie grubu \mathbb{R}^2 nin tümüne etki ettirilirse, bu etki \mathbb{R}^2 deki çemberler ailesini verir. Başka bir deyişle, \mathbb{R}^2 deki yörüngelerin bu ailesi merkezi $O = (0,0)$ olan $r \geq 0$ yarıçaplı çemberlerle donanmış \mathbb{R}^2 dir. \mathbb{R}^2 deki $Y = (7,6)$ noktasının yörüngesini çizdiren Matlab m-file şu şekilde verilir.

```

for alpha=0:pi/70:2*pi
Y=[7+6*i];
k=abs(Y)
B=(k*cs(alpha)+k*sn(alpha)*j)
plot(B,'b')
    
```



```
hold on
grid on
pause(0.1)
end
```



Şekil 3. S^1 altında (7,6) noktasının görüntüsü.

$O(3)$ 3×3 ortogonal matrisler Lie grubu ve \mathbb{R}^3 Lie grubu ele alınsın. $\forall B \in O(3)$ ortogonal matrisi Cayley formülü ile hesaplanabilen bir eksen etrafında ve $\theta = \frac{1}{2} \tan^{-1}(iz(B))$ ile belli olan bir dönme tanımlar. $O(3)$ te x, y ve z eksenleri etrafında dönme baz olma özelliğindedir. Bu dönmeler $B(x, \alpha), B(y, \beta)$ ve $B(z, \theta)$ ile gösterilsin. Bu durumda $Sp\{B(x, \alpha), B(y, \beta), B(z, \theta)\} = O(3)$ yazılabilir.

\mathbb{R}^3 uzayı, $Sp\{e_1, e_2, e_3\} = \mathbb{R}^3$ olarak ele alındığında $x \in \mathbb{R}^3$,

$$x = a_1 e_1 + a_2 e_2 + a_3 e_3$$

olarak yazılır. \mathbb{R}^3 te her doğru doğrultman vektörü ile bellidir. Üç temel eksen $x - \text{ekseni}$, $y - \text{ekseni}$ ve $z - \text{ekseni}$ dir. Genelliği kaybetmeden bu üç temel eksenin biri ve bu eksen etrafındaki dönme ele alınacaktır. Bir eksen etrafındaki dönme ve bu eksene paralel öteleme hareketine silindirik yer değiştirme adı verilecektir.

Lemma 2. $B(z, \theta) \times z_{\text{eksen}} = D$ yer değiştirmesi altında her $X = (a, b, c) \in \mathbb{R}^3$ noktasının yörüngesi, taban eğrisi $a^2 + b^2$ yarıçaplı çember olan dik dairesel silindirdir.

İspat:

$$D(X) = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & L(\theta) \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} a \cos\theta + b \sin\theta \\ -a \sin\theta + b \cos\theta \\ c + L(\theta) \\ 1 \end{bmatrix},$$

burada $L(\theta) = e \cdot \theta + f$, f noktasından geçen ve z -eksenine paralel e doğrultman vektörüne sahip bir doğrudur.

$D(X)$ yörüngesi,

$$D_{(X)}(\theta) = (a \cos\theta + b \sin\theta, -a \sin\theta + b \cos\theta, c + L(\theta))$$

dir. $z = 0$ için taban eğrisi $(a\cos\theta + b\sin\theta)^2 + (-a\sin\theta + b\cos\theta)^2 = a^2 + b^2$ yarıçaplı çemberdir.

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{d}{d\theta} D_{(X)}(\theta), z \right\rangle \\ &= \langle (-a\sin\theta + b\cos\theta, -a\cos\theta - b\sin\theta, L'(\theta)), (0,0,1) \rangle \\ &= L'(\theta) \end{aligned}$$

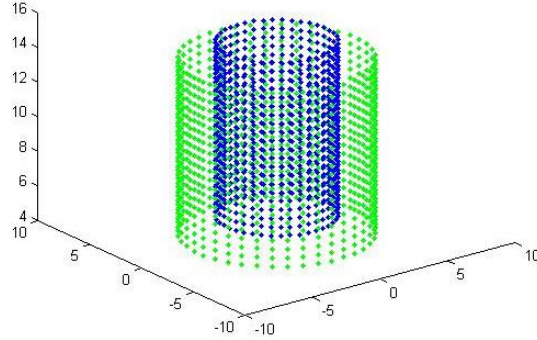
ve,

$$L'(\theta) = (e \cdot \theta + f)' = e = \text{sabit}$$

olduğundan $D(X)$ yörüngesi bir dik dairesel silindirdir (Tuğrul, 2016).

Bu Lemmadan hareketle \mathbb{R}^3 te sayısal değerler vererek bu eğriyi çizen Matlab m-file aşağıdaki gibidir.

```
for alpha =0:pi/20:2*pi
for k=0:1/2:10
K=[3;5;4;1]
L=[-2;-3;5;1]
D=[cs(alpha) -sn(alpha) 0 0;sn(alpha) cs(alpha) 0 0;0 0 1 k;0 0 0 1]
E=D*K
F=D*L
plot3(F(1),F(2),F(3),'.b')
plot3(E(1),E(2),E(3),'.g')
hold on
pause(0.001)
end
end
```



Şekil 4. K ve L noktalarının yörüngeleri.

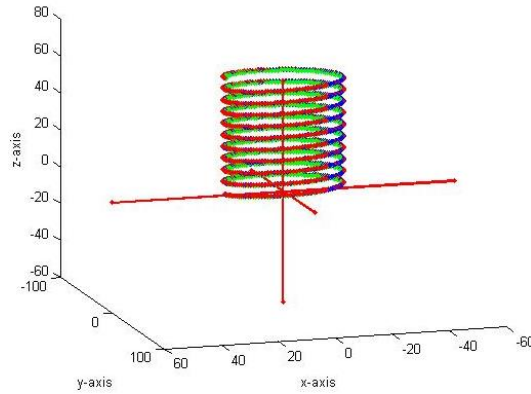
$GL(3, \mathbb{R})$ 3×3 tersinir matrisler kümesi bir Lie gruptur. $O(3)$ Lie grubu $GL(3, \mathbb{R})$ nin Lie alt grubudur. $O(3)$ ün \mathbb{R}^3 üzerindeki Lie grup etkisi

$$\varphi: O(3) \times \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$$

şekilde tanımlansın; burada $O(3) \times \mathbb{R}^3 = D$ ötelemeli dönmedir. Bir $x \in \mathbb{R}^3$ noktasına D dönüşümü etki ettirilsin. Eğer B ortogonal matrisinin eksenleri t öteleme vektörüne paralel ise bu etki altında x noktasının yörüngesi helis eğrisidir ve Matlabda bu eğriyi çizdiren m-file aşağıdaki şekilde verilir.

```

e=60
line([-e,e],[0,0],[0,0], 'Marker','.', 'LineStyle','-', 'color','r', 'linewidth',2)
line([0, 0],[-e,e],[0,0], 'Marker','.', 'LineStyle','-', 'color','r', 'linewidth',2)
line([0, 0],[0,0],[-e,e], 'Marker','.', 'LineStyle','-', 'color','r', 'linewidth',2)
xlabel('x-axis')
ylabel('y-axis')
zlabel('z-axis')
for alpha =0:pi/60:20*pi
f=0
g=0
h=1
K=[f;g;h;1]
k=20*cos(alpha)
l=20*sin(alpha)
m=t
L=[0.75;0.75;0.75;1]
M=[0.85;0.85;0.85;1]
mm= [0.35;0.35;0.35;1]
B=[(cos(alpha)+(1-cos(alpha))*(f^2)) ((1-cos(alpha))*(f*g)-(h)*sin(alpha)) ((1-cos(alpha))*(h*f) +( g*sin(alpha))) k;
(1-cos(alpha))*(f*g)+(h*sin(alpha)) cos(alpha)+(1-cos(alpha))*(g^2) (1-cos(alpha))*(h*g)-(f*sin(alpha)) l;
(1-cos(alpha))*(h*f)-(g*sin(alpha)) (1-cos(alpha))*(g*h)+(f)*sin(alpha) cos(alpha)+(1-cos(alpha))*(h^2) m ;0 0 0 1]
N=B*Y
G=B*Z
H=B*mm
hold on
plot3(N(1),N(2),N(3),'.b')
plot3(G(1),G(2),G(3),'.r')
plot3(H(1),H(2),H(3),'.g')
hold on
pause(0.001)
end
    
```



Şekil 5. Dik dairesel helis.

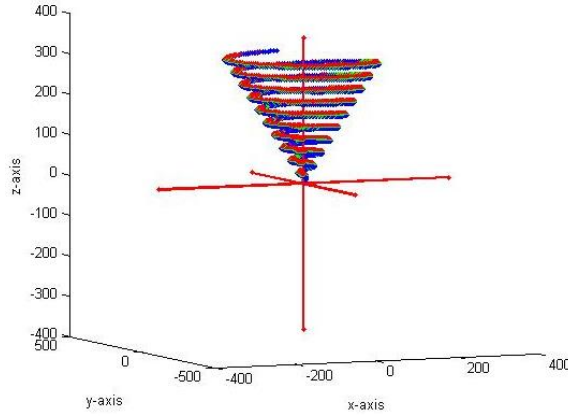
Eğer t öteleme vektörü ortogonal B matrisinin eksenleriyle kesişirse, bu etki altında noktaların yörüngeleri konisel helis eğrileridir. Bu eğriyi çizdiren Matlab m-file aşağıdaki gibi verilir.

```

e=360
line([-e,e],[0,0],[0,0], 'Marker','.', 'LineStyle','-', 'color','r', 'linewidth',2)
line([0, 0],[-e,e],[0,0], 'Marker','.', 'LineStyle','-', 'color','r', 'linewidth',2)
line([0, 0],[0,0],[-e,e], 'Marker','.', 'LineStyle','-', 'color','r', 'linewidth',2)
    
```

```

xlabel('x-axis')
ylabel('y-axis')
zlabel('z-axis')
for alpha = 0:pi/80:20*pi
f=0
g=0
h=3
K=[f;g;h;1]
k=3*alpha*(sin(alpha))
l=3*alpha*(cos(alpha))
m=5*alpha
N=[0.1;0.1;0.1;1]
NN=[0.5;0.5;0.5;1]
mm=[0.3;0.3;0.3;1]
B=[(cos(alpha)+(1-cos(alpha))*(f^2)) ((1-cos(alpha))*(f*g)-(h)*(sin(alpha))) ((1-cos(alpha))*(h*f)+(g*sin(alpha))) k; (1-
cs(alpha))*(f*g)+(h*sin(alpha)) cs(alpha)+(1-cs(alpha))*(g^2) (1-cs(alpha))*(h*g)-(f*sin(alpha)) l ;(1-cs(alpha))*(h*f)-
(g*sin(alpha)) (1-cs(alpha))*(g*h)+(f)*sin(alpha) cs(alpha)+(1-cs(alpha))*(h^2) m ; 0 0 0 1]
P=B*N
L=B*NN
F=B*mm
hold on
plot3(P(1),P(2),P(3),'b')
plot3(L(1),L(2),L(3),'r')
plot3(F(1),F(2),F(3),'g')
hold on
pause(0.001)
end
    
```



Şekil 6. Konisel helis eğrileri.

\mathbb{R}^2 deki bütün vektörler kümesi $T(2, \mathbb{R}^2)$ ile gösterilsin. Bu kümenin \mathbb{R}^2 üzerindeki

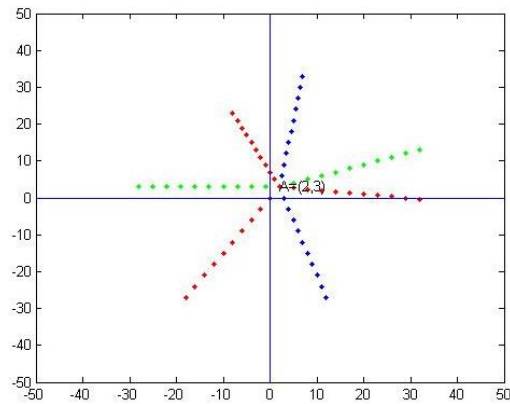
$$T(2, \mathbb{R}^2) \times \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$$

etkisi verilsin. Her t için $t: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$ şeklinde tanımlanan dönüşüm, t vektörünü \mathbb{R}^2 deki x noktasına bağlayacak biçimde tanımlanır. Bu dönüşüm $x \rightarrow x + t$ şeklindedir. Vektörler kümesi bir denklik sınıfıdır. Denklik sınıfının her temsilcisi x noktasıyla birleşecek biçimde bir yönelim içinde olacaktır. x noktasına bağlanan bu vektörler, \mathbb{R}^2 üstünde $T(2, \mathbb{R}^2)$ nin Lie dönüşüm grubu etkisiyle $T(2, \mathbb{R}^2)$ deki vektör uzay yapısını \mathbb{R}^2 nin x noktasındaki $T_x \mathbb{R}^2$ ye taşıyacaktır. Bu da x noktasındaki $T_x \mathbb{R}^2$ tanjant uzayını verecektir. x noktasının yörüngesi ise,

$$T(x) = \{x + t | t \in T(2, \mathbb{R}^2)\} = T_x(\mathbb{R}^2)$$

dir. Eğer $T(2, \mathbb{R}^2), \mathbb{R}^2$ deki bir x yer vektörüne etki ettirilirse, yani; $t: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2, x \rightarrow x + t$ iki vektörün toplamı biçiminde tanımlansın. Bu dönüşüm $T_0 \mathbb{R}^2$ yi yani orijindeki tanjant uzayını verecektir. \mathbb{R}^2 de (2,3) noktasının $T_{(2,3)} \mathbb{R}^2$ tanjant uzayının grafiğini çizdiren Matlab m-file aşağıdaki gibi verilir.

```
b=10
axis([-b b -b b ])
for t=0:1:10
XX=[2 ;3]
TT=[-1 ;2]
MM=[1 ;-3]
RR=[3;1]
LL=[-2;-3]
NN=[-3;0]
SS=[1/2;3]
FF=[3;-1/3]
KK=XX+SS*t
GG=XX+FF*t
HH=XX+NN*t
DD=XX+LL*t
CC=XX+RR*t
BB=XX+MM*t
AA=XX+TT*t
plot(KK(1),KK(2),'b')
plot(GG(1),GG(2),'r')
plot(HH(1),HH(2),'g')
plot(DD(1),DD(2),'r')
plot(CC(1),CC(2),'g')
plot(BB(1),BB(2),'b')
plot(AA(1),AA(2),'r')
line([-60,60],[0,0])
line([0,0],[-60,60])
text(2,3,'A=(2,3)')
hold on
pause(0.1)
end
```



Şekil 7. (2,3) noktasındaki $T_{(2,3)} \mathbb{R}^2$ tanjant uzayının görüntüsü.

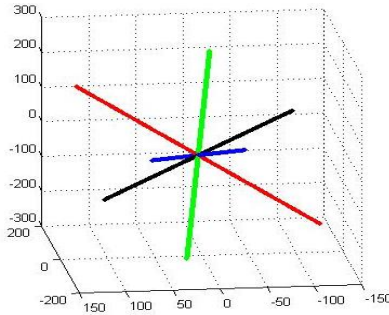
\mathbb{R}^n bir Lie grubudur ve aynı zamanda bir manifold yapısına sahiptir. Lie grubu olan \mathbb{R}^n in manifold olan \mathbb{R}^n üzerindeki etkisi,

$$\varphi: \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$$
$$(x, t) \rightarrow x + \lambda \cdot t$$

şeklinde tanımlansın. \mathbb{R}^n öteleme vektörlerinin altında x noktasının yörüngesi $O = (0, \dots, 0)$ noktasından geçen doğrulardır.

\mathbb{R}^3 te sayısal değerler verilerek Matlabda m-file aşağıdaki şekilde verilir.

```
axis([-8 8 -8 8 -8 8 ])  
for t=-16:1/10:16  
XX=[-3 ;4;-10]  
TT=[5 ;6; 8]  
KK=[-5;-2;3]  
LL=[4;-1;13]  
NN=[-0;-5;6]  
AA=XX+t*TT  
BB=XX+t*KK  
CC=XX+t*LL  
DD=XX+t*NN  
plot3(AA(1),AA(2),AA(3),'r')  
plot3(BB(1),BB(2),BB(3),'b')  
plot3(CC(1),CC(2),CC(3),'g')  
plot3(DD(1),DD(2),DD(3),'k')  
hold on  
grid on  
axis square  
pause(0.01)  
end
```



Şekil 8. $O = (0,0,0)$ başlangıç noktasından geçen doğrular.

3. Bulgular ve Tartışma

$O(2)$ ortogonal matrisler kümesi $GL(2, \mathbb{R})$ nin bir Lie alt grubudur. $O(2)$ nin elemanları $O = (0,0)$ noktası etrafında dönme operatörleridir. $O(2)$ kümesi, \mathbb{R}^2 nin noktalarına etki ettiğinde, bu etki altında noktaların yörüngeleri orijine olan uzaklığı yarıçap kabul eden çemberlerdir. $GL(3, \mathbb{R})$ nin Lie alt grubu olan $A(z, \theta) \times z_{eksen} = D$ yer değiştirmeler kümesi, z –eksen etrafında dönme ve z – eksen boyunca öteleme operatörüdür. $A(z, \theta) \times z_{eksen} = D$ Lie alt grubu \mathbb{R}^3 ün noktalarına etki ettirildiğinde, öteleme vektörünün yapısına göre eğri elde edilir. Eğer öteleme vektörü z –eksenine paralel ise eğri dik dairesel helis, z –ekseni ile kesişiyorsa konisel helis eğrisidir. Bunlara dair sayısal örneklerin m-file kodları oluşturularak Matlabda grafikleri elde edildi.

4. Sonuç

Yukarıda incelenen Lie alt grupları bazı geometrik niteliklere sahiptir. Bu alt gruplar manifold üzerindeki noktalara etki ettiğinde, bu geometrik nitelikler yörüngelere taşınır. Böylece yörüngelerin geometrik yapıları etki eden Lie grubunun geometrik yapısına sahip olur. Bundan dolayı Lie grubunun geometrik yapısından hareketle yörüngelerin geometrik yapısı doğrudan bulunabilir.

Kaynakça

- Brickell, F., & Clark, R. S. (1970). *Diferentiable Manifolds*. London, UK: Van Nostrand Reinhold Company Ltd.
- Castillo, G. F. (2010). *Differentiable Manifolds, A theoretical physics approach*. London, UK: Birkhäuser Cham. doi: 10.1007/978-3-030-45193-6
- Gasparim, E., Grama, L., & San Martin, L. A. B. S. (2017). Adjoint orbits of semi-simple Lie groups and Lagrangian submanifolds. *Proceedings of the Edinburgh Mathematical Society*, 60, 361–385. doi: 10.1017/S0013091516000286
- Helgason, S. (1992). Sophus Lie, the mathematician, chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/viewer.html?pdfurl=https%3A%2F%2Fmath.mit.edu%2F~helgason%2Fsophus-lie.pdf&clem=1253215&chunk=true.pdf Erişim tarihi: 17.02.2022.
- Herman, R. (1975). *Lie Groups: History, Frontiers And applications Volume I, Sophus Lie's 1880 transformation group paper*. Massachusetts, USA: Math Sci Press.
- Lovett, E. O. (1897). Sophus Lie's transformation groups. *The American Mathematical Monthly*, 4, 237-242. doi: 10.1080/00029890.1898.11999787.
- Kobayashi, S., & Nomizu, K. (1963). *Foundations of Differential Geometry*, John Wiley & Sons, New-York, London.
- Tuğrul, F. (2016). *Reflection to orbit submanifolds with acting Lie subgroup of properties of Lie subgroups*. (MSc), Yuzuncu Yıl University, Institute of Natural and Applied Science, Van, Türkiye.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Uşak Kenti Ekolojik Sınır Özelliklerinin Belirlenmesi

Nurhan KOÇAN*, Asım Cenk ASLAN

Bartın Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, 74100, Bartın, Türkiye

Nurhan KOÇAN, ORCID No: 0000-0001-9433-7007, Asım Cenk ASLAN, ORCID No: 0000-0002-9486-5333

*Sorumlu yazar e-posta: nkocan@bartin.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 18.03.2022

Kabul: 02.08.2022

Online Aralık 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1090037

Anahtar Kelimeler

Açık yeşil alanlar,
Kent planlaması,
Sınır analizi,
Uşak

Öz: Tüm dünyada doğal alanlar veya doğala yakın özellikte alanlar üzerinde artan kentleşme hareketleri ekolojik yapı ve peyzaj bütünlüğüne zarar vermektedir. Bu olumsuz ve hızlı değişimin etkilerini kontrol etmek ve azaltmak için planlama çalışmaları önem taşımaktadır. Planlamanın doğru yapılabilmesi için çeşitli analiz ve izleme çalışmaları gerekmektedir. Sınır analizi bir alanın çevresiyle olan uyumunu ölçme ve değerlendirmede etkili bir yöntemdir. Bu çalışmada Uşak kentinin kentsel yayılımı sınır analizi yöntemiyle değerlendirilmiştir. Çalışmada kentin en son geldiği kentsel sınırı 2020 yılı uydu görüntüsü üzerinden ArcGIS 10 yazılımı aracılığı ile sayısallaştırılmış ve sınırdaki alan kullanım türleri tespit edilmiştir. Çalışmada sınır analizi sonuçları kentin sınırında ekolojik değeri düşük kentsel alan kullanımlarının yoğun olduğunu göstermiştir. Kentsel alan kullanımlarının ekolojik yönden değerli doğal alanlarla komşuluk içinde bulunması ilerleyen yıllarda doğal alanların zarar görebileceğini göstermektedir. Bu sonuç kentin doğal alanları yönündeki gelişimini kontrol etmek ve kentsel gelişmeyi doğallık değeri düşük arazilere yönlendirmek açısından fikir oluşturacaktır. Ayrıca çalışmada kentin açık yeşil alan oranları ve dağılımları tespit edilmiştir. Sonuçta kentte açık yeşil alanların niceliksel olarak kişi başına düşmesi gereken standardı karşılamadığı görülmüştür.

Determination of The Ecological Border Characteristics of Uşak City

Article Info

Received: 18.03.2022

Accepted: 02.08.2022

Online December 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1090037

Keywords

Edge analysis,
Open green spaces,
Urban planning,
Uşak

Abstract: Urbanization movements on natural areas or areas close to nature damage the integrity of the ecological structure and landscape. Planning studies are important to control and reduce the negative effects and rapid change. Various analysis and monitoring methods are required for the correct planning. Edge analysis is an effective method to measure and evaluate the harmony of an area with its environment. In this study, the urban sprawl of the Uşak city was evaluated with the edge analysis method. In the study, the last urban border of the city was digitized with the ArcGIS 10 software on the satellite image of 2020 and the types of land use at the border were determined. The results of the study showed that the use of urban areas with low ecological value at the border of the city is high. The fact that urban land uses are in a neighborhood with ecologically valuable natural areas shows that natural areas may be damaged in the coming years. The result will create an idea in terms of controlling the city's development in the direction of natural areas and moving urban development away from natural lands. In addition, the city's open green space rates and distributions were determined in the study. As a result, it has been seen that the open green areas in the city do not meet the standard that should be quantitatively per capita.

1. Giriş

Kentleşmenin boyutu ve büyümesi, arazi kullanımı/örtü deseninde değişiklik oluşturur. Arazi kullanımı ve arazi örtüsü değişiklikleri, bölgenin ekolojisi, özellikle de hidrojeomorfoloji ve bitki örtüsü üzerinde olumsuz etkiler yapar (Gordon ve ark., 1992; Paul & Meyer, 2001; Weng, 2001).

Kentsel büyüme yöneticiler için kentsel alanların planlaması, su ve arazi gibi amaçlarla kaynak yönetimi, pazarlama analizi, hizmet tahsisi gibi çeşitlikte ve büyüyen boyutta hizmet alanları ihtiyacını meydana getirir. Arazi ve diğer kaynakların kullanımını yönetme çabası, genişleyen nüfusu barındırmak için gerekli diğer kentsel arazi kullanımları, göz önüne alınması gereken başlıca konulardır (Jat ve ark., 2008). Kentsel yayılmayı izleme ve tahmin, uzun vadeli planlama için ihtiyaç duyulan temel bilgileri içerir. Dengeli kalkınma için kent yöneticilerinin, arazinin nasıl olduğunu izlemek için araçlara ihtiyacı vardır. Mevcut kullanım ile gelecekteki talebi değerlendirmek ve gelecekteki arzın yeterliliğini sağlamak için izleme ve tahmin önemlidir. Daha iyi bir kentsel planlama ve altyapı planlaması için yönetimlerin kentsel yayılmayı bilmesi gerekir. CBS ve uzaktan algılama kullanarak kentsel yayılma/büyüme teknikleri haritalama ve hesaplama aracı olarak izlemeyi yönlendirmektedir (Epstein ve ark., 2002).

Dinamik kentsel yayılma olgusunun tanımlanması ve gelecekteki tahmini, nicelleştirme olmadan büyük bir zorluktur. Farklı yayılma türleri olduğu için bunun somut olarak tespit edilmesi gerekmektedir. Kentsel yayılmanın modellenmesi, bölgesel planlama, kaynak planlaması için matematiksel ilişkilerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu, kentleşme gibi dinamik olayların modellenmesi ve kentin karakterizasyonunu belirlemek için de gereklidir. Peyzaj metrikleri bölgeye ait mekânsal ve niteliksel verileri, istatistiksel analize yardımcı olacak şekilde tanımlamaya yardımcı olmaktadır (Gulinck ve ark., 1993; Jat ve ark., 2008). Büyümenin kaçınılmaz olduğu ve çevresel risklerin yüksek olduğu göz önüne alındığında, alternatif kalkınma stratejilerinin yararlarını ve eksikliklerini değerlendirmek kritik önem taşımaktadır.

Kentler ve banliyö yerleşimleri genellikle geniş tarım arazileri üzerinde veya nispeten bozulmamış doğal yaşam alanı üzerinde gerçekleşir (Theobald ve ark., 1997). Konut yoğunluğunu açık alan lehine azaltmak böylece "Ayak izini" azaltmak, biyolojik çeşitlilik ve ekosistemi korumak için önlemler gerekir (Nilon ve ark., 1995). Bu etkileri azaltmanın yolları; doğal bitki örtüsü ile geniş açık yeşil alanları korumak, (Bormann ve diğerleri 1993), yol yoğunluğunu aza indirmek (Vos & Chardon, 1998; Hawbaker & Radeloff, 2004), insan rekreasyonunun etkilerini azaltmak (Knight & Gutzwiller, 1995) ve bitişik doğal arazileri koruyarak doğal süreçleri teşvik etmekle sağlanabilir.

Kentsel ekosistemler, herhangi bir peyzajın bitkisel arazi örtüsünün ve çoklu arazi kullanımının en karmaşık mozaikleridir. Kentsel arazi kullanımlarında değişim sürekli bir akış halindedir (Theobald ve ark., 1997). Arazi kullanımı değişikliğini yöneten kararlar neredeyse tamamen yerel düzeyde gerçekleşse de bu tür değişim, önceden tahmin edilemeyen yerel olmayan sürücüler tarafından yönlendirilebilir (Altieri ve ark., 1999). Bu dinamik yapı kontrolsüz geliştiğinde habitat bozulması, parçalanması ve kaybı gibi ekosistem hizmetlerinin müteakip kaybına ve zayıflamasına yol açabilir. Bu tür kayıp gelecek nesiller için de bir kayıptır (Folke ve ark., 2004). Kentlerin gelecekteki büyümesinde ve arazi kullanımlarının düzenlenmesinde ekolojik işlevleri koruyarak gelişmek için ekolojistler, kentsel tasarımcılar, peyzaj mimarları ve kent halkının ortak hareket etmesine ve kentsel ekosistemlerin işleyişi hakkında daha fazla bilgiye ihtiyaç duyulmaktadır (Felson & Pickett, 2005, Yiğitcanlar & Dizdaroğlu, 2015).

Uşak Kenti, kentin il statüsüne kavuştuğu 1953 yılından itibaren hızla büyüyen bir kenttir. Bu gelişimde kentin sanayi ve iş olanakları, konumu ve çevre illerle bağlantısı önem taşımaktadır. Kentin hızla büyümesi kenti saran açık alanlar ve kent içindeki açık alanlar üzerinde değişimlere neden olmuştur. Kent çevresinde yer alan ve özellikle tarım alanları ile açık alanlardan oluşan alanlar, ağırlıklı olarak konut, sanayi ve yol kullanımlardan oluşan yeni kullanım alanlarına dönüşmüştür. Kentin genişlemesiyle çevre alanlardan kent bütününe katılan açık alanlar ise kentsel yapılaşma sürecinin basamaklarını takip ederek konut alanlarının ağırlıkta olduğu alan kullanım türlerine dönüşmüşlerdir. Bu alanların komşuluk birimlerinin konut, sanayi alanı ve yol gibi düşük ekolojik değere sahip alanlar olması istenmeyen bu dönüşümü kolaylaştırmıştır.

Bu çalışmanın amacı, kentleşme süreciyle başlayan bu değişimlerin gelecek yıllardaki olumsuz etkisini hafifletmek için mevcut durumu ortaya koyacak somut verileri ortaya koymaktır. Kentsel alan sınırı ve bu sınırı oluşturan alan kullanımlarının tespiti ile kentsel açık alanların nitelik ve niceliklerinin

geliştirilmesi, oluşturulacak tampon bölgelerle doğal alanların korunmasına yönelik çalışmalarda hizmet edecektir. Çalışma bu yönüyle kent planlama, kent yönetimi ve organizasyonu çalışmalarına rehber olabilecek özellik göstermekte ve temel veri niteliğiyle önem taşımaktadır.

1.1. Sınır etkisi

Sınır (edge) iki farklı habitat tipi ya da alan kullanımını birbirinden ayıran çizgisel bir alanı ifade eder. Sınır alanları dinamik yapılarıyla habitat içindeki canlıların birbirleri ve çevreleriyle olan iletişimlerinde doğrudan etkiye sahiptirler. Bu alanlar geçiş bölgeleri olup doğal alanların habitat değerlerinin korunmasında hassas bir değere sahiptir (Meffe & Carroll, 1997; Barthelemy, 2011).

Sınır etkisi iki farklı habitat arasındaki sınır (kenar) bölgesinin ekolojik açıdan önemli olan kısmına olan negatif etkiyi ifade etmektedir. Doğal habitatların sınır kısımları habitatın iç kısımlarına göre daha az sayıda hassas türe sahiptir. Bu nedenle habitatın sınır ya da kenar kısmının genişliği ile habitatın barındırdığı ekolojik açıdan önemli alanlar arasında ters orantı bulunmaktadır (Stevens & Husband, 1998). Yani sınır ne kadar fazlaysa ekolojik değer o oranda azalmaktadır (Eşbah, 2001; Okabe & Sugihara, 2012).

Parçalanma habitat içinde yeni alanlar oluştururken sınır uzunluğunun da artmasına neden olmaktadır. Bu da bir habitat için en önemli merkez olan iç (kor) alanın giderek kaybolmasına neden olmaktadır (Soule, 1991). İç alanın kaybolması o habitat için özel olan türlerin de kaybı demektir (Deniz, 2005).

Bir habitat içerisindeki türlerin varlığı sadece o alanın büyüklüğü ve strüktürüne değil aynı zamanda o alanı saran peyzaj strüktürüne de bağlıdır (Wegner & Merriam, 1979; Sounders ve ark., 1991). Bir habitatla çevresindeki alan kullanım türlerinin strüktürel farklılığı arttıkça, sınır etkisi artmaktadır. Bu bağlamda sınır etkisi farklı habitat türlerinin birbirleriyle olan etkileşimlerini, habitata olan baskılarını anlamamıza yardımcı olmaktadır. Kentsel alanların farklı strüktür ve fonksiyona sahip çok sayıda kullanımı barındırması sınır etkisini artırıcı etki yapmaktadır (Bennett, 2003).

Sınır etkisinin en şiddetli olduğu alanlar yoğun insan kullanımlarının olduğu bölgelerdir. Bunların başında da kentsel alanlar gelmektedir. Kentleşme habitatlarda parçalanmayı, parçalanma da sınır alanının genişliğini ve dolayısıyla sınır etkisini artırır. Kentsel alanın bütününde görülen sınır etkisi biyolojik çeşitlilik ve ekolojik yapının zarar görmesi demektir (Soule, 1991; Meffe & Carroll, 1997).

Sınır etkisi öncelikle doğal alanın vejetasyon yapısına etki etmekte ve devamında tüm canlıların etkileneceği süreci beraberinde getirmektedir. Vejetasyonun değişmesinde insan baskısı kadar alan formuyla değişen doğal süreçler de etkili olmaktadır. Sınır alanları daha fazla ısı, ışık ve rüzgâra maruz kalırlar. Bu etkiler habitatın doğal vejetasyon yapısının değişimine neden olmaktadır (Soule, 1991).

Eşbah (2001) doğal alanların sahip oldukları hassasiyete uygun olmayan alan kullanım tipleriyle çevrelenmiş olduklarında bu alanların parçalanmanın etkisiyle daha küçük ve izole bir duruma geldiğini tespit etmiştir. Ekolojik değere sahip alanların çevresinde tampon bölgeler oluşturulması, açık alanların birbirleriyle olan bağlantılarının güçlendirilmesi, biyoçeşitliliği koruyucu yönetim ve planlama sisteminin geliştirilmesini önermiştir.

1.2. Peyzaj strüktür indeksleri ve ekolojik planlama

Peyzajın heterojen yapısını meydana getiren öğeler çok sayıda ve çeşitlidir. Bu nedenle peyzaj dokusunda gerçekleşen değişimlerin miktarının ölçülmesi ve kıyaslanması için sayısal değerlere gereksinim duyulmaktadır. Habitat parçalanması, mekânsal ve strüktürel değişimler sayısal olarak ölçülebilir niteliktedir. Peyzaj strüktür indeksleri aracılığıyla elde edilen somut veriler peyzaj dokusunu ve işleyişini daha iyi algılanabilir hale getirmektedir.

Peyzaj strüktür indeksleriyle strüktür, fonksiyon ve peyzaj değişimi yorumlanabilir olduğu için planlama, onarım ve yönetim çalışmalarında yararlı olmaktadır (Leitao & Ahern, 2002). Alan türlerinin strüktürel yapıları ve birbirleriyle olan konumsal ilişkilerini incelemek için birbirleriyle komşuluk içinde bulunan (adjacency) alanların (patch) birbirlerini mekânsal ölçekte ne kadar etkilediğini ölçmek için bu tür indeksler kullanılmaktadır (McGarigal & Marks, 1995).

Peyzaj, strüktürel olarak birbirinden farklı alanların bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Bu heterojen yapı peyzaj mozaïği olarak tanımlanmaktadır. Ekosistemler arasındaki mekânsal ilişkiler; ekosistemlerin büyüklüğüne, şekline, sayısına ve türüne bağlı olarak değişmekte, özellikle enerji ve

madde alışverişi gibi ekolojik döngülerin ve türlerin dağılımı hakkında önemli bir gösterge oluşturmaktadır (McGarigal & Marks, 1995).

Kentsel alan türleri kendilerine özgü strüktürel yapıları ve ekolojik değerleri itibarıyla doğal hayatın sürekliliğinin sağlanmasında birbirinden farklı katkı sağlamaktadır (Shaw ve ark., 1996). Kent sınırı temel ölçüt olarak alınırsa sınırın içinde kalan alan kullanım türü ile sınırın dışında kalan alan kullanım türünün birbiriyle doğal yapı açısından benzerliği veya karşıtlığı sınır analizi ile ölçülmektedir.

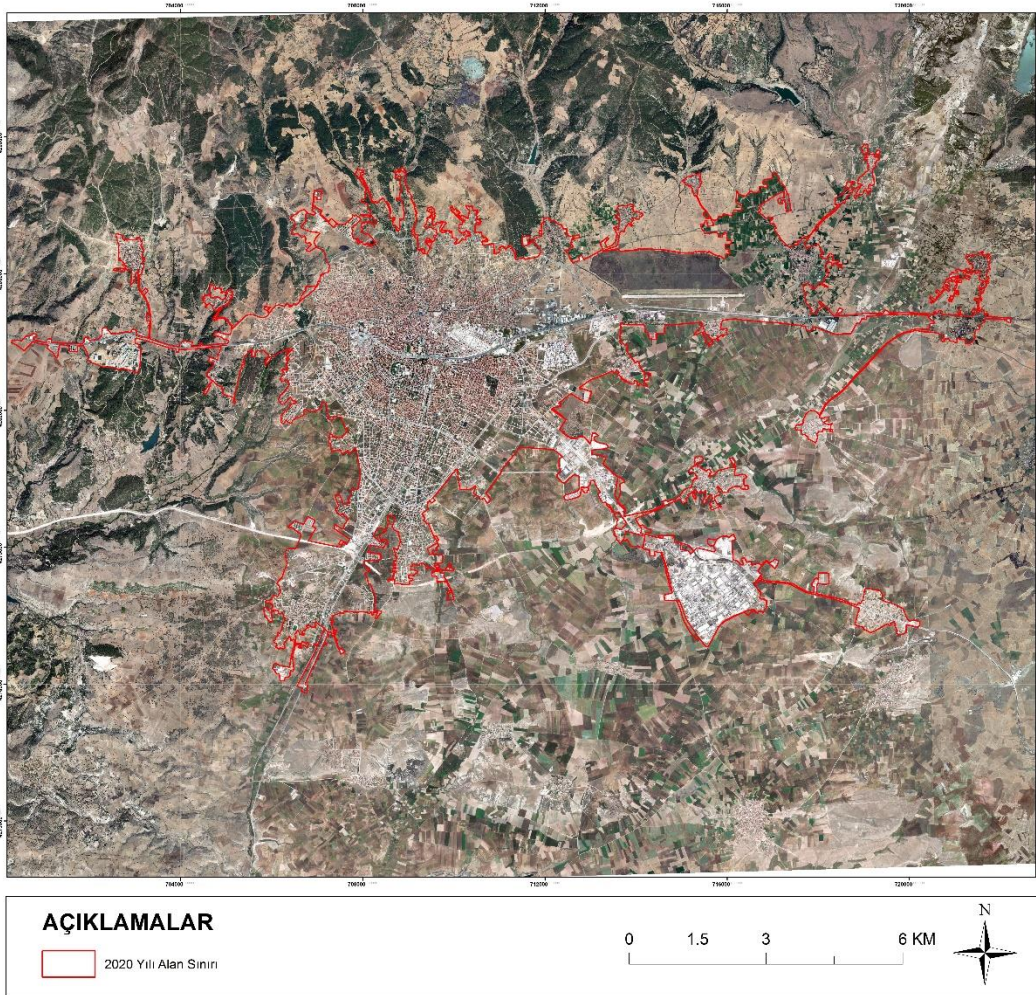
Strüktür değerleri birbirine yakın alan kullanım türleri uyumlu bir kent dokusu açısından önem arz ederken, birbirinden strüktürel anlamda çok farklı olan alan kullanımlarının yan yana komşuluk halinde bulunması uyumsuz bir mozaik göstermekte ve yıllar itibarıyla bu uyumsuzluk doğal alanların aleyhinde değişmektedir.

Kent çevresinin mevcut alan kullanım şekillerinin belirlenmesi, arazi örtüsündeki değişimin ve kentleşme eğiliminin ne yönde olduğunun izlenmesi açısından önemlidir. Mevcut durumun tespit edilip geleceğe dönük kararlar alınması bu değişimin ve etkilerinin anlaşılmasına bağlıdır. Böylece doğal alanlar üzerindeki baskılar önlenebilir (Small & Miler, 1999).

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Araştırma alanı; Uşak ili kentsel alanıdır. Uşak ili, Ege Bölgesi'nde 38°12'-39°56' kuzey enlemleri ve 28°48'-29°57' doğu boylamları arasında yer almaktadır (Şekil 1). Çalışma alanı yüzölçümü 5.341 km²'dir.



Şekil 1. Araştırma alanının konumu (Google Map, 2022).

Uşak kenti başkent Ankara ile Türkiye'nin üçüncü büyük kenti İzmir arasındaki karayolu güzergahında mecburi geçiş yolu üzerinde yer alması, tekstil, deri, battaniye ve seramik üretiminde önemli sanayi yatırımlarına sahip olması ve bundan kaynaklı iş olanaklarının ve nüfusun artması, ihracat ürünlerinin İzmir limanından kolayca transferi, ekonomik yaşam olanakları nedeniyle sürekli göç alması gibi nedenlerle kentleşmenin hızla devam etmesinden dolayı çalışma alanı olarak seçilmiştir.

Coğrafi konumundan dolayı Ege ile İç Anadolu Bölgesi arasında kalan Uşak kentinde kıyı iklimi ile karasal iklim arasında geçit iklimi hüküm sürmektedir. Aylık ortalama sıcaklık 12.3 °C, aylık yağış 531.3 mm, aylık ortalama nisbi nem %57.2 ortalama bağıl nem %64'tür (Uşak Meteoroloji İl Müdürlüğü, 2008). Uşak kenti düz arazi üzerinde kurulduğundan ve topografya engelleyici olmadığından dolayı her yönde gelişmeye açıktır.

Kent, Ankara-İzmir karayolu üzerinde olmasıyla ticari açıdan avantajlı bir konumdadır. Uşak Kenti Türkiye'de demiryolundan ilk faydalanan illerden birisidir. 19. yüzyılda demiryolu ulaşımına başlayan kent, sanayi ürünlerini bu şekilde kolayca pazarlamaktadır. Kente 4 km uzaklıkta yer alan Uşak havaalanı 1998 yılından itibaren hizmet vermektedir.

Uşak'ta deri ve deri ürünleri sanayinin 600 yıllık tarihi vardır (Uşak Ticaret ve Sanayi Odası, 2008). Uşak'ta halıcılığın ve kilimciliğin gelişmesi 16. yüzyılda başlamıştır. Kentin 1867 yılında tren yoluna, 1900'lu yılların başında elektriğe kavuşması gelişmeyi olumlu etkilemiştir (Atalay, 1967). Uşak'ta ilk iplik fabrikası 1905 yılında açılmıştır. Bu yıllarda ülke genelinde çok az sayıda fabrika olduğu göz önüne alınırsa Uşak sanayisinin önemi daha iyi anlaşılacaktır. Bu sektörde ana imalat konuları; dokuma, iplik, tekstil, halı, kilim ve battaniye, sargı bezi imalatıdır. 1926 yılında Türkiye'nin ilk şeker fabrikası Uşak'ta hizmete açılmıştır (Uşak Ticaret ve Sanayi Odası, 2008). Kentte kurulan farklı sektörlerdeki sanayi tesisleri kent halkını ekonomik olarak güçlü kılmıştır. Sanayi ve iş kollarının artışı kentin kırsal alanlarından ve diğer kentlerden göç almasına neden olmuştur. Kentin yıllara göre nüfusuna bakıldığında merkez nüfusunun gittikçe arttığı görülmektedir.

Çizelge 1. Uşak Kenti yıllara göre nüfus durumu (DİE, 2008)

Yıllar	Toplam Nüfus (T)	Merkez Nüfus (M)	Merkez Nüfus Oranı $M \times 100/T$
1950	117 655	19 636	%16.7
1970	207 512	46 392	%22.3
1990	290 283	105 270	%36.2
2000	322 313	137 001	%42.5
2020	369 433	256 050	%69.3

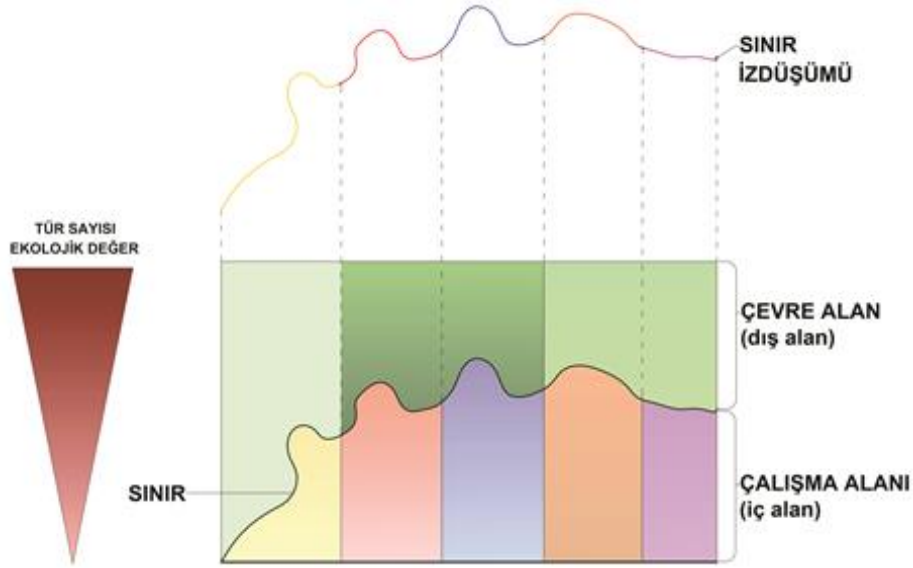
2.2. Yöntem

Çalışmada alanının doğal ve kültürel yapısının tanımlanmasına yönelik; Harita Genel Komutanlığı tarafından hazırlanan 1/25.000 ölçekli topografik harita, Orman İşletme Müdürlüğü tarafından hazırlanan 1/5.000 ölçekli orman varlığı haritası ve kentsel alan sınırlarının belirlenmesi amacıyla uydu görüntüsü kullanılmıştır. Verilerin sayısal ortama aktarılması ve analizi aşamaları ArcGIS 10.8 (Esri, 2021) yazılımıyla yapılmıştır. Şekil 2'de sınır analizi için, kentsel alan sınırının belirlenmesi şematize edilmiştir.

Kentsel alan sınırlarının belirlenmesinde temel ölçüt olarak seçilen alanların kentin yapısal bütünüyle sürekliliği kesilmeksizin birliktelik göstermesi esas alınmıştır. Kent çeperinde yer alan henüz yapılaşmamış ancak parselizasyonu yapılmış, etrafı yollarla çevrilerek altyapı götürülmüş, doğrudan yoğun insan etkisi altında bulunan, tarımsal ve doğal özelliğini tamamen yitirmiş alanlar da kentsel alan sınırına dahil edilmiştir. Aynı şekilde tarımsal faaliyetleri kısmen devam eden, ancak doğrudan kentsel gelişimin etkisi altında bulunan ve yapılaşma yoğunluğunun yüksek olduğu tarım alanları da kent sınırı içerisinde değerlendirilmiştir. Bu saptamaların doğrulukları arazi çalışmalarıyla arazinin gözlenmesi yoluyla değerlendirilmiştir. Kentsel alan sınırı belirlendikten sonra sınırdaki yer alan kullanım türleri saptanarak alan kullanım haritaları oluşturulmuştur.

Doğal alanların farklı strüktürel yapıdaki alan kullanımlarıyla kuşatılması bu alanlarda sınır etkisinin oluşturduğu olumsuz koşulların görülmesine neden olmaktadır. Sınırdaki strüktürel yapıdaki

farklılığın artması, farklı türdeki alanların genişlemesi de doğal alanların ekolojik niteliklerinin bozulmasına neden olmaktadır (Dramstad ve ark., 1996).



Şekil 2. Kentsel alan sınırının oluşturulması.

Sınır analizi, sınır etkisinden yola çıkılarak bir habitat alanının çevresindeki habitatlarla olan strüktürel uyumluluğunu anlamaya yönelik veriler elde etmeyi amaçlamaktadır (Forman, 1995; Deniz, 2005). Kentsel alanların çevre alanlara olan etkisinin açık bir şekilde ortaya konabilmesi için strüktürel olarak birbirinden farklılık gösteren tüm alan kullanım türlerinin ayrı ayrı sınıflandırılması gerekmektedir. Haritalama işlemleri ekran sayısalştırması yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sayısal veriler Denklem 1'e göre formüle edilmiştir.

$$S = \sum (ASO \times SK) \quad (1)$$

S: Sınır analizi indeks değeri

ASO: Alan kullanım türü sınır uzunluğunun, toplam çevre uzunluğuna % olarak oranı

SK: Alan kullanım türü strüktür katsayısı

Denklemdaki SK, alanların strüktürel yapılarındaki farklılığı ortaya koymaya yönelik düzeltme katsayısı olarak kullanılmaktadır. Strüktür katsayısı (SK), Deniz'in (2005) çalışmasında geçirimli toprak yüzeylerinin oransal miktarı ve vejetasyon yapısı indeks değerine göre belirlediği katsayıdır. Bu çalışmada strüktür katsayısının belirlenmesinde her bir alan kullanım türünün ekolojik kaliteye olan katkısı esas alınmıştır (Çizelge 2). Bu seviyenin belirlenebilmesi yönünde Forman (1995) ekolojik kaliteden söz etmekte ve dört ölçüt (doğala yakın üretim düzeyi, biyoçeşitlilik düzeyi, toprak, su) öne sürmektedir. Sınır analizi sonucunda analiz değerleri 0 ile 1 arasında değişmektedir. Çevre alan kullanımının tamamen uyumsuz bir yapıyla çevrelenmesi durumunda değer 0'a, strüktürel yapıdaki uyumluluk düzeyi arttıkça değer 1'e yaklaşmaktadır.

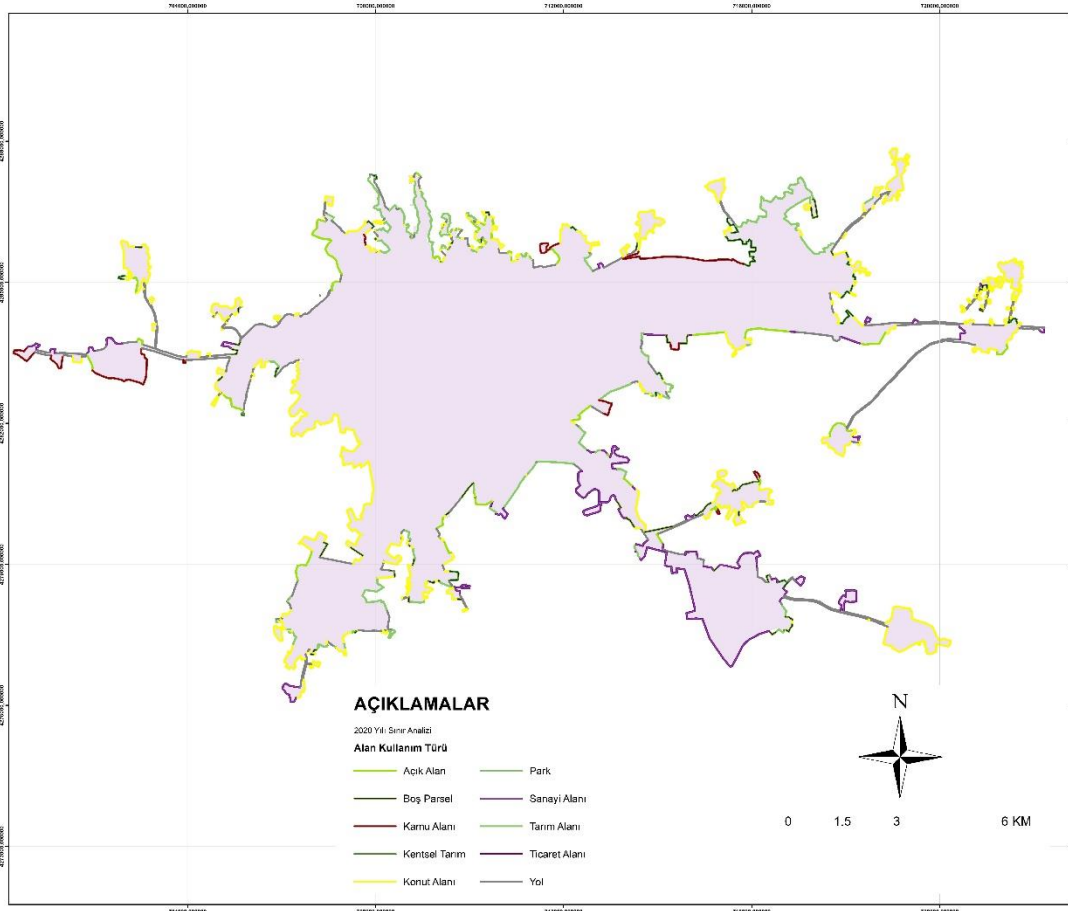
Geçirimli yüzey oranlarının yüksek olması o alan kullanım türünün ekolojik değerinin yüksek olduğunu ifade etmektedir. Oranın yüksek olması alan kullanım türünün doğal yapıya yakınlık değerini yansıtmaktadır. Vejetasyon yapısı indeks değerleri ise alan kullanım türünde yer alan vejetasyon yapısının doğallık değerini göstermektedir. Vejetasyon yapısı indeks değeri yüksek olan alan kullanım türleri ekolojik yapıya daha uyumlu kullanımlardır. Kentsel alan kullanım türleri vejetasyon örtüsüyle kaplanma durumlarına göre değerlendirildiğinde tarım alanları ilk sırayı almaktadır. Boş parseller, akarsu yatakları, kentsel tarım alanları ve açık alanlar diğer önemli alan kullanımını oluşturmaktadır.

Çizelge 2. Alan kullanım türlerine ait strüktür katsayısı değerleri (Deniz, 2005)

Alan kullanım türleri	Geçirimli yüzey (%)	Vejetasyon yapısı indeks değerleri (%)	Strüktür Katsayısı (Sk)
Açık alanlar	62.4	44.8	53.6
Akarsu yatakları	77.3	44.7	61.0
Askeri alanlar	59.0	55.4	57.2
Boş parseller	95.9	58.1	77.0
Kamusal alanlar	44.9	53.4	49.2
Kentsel tarım alanları	74.9	62.4	68.6
Konut alanları	59.3	55.7	57.5
Parklar	43.4	52.8	48.1
Sanayi alanları	19.7	33.8	26.8
Tarım alanları	97.0	62.5	79.7
Tren yolları	44.6	53.2	48.9
Ticaret alanları	20.4	38.7	29.6
Yollar	28.0	56.3	42.1

3. Bulgular ve Tartışma

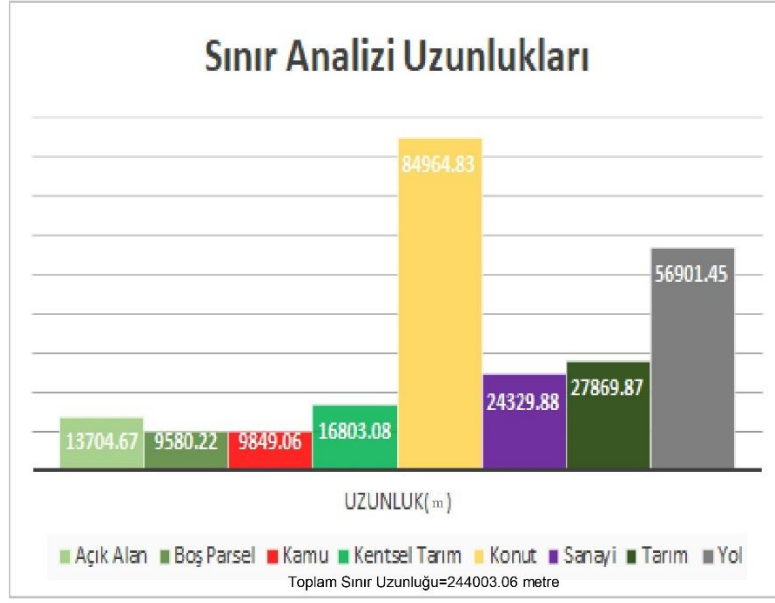
Uşak kentsel alanının dış çeperinde yer alan, alan kullanım türlerinin belirlenmesi ve sınır analizi çalışmanın temelini oluşturmaktadır (Şekil 3).



Şekil 3. Uşak kenti 2020 yılı sınır analizi.

Uşak Kentinin 2020 veri yılı itibariyle 2020 yılı sınır analizi haritası Şekil 3'te ve sınır analizi değerleri Şekil 4'te ve Çizelge 3'te gösterilmiştir.

Sınırdaki alan kullanım türlerinin komşu alanları etkilemesi ile gelişmenin sınırdaki alan kullanımıyla aynı veya benzer yapıda bir kullanıma dönüşmesi olasılığının yüksek oluşu bu analizi önemli kılmaktadır. Örneğin kent sınırında sanayi alanı kullanımının oluşu kentin büyümesi ve sınırın değişmesi sonucunda sanayi alanına yine sanayi alanının veya bunu destekleyecek bir kullanımın eklenmesi olasılığını artırmaktadır. Kentsel alan sınırında yer alan, alan kullanım türlerinin toplam çevre alana olan oransal miktarları ve strüktür katsayıları, sınır analizi denkleminde (Denklem 1) yerlerine konarak sınır analizi indeks sonuçları elde edilmiştir.



Şekil 4. Uşak kenti 2020 yılı sınır analizi değerleri.

Çizelge 3. Uşak kenti 2020 yılı sınır analizi değerleri

Alan Kullanım Türü	Alan Kullanım Türü Çevre Uzunluğu (km)-A	Aso-% A/B Oranı	Sk	S
Açık Alanlar	13.7	5.6	53.6	3.0
Boş Parseller	9.6	3.9	77.0	3.0
Kamusal Alanlar	9.8	4	49.2	2.0
Kentsel Tarım Alanları	16.8	6.9	68.6	4.7
Konut Alanları	85.0	34.8	57.5	2.0
Sanayi Alanları	24.3	10	26.8	2.7
Tarım Alanları	27.9	11.4	79.7	9.1
Yollar	56.9	23.3	42.1	9.8
Toplam Sınır Uzunluğu (km)-B	244.00	$S = \sum (A_{S_o} \times S_k)$		$\Sigma S = 36.3$

Sınır indeksi sonucu 0.363 olarak çıkmıştır. Çizelge incelendiğinde indeks değerini etkileyen en önemli unsurun konut alanları olduğu görülmektedir. 2020 yılında toplam sınırın %34.8'ini konut alanları oluşturmaktadır. Bu kentin büyümeye devam ettiğinin bir göstergesidir. Gelecek yıllarda konut alanlarıyla eklentili farklı kullanım alanlarının bu yönde artacağı söylenebilir.

Yol kullanımları toplam sınırın %23.3'ünü oluşturarak analiz değerini önemli ölçüde etkilemiştir. Yolların kente etkisi yeni kentsel alan kullanımları arasındaki bağlantıyı sağlamak üzere açılan yeni yollar üzerinden gerçekleşmiştir. Yol kenarlarının yerleşim için cazip olması ve bu alanların rant değerinin yüksek olması yapı-yol ilişkisinin artmasına neden olmakta, bu durum ekolojik yapıya olumsuz yansımaktadır.

2020 yılı kentsel alan sınırında tarım alanları %11.4 oranda bulunmaktadır. Kentin tarım alanları yönünde büyümesi tarım alanlarının sınırda yer alması sonucunu meydana getirmiştir. Tarım alanları kaybı durumunda yerine getirilemeyecek öncelikle korunması gerekli alanlardır. Son yıllarda görülen çevre felaketleri ve gıda sorunu göz önüne alındığında bu alanların korunmasının daha ciddi olduğu ortaya çıkmıştır.

Boş parseller toplam sınırın %3.9'unu oluşturmaktadır. Boş parsellerin yapısal alanlara döneceği öngörüldüğünde sınırın ekolojik değeri yeniden düşecektir.

Açık alanlar toplam sınırın %5.6'sını oluşturmaktadır. Açık alanlar kentin ekolojik yapısına olumlu etki yapan kullanımlardır. Ancak genel eğilim açık alanların korunamayıp imara açılması, bunun sonucunda da bu alanların yapısal alanlara yöne evrilmesidir. Bu değişim sınırın ekolojik değerinin olumsuz şekilde etkilenmesine neden olacaktır.

Kamusal kullanımlar toplam sınırın %3.9'unu oluşturmaktadır. Kamusal kullanımlar açık alanlar olarak korunabilirse sınırın ekolojik değerine olumlu etki edecektir. Ancak Türkiye'de son dönemlere kadar genel eğilim kamusal alanların hizmet yapılarına dönüştürülmesi şeklinde gerçekleşmiştir. Sınırdaki yer alan mevcut kamusal alanların açık alan olarak korunamaması sınırın ekolojik değerini olumsuz etkileyecektir.

Kentsel tarım alanları toplam sınırın %6.9'unu oluşturmaktadır. Bu alanların imara açılmasıyla yapısal alanlara dönüşümü söz konusudur. Gelecek yıllardaki değişim bu şekilde olursa sınırın ekolojik değerine olumsuz etki yapacaktır. Boş parseller, açık alanlar, kamusal alanlar ve kentsel tarım alanları birbirlerine yakın değerler olarak 2020 yılı sınır analizinin belirlenmesinde rol oynamışlardır.

2020 yılında sanayi alanları sınırın %10'luk kesimini kaplayarak analiz değerini aşağı yönde etkilemiştir. Sanayinin sınır alanında yer alması sanayi alanı çevresindeki doğal alanların zarar görebilerek ekolojik değerlerinin düşmesiyle sonuçlanacağı açıktır.

Çalışmada oluşturduğumuz haritalar ve sayısal veriler Uşak Kenti'nin büyük oranda konut alanları ve yollar ile çevrelendiğini göstermektedir. Bundan sonra gelenler ise tarım alanları ve sanayi alanlarıdır (Şekil 5). Tarım alanları ve açık alanların strüktür katsayıları yüksek değerdedir. Dolayısıyla bu alanlar ekolojik planlama eylemlerinde öncelikli önem arz etmektedirler. Kentsel alanların dönüşümleri ile ilgili olarak yapılan çalışmalar doğallık değeri yüksek olan alanların kendisiyle strüktürel açıdan uyumlu ve benzer alanlarla komşuluk çerçevesinde yan yana gelmesinin bu tür doğal alanların korunmasında etkin bir yol olduğunu göstermiştir. Bu kapsamda tarım alanları, açık alanlar, boş parseller, kentsel tarım alanları, askeri alanlar, parklar, akarsu yatakları ve tren yolları birbirleriyle uyumlu alan ve koridorları oluşturmaktadır. Yollar kültürel koridor olarak kabul edilir. Yol çevrelerinin ağaçlandırılması bu kullanımın ekolojik koridor olarak doğaya katkısını artıracaktır. Bu fırsatın değerlendirilmesi gerekir.

Kentsel alan sınırlarına bitişik olan tarım alanları ve açık alanlar ekolojik planlama yaklaşımı içerisinde hem kentin kontrolsüz genişlemesini önleyen bir tampon olarak işlev görürken hem de diğer kentsel açık alanlar ile koridorları birbirine bağlayan geçişi sağlamaktadır. Kentin gelecek yıllardaki büyümesi bu alanları koruyucu, kent sınırı içindeki açık alanlarla kent sınırı dışındaki açık alanları bağlayıcı nitelikte gerçekleşirse bu tür doğal alanların varlığı korunacak, süreklilikleri sağlanacak ve kent içi açık alanların ekolojik değeri yükselecektir. Aynı zamanda bu sistem kentin yaşam kalitesini artıracak, kentliler için sosyal, eğitsel ve rekreatif olanaklar sağlayacaktır. Bu kapsamda kentin geleceğe dönük çevre düzeni planı ile kentin önemli arazileri koruyarak gelişmesi önerilmektedir.

4. Sonuç

Doğa ile uyumsuz alan kullanımının kentin her yönünde yer alması kentin her yönde gelişmesini tetiklemiştir. Bu olumsuz etki ile doğal alanlar nitelik değiştirmiş ve zamanla önemli alanlar ya kademeli olarak ya da doğrudan ekolojik etkisi daha düşük alan kullanımına dönüşmüştür. Çalışmada gerçekleştirilen geçirimli yüzey analizi ve strüktür katsayıları ile hesaplanan sınır analizi indeks değerleri kentsel alan sınırın ve çevre alan kullanımını etkileme düzeyleri bakımından önemli bilgiler içermektedir.

Kentsel açık alan sisteminin kurulması için değerli elemanlar olmaları ve kent dışı açık alanlarla bağlantıyı sağlama rolleri düşünüldüğünde boş parseller ile kentsel tarım alanlarının korunmalarının gerekliliği daha da ortaya çıkmaktadır. Boş parseller konutsal yapılaşma sürecinin önemli bir basamağını oluşturmaktadır. Bu alanlardan konumsal olarak ekolojik koridorlar ve doğal alanlarla

komşuluk içerisinde olanlar ayrı bir öneme sahiptir. Boş parsellerin kent açık alan sistemine kazandırılması açık alanların sürekliliğine hizmet edecektir.

Sınır analizi sonuçları kentsel alanla kenti saran yapının sınırdaki ne kadar kontrast içinde olduğunu anlamaya yardımcı olmaktadır. Böylece kentin çevresiyle olan uyumluluğu hakkında fikir vermektedir. Kontrast değerinin yüksek olması kentin çevresiyle uyumsuz bir yapıda olduğunu, düşük olması ise kentin çevresiyle uyumlu bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bu durum kentin ekolojik kalitesinin değerlendirilmesinde bir araç olarak işlev görmektedir.

2020 yılı sınır analizi verilerine bakıldığında sınır indeksi sonucu 0.363 olarak çıkmıştır. Sınır analizi 0 ile 1 değer aralığı ile ölçülmektedir. Değerin 0'a yaklaşması ekolojik bağlamda negatif durumu 1'e yaklaşması ekolojik anlamda pozitif durumu ifade etmektedir. Çalışmadan elde edilen sonuç sınır analizi değerinin orta değer altında ve sınıra yakın olduğunu göstermiştir. Sınırdaki yeşil kuşak ve açık yeşil alanlardan oluşan tampon bölgelerle kentsel yayılımın önemli doğal alanlar ve tarım alanları üzerinde gelişmesi engellenmelidir.

Kentin gelecek yıllardaki planlarında çalışma sonuçlarının gözetilmesi, değerli doğal ve doğala yakın alanların kaybına engel olacaktır. Bunun için çalışma sonuçlarının kent yönetimi, üniversite, sanayi insanları ve kent halkının katılımıyla gerçekleştirilecek çalıştaylarda değerlendirilmesi ve planlamayı olumlu etkilemesi öngörülmektedir.

Kaynakça

- Altieri, M., Nelso Companioni, A., Canizares, K., Murphy, C., Rosset, P., Bourque, M., & Nicholls, C. I. (1999). The greening of the "barrios": urban agriculture for food security in Cuba. *Agriculture and Human Values*, 16, 131-140. doi: 10.1023/A:1007545304561
- Atalay, B. (1967). *Türk Halıcılığı ve Uşak Halıları*. İstanbul, Türkiye: İş Bankası Kültür Yayınları.
- Barthelemy, M., (2011). Spatial networks. *Physics Reports*, 499(1-3), 1-101. doi: 10.1016/j.physrep.2010.11.002
- Bennett, A. F. (2003). *Linkages in The Landscape The Role of Corridors and Connectivity in Wildlife Conservation*. Cambridge, UK: The Word Conservation Union.
- Bormann, F. H., Balmori, D., & Geballe, G. T. (1993). *Redesigning the American Lawn: a Search for Environmental Harmony*. New Haven, Connecticut, USA: Yale University Press.
- Deniz, B. (2005). *Kentsel alan kullanımlarındaki dönüşümlerin peyzaj strüktür indeksleriyle irdelenmesi ve kent planlama çalışmalarını yönlendirmede değerlendirilmesi: Aydın kenti örneği*. (Doktora Tezi), Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye.
- DİE. (2008). Uşak ili nüfusu, TC. Başkanlık, Devlet İstatistik Enstitüsü, <http://www.usak.gov.tr/yeni/index.php> Erişim tarihi: 09.10.2008
- Dramstad, W. E., Olsan, J. D., & Forman, R. T. T. (1996). *Landscape Ecology Principles in Landscape Architecture and Land Use Planning*. Washington, USA: Island Press.
- Epstein, J., Payne, K., & Kramer, E. (2002). Techniques for mapping suburban sprawl. *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing*, 63(9), 913-918. doi: 0099-1112/02/6809-913\$3.00/0
- Esri. (2021). ArcGIS 10. <https://www.esri.com.tr/tr-tr/surumler/10-8-surumler> Erişim tarihi: 12.01.2021.
- Eşbah, H. (2001). *Using landscape structure indices to understand the possible impacts of landscape change: case of the city of Phoenix*. (PhD), Arizona State University Environmental Design and Planning, USA.
- Felson, A. J., & Pickett, S. T. A. (2005). Designed experiments: New approaches to studying urban ecosystems. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 10, 549-556. doi: 10.2307/3868611
- Folke, C., Carpenter, S., Walker, B., Scheffer, M., Elmqvist, T., Gunderson, L., & Holling, C. S. (2004). Regime shifts, resilience, and biodiversity in ecosystem management. *Annual Review Ecology Evolution and Systematic*, 35, 557-581. doi: 10.1146/annurev.ecolsys.35.021103.105711
- Forman, R. T. T. (1995). *Land Mosaics: The Ecology of Landscape and Regions*. New York, USA: Cambridge University Press.
- Google Map. (2022). Uşak kent merkezi <https://www.google.com/maps/@38.6578242,29.4179308,18632m/data=!3m1!1e3> Erişim tarihi: 14.03.2022.

- Gordon, N. D., McMahon, T. A., & Finlayson, B. L. (1992). *Stream Hydrology: An Introduction for Ecologists*. Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd., Baffins Lane.
- Gulinck, H., Walpot, O., & Janssens, P. (1993). *Landscape Structural Analysis of Central Belgium Using SPOT Data* (pp.129-139). New York, USA: CRC Press.
- Hawbaker, T. J., & Radeloff, V. C. (2004). Road and landscape pattern in northern Wisconsin based on a comparison of four road data sources. *Conservation Biology*, 18, 1233-1244. doi: 10.1111/j.1523-1739.2004.00231.x
- Jat, M. K., Garg, P. K., & Khare, D. (2008). Monitoring and modelling of urban sprawl using remote sensing and GIS techniques. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 10, 26-43. doi: 10.1016/j.jag.2007.04.002
- Knight, R. L., & Gutzwiller, K. J. (1995). *Wildlife and recreationists: Coexistence through management and research*. Washington DC, USA: Island Press.
- Leitao, A. B., & Ahern, J. (2002). Applying landscape ecological concepts and metrics in sustainable landscape planing. *Landscape and Urban Planning*, 59(2), 65-93. doi: 10.1016/S0169-2046(02)00005-1
- McGarigal, K., & Marks B. J. (1995). *Fragstats: Spatial Pattern Analysis Program for Quantifying Landscape Structure*. Corvallis, USA: Oregon State University Press.
- Meffe, G. F., & Carroll, C. R. (1997). *Principles of Conservation Biology*. Oxford, England: Sinauer Associates, Sunderland.
- Nilon, C. H., Long, C. N., & Zipperer, W. C. (1995). Effects of wildland development on forest bird communities. *Landscape and Urban Planning*, 32, 81-92. doi: 10.1016/0169-2046(94)00192-6
- Okabe, A., & Sugihara, K. (2012). *Spatial Analysis Along Networks: Statistical and Computational Methods*. West Sussex, UK: John Wiley & Sons.
- Paul, M. J., & Meyer, J. L. (2001). Streams in the urban landscape. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics* 32, 333–365. doi: 10.1146/annurev.ecolsys.32.081501.114040
- Shaw, W. W., Haris, L. K., Livingston, M., Carpenter, J. P., & Wissler, C. (1996). *Pima County Habitat Inventory: Phase II*. (pp.94). Tucson, Arizona: Report to Arizona Game and Fish Department.
- Small, C., & Miller R. B. (1999, November). *Monitoring the urban environment from space*. The International Symposium a Digital Earth, Beijing.
- Soule, M. E. (1991). Land use planning and wildlife maintenance guidelines for conserving wildlife in an urban landscape. *Journal of the American Planning Association*, 57(3), 313-323. doi: 10.1080/01944369108975502
- Sounders, D. A., Hobbs, R. J., & Margules, C. R. (1991). Biological consequences of ecosystem fragmentation. *A Review Conservation Biology*, 5, 18-32. doi: 10.1111/j.1523-1739.1991.tb00384.x
- Stevens, S. M., & Husband, T. P. (1998). The influence of edge on small mammals: Evidence from Brazilian Atlantic forest fragments. *Biological Conservation*, 85, 1-8. doi: 10.1016/S0006-3207(98)00003-2
- Theobald, D. M., Miller, J. R., & Hobbs, N. T. (1997). Estimating the cumulative effects of development on wildlife habitat. *Landscape and Urban Planning*, 39, 25-36. doi: 10.1016/S0169-2046(97)00041-8
- Uşak, Meteoroloji. (2008). *Uşak İli Meteoroloji Verileri*, Uşak, Türkiye: Uşak Meteoroloji İl Müdürlüğü Yayınları.
- Uşak, Ticaret ve Sanayi (2008). *İş Rehberi*, Uşak, Türkiye: Uşak Ticaret ve Sanayi Odası Yayınları.
- Vos, C. C., & Chardon, J. P. (1998). Effects of habitat fragmentation and road density on the distribution pattern of the moor frog *Rana arvalis*. *Journal of Applied Ecology*, 35, 44-56. doi: 10.1046/j.1365-2664.1998.00284.x
- Wegner, J. F., & Merriam, G. (1979). Movements by birds and small mammals between an wood an adjoining farmland habitats. *Journal of Applied Ecology*, 16, 349-357. doi: 10.2307/2402513
- Weng, Q. (2001). Modeling urban growth effects on surface runoff with the integration of remote sensing and GIS. *Environmental Management*, 28(6), 737-748. doi: 10.1007/s002670010258
- Yiğitcanlar, T., & Dizdaroğlu, D. (2015). Ecological approaches in planning for sustainable cities: A review of the literature. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 1(2), 159-188. doi: 10.7508/gjesm.2015.02.008



Research Article

Evaluation of the Durability of a New Water-Based Membrane Containing Copper Chloride

Yasemin YILDIZ

Sakarya University, Vocational School of Health Services, Department of Medical Services and Techniques,
54100, Sakarya, Turkey

Yasemin YILDIZ, ORCID No: 0000-0003-2855-0496

*Corresponding author e-mail: yyildiz@sakarya.edu.tr

Article Info

Received: 01.05.2022

Accepted: 22.08.2022

Online December 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1111851

Keywords

Durability,
Ecological,
Membrane

Abstract: The durability of a new water-based membrane containing copper chloride, used to remove the toxic hydrogen sulfide (H_2S) gas, was evaluated. The pouring method was used to fabricate the membrane. The membrane contained water-based resin (15% polyamide), aluminum silicate, technosol, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, distilled water and ethyl alcohol as the solvent. The resistance of the membrane against 1 M HCl, 1 M NH_3 , 30% H_2O_2 , 1 M HNO_3 , 1 M NaOH, sunlight, and pure water was investigated. The changes in the surface morphology of the membrane treated under these conditions for over two weeks were examined using a scanning electron microscope (SEM) and a digital microscope. The Energy Distribution Spectroscopy (SEM-EDS) analysis was performed to confirm the gas capture ability of the membrane surface. The structural analysis of the membrane was performed by the X-ray diffractometry (XRD) analysis. Based on the results, the chemicals affecting the membrane morphology were identified. The results also showed that the water-based membrane was characterized by a certain adsorption capacity, and this membrane might be used as an eco-friendly alternative to the currently used materials.

Bakır Klorür İçeren Yeni Su Bazlı Membranın Dayanıklılığının Değerlendirilmesi

Makale Bilgileri

Geliş: 01.05.2022

Kabul: 22.08.2022

Online Aralık 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1111851

Anahtar Kelimeler

Dayanıklılık,
Ekolojik,
Membran

Öz: Bu çalışmada, toksik bir gaz olarak bilinen hidrojen sülfür (H_2S) gazının gideriminde kullanılan yeni bir alternatif olan bakır klorür içeren su bazlı membranın dayanıklılığı araştırılmıştır. Membran hazırlanırken dökme yöntemi kullanılmıştır. Membran su bazlı reçine (%15 poliamid), alüminyum silikat, teknosol, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, çözücü olarak distile su ve etil alkol içermektedir. Membranın 1M HCl, 1M NH_3 , %30 H_2O_2 , 1M HNO_3 , 1M NaOH, gün ışığı ve saf suya karşı dayanıklılığı incelenmiştir. Bu etkenlerle 2 hafta muamele edilen membranın taramalı elektron mikroskobu (SEM), dijital mikroskop ile yüzey morfolojisindeki değişimler incelenmiştir. Membran yüzeyindeki gaz adsorplamasını teyit etmek amacıyla Enerji Dağılım Spektroskopisi (SEM-EDS) analizi yapılmıştır. Membranın yapı analizi ise X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) analizi ile yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler, değerlendirilerek membran morfolojisini etkileyen kimyasallar tespit edilmiştir. Çalışma, su bazlı membranın belli bir adsorpsiyon kapasitesinin olduğunu ve bu membranın çevreci bir alternatif olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

1. Introduction

Sulfate (SO_4^{2-}) in domestic wastewater is converted to sulfur under anaerobic (absence of air) conditions (in the absence of oxygen and nitrate) facilitated by sulfate-reducing bacteria. The sulfur ion reacts with the hydrogen ion in the environment to form gaseous hydrogen sulfide. The rate of formation of the hydrogen sulfide gas under these conditions tends to increase in connection with an increase in the temperature in the summer. High levels of odor pollution occur under these conditions (Öztürk, 2017).

Hydrogen sulfide has a distinctive rotten egg odor, and humans can detect this at a minimum concentration of 0.0047 ppm (Guo et al., 2007). As gaseous hydrogen sulfide is 20% heavier than air, it accumulates in places and pits with poor ventilation. Thus, hydrogen sulfide accumulates in sewer systems. If the opening of the sewer manholes cannot be regulated, this accumulated toxic gas spreads to the environment and threatens the workers' health. If organic solids remain in the sewer system for a long time, the concentration of gaseous hydrogen sulfide may increase to 6,000 ppm in the channel (Öztürk, 2017). Because hydrogen sulfide causes sudden deaths when its concentration is 1,000 ppm, this situation might become very serious (Costigan, 2003; Bassindale & Hosking, 2011). The clinical techniques and antidotes used in treatment beyond supportive care for hydrogen sulfide poisoning need to be developed (Hoffman et al., 2008).

To protect the health of workers, a membrane is used in sewage systems where hydrogen sulfide accumulates, and in various industries (such as paper mills, oil refineries, and waste fields) where it is generated (Costigan, 2003; Bassindale & Hosking, 2011). Various membranes (e.g. tubular polydimethylsiloxane (PDMS) membrane, supported liquid membranes, etc.) and metal oxides (such as the oxides of Cu, Mn, Zn, Mo, and Fe) are also used (Swisher & Schwerdtfeger, 1992a; Swisher & Schwerdtfeger, 1992b; Elseviers & Verelst, 1999; Zhang et al., 2017; Tilahun et al., 2018).

In the European Union countries, some chemicals are injected into the canal to prevent the formation of hydrogen sulfide in sewage systems (Öztürk, 2017).

Gas accumulation can be prevented by placing the water-based membrane containing copper chloride, designed by Yıldız (2022), in certain areas of the sewerage systems. It can also be prevented by confining the gas inside the membrane (Yıldız, 2022). For this reason, it aimed to investigate the resistance of a water-based membrane containing copper chloride designed to remove hydrogen sulfide gas in the presence of 1M HNO_3 , 1M NaOH , 1M HCl , 1M NH_3 , 30% H_2O_2 , sunlight and pure water.

2. Materials and Methods

Water-based resin (15% polyamide) (Technomarin), anti-collapse (Aluminum silicate) (Technomarin), distributor (Teknasol) (Technomarin), copper(II) chloride dihydrate (Merck), ethyl alcohol 99.5 %; (Tekkim), nitric acid (Sigma -Aldrich), sodium hydroxide (Merck), hydrochloric acid (Merck), ammonia (Merck), and 30% peroxide (Sigma -Aldrich) were used in this study. Additionally, 2.5% Copper(II) chloride dihydrate, 15% Polyamide, 0.5% Aluminum silicate, 2% technosol, 60% distilled water, and 20% ethyl alcohol were used (Yıldız, 2022). The membrane was prepared by dissolving the water-based resin, anti-slump, and dispersant in water, and copper chloride was dissolved in water and ethyl alcohol and mixed to form a homogeneous solution. The resulting homogeneous solution was poured into a Petri dish. The following day, it was removed from the petri dish using distilled water.

Yıldız investigated the hydrogen sulfide retention ability of the membrane fabricated by her research group (Yıldız, 2022).

The X-ray diffraction (XRD, Rigaku) technique was used to study the structure of the membrane, using an X-ray diffractometer. $\text{CuK}\alpha$ rays were used for the analysis ($\lambda = 1.54059\text{\AA}$ $\text{Cu/K}\text{-alpha1}$, 40kV, 30mA). The scanning angle range (2θ) was 5- 90°, and the scanning speed was 0.02° per minute.

The characteristics and morphology of the polymeric membranes were studied using a scanning electron microscope (SEM, Jeol JSM-6060LV). Before testing, the sample membranes were frozen using liquid nitrogen and broken. Then, they were mounted on sample stubs using double-sided tape. The prepared samples were covered with a thin layer of gold. The morphological characteristics

were studied using the SEM technique by observing the cross-sections of the samples and their surface (an optical microscope was used for sample observation). The surfaces of the membranes were analyzed after immersing them in different solutions. The images were captured using a Huvitz brand digital microscope.

The resistance of the membrane to chemicals such as acids and bases was investigated to determine the applicability of the membrane in sewage systems. Samples with dimensions of 100 mm×100 mm were used to evaluate the durability of the membranes. The samples were kept in an air-tight bottle containing 1 M hydrochloric acid, 1 M ammonia, 1M sodium hydroxide, 1M nitric acid, and 30% peroxide solutions in the dark at 20-25 °C. They were irradiated with sunlight and treated with distilled water for two weeks. At the end of the waiting period, the changes in the membranes were examined using an SEM and an optical microscope. The Energy Distribution Spectroscopy (SEM-EDS) technique was used to confirm the gas-capture property at the membrane surface.

3. Results and Discussion

In this study, hydrogen sulfide was obtained using FeS, iron (II) sulfur, and dilute HCl as the feed solution (Yildiz, 2022). The prepared feed solution was added to the membranes in the experimental setup used in the method (Yildiz, 2022). The test setup consisted of glass columns holding the membranes. H₂S gas was sent to the device, and the gas adsorption on the membranes was determined in ppm using a combined meter with an integrated ethane detector. When gas adsorption was completed, the membranes in the assembly were removed from the assembly, the image is shown in Figure 1. At the end of the process, 6 out of 12 membranes adsorbed the gas, while the other six membranes remained empty. The hydrogen sulfide adsorption capacity of the membranes, which was approximately 100% was determined by showing zero ppm of the gas measuring device located at the gas outlet of the assembly (Yildiz, 2022). Gas adsorption of these membranes was investigated by characterization methods such as SEM-EDS.



Figure 1. The image of the membrane recorded after gas adsorption (Yildiz, 2022).

From the SEM-EDS graph in Figure 2, it was confirmed that the CuCl₂-containing membrane, recorded after adsorption, adsorbed hydrogen sulfide.

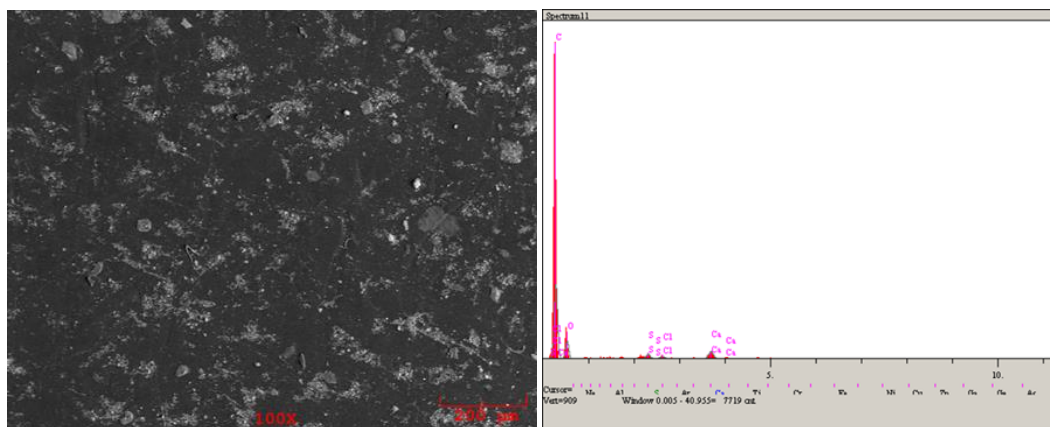


Figure 2. The SEM-EDS image of the membrane containing CuCl_2 recorded after gas adsorption.

The membranes that were kept in a closed glass bottle containing 1 M hydrochloric acid, 1 M ammonia, 30% peroxide solution, sunlight and distilled water for two weeks did not rupture or fragment at the end of the period.

In acidic conditions, the membrane remained stable for two weeks. Based on the structure of the resin, the membrane is expected to be highly resistant to hydrolysis under extremely basic or acidic conditions. The intramolecular forces are predominantly expressed in interactions. These forces explain their resistance toward hydrolysis. Based on the nature of the chemicals in the membrane, these forces were inferred to be hydrogen bonds and polar interactions.

The results showed that when treated with certain chemicals (1 M NH_3 and 30% H_2O_2) and exposed to sunlight, the surface morphology of the membrane samples changed after 15 days. However, the membrane did not fragment or rupture. No changes were observed in the membranes treated with pure water. The results were similar to those reported by Chin et al. (2006). The resistance of the membrane was closely related to the membrane structure.

The SEM images showed the changes in the surface morphology of the membrane (Figures 3). When the SEM sections of the membranes were examined after exposure to sunlight for two weeks, the surface morphology was different.

The surface morphology of the membrane did not change when the membrane was treated with pure water. When the membrane was treated with 1 M NH_3 , the surface morphology of the membrane was relatively altered, but this change was reasonable compared to that after treatment with other chemicals. When the SEM image of the membrane containing CuCl_2 was examined after the gas was adsorbed, the changes in these membranes were acceptable for an adsorption membrane, compared to the changes in the membranes exposed to chemicals. This indicated that the membrane was stable in other solvents. It also revealed that the fabricated membrane could be used for gas separation and in various processes. Based on structural defect observed in the cross-section and the images of the surface obtained via SEM, it was found that the effect of 30% H_2O_2 on the membrane was considerably higher than the effect of other chemicals.

The optical microscope image of the membrane before and after the gas was adsorbed is shown in Figure 4. The most significant difference between the two images was the color difference seen in Figure 1. Additionally, the changes observed on the surface of the membrane before and after gas adsorption were similar to those found in the SEM images in Figure 3.

The effect of HNO_3 , NaOH and HCl on the membrane was also investigated using an optical microscope (Figure 5). The images showed that the chemicals that caused the most changes on the membrane surface were HNO_3 , H_2O_2 , NaOH , and NH_3 . Although these results were similar to those of the SEM analysis, no analysis for nitric acid and sodium hydroxide was conducted via SEM. Hydrochloric acid slightly altered the membrane surface. Additionally, the optical microscope images showed that daylight changed the membrane surface.

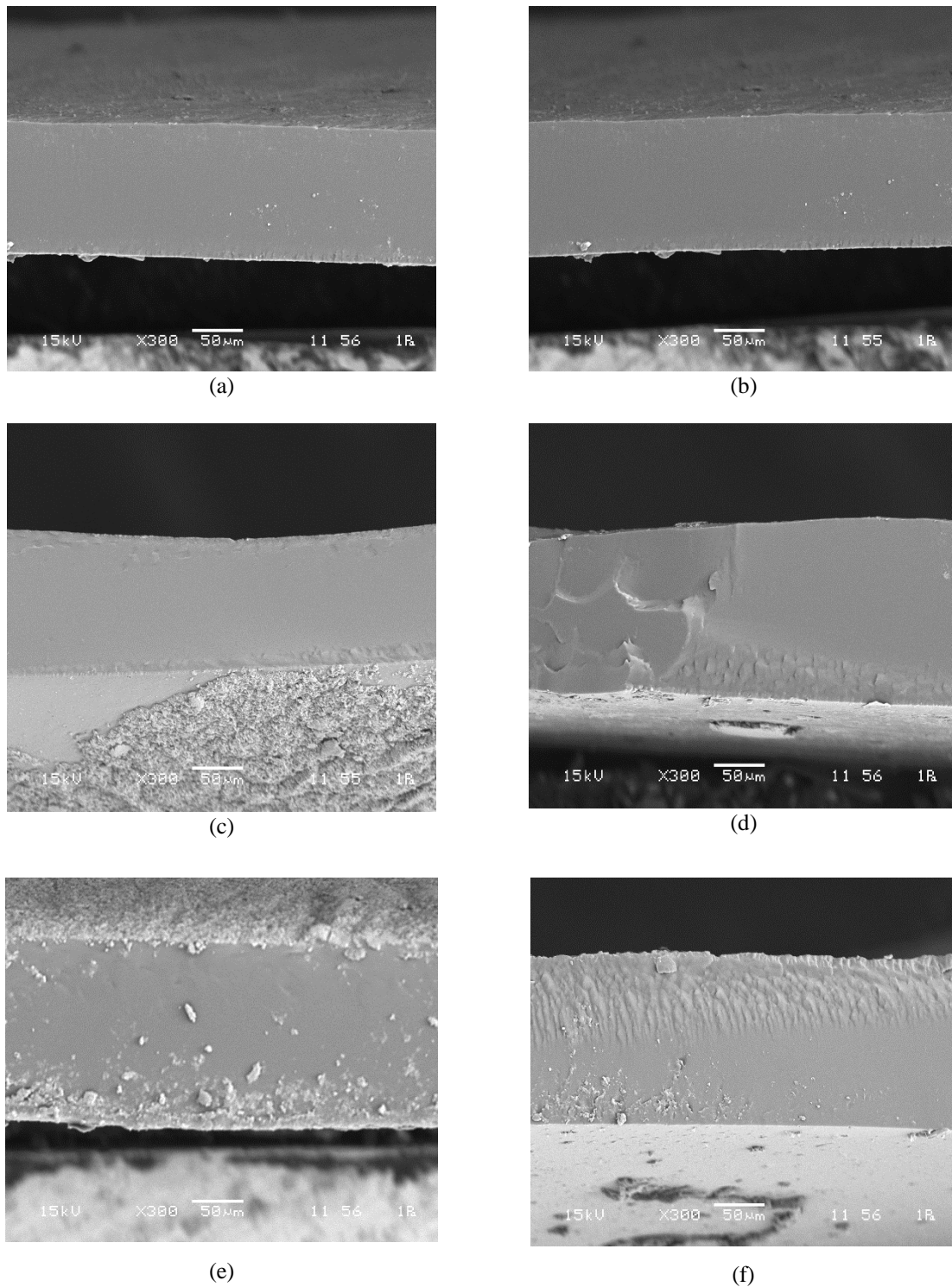


Figure 3. The SEM cross-sectional images (a: CuCl₂-containing membrane before gas adsorption; b: the effect of pure water on the membrane; c: the effect of NH₃ on the membrane; d: the effect of sunlight on the membrane; e: the effect of H₂O₂ on the membrane; f: the SEM image of the CuCl₂-containing membrane after gas adsorption;) (time: 15 days).

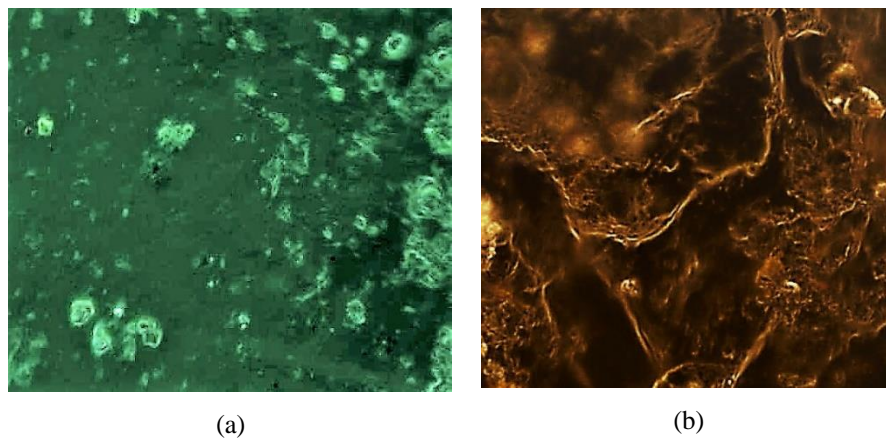


Figure 4. Optical microscopy images of the membrane containing CuCl_2 1000x (a) before gas adsorption and (b) after gas adsorption.

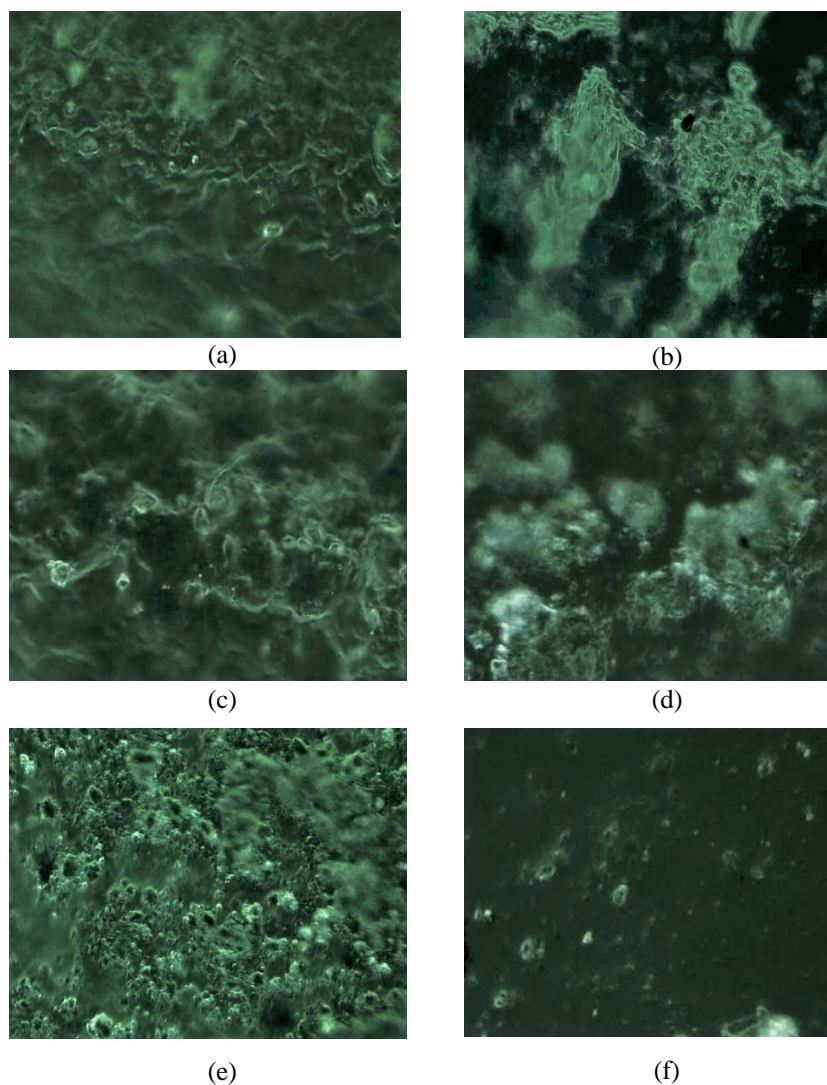


Figure 5. The CuCl_2 optical microscope images 1000x (a: the effect of HNO_3 on the membrane; b: the effect of sunlight on the membrane; c: the effect of H_2O_2 on the membrane; d: the effect of NaOH on the membrane; e: the effect of NH_3 on the membrane; f: the effect of HCl on the membrane) (time: 15 days).

The XRD technique was used to study the structure of the membrane (Figure 6). The results indicated that although the membrane was amorphous in the range of $2\theta = 14-28^\circ$, an increase in the signal intensity in the XRD spectrum was observed as the crystal-like lattice was associated with the density of silica ($2\theta = 28-30^\circ$). The polyamide used in the membrane is a polymer that can be found in either semi-crystalline or amorphous structures (Tasdemir, 2016). Results of the study revealed the amorphous character in the 2θ range of $30^\circ-90^\circ$ in the membrane. The XRD patterns were similar to those reported for the numerous polymer-containing membranes. The XRD analysis also revealed that the polyamide in the membrane was a semi-crystalline or amorphous polymer.

The contact angle of the membrane measured before the treatment procedure was 78.7° , and the membrane was found to be hydrophilic. The contact angle of the membrane used at the end of the procedure was 79.7° . The dirty membranes did not exhibit hydrophobic properties (Yildiz, 2022).

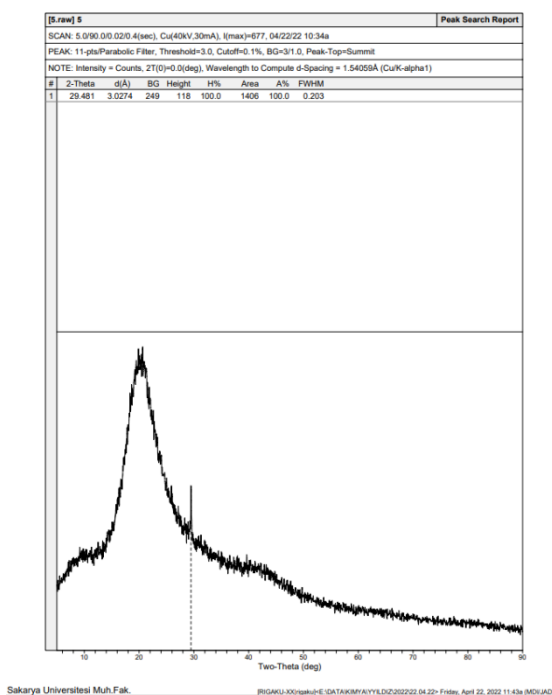


Figure 6. The XRD analysis of the CuCl_2 -containing membrane before gas adsorption.

4. Conclusion

In this study, the durability and characteristics of a new water-based membrane containing copper chloride prepared for adsorbing H_2S gas were investigated. The SEM-EDS images and optical microscope images showed the ability of the membrane to adsorb H_2S gas. No noticeable difference in composition of the membranes was found from the SEM images of the membranes that were exposed to different chemicals for two weeks compared to the composition of the membranes synthesized in other studies (Yildiz, 2022), and the exposure time was determined as two weeks for the durability of the membrane. This indicated that the membranes can be used for up to 15 days and must be renewed after 15 days. The membrane surface was altered the most after exposure to HNO_3 , H_2O_2 , NaOH and NH_3 , while it was altered the least by hydrochloric acid. Additionally, the SEM and optical microscope images showed that daylight altered the membrane surface.

The fabricated membrane can be used in sewage systems and various industries in this study. It can improve the health conditions of individuals for workers in areas where sulfur gas occurs.

Acknowledgements

The author thanks Nihat Masmanacı, (Chemical Engineer), the owner of the Teknomarin company, for supplying the chemicals used to conduct the study. The author also thanks Prof. Dr.

Akın Akıncı working in the Metallurgical and Materials Engineering Department for helping with optical microscope measurements.

References

- Bassindale, T., & Hosking, M. (2011). Deaths in Rotorua's geothermal hot pools: Hydrogen sulphide poisoning. *Forensic Science International*, 207, 28-29. doi: 10.1016/j.forsciint.2010.11.025
- Chin, S. S., Chiang, K., & Fane, A. G. (2006). The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process. *Journal of Membrane Science*, 275, 202-211. doi: 10.1016/j.memsci.2005.09.033
- Costigan, M. G. (2003). Hydrogen sulfide: UK occupational exposure limits. *Occupational and Environmental Medicine*, 60, 308-312. doi: 10.1136/oem.60.4.308
- Elseviers, W. F., & Verelst, H. (1999). Transition metal oxides for hot desulfurisation. *Fuel*, 78, 601-612. doi: 10.1016/S0016-2361(98)00185-9
- Guo, J., Luo, Y., Lua, A. C., Chi, R., Chen, Y., Bao, X., & Xiang, S. (2007). Adsorption of hydrogen sulphide (H₂S) by activated carbons derived from oil-palm shell. *Carbon*, 45, 330-336. doi: 10.1016/j.carbon.2006.09.016
- Hoffman, R. S., Nelson, L. S., Howland, M. A., Lewin, N. A., Flomenbaum, N. E., & Goldfrank, L. R. (2008). *Goldfrank's manual of toxicologic emergencies*. New York, USA: Mc Graw- Hill Medical.
- Öztürk, M. (2017). Effects of hydrogen sulfide on sewerage and health. Ankara, Türkiye: Ministry of Environment and Urbanization.
- Swisher, J. H., & Schwerdtfeger, K. (1992a). Review of metals and binary oxides as sorbents for removing sulfur from coal-derived gases. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1, 399-407. doi: 10.1007/BF02652395
- Swisher, J. H., & Schwerdtfeger, K. (1992b). Thermodynamic analysis of sorption reactions for the removal of sulfur from hot gases. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1, 565-571. doi: 10.1007/BF02682694
- Tasdemir, M. (2016). *Polimer Karışımları ve Uygulamaları*. Ankara, Türkiye: Seçkin Yayıncılık.
- Tilahun, E., Sahinkaya, E., & Calli, B. (2018). Effect of operating conditions on separation of H₂S from biogas using a chemical assisted PDMS membrane process. *Waste and Biomass Valorization*, 9(12), 2349-2359. doi: 10.1007/s12649-018-0226-9
- Yildiz, Y. A. (2022). New approach to hydrogen sulfide removal. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 44, 17-26. doi: 10.52568/000980/JCSP/44.01.2022
- Zhang, X., Tu, Z., Li, H., Huang, K., Hu, X., Wu, Y., & MacFarlane, D. R. (2017). Selective separation of H₂S and CO₂ from CH₄ by supported ionic liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 543, 282-287. doi: 10.1016/j.memsci.2017.08.033



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Kömür, Biyokütle ve Kömür-Biyokütle Karışımına Hidrotermal Ön İşlem Uygulanmasının Yakıt Özelliklerine Etkisi

Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI¹, Medya Hatun TANIŞ², Başak KARAKURT ÇEVİK¹

¹ Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 77200, Yalova, Türkiye

² Yalova Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, 77200, Yalova, Türkiye

Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI, ORCID No: 0000-0001-9717-5111, Medya Hatun TANIŞ, ORCID No: 0000-0002-1537-0405, Başak KARAKURT ÇEVİK, ORCID No: 0000-0001-7238-6545

*Sorumlu yazar e-posta: sibel.kabakci@yalova.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 17.03.2022

Kabul: 23.08.2022

Online Aralık 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1089391

Anahtar Kelimeler

Hidrotermal ön işlem,
Kömür-biyokütle karışımları,
Yakıt işleme

Öz: Odun talaşı, Trakya linyiti ve ağırlıkça %50 odun talaşı-Trakya linyitinden oluşan karışıma ayrı ayrı hidrotermal ön işlem uygulanmıştır. Her birinin yakıt özelliklerindeki ve termokimyasal dönüşüm karakterlerindeki değişim gözlemlenmiştir. Ayrıca, karışımın hidrotermal ön işlemiyle biyokütlenin kömür üzerinde sinerjik etkisine bakılmıştır. Optimum şartların 230 °C ve 90 dk olduğu ve otojenik basınçta gerçekleşen hidrotermal ön işlem sonrası tüm yakıtlarda sabit karbon yüzdesi ve ısı değer artmış, kül içeriği azalmıştır. Linyit ve odun talaşına kıyasla, karışıma beraber hidrotermal işlem uygulandığında daha yüksek elementel karbon içeriğine, daha düşük oksijen yüzdesine ve daha yüksek ısı değerine sahip bir yakıt elde edilmiştir. Karışıma uygulanan hidrotermal işlem, karışımın yapısal özelliklerini ve uçucu madde tipini modifiye etmiştir. Bu nedenle hidrotermal ön işlem görmüş karışımın piroliz ve yanma reaksiyonlarındaki reaktivitesi artmış, kütle kaybı hızının maksimum olduğu pik sıcaklıklar da ötelenmiştir.

The Effect of Hydrothermal Pre-Treatment of Coal, Biomass and Coal-Biomass Mixture on Fuel Properties

Article Info

Received: 17.03.2022

Accepted: 23.08.2022

Online December 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1089391

Keywords

Coal-biomass mixtures,
Fuel processing,
Hydrothermal pretreatment

Abstract: Hydrothermal pretreatment was applied to wood sawdust, Trakya lignite and wood sawdust-Trakya lignite mixture (50%, wt) individually. Changes in fuel properties and thermochemical conversion characteristics of each were observed. In addition, the synergistic effect of biomass on coal with hydrothermal pretreatment of the mixture was investigated. After hydrothermal pretreatment, where the optimum conditions were 230 °C and 90 minutes and under autogeneous pressure, fixed carbon percentage and heating value increased and ash content decreased in all fuels. Compared to lignite and wood sawdust, a fuel with higher elemental carbon content, lower oxygen percentage and higher calorific value was obtained when the mixture was co-hydrothermally pretreated. Hydrothermal pretreatment applied to the mixture modified the structural properties and volatiles of the mixture. For this reason, the reactivity of the hydrothermal pretreated mixture in pyrolysis and combustion reactions increased, and the peak temperatures at which the mass loss rate was maximum were shifted to higher.

1. Giriş

Fosil yakıtlar içerisinde kömür, enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan en yaygın enerji kaynağı olsa da iklim değişikliğine neden olan CO₂ salınımına yaptığı katkı nedeniyle mutlaka aşamalı olarak terk edilmesi gereken bir kaynaktır. Uluslararası Enerji Ajansı tarafından 2021’de yayınlanan “Kömür 2021” raporuna göre, Covid-19 pandemisinin etkisi, düşük doğal gaz fiyatları ve yenilenebilir enerjinin payının artması nedeniyle 2020 yılında toplam kömür tüketiminin bir önceki yıla kıyasla %4.4 azaldığı belirtilmiştir (IEA, 2021). Fakat aynı raporda, bu azalmaya rağmen başta Çin ve Hindistan olmak üzere Güneydoğu Asya ve gelişmekte olan ülkelerin artan enerji ihtiyaçlarını kömürden sağlayacak olmaları nedeniyle 2024 sonrasında kömür tüketiminin artacağı öngörülmüştür. 2021’in son ayında imzalanan Glasgow İklim Anlaşmasında kömüre dayalı elektrik üretiminin aşamalı olarak azaltılması taraflarca kabul edilmiştir (UNFCCC, 2021).

Enerji üretiminde büyük değişikliklere neden olmadan kömür miktarını azaltmanın bir yolu kömürle beraber biyokütlenin kullanılmasıdır (Tillman ve ark., 2012; Loeffler & Anderson, 2014; Gil & Rubiera, 2019). Biyokütlenin kömürle birlikte kullanılması aynı zamanda hem SO_x emisyonlarını azaltır hem de yakıt maliyetini düşürür (Adams ve ark., 2018). Biyokütlenin kömürle beraber kullanılmasının diğer bir avantajı da biyokütlenin sahip olduğu oksijen ve hidrojen içeriği nedeniyle yakıtın reaktivitesini arttırmasıdır. Bununla birlikte, yüksek nem ve alkali metal içeriği ve düşük yanma sıcaklığı, genellikle biyokütle-kömür karışımlarında biyokütle kullanımını ve yüzdesini sınırlar (Loeffler & Anderson, 2014).

Hidrotermal ön işlem (hidrotermal karbonizasyon ya da ıslak torrefaksiyon olarak da adlandırılır), hem düşük kaliteli linyitleri hem de nem içeriği yüksek biyokütleri yakıt özelliklerini iyileştiren önemli bir ön işlemdir. Hidrotermal karbonizasyon, düşük sıcaklıkta (180-250°C), suyun sıvı halde kalmasını sağlayacak basınç (10-40 bar) altında (çoğu zaman kendiliğinden oluşan basınçta) ve su varlığında bir seri kimyasal reaksiyon (hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, aromatisasyon ve rekondenzasyon) neticesinde, her biri ayrı değere sahip sıvı, gaz ve orijinal yapısına göre karbonca daha zengin bir katı olan hidrokokun elde edilmesine dayanır (Funke & Ziegler, 2010; Basso ve ark., 2015). İşlem sonunda elde edilen katı genellikle hidrokok olarak adlandırılır. Katıyla beraber, gaz (çoğunlukla CO₂) ve organik asit, furan, furfural gibi suda çözülmüş organik ürünler oluşur (Hoekman ve ark., 2011). Farklı tipteki biyokütlerin hidrotermal karbonizasyonla yakıt özelliklerinin geliştirildiği görülmektedir: kompost (Basso ve ark., 2015), foseptik çamuru (Koottatep ve ark., 2016), algler (Broch ve ark., 2014; Lu ve ark., 2015), üzüm posası (Pala ve ark., 2014; Petrovic ve ark., 2016), atık su arıtma çamuru (vom Eyser ve ark., 2016; Wang ve ark., 2016; Zhai ve ark., 2016), zeytin yağı üretim atıkları (Donar ve ark., 2016), tavuk yetiştiriciliği atıkları (Ghanim ve ark., 2016), su yosunu (Smith & Ross, 2016) hayvan dışkıları (Heilmann ve ark., 2014) örnek verilebilir.

Düşük kaliteli kömürler, genel olarak düşük ısı değere, yüksek nem (>%25) ve oksijen (>%14) içeriğine sahiptirler (Yang ve ark., 2019). Düşük kaliteli kömürlere uygulanan hidrotermal ön işlem ağırlıklı olarak susuzlaştırma için yapılır (Liu ve ark., 2018; Ullah ve ark., 2018). Hidrotermal işlem görmüş alt bitümlü kömürlerde nem, oksijen, kükürt ve alkali metal içeriğinin önemli ölçüde azaldığı ve ısı değerinin arttığı da gözlemlenmiştir (Yang ve ark., 2019).

Literatürde hidrotermal ön işlemin farklı biyokütle kaynaklarına ve farklı kalitedeki kömürlere ayrı ayrı uygulandığı görülmektedir. Biyokütle hidrokoklarının düşük kaliteli kömürle karıştırıldığı veya ayrı ayrı hidrotermal olarak kurutulmuş kömür ve biyokütle hidrokoklarının karıştırılarak kullanıldığı çalışmalar (Liu ve ark., 2012; Zhang ve ark., 2020; Li ve ark., 2021) ve kömür-biyokütle beraber hidrotermal ön işleme alındığı çalışmalar da (Nonaka ve ark., 2011; Saba ve ark., 2017) bulunmaktadır. Ancak mevcut çalışma, kömür-biyokütle beraber hidrotermal ön işleminin hem yanma hem de piroliz üzerindeki etkisi, yanma ve piroliz davranışı ve emisyonlarını da kapsayacak şekilde ele alınmıştır. Kömür-biyokütle karışımının beraber hidrotermal ön işleme alınmasının kömürün içindeki inorganik yapıların çözünürlüğünü arttırabileceği düşünülmektedir. Bunun nedeni biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunda özellikle hemiselülözün parçalanmasıyla asetik asit, formik asit, levulinik asit gibi organik asitlerin sıvı faza geçiyor olmasıdır (Reza ve ark., 2014). Bu çalışma, kömür-biyokütle karışımlarının beraber hidrotermal ön işleme alınmasının yakıt özelliklerini ne ölçüde farklılaştırdığını

göstermeyi amaçlamıştır. Bu amaçla ilk olarak kavak odunu talaşı ve Trakya linyiti ayrı ayrı hidrotermal ön işleme alınmış ve en uygun ön işlem koşulları (sıcaklık ve reaksiyon süresi) belirlenmiştir. Belirlenen uygun koşullarda ağırlıkça %50 kömür- %50 biyokütle karışımına hidrotermal ön işlem uygulanmıştır. Daha sonra, elde edilen yakıtların özelliklerinin, yanma ve piroliz karakteristiklerinin ne ölçüde değiştiği tartışılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

DeneySEL çalışmada kullanılan odun talaşı (OT), Muğla'da bulunan bir ağaç işleme tesisinden; Trakya linyiti (TL) ise Uzunköprü maden ocaklarını işleten özel bir şirketten temin edilmiştir. OT ve TL numuneleri öğütülerek 250 µm (60 mesh) altına elenmiştir.

2.2. Yöntem

İlk olarak, sıcaklık ve reaksiyon süresinin hidrotermal işlem üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Hidrotermal işlemin verimi, hidrotermal işleme tabi tutulan numunenin ısı değerindeki değişim olarak ölçülmüştür. 3² faktöriyel tasarıma göre sıcaklık ve reaksiyon süresi değişkenlerinin her biri 3 farklı seviyede (sıcaklık: 200, 220 ve 230 °C, reaksiyon süresi: 30, 60 ve 90 dk) çalışılmıştır. Deneyler otojenik basınçta gerçekleştirilmiştir. Yanıt faktörü olarak ısı değeri seçilmiştir. Katı/su oranı 1g/4 ml olarak sabit tutulmuştur. Numune, 100 ml hacminde paslanmaz çelik bir otoklav reaktöre konularak belirlenen koşulların tamamı için hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Hidrotermal işlemden sonra otoklav reaktör buz banyosu ile soğutulmuştur. Numune mavi bantlı filtre kağıdı kullanılarak vakum filtre düzeneği ile süzölmüş, katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Katı fraksiyon, 105°C'de 24 saat kurutulmuştur. Hidrotermal ön işlem görmüş odun talaşına ve Trakya linyitine sırasıyla HOT ve HTL adı verilmiştir. Hidrotermal ön işlem tüm seviyelerde üç kez tekrarlanmıştır.

DeneySEL çalışmaların ikinci aşamasında ağırlıkça %50 OT-%50 TL karışımından oluşan biyokütle-kömür karışımına (OLK) belirlenen optimum koşullarda hidrotermal ön işlem uygulanmıştır. Hidrotermal ön işlemden sonra, reaktördeki karışım süzülerek, katı kurutulmuştur (105°C'de 24 saat). Karışıma ait hidrokok, HOLK olarak adlandırılmıştır.

2.3. Analiz

Tüm numuneler için, nem, uçucu madde ve kül içerikleri sırası ile ASTM E871-82, ASTM E872-82 ve ASTM E1755-01 yöntemleri kullanılmıştır. Sabit karbon içeriği ise farktan hesaplanmıştır.

Numunelerin C, H, N ve S içerikleri elementel analizör (LECO/TRUSPEC MICRO) ile belirlenmiştir. Numunelerin ısı değeri, ASTM D5865'te belirtildiği gibi adyabatik modda bomba kalorimetresi (IKA C5003) kullanılarak belirlenmiştir.

Numunelerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar, Perkin Elmer Spectrum 100 Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile tanımlanmıştır. Spektrumlar, 400-4000 cm⁻¹ aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükle kaydedilmiştir.

Numunelerin yanma özellikleri SEIKO, TG/DTA 6300 model termogravimetrik analizör kullanılarak sabit bir hava akışı altında elde edilmiştir. Her numune 105 °C'ye ısıtılarak (ısıtma hızı: 10 °C/dakika) bu sıcaklıkta 10 dakika tutulmuş, daha sonra 900 °C'ye (ısıtma hızı: 15 °C/dk) ısıtılarak bu sıcaklıkta 7 dakika tutulmuştur. Tutuşma sıcaklığı, tükenme sıcaklığı ve maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar, termogravimetrik analiz sonuçları ve TG-DTG grafikleri kullanılarak belirlenmiştir. Tutuşma sıcaklığı ve yanma sıcaklığının bulunması için kesişim metodu kullanılmıştır (Su ve ark., 2013; Parshetti ve ark., 2014).

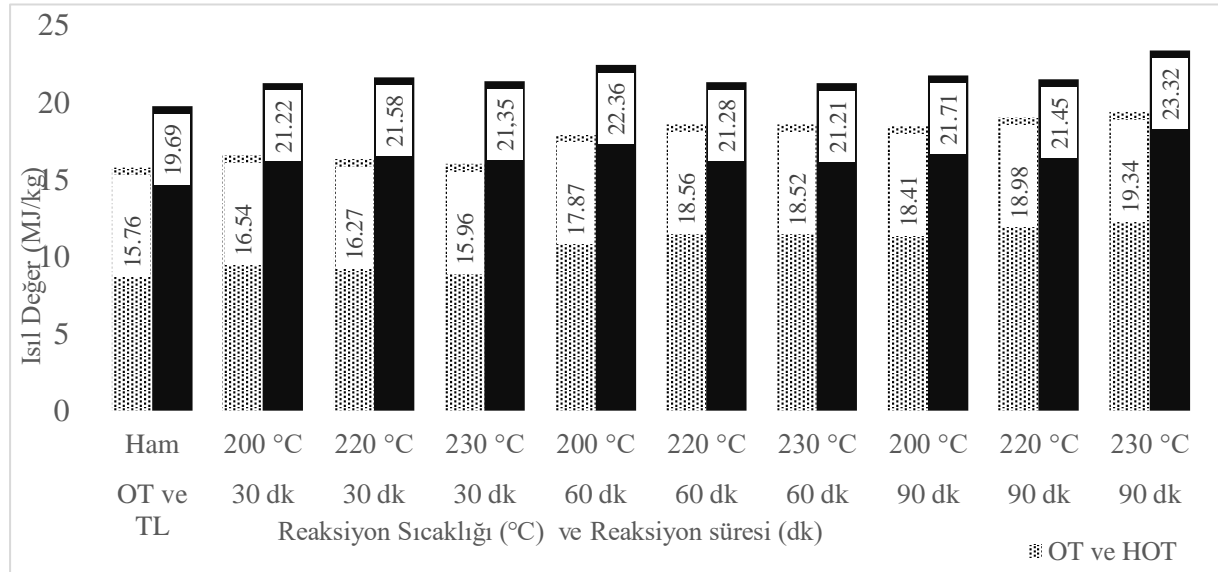
Piroliz ve yanma sırasında oluşan gazlar (piroliz için N₂ atmosferi altında 25 °C'den 900 °C'ye 15°C/dk'lık ısıtma hızı; yanma için hava atmosferi altında 25 °C'den 900 °C'ye 15 °C/dk'lık ısıtma hızı), bir FTIR (Perkin Elmer Pyris STA 600) ile birleştirilmiş bir termogravimetrik analiz cihazı

kullanılarak incelenmiştir. N₂'nin hacimsel akış hızı 45 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Yoğuşmayı önlemek için bağlantı hattının sıcaklığı 270 °C'de tutulmuştur.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Hidrotermal ön işlem için optimum şartlar

Üç farklı sıcaklık ve reaksiyon süresi seviyesinde HOT ve HTL'inin ısı değerleri Şekil 1'de görülmektedir. Hidrotermal ön işlem hem kömürün hem de biyokütlenin ısı değerini artırmıştır. Isıl değerdeki artışa bakıldığında, hidrotermal ön işlemin süresinin işlemin uygulandığı sıcaklıktan daha etkili bir parametre olduğu görülmüştür. Biyokütlerde hidrotermal ön işlem süresinin etkisi kömüre göre daha fazla olmuştur. Düşük sıcaklık seviyesinde (200 °C) gerçekleştirilen hidrotermal ön işlemlerde dahi reaksiyon süresinin artmasıyla ısı değeri artması dikkat çekicidir. 30, 60 ve 90 dakika reaksiyon sürelerinde 200 °C'de hidrotermal ön işlemden sonra, ham biyokütlenin ısı değeri sırasıyla %4.9, %13.4 ve %16.7 artmıştır. Kömür için aynı sıcaklık ve sürelerde yapılan ön işlem sonrası ısı değerindeki artış sırasıyla %7.7, %13.5 ve %10.2'dir. Sıcaklık en yüksek seviyede (230 °C) sabit tutulduğunda, reaksiyon süresinin 30 dakikadan 90 dakikaya çıkarılması biyokütlenin kalorifik değerindeki artışı %1.3'ten %22.7'ye çıkarmıştır. Benzer davranış kömür için de gözlemlenmiştir. 230 °C'de 30 dakika süreyle gerçekleştirilen hidrotermal ön işlem ısı değerinde %8.4 artışa neden olurken, süre 90 dakikaya uzatıldığında ısı değeri artışı %18.4'e ulaşmıştır. Hem OT hem de TL için ısı değerindeki en yüksek artış 230 °C'de ve 90 dk reaksiyon süresinde görülmüştür. Bu şartlar, karışıma uygulanacak hidrotermal ön işlemin şartları olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin HTL ve HOT'ının ısı değeri üzerine etkisi.

3.2. Yakıt özellikleri

Kömür ve biyokütlenin yapısal olarak birbirinden farklılıkları nedeniyle hidrotermal ön işlemin etkileri birbirinden farklıdır. OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'ın yaklaşık ve elementel analizleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 1'de verilmiştir. Nem içeriği, hidrotermal ön işlem sonrası tüm numunelerde azalmıştır. Bu azalma OT için %71, TL için %61 ve OLK için %53.2'dir.

Uçucu madde/sabit karbon (UM/SK) oranı tutuşmanın ne kadar kolay olacağını bir göstergesidir (Guo ve ark., 2020). Hidrotermal ön işlemden sonra tüm yakıtlarda bu oranının bir miktar azaldığı görülmüştür. Lignoselülozik yapıya sahip olan OT, termal stabilitesi düşük olan hemiselüloz nedeniyle yüksek uçucu madde miktarına sahiptir. Aynı zamanda OT, en yüksek UM/SK oranına ((UM/SK)_{OT} = 4.3) sahiptir. Bu nedenle, OT'nin nispeten kolay tutuşması beklenir. Hidrotermal ön

işlem şartlarında hemiselüloz bozunduğu için uçucu madde içeriği azalmıştır (Zhang ve ark., 2021). Uçucu madde yüzdesinin azalmış olması ve sabit karbon içeriğinin artması nedeniyle HOT'ını ((UM/SK)_{HOT} = 2.5) tutuşturmak daha zor olacaktır. Ancak, hidrotermal ön işlemden sonra UM/SK oranı düşmüş olsa bile, HOT'ının TL ve HTL'inden daha kolay tutuşacağı tahmin edilebilmektedir ((UM/SK)_{TL} = 0.53), ((UM/SK)_{HTL} = 0.49).

Kömür ve biyokütlelerin beraber hidrotermal ön işleminde uçucu madde %1.2 azalırken, sabit karbon miktarı %21.3 artmıştır. Beraber hidrotermal işlem uygulandığında, ayrı ayrı hidrotermal işlem görmüş biyokütle ve kömürün karışımından daha yüksek sabit karbon ve toplam karbon içeriğine sahip karışım elde edilmiştir. Uçucu maddedeki azalmanın daha az, sabit karbondaki artışın daha fazla olması nedeniyle HOLK'nın tutuşması OLK'ına kıyasla biraz daha zordur ((UM/SK)_{OLK} = 0.8, ((UM/SK)_{HOLK} = 0.66).

Hidrotermal ön işlem uygulandıktan sonra yakıtlardaki kül içeriğinin de azaldığı gözlemlenmiştir. Ön işlemden sonra, OT, TL ve OLK kül içeriği sırasıyla %18, %14.6 ve %22 azalmıştır. İnorganik maddelerin bir kısmının (özellikle kalsiyum, magnezyum, fosfor ve potasyum) hidrotermal işlem sırasında çözünmesi bu azalmayı açıklayabilir (Reza ve ark., 2013).

Hidrotermal ön işlem yakıtların ısı değerini artırmıştır. OT'nin ısı değeri %22.7 artarak 19.34 MJ/kg olmuştur. Kömürün ısı değerindeki artış (%18.4) biyokütlelerin ısı değerindeki artıştan daha düşük olmasına rağmen, HTL yüksek sabit karbon içeriği nedeniyle daha yüksek ısı değere (23.32 MJ/kg) sahiptir. Hidrotermal ön işlemle karışımın sabit karbon içeriği %21.27, karbon içeriği %16.12 ve ısı değeri %15.7 artmıştır.

Atık su arıtma çamuru ve Kanada kömürünü ağırlıkça farklı oranlarda karıştıran Kim ve ark. (2017) karışımların sabit karbon içeriğinin %23-30 arasında arttığını; uçucu madde içeriğinin %15-20 arasında azaldığını; ısı değerinin ise %17-32 arasında arttığını belirtmişlerdir.

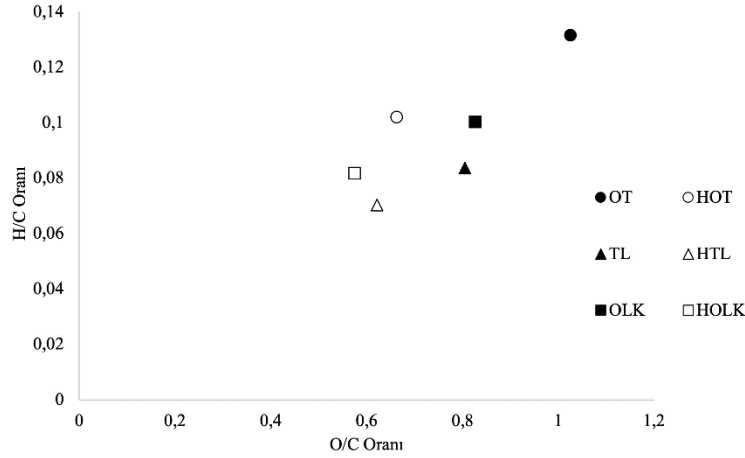
Saba ve ark. (2017)'nin yapmış olduğu çalışmada hidrotermal işlem görmüş karışımın ısı değeri %8 artmış; kül içeriğinin ise %11.1'den %3'e düştüğü gözlemlenmiştir. Yine aynı çalışmada, kömüre göre daha düşük kül ve kükürt içeriğine sahip olan biyokütlelerin karışıma olumlu etkideğini belirtmişlerdir.

Çizelge 1. OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın yaklaşık ve elementel analizlerinin karşılaştırılması

	Yaklaşık analiz (% ağırlık)				Elementel analiz (% ağırlık, kuru bazda)				
	Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül	C	H	N	S	Isıl değer (MJ/kg)
OT	10	69	16	5	46.26	6.09	0.23	0	15.76
HOT	2.9	66.6	26.4	4.1	56.47	5.76	0.35	0	19.34
TL	15.7	22.2	41.6	20.5	52.17	4.36	1.32	0.16	19.69
HTL	6.1	25.4	51	17.5	58.08	4.08	1.53	0.19	23.32
OLK	11.1	34.4	42.3	12.2	51.42	5.16	0.87	0.05	18.12
HOLK	5.2	34	51.3	9.5	59.71	4.88	1.02	0.07	20.97

Yakıtların her biri için H/C ve O/C arasındaki ilişkiyi gösteren Van Krevelen diyagramı Şekil 2' de görülmektedir. Hidrotermal ön işlem nedeniyle, OT, TL ve OLK'nin hidrojen içeriğinin azaldığı (sırasıyla %5.4, %6.4 ve %5.4), karbon içeriğinin ise %22, %11 ve %16 arttığı görülmüştür. Bu nedenle HOT, HTL ve HOLK'nın Van Krevelen diyagramındaki konumu OT, TL ve OLK'ına kıyasla H/C ve O/C oranının daha az olduğu sol-alta kaymıştır. Hidrotermal ön işlem sırasında görülebilen üç temel reaksiyon Van Krevelen diyagramındaki konum değişikliğinden öngörülebilmektedir. Bunlar dehidrasyon reaksiyonu (H/C ve O/C oranlarını gösteren nokta sol-aşağı yönde hareket eder), dekarboksilasyon reaksiyonu (H/C ve O/C oranlarını gösteren nokta sol-yukarı yönde hareket eder), ve demetasyon reaksiyonudur (H/C ve O/C oranlarını gösteren nokta sağ-aşağı yönde hareket eder) (Ge ve ark., 2018).

Bu durumda, OT, TL ve OLK için hidrotermal ön işlem sırasında karşılaşılan ana reaksiyonun dehidrasyon olduğu söylenebilir.



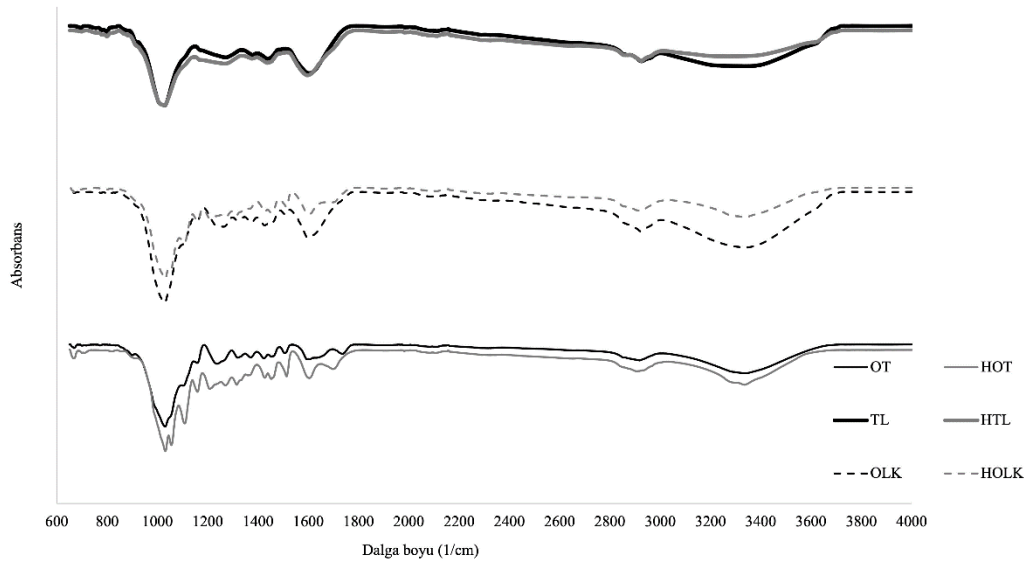
Şekil 2. OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'na ait Van Kravelen diyagramı.

3.3. Yapısal özellikler

Hidrotermal ön işlemin gerçekleştiği şartların OT, TL ve OLK'nın yapısında bulunan fonksiyonel grupları nasıl etkilediğini görmek için yapılan FTIR analizine ait karşılaştırmalı spektrumlar Şekil 3'te verilmiştir. Hem OT hem de HOT'ta hidroksil grubunun O-H varlığı 3500-3300 cm^{-1} dalga boyunda görülmüştür. Ancak, dehidrasyon nedeniyle, HOT'un spektrumunda O-H bağlarının titreşim şiddeti daha azdır. 2907 cm^{-1} 'de alifatik C-H titreşimi hem OT hem de HOT'un spektrumunda gözlemlenmiştir (Zhao ve ark., 2017). OT'ta hemiselülozun C=O bağlarının titreşimi 1736 cm^{-1} 'de (Cheng ve ark., 2016) kolayca tespit edilirken, HOT'un spektrumunda gözlemlenmemiştir. Bu durumun ana nedeni hemiselülozun hidrotermal koşullar altında bozunmasıdır (Petrovic ve ark., 2016). Ligninin üç spesifik pikinin (1040 cm^{-1} 'de C-H titreşimi, 1270 cm^{-1} 'de C=O titreşimi ve 1604 cm^{-1} 'de C=C titreşimleri) ön işlemten sonra daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir (Cheng ve ark., 2016; Alzagameem ve ark., 2018). Hem OT hem de HOT'un spektrumlarında karakteristik selüloz piklerinin görünümü (1371 cm^{-1} 'de C-H bükülme titreşimleri ve 1110 cm^{-1} 'de glikoz halkasının gerilme titreşimi) selülozun hidrotermal koşullar altında bozunmadığını göstermiştir.

TL'ine ait karakteristik FTIR pikleri 3600-3000 cm^{-1} (mineral ve organik yapıya bağlı O-H bağlarının titreşimi), 2925 cm^{-1} (alifatik C-H simetrik gerilme titreşimi), 2108 cm^{-1} (C-C gerilme titreşimi), 1604 cm^{-1} (karbonil yapılarına ait gerilme), 1435 cm^{-1} (aromatik C-C gerilme titreşimi), 1271 cm^{-1} (C-O gerilmesi), 1025 cm^{-1} (C-O gerilme titreşimi) ve 799 cm^{-1} (aromatik halkada bulunan C-H titreşimi) görülmüştür (Zheng ve ark., 2018; Mo ve ark., 2019; Liu ve ark., 2020; Tipo ve ark., 2021). Hidrotermal ön işlemten sonra hidroksil ve karboksil gruplarının azalması nedeniyle HTL'inin 3600-3000 cm^{-1} 'daki titreşimi ve 1604 cm^{-1} 'deki titreşimi azalmıştır. Diğer pikler aynen korunmuştur. Yang ve ark. (2019)'nın yapmış olduğu çalışmada da benzer sonuçlar gözlemlenmiş ayrıca alifatik bağlarda bulunan alkil gruplarına ait pikin (3000-2800 cm^{-1}) şiddetinin de azaldığı gözlemlenmiştir.

OT ve TL'inin karakteristik pikleri OLK'nın FTIR spektrumu içinde aynı dalga boylarında görülmektedir. Hidrotermal ön işlem, hidroksil gruplarının azalmasına (3600-3000 cm^{-1}), selülozun karakteristik piki olan glikoz halkasının gerilme titreşiminin daha belirgin olmasına (1110 cm^{-1}), C-H, C=O ve C=C titreşimlerinin (sırasıyla 1040 cm^{-1} , 1261 cm^{-1} , 1599 cm^{-1}) daha şiddetli olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3. OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'ına ait FTIR spektrumlarının karşılaştırması.

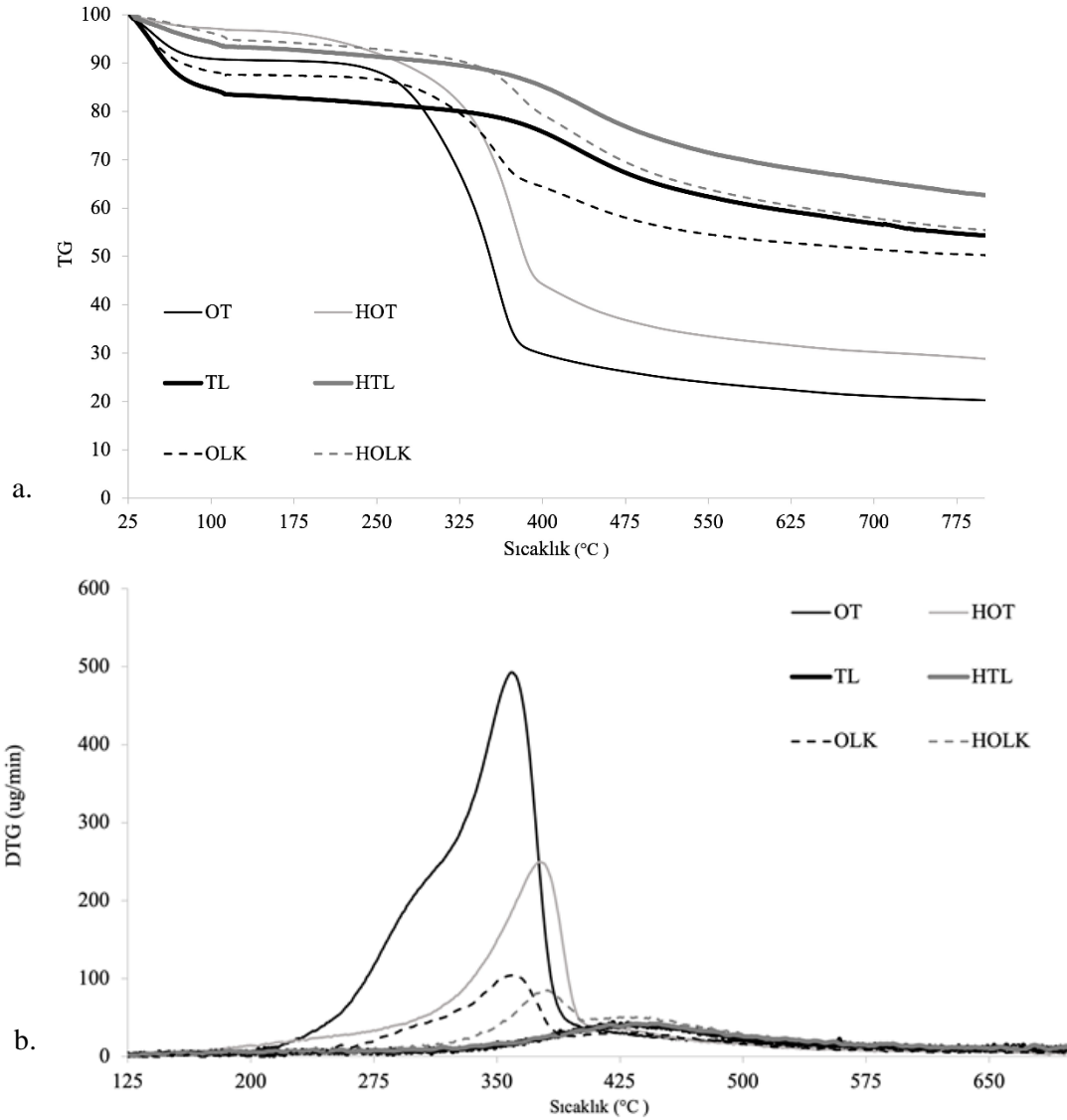
3.4. Piroliz davranışı

Şekil 4 a-b'de OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın pirolizine ait TG ve DTG eğrileri görülmektedir. Ham OT'nın piroliz profili tipik bir lignoselülozik biyokütlenin piroliz eğrisine benzemektedir. Düşük molekül ağırlıklı organiklerin uçucular olarak yapıdan ayrılması 200-300 °C aralığında, sabit karbondaki yüksek molekül ağırlıklı organiklerin yapıdan ayrılması da 300-500 °C aralığında görülür (Bi ve ark., 2021). Ham OT'nın pirolizi tek kademede gerçekleşmiştir ve uçucuların yapıyı terk etmesi DTG eğrisinde ana pike omuz olarak görülmektedir. Ham OT'nın piroliz profilinde düşük molekül ağırlıklı uçucuların oluşumu 210-293 °C aralığında görülürken, kütle kaybı hızının maksimum olduğu sıcaklık 355 °C olarak tespit edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon şartları altında hemiselülozun parçalanması nedeniyle HOT'nın pirolizine ait DTG eğrisinde maksimum kütle kaybının daha yüksek sıcaklıklara doğru öteleniği görülmektedir. Hidrotermal karbonizasyon, OT'nın piroliz reaksiyonundaki reaktivitesini de azaltmıştır. Bunu DTG pikinin şiddetinin azalmasından anlamak mümkündür. HOT'nın maksimum kütle kaybı 371°C'de olmuştur.

TL'nin pirolizi tek kademede ve geniş bir sıcaklık aralığında (370-497 °C) gerçekleşmiştir. Maksimum kütle kaybı 431°C'de görülmüştür. Hidrotermal ön işlem, TL'nin susuzlandırılmasına ek olarak organik yapıları da modifiye etmiştir. Bu durum, HTL'nin uçucularının oluşma sıcaklığının 346 °C'ye düşmesiyle ve reaktivitenin artmasıyla gözlemlenmiştir.

Ağırlıkça %50 OT ve TL içeren OLK'nın pirolizine ait TG ve DTG eğrilerinde her iki hammaddenin de kendi piroliz özelliklerini gösterdiği görülmektedir. Uçucular 240 °C'de oluşmaya başlarken, hemiselüloz, selüloz ve ligninin termal bozunmasını içeren birinci kademe 292-384 °C arasında, ligninle kömürün termal bozunmasını içeren ikinci kademe ise 384-600 °C arasında gerçekleşmiştir. Birinci kademedeki maksimum kütle kaybı 359 °C'de, ikinci kademedeki maksimum kütle kaybı da 432 °C'de görülmüştür.

Ağırlıkça %50 OT ve TL içeren karışıma hidrotermal ön işlem uygulandığında biyokütlede bulunan hemiselülozun parçalanmasıyla oluşan organik asitlerin kömürün yapısını değiştirebileceği ön görülmüştür. HOLK'nın pirolizine ait DTG ve TG eğrilerinde de karışımın etkisi görülmüştür. Uçucuların oluşumu 300 °C'ye ötelenmiş; selüloz ve ligninin bozunmasına karşılık gelen birinci kademede reaktivite düşerken T_{max} ise 379°C'ye ötelenmiştir. Ağırlıkla lignin ve kömürdeki sabit karbonun termal degradasyonunun görüldüğü ikinci kademede ise T_{max} çok fazla değişmezken (434 °C) reaktivitesi artmıştır. Hem OLK hem de HOLK'nın DTG eğrilerine göre biyokütlenin varlığının kömürün reaktivitesini arttırdığı söylenebilir.

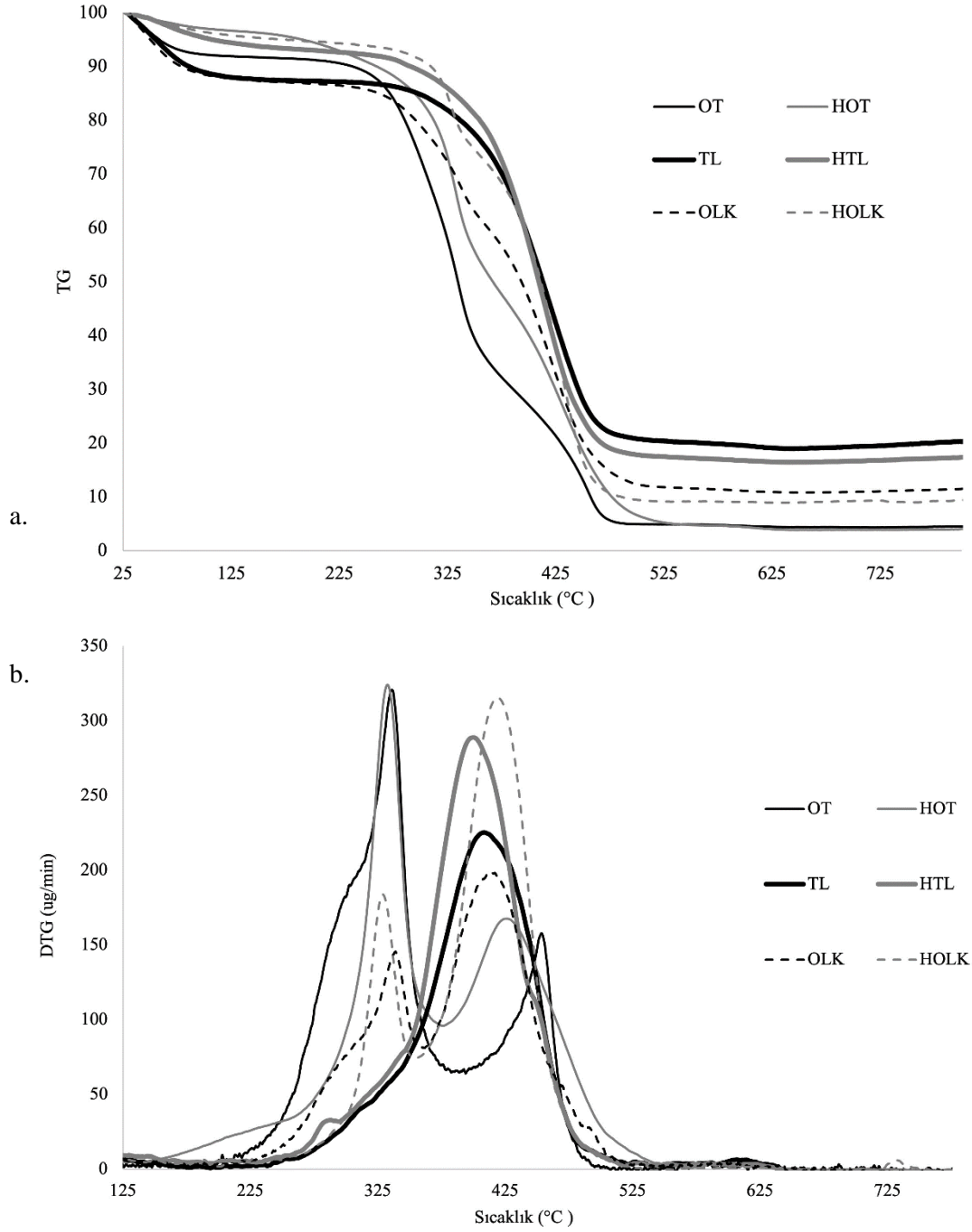


Şekil 4. a) OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın pirolizine ait TG eğrileri b) OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın pirolizine ait DTG eğrileri.

3.5. Yanma davranışı

Şekil 5 a-b'de OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın yanmasına ait TG ve DTG eğrileri görülmektedir. Biyokütlenin yanma süreci nemin yapıyı terk etmesiyle başlar, düşük molekül ağırlıklı uçucuların uzaklaşması ve yanmasıyla devam eder; son olarak da yarı-kokun oksidasyonu ile sonlanır. OT'nin yanmasına ait TG ve DTG eğrileri incelendiğinde ilk olarak nemin uzaklaştığı, 260-359 °C sıcaklık aralığında uçucuların oluştuğu ve okside olduğu; son olarak da 419-477 °C sıcaklık aralığında da yarı-kokun oksidasyonu görülmektedir. OT'nin tutuşma sıcaklığı 287.5 °C, tükenme sıcaklığı ise 629°C'dir. Hidrotermal karbonizasyon sırasında hemiselülozun parçalanmış olması nedeniyle düşük molekül ağırlıklı organikler hidrotermal sıvı içerisinde ya da gaz fazda bulunur. Dolayısıyla hidrokokta daha az miktarda uçucu madde olduğu için tutuşma sıcaklığı da daha yüksek sıcaklıklara ötelenir (Arauzo ve ark., 2020). HOT'nın TG ve DTG eğrisinde de hem tutuşma sıcaklığının öteleniği hem de tüm yanma sürecinin daha yüksek sıcaklıklara öteleniği görülmektedir. Uçucuların oluşumu ve oksidasyonu madde miktarının azalmasıyla birlikte uçucu maddelerin oluşumu ve yanması 250-359 °C aralığına, yarı-kokun yanması ise 389-497 °C aralığına ötelenmiştir. HOT'nın tutuşma sıcaklığı 300

°C, tükenme sıcaklığı ise 656 °C'dir. OT'nın ve HOT'nın yanmasına ait DTG eğrileri karşılaştırıldığında hidrotermal karbonizasyonun reaktiviteyi arttırdığı görülmektedir.



Şekil 5. a) OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın yanmasına ait TG eğrileri b) OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın yanmasına ait DTG eğrileri.

TL'nin yanması geniş bir sıcaklık aralığında ve tek kademedeki gerçekleşmiştir. Uçucuların oluşması, yanması ve sabit karbonun oksidasyonu 262-540 °C aralığında olmuştur. TL'nin tutuşma sıcaklığı 354 °C ve kütle kaybı hızının maksimum olduğu sıcaklık 408 °C'dir. TL'nin tükenme sıcaklığı ise 700 °C'dir. Hidrotermal ön işlemin Trakya kömüründeki uçucuları arttırması nedeniyle yanma daha

düşük sıcaklıklara kaymış ve reaktivite artmıştır. HTL'nin yanma süreçleri 230-550 °C aralığında gerçekleşmiştir. Tutuşma ve tükenme sıcaklıklarında bir değişme gözlemlenmezken HTL'nin yanma reaksiyonunda kütle kaybı hızının maksimum olduğu sıcaklık 400 °C'ye düşmüştür.

Ağırlıkça %50 OT ve TL karışımı olan OLK'nın yanma profilinin OT ve TL'nin yanma profillerinin birleşimi olduğu görülmektedir. Uçucuların oluşması, tutuşması ve sabit karbonun oksidasyonu 233-530 °C aralığında iki kademe gerçekleşmiştir. OLK'nın tutuşma sıcaklığı 296 °C'dir. Yanma reaksiyonunda kütle kaybı hızının maksimum olduğu sıcaklık, 414 °C'dir. Tükenme sıcaklığı 642 °C'dir. Karışımına uygulanan hidrotermal ön işlemin, karışımın yanma karakteristiğini değiştirdiği TG-DTG eğrilerinden de anlaşılmaktadır. Birlikte hidrotermal ön işlem uygulandığında (HOLK), uçucuların azalması nedeniyle yanmanın öteleniği (242-550 °C) ve uçucuların tutuşması kademesinde de sabit karbonun oksidasyonu kademesinde reaktivitenin arttığı görülmüştür. HOLK'ın tutuşma sıcaklığı 310 °C'ye ötelenmiştir. Kütle kaybı hızının maksimum olduğu sıcaklık, sabit karbonun oksidasyonu kademesinde 419 °C'de görülmüştür. Tükenme sıcaklığı çok değişmemiş, 650 °C olarak tespit edilmiştir.

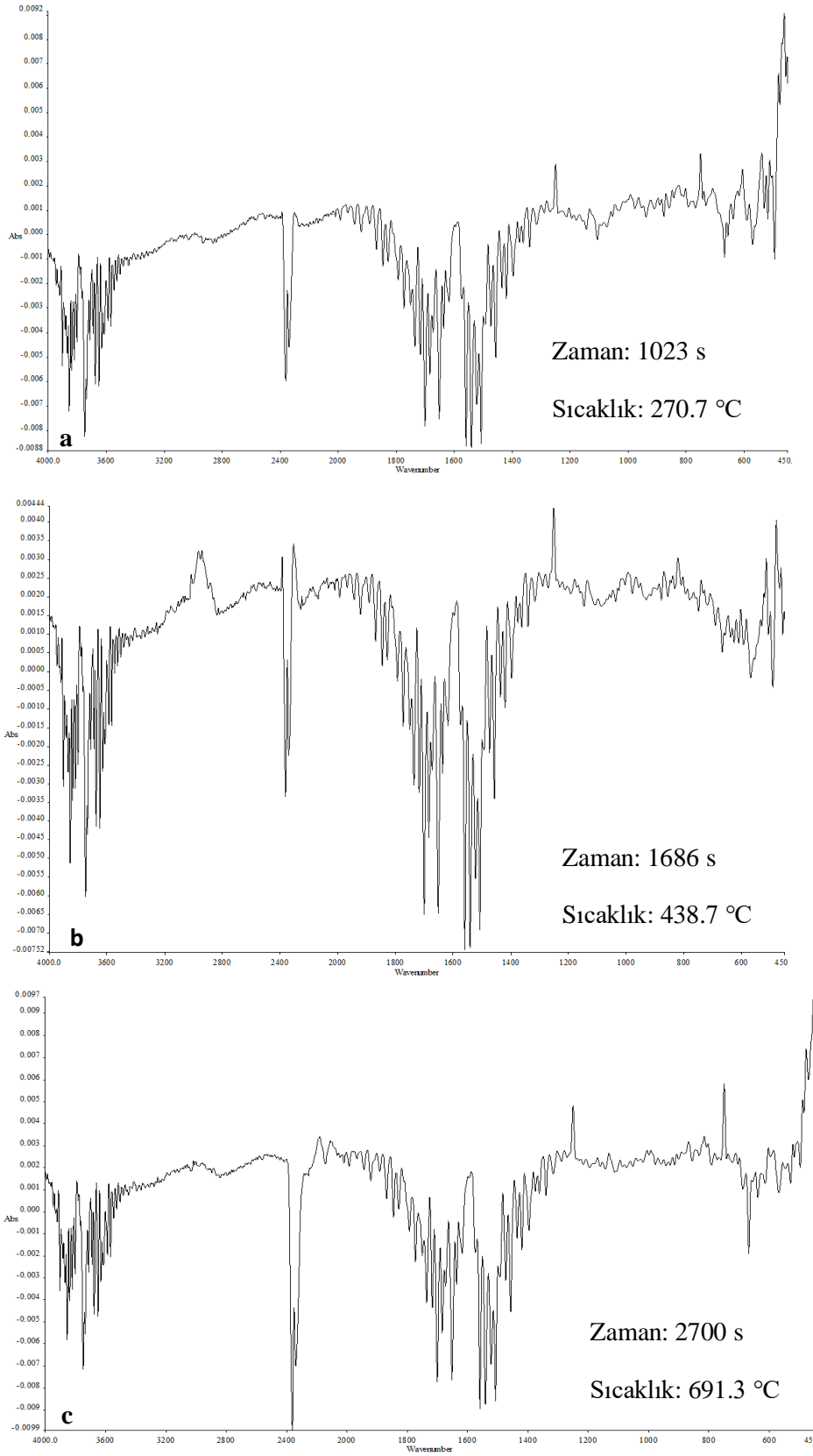
3.6. OLK ve HOLK'ın piroliz gazlarının ve yanma emisyonlarının FTIR analizi

OLK ve HOLK'nın piroliziyle oluşan gaz ürünlerin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 6a, b, c'de ve Şekil 7a, b, c'de, yanmasıyla oluşan gaz ürünlerin FTIR spektrumları ise sırasıyla Şekil 8a, b, c'de ve Şekil 9a, b, c'de görülmektedir. Fonksiyonel grupların tanımlanmasında Çizelge 2 kullanılmıştır.

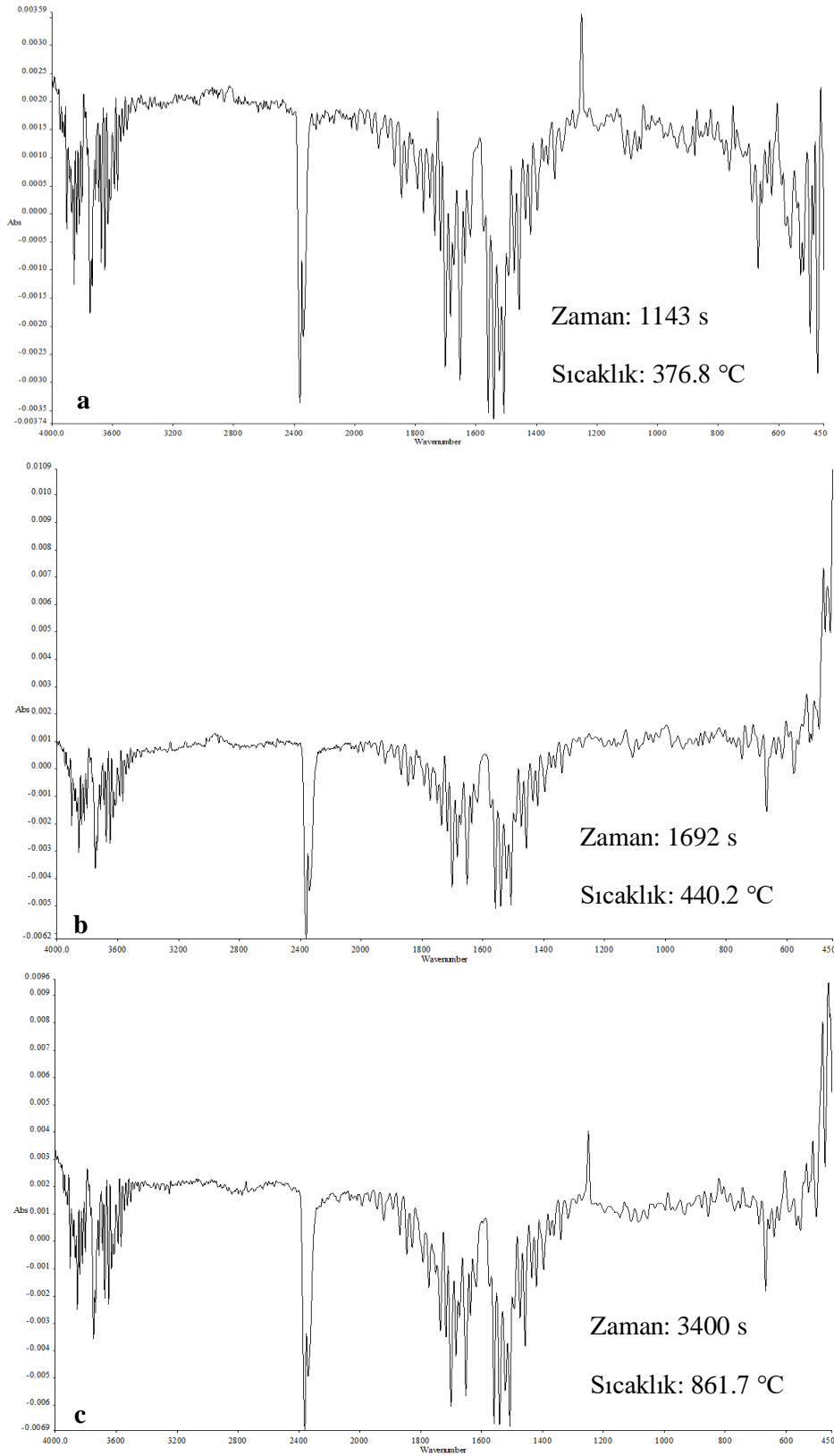
Çizelge 2. TG-FTIR ile tanımlanan temel fonksiyonel gruplar (Singh ve ark., 2012; Cao ve ark., 2013; Cheng ve ark., 2013; Yao ve ark., 2017; Hou ve ark., 2018; Lin ve ark., 2019; Huang ve ark., 2020; Wang ve ark., 2020; Volli ve ark., 2021)

Dalgaboyu aralığı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup	Titreşimin tipi	Bileşik
3400-4000	O-H	gerilme	H ₂ O
1300-1600			
2800-3200	C-H	gerilme	CH ₄ (ve diğer hidrokarbonlar)
2217-2400	C=O	gerilme	CO ₂
2030-2240	C-O	gerilme	CO
1680-1880	C=O	gerilme	Asitler, aldehitler ve ketonlar gibi karbonil grubu içeren bileşikler
1547-1668	N-O		NO ₂
1420-1600	C=C	gerilme	Aromatik hidrokarbonlar
1300-1406	S-O		SO ₂
1150			
1000-1300	C-O-H	gerilme	Alkoller ve fenoller
586-780	C=O		CO ₂

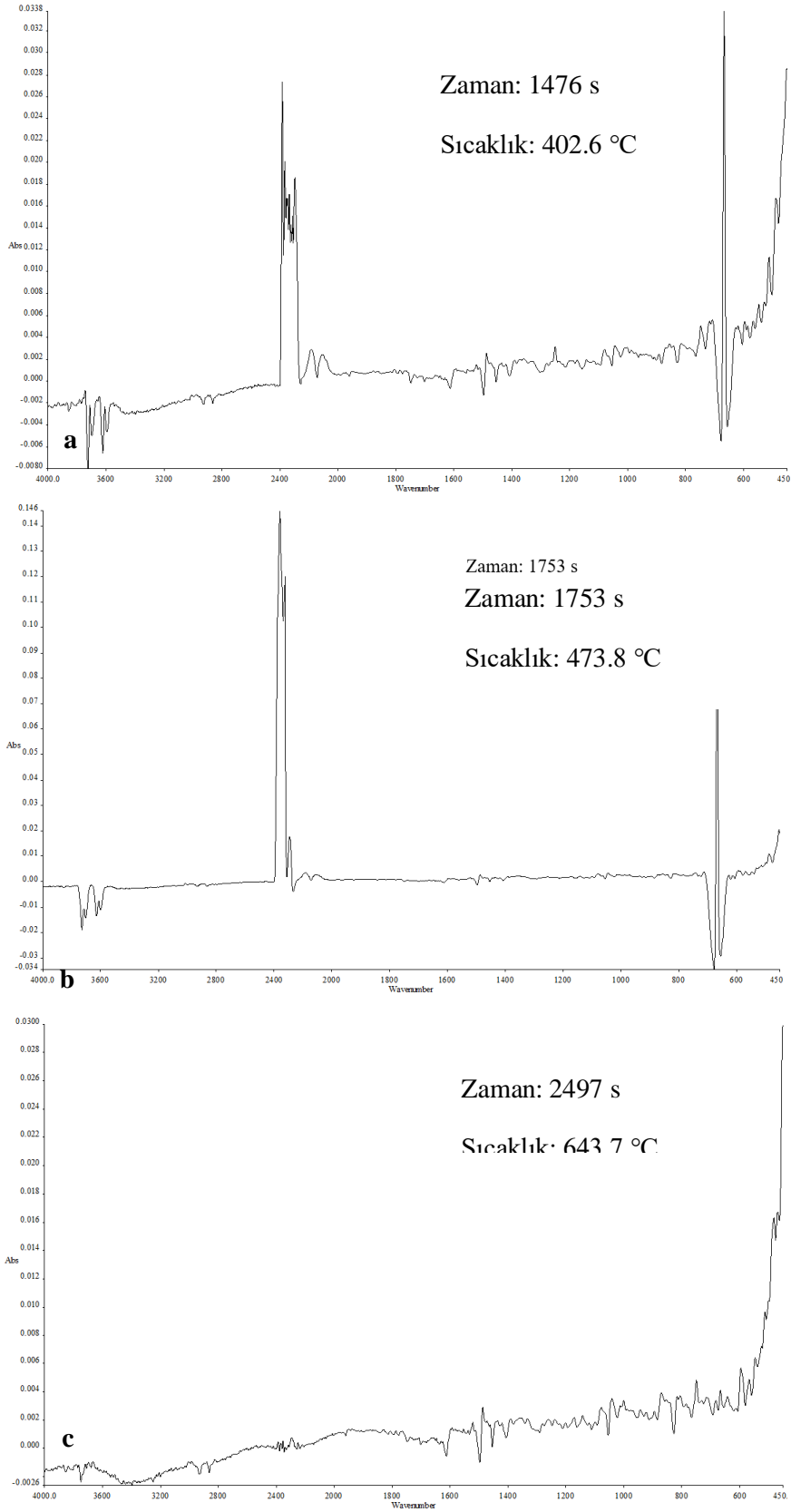
Hem OLK hem de HOLK'nın piroliz uçucularında O-H, C=O (CO₂), -C=O (karbonil grubu), C=C (aromatikler) ve -C-OH (alkoller ve fenoller) fonksiyonel gruplarına sahip bileşikler bulunmaktadır. HOLK'ın pirolizinde 250 °C'nin altındaki sıcaklıklarda CO₂ oluşumu daha baskınken OLK'ın pirolizinde H₂O'nun yanında CO₂, karbonil grubu içeren düşük molekül ağırlıklı bileşikler ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar dikkat çekmektedir. Hidrotermal karbonizasyon şartlarında düşük hidrokarbonların parçalanarak sıvı faza ya da gaz faza geçmesi nedeniyle HOLK'da daha az uçucu madde vardır. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda HOLK'ın piroliz uçucuları daha azdır. Maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklıklardaki piroliz gazları incelendiğinde ise en önemli fark CH₄ varlığıdır. OLK'ın pirolizinde CH₄ oluşumuna işaret eden C-H fonksiyonel gruplarının varlığı 2800-3200 cm⁻¹ dalga boyunda görünürken, HOLK'ın gaz ürünlerinde CH₄ bulunmamaktadır.



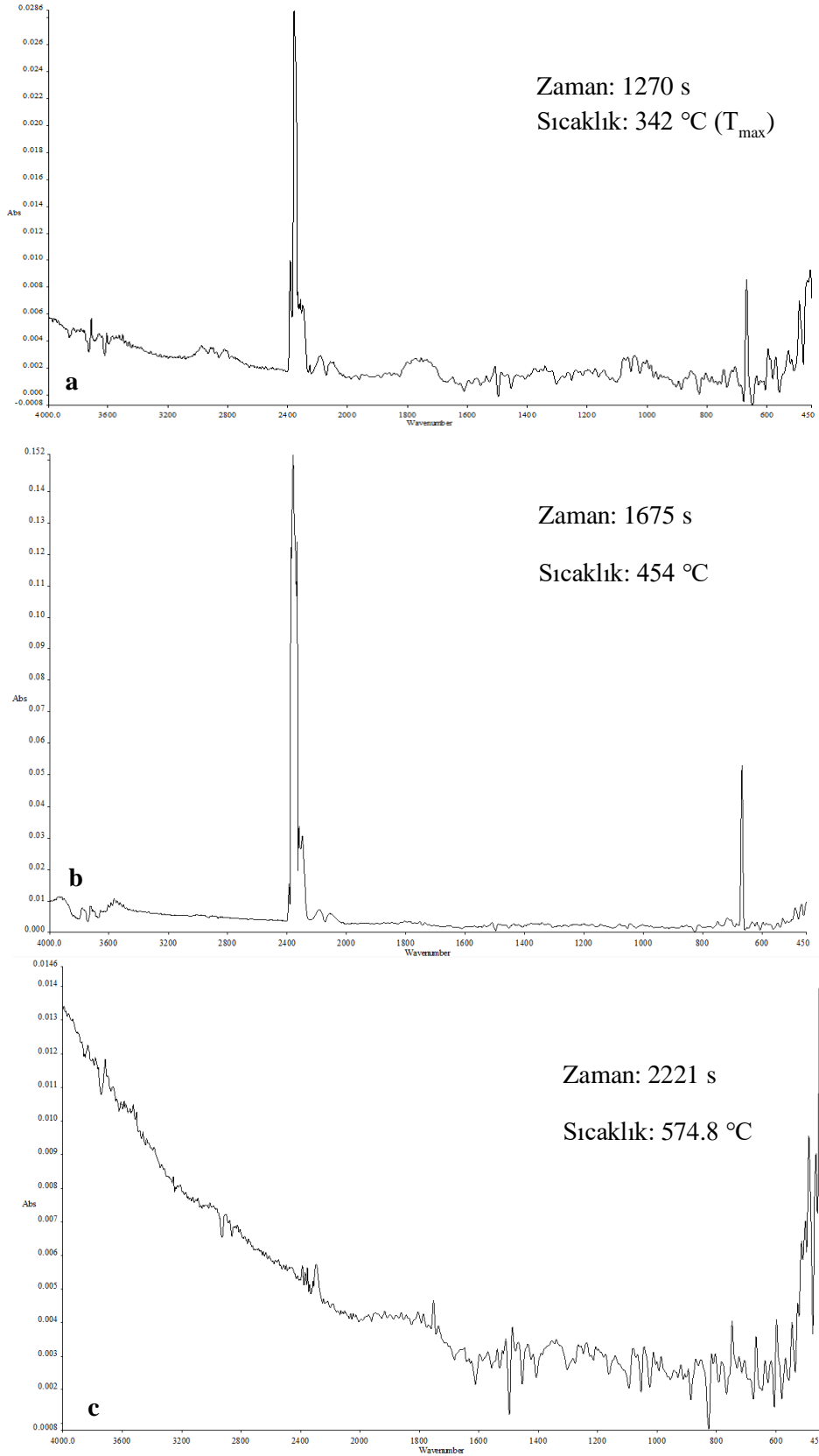
Şekil 6. OLK'nın pirolizi sırasında ortaya çıkan gazların a) 270.7 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu b) $T_{max}=438.7$ °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu c) 691.3 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu.



Şekil 7. HOLK'nın pirolizi sırasında ortaya çıkan gazların a) $T_{max}=376.8$ °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu b) 440.2 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu c) 861.7 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu.



Şekil 8. a) OLK'nın yanma gazlarının 402.6 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu b) OLK'nın yanma gazlarının $T_{max}=473.8$ °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu c) OLK'nın yanma gazlarının 643.7 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu.



Şekil 9. a) HOLK'nın yanma gazlarının $T_{max}=342$ °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu b) HOLK'nın yanma gazlarının 454 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu c) HOLK'nın yanma gazlarının 574.8 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu.

OLK ve HOLK'nın yanmalarıyla ortaya çıkan gazların FTIR analizinde ağırlıklı olarak O-H (H₂O), C=O (CO₂), C-O (CO) ve C-H (CH₄) fonksiyonel gruplara sahip bileşenler bulunmaktadır. Her iki yakıtta da tutuşma sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda CH₄ oluşumu daha belirgin, sıcaklığın artmasıyla CH₄ oluşumunun ortadan kaybolduğu görülmüştür. Geniş bir sıcaklık aralığında yanan OT ve TL karışımının FTIR analizlerinde H₂O, CO₂ ve CO oluşumu baskındır.

Hidrotermal ön işlemin karışıma uygulanmasıyla, TL'nin uçucularının artması nedeniyle uçucuların oluşması ve oksidasyonu daha düşük sıcaklığa kaymıştır. Bu kademedeki pik sıcaklığında alınan FTIR sonucuna göre uçucuların içinde H₂O, CH₄, CO₂ ve CO bulunmaktadır. Sabit karbonun oksidasyonunu içeren ikinci kademedeki pik sıcaklığındaki uçucular ise H₂O, CO₂ ve CO olup, C=O titreşimi çok kuvvetlidir. Gaz ürünlerde bulunan fonksiyonel grupların absorbanansı, bu fonksiyonel grupları içeren bileşiklerin konsantrasyonları ile doğrusal bir ilişkiye sahip olduğu için CO₂'in baskın olduğunu söylemek mümkündür (Bi ve ark., 2021).

4. Sonuç

OT, TL ve OLK'na ayrı ayrı hidrotermal ön işlem uygulanmış ve her birinin yakıt özelliklerindeki değişimler gözlemlenmiştir. Hem OT hem de TL için ısı değerindeki en yüksek artış 230 °C'de ve 90 dk reaksiyon süresinde görülmüş, reaksiyon süresinin sıcaklığa kıyasla daha etken bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Hidrotermal ön işlem sonrası (230 °C ve 90 dk) tüm numunelerde toplam karbon yüzdesi ve ısı değeri artmış, kül içeriği azalmıştır. Beraber hidrotermal işlemde biyokütlenin varlığı kül içeriğinin daha da azalmasına ve karbon içeriğinin de daha fazla artmasına neden olmuştur. Hidrotermal ön işlemde biyokütlenin varlığı, HOLK'nın yapısal özelliklerini, özellikle uçucu madde içeriğini ve tipini modifiye etmiştir. Bu nedenle HOLK'nın piroliz ve yanma reaksiyonlarındaki reaktivitesi artmış, kütle kaybının maksimum olduğu pik sıcaklıklar da ötelenmiştir.

Teşekkür

Bu proje Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir [Proje No: 2018/YL/0015].

Kaynakça

- Adams, P., Bridgwater, T., Lea-Langton, A., Ross, A., & Watson, I. (2018). Chapter 8 - Biomass Conversion Technologies. In P. Thomley & P. Adams (Eds.), *Greenhouse Gas Balances of Bioenergy Systems* (pp. 107-139). Academic Press. doi: 10.1016/B978-0-08-101036-5.00008-2
- Alzagameem, A., El Khaldi-Hansen, B., Kamm, B., & Schulze, M. (2018). Lignocellulosic Biomass for Energy, Biofuels, Biomaterials, and Chemicals. In S. Vaz Jr (Ed.), *Biomass and Green Chemistry: Building a Renewable Pathway* (pp. 95-132). Springer International Publishing. doi: 10.1007/978-3-319-66736-2_5
- Arauzo, P. J., Atienza-Martinez, M., Abrego, J., Olszewski, M. P., Cao, Z. B., & Kruse, A. (2020). Combustion characteristics of hydrochar and pyrochar derived from digested sewage sludge. *Energies*, 13(16), 4164. doi: 10.3390/en13164164
- Basso, D., Weiss-Hortala, E., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., & Fiori, L. (2015). Hydrothermal carbonization of off-specification compost: A byproduct of the organic municipal solid waste treatment. *Bioresource Technology*, 182, 217-224. doi: 10.1016/j.biortech.2015.01.118
- Bi, H. B., Ni, Z. S., Tian, J. J., Wang, C. X., Jiang, C. L., Zhou, W. L., Bao, L., Sun, H., & Lin, Q. Z. (2021). The effect of biomass addition on pyrolysis characteristics and gas emission of coal gangue by multi-component reaction model and TG-FTIR-MS. *Science of the Total Environment*, 798, 149290. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149290
- Broch, A., Jena, U., Hoekman, S. K., & Langford, J. (2014). Analysis of solid and aqueous phase products from hydrothermal carbonization of whole and lipid-extracted algae. *Energies*, 7(1), 62-79. doi: 10.3390/en7010062

- Cao, J., Xiao, G., Xu, X., Shen, D. K., & Jin, B. S. (2013). Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor. *Fuel Processing Technology*, 106, 41-47. doi: 10.1016/j.fuproc.2012.06.016
- Cheng, H. F., Liu, Q. F., Huang, M., Zhang, S. L., & Frost, R. L. (2013). Application of TG-FTIR to study SO₂ evolved during the thermal decomposition of coal-derived pyrite. *Thermochimica Acta*, 555, 1-6. doi: 10.1016/j.tca.2012.12.025
- Cheng, S. C., Huang, A. M., Wang, S. N., & Zhang, Q. H. (2016). Effect of different heat treatment temperatures on the chemical composition and structure of chinese fir wood. *Bioresources*, 11(2), 4006-4016. doi: 10.15376/biores.11.2.4006-4016
- Donar, Y. O., Caglar, E., & Sinag, A. (2016). Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars. *Fuel*, 183, 366-372. doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.108
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 4(2), 160-177. doi: 10.1002/bbb.198
- Ge, L. C., Feng, H. C., Xu, C., Zhang, Y. W., & Wang, Z. H. (2018). Effect of hydrothermal dewatering on the pyrolysis characteristics of Chinese low-rank coals. *Applied Thermal Engineering*, 141, 70-78. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2018.05.098
- Ghanim, B. M., Pandey, D. S., Kwapinski, W., & Leahy, J. J. (2016). Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars. *Bioresource Technology*, 216, 373-380. doi: 10.1016/j.biortech.2016.05.087
- Gil, M. V., & Rubiera, F. (2019). Coal and Biomass Cofiring: Fundamentals And Future Trends. In I. Suarez Ruiz, M. A. Diez, & F. Rubiera (Eds.), *New Trends in Coal Conversion: Combustion, Gasification, Emissions, and Coking* (pp. 117-140). Woodhead Publishing. doi: 10.1016/b978-0-08-102201-6.00005-4
- UNFCCC. (2021). Glasgow Climate Pact. https://unfccc.int/sites/default/files/resource/cma2021_L16_adv.pdf Erişim tarihi: 13.04.2022.
- Guo, F. H., He, Y., Hassanpour, A., Gardy, J., & Zhong, Z. P. (2020). Thermogravimetric analysis on the co-combustion of biomass pellets with lignite and bituminous coal. *Energy*, 197, 117147. doi: 10.1016/j.energy.2020.117147
- Heilmann, S. M., Molde, J. S., Timler, J. G., Wood, B. M., Mikula, A. L., Vozhdayev, G. V., Colosky, E. C., Spokas, K. A., & Valentas, K. J. (2014). Phosphorus reclamation through hydrothermal carbonization of animal manures. *Environmental Science & Technology*, 48(17), 10323-10329. doi: 10.1021/es501872k
- Hoekman, S. K., Broch, A., & Robbins, C. (2011). Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy & Fuels*, 25(4), 1802-1810. doi: 10.1021/ef101745n
- Hou, J., Ma, Y., Li, S., & Shang, W. (2018). A comparative study on characteristics of sulfur and nitrogen transformation and gaseous emission for combustion of bituminous coal and char. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 86-93. doi: 10.1016/j.crcon.2018.04.004
- Huang, H. Y., Liu, J. Y., Liu, H., Evrendilek, F., & Buyukada, M. (2020). Pyrolysis of water hyacinth biomass parts: Bioenergy, gas emissions, and by-products using TG-FTIR and Py-GC/MS analyses. *Energy Conversion and Management*, 20, 1125527. doi: 10.1016/j.enconman.2020.112552
- IEA. (2021). *Coal 2021*, IEA, Paris. <https://www.iea.org/reports/coal-2021> Erişim tarihi: 13.04.2022.
- Kim, D., Park, S., & Park, K. Y. (2017). Upgrading the fuel properties of sludge and low rank coal mixed fuel through hydrothermal carbonization. *Energy*, 141, 598-602. doi: 10.1016/j.energy.2017.09.113
- Koottatep, T., Fakkaew, K., Tajai, N., Pradeep, S. V., & Polprasert, C. (2016). Sludge stabilization and energy recovery by hydrothermal carbonization process. *Renewable Energy*, 99, 978-985. doi: 10.1016/j.renene.2016.07.068

- Li, J. H., Xu, R. S., Wang, G. W., Zhang, J. L., Song, B., Liang, W., & Wang, C. A. (2021). Study on the feasibility and co-combustion mechanism of mixed injection of biomass hydrochar and anthracite in blast furnace. *Fuel*, 304, 121465. doi: 10.1016/j.fuel.2021.121465
- Lin, B. W., Zhou, J. S., Qin, Q. W., Song, X., & Luo, Z. Y. (2019). Thermal behavior and gas evolution characteristics during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and coal: A TG-FTIR investigation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 144, 104718. doi: 10.1016/j.jaap.2019.104718
- Liu, S. C., Zhao, H. Y., Liu, X. Y., Li, Y. H., Zhao, G. F., Wang, Y. G., & Zeng, M. (2020). Effect of hydrothermal upgrading on the pyrolysis and gasification characteristics of baiyinhua lignite and a mechanistic analysis. *Fuel*, 276, 118081. doi: 10.1016/j.fuel.2020.118081
- Liu, X. P., Wu, X. T., & Wang, J. (2018). Substantial upgrading of a high-ash lignite by hydrothermal treatment followed by Ca(OH)₂ digestion/acid leaching. *Fuel*, 222, 269-277. doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.034
- Liu, Z. G., Quek, A., Hoekman, S. K., Srinivasan, M. P., & Balasubramanian, R. (2012). Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion. *Bioresource Technology*, 123, 646-652. doi: 10.1016/j.biortech.2012.06.063
- Loeffler, D., & Anderson, N. (2014). Emissions tradeoffs associated with cofiring forest biomass with coal: A case study in Colorado, USA. *Applied Energy*, 113, 67-77. doi: 10.1016/j.apenergy.2013.07.011
- Lu, Y. D., Levine, R. B., & Savage, P. E. (2015). Fatty Acids for nutraceuticals and biofuels from hydrothermal carbonization of microalgae. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(16), 4066-4071. doi: 10.1021/ie503448u
- Mo, Q., Liao, J. J., Chang, L. P., Chaffee, A. L., & Bao, W. R. (2019). Transformation behaviors of C, H, O, N and S in lignite during hydrothermal dewatering process. *Fuel*, 236, 228-235. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.128
- Nonaka, M., Hirajima, T., & Sasaki, K. (2011). Upgrading of low rank coal and woody biomass mixture by hydrothermal treatment. *Fuel*, 90(8), 2578-2584. doi: 10.1016/j.fuel.2011.03.028
- Pala, M., Kantarli, I. C., Buyukisik, H. B., & Yanik, J. (2014). Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technology*, 161, 255-262. doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.052
- Parshetti, G. K., Quek, A., Betha, R., & Balasubramanian, R. (2014). TGA-FTIR investigation of co-combustion characteristics of blends of hydrothermally carbonized oil palm biomass (EFB) and coal. *Fuel Processing Technology*, 118, 228-234. doi: 10.1016/j.fuproc.2013.09.010
- Petrovic, J., Perisic, N., Maksimovic, J. D., Maksimovic, V., Kragovic, M., Stojanovic, M., Lausevic, M., & Mihajlovic, M. (2016). Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 267-277. doi: 10.1016/j.jaap.2016.02.010
- Reza, M. T., Lynam, J. G., Uddin, M. H., & Coronella, C. J. (2013). Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass & Bioenergy*, 49, 86-94. doi: 10.1016/j.biombioe.2012.12.004
- Reza, M. T., Wirth, B., Luder, U., & Werner, M. (2014). Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology*, 169, 352-361. doi: 10.1016/j.biortech.2014.07.010
- Saba, A., Saha, P., & Reza, M. T. (2017). Co-Hydrothermal Carbonization of coal-biomass blend: Influence of temperature on solid fuel properties. *Fuel Processing Technology*, 167, 711-720. doi: 10.1016/j.fuproc.2017.08.016
- Singh, S., Wu, C. F., & Williams, P. T. (2012). Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 99-107. doi: 10.1016/j.jaap.2011.11.011
- Smith, A. M., & Ross, A. B. (2016). Production of bio-coal, bio-methane and fertilizer from seaweed via hydrothermal carbonisation. *Algal Research-Biomass Biofuels and Bioproducts*, 16, 1-11. doi: 10.1016/j.algal.2016.02.026

- Su, W., Ma, H. Z., Wang, Q. H., Li, J., & Ma, J. Y. (2013). Thermal behavior and gaseous emission analysis during co-combustion of ethanol fermentation residue from food waste and coal using TG-FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 79-84. doi: 10.1016/j.jaap.2012.10.023
- Tillman, D. A., Duong, D. N. B., & Harding, N. S. (2012). Blending Coal with Biomass Cofiring Biomass with Coal. In D. A. Tillman, D. N. B. Duong, & N. S. Harding (Eds.), *Solid Fuel Blending: Principles, Practices, and Problems* (pp. 125-200). Massachusetts, USA: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Tipo, R., Chaichana, C., Noda, R., & Chaiklangmuang, S. (2021). Influence of coal treatments on the Ni loading mechanism of Ni-loaded lignite char catalysts. *Rsc Advances*, 11(56), 35624-35643. doi: 10.1039/d1ra05046j
- Ullah, H., Liu, G. J., Yousaf, B., Ali, M. U., Abbas, Q., Zhou, C. C., & Rashid, A. (2018). Hydrothermal dewatering of low-rank coals: Influence on the properties and combustion characteristics of the solid products. *Energy*, 158, 1192-1203. doi: 10.1016/j.energy.2018.06.052
- Volli, V., Gollakota, A. R. K., & Shu, C. M. (2021). Comparative studies on thermochemical behavior and kinetics of lignocellulosic biomass residues using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Science of the Total Environment*, 792, 148392. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148392
- vom Eyser, C., Schmidt, T. C., & Tuerk, J. (2016). Fate and behaviour of diclofenac during hydrothermal carbonization. *Chemosphere*, 153, 280-286. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.051
- Wang, C. X., Bi, H. B., Lin, Q. Z., Jiang, X. D., & Jiang, C. L. (2020). Co-pyrolysis of sewage sludge and rice husk by TG-FTIR-MS: Pyrolysis behavior, kinetics, and condensable/non-condensable gases characteristics. *Renewable Energy*, 160, 1048-1066. doi: 10.1016/j.renene.2020.07.046
- Wang, X. D., Li, C. X., Zhang, B., Lin, J. J., Chi, Q. Q., & Wang, Y. (2016). Migration and risk assessment of heavy metals in sewage sludge during hydrothermal treatment combined with pyrolysis. *Bioresource Technology*, 221, 560-567. doi: 10.1016/j.biortech.2016.09.069
- Yang, M. S., Xie, Q., Wang, X., Dong, H., Zhang, H., & Li, C. Q. (2019). Lowering ash slagging and fouling tendency of high-alkali coal by hydrothermal pretreatment. *International Journal of Mining Science and Technology*, 29(3), 521-525. doi: 10.1016/j.ijmst.2018.05.007
- Yao, Z. L., Ma, X. Q., Wu, Z. D., & Yao, T. T. (2017). TGA-FTIR analysis of co-pyrolysis characteristics of hydrochar and paper sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 123, 40-48. doi: 10.1016/j.jaap.2016.12.031
- Zhai, Y. B., Liu, X. M., Zhu, Y., Peng, C., Wang, T. F., Zhu, L., Li, C. T., & Zeng, G. M. (2016). Hydrothermal carbonization of sewage sludge: The effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars. *Bioresource Technology*, 218, 183-188. doi: 10.1016/j.biortech.2016.06.085
- Zhang, N., Wang, G. W., Zhang, J. L., Ning, X. J., Li, Y. J., Liang, W., & Wang, C. (2020). Study on co-combustion characteristics of hydrochar and anthracite coal. *Journal of the Energy Institute*, 93(3), 1125-1137. doi: 10.1016/j.joei.2019.10.006
- Zhang, Z. M., Yang, J. T., Qian, J. Q., Zhao, Y., Wang, T. F., & Zhai, Y. B. (2021). Biowaste hydrothermal carbonization for hydrochar valorization: Skeleton structure, conversion pathways and clean biofuel applications. *Bioresource Technology*, 324, 124686. doi: 10.1016/j.biortech.2021.124686
- Zhao, S. X., Ta, N., & Wang, X. D. (2017). Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. *Energies*, 10(9), 1293. doi: 10.3390/en10091293
- Zheng, Q. X., Morimoto, M., Fouquet, T., Sato, H., & Takanohashi, T. (2018). Effect of hydrothermal conditions on production of coal organic microspheres. *Fuel*, 234, 1301-1312. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.002



Research Article

Topological Group-Groupoids and Equivalent Categories

Abdullah Fatih ÖZCAN*, İlhan İÇEN

İnönü University, Science and Art Faculty, Mathematics Department, 44280, Malatya, Türkiye
Abdullah Fatih ÖZCAN, ORCID No: 0000-0001-9732-8026, İlhan İÇEN, ORCID No: 0000-0003-3576-0731
* Corresponding author e-mail : abdullah.ozcan@inonu.edu.tr

Article Info

Received: 29.06.2022
Accepted: 25.08.2022
Online December 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1137668

Keywords

Action,
Covering,
Groupoid

Abstract: The concept of groupoid was offered by Brandt (1926). The structure of the topological groupoid was given by Ehresmann (1958). A groupoid action is a significant appliance in algebraic topology offered by Ehresmann. Another algebraic notion is a covering given by Brown (1988). The topological group-groupoids (Γ -groupoid) were first put forward by Icen & Ozcan (2001). The definition of coverings of topological Γ groupoid and actions of topological Γ -groupoid were also presented by Icen et al. (2005). In this paper, we are going to create a category $TGpdCov(\Gamma)$ of covering morphisms of Γ -groupoid and a category $TGpdOp(\Gamma)$ of actions of Γ -groupoid. We will then prove that these categories are equivalent.

Topolojik Grup-Grupoidler ve Denk Kategoriler

Makale Bilgileri

Geliş: 29.06.2022
Kabul: 25.08.2022
Online Aralık 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1137668

Anahtar Kelimeler

Etki,
Grupoidler,
Örtü

Özet: Grupoid kavramı Brandt (1926) tarafından tanımlandı. Topolojik grupoidin tanımı Ehresmann (1958) tarafından verilmiştir. Grupoid etki, cebirsel topolojide Ehresmann tarafından sunulan çok önemli bir araçtır. Diğer bir cebirsel kavram ise Brown (1988) tarafından verilen bir örtü kavramıdır. Topolojik grup-grupoidler (Γ -grupoid) ilk olarak Icen & Ozcan (2001) tarafından tanımlanmıştır. Topolojik Γ -grupoidinin örtülerinin ve topolojik Γ -grupoidin etkisinin tanımı Icen ve ark. (2005) tarafından verilmiştir. Bu çalışmada, topolojik Γ -grupoid örtülerinin bir $TGpdCov(\Gamma)$ kategorisi ve topolojik Γ -grupoid etkilerinin bir $TGpdOp(\Gamma)$ kategorisi tanımlandı. Daha sonra bu kategorilerin denk olduğunu ispatlandı.

1. Introduction

Action and covering are very interesting fields in algebraic topology. They are important in the applications of groupoids. Since Ehresmann's description of the topological groupoid a lot of studies have been made in this area. Let Λ be a topological space with a universal covering. So Brown & Danesh-Naruie (1975) showed that $\pi_1\Lambda$ is a topological groupoid. And then Brown et al. (1976) proved that if $p: \tilde{\Lambda} \rightarrow \Lambda$ is a covering map and $\Lambda, \tilde{\Lambda}$ have universal coverings, then $\pi_1 p: \pi_1 \tilde{\Lambda} \rightarrow \pi_1 \Lambda$ is a covering morphism. In the same paper they defined a category $TGpdCov(\Gamma)$ of coverings of topological groupoid Γ and a category $TGpdOp(\Gamma)$ of actions of topological groupoid Γ . They proved that these categories are equivalent.

Icen & Ozcan (2001) first defined topological group-groupoids ($T\Gamma$ –groupoid) and topological crossed modules. In that work, they have obtained a category $T\Gamma Gpd$ of topological group-groupoids and a category $TCrSM$ of topological crossed modules. They proved that these categories are equivalent at the same time. Icen et al. (2005) defined coverings of $T\Gamma$ –groupoid and actions of $T\Gamma$ –groupoid.

Let Γ be a $T\Gamma$ –groupoid. In this study, we are going to create a category $T\Gamma GpdCov(\Gamma)$ of coverings morphism of Γ and a category $T\Gamma GpdOp(\Gamma)$ of actions of Γ . And then we are going to prove that these categories are equivalent.

2. Material and Methods

A groupoid can be defined as a category in which all of the morphisms are an isomorphism.

A topological groupoid (T-groupoid) is a groupoid such that Γ and Γ_0 have a topology. Here, Γ is called the space of morphisms, and Γ_0 is called the space of objects. In addition, the source map $\alpha: \Gamma \rightarrow \Gamma_0$, the target map $\beta: \Gamma \rightarrow \Gamma_0$, the object map $\varepsilon: \Gamma_0 \rightarrow \Gamma, x \rightarrow 1_x$, and the composition $\odot: \Gamma_\alpha \times_\beta \Gamma \rightarrow \Gamma, (a, b) \rightarrow a \odot b$ are continuous ($\Gamma_\alpha \times_\beta \Gamma = \{ (b, a) : \alpha(b) = \beta(a) \}$ is a pullback).

Let Γ be a T-groupoid. For $x, y \in \Gamma_0, \Gamma(x, y)$ is set such that all morphisms from x to y are in it. The set $\Gamma_x = \alpha^{-1}(x)$ and the set $\Gamma^x = \beta^{-1}(x)$ are called star and costar at x , respectively. The object or vertex group at x is shown by $\Gamma(x) = \Gamma(x, x)$.

Let Γ and Γ' be two T-groupoids. A T-groupoids morphism consists of maps $f: \Gamma' \rightarrow \Gamma$ and $f_0: \Gamma'_0 \rightarrow \Gamma_0$ such that $\alpha_\Gamma \odot f = f_0 \odot \alpha_{\Gamma'}, \beta_\Gamma \odot f = f_0 \odot \beta_{\Gamma'}$ and $f(b \odot a) = f(b) \odot f(a)$ for all $(b, a) \in \Gamma'_\alpha \times_\beta \Gamma'$.

Let $f: \Gamma' \rightarrow \Gamma$ be a morphism of T-groupoids. If the restriction map $f_x: \Gamma'_x \rightarrow \Gamma_{f_0(x)}$ is a homeomorphism, then f is a topological covering morphism, for all $x \in \Gamma'_0$. Let $\Gamma_\alpha \times_{f_0} \Gamma'_0 = \{ (a, x) \in \Gamma \times \Gamma'_0 : \alpha(a) = f_0(x) \}$ be the pullback. Hence, we have a lifting morphism $s_f: \Gamma_\alpha \times_{f_0} \Gamma'_0 \rightarrow \Gamma'$ assigned to the pair $(a, x) \in \Gamma_\alpha \times_{f_0} \Gamma'_0$ the sole element b of Γ'_x such that $f(b) = a$. It is clear that s_f is the inverse to $(f, \alpha): \Gamma' \rightarrow \Gamma_\alpha \times_{f_0} \Gamma'_0$. The necessary and sufficient condition for $f: \Gamma' \rightarrow \Gamma$ to be a covering morphism is that $(f, \alpha): \Gamma' \rightarrow \Gamma_\alpha \times_{f_0} \Gamma'_0$ is a homeomorphism.

Let $f: \Gamma' \rightarrow \Gamma$ be a morphism of T-groupoids and $\tilde{x} \in \Gamma'_0$ be an object. The characteristic group of f at \tilde{x} is defined by the subgroup $f[\Gamma'(\tilde{x})] \subset \Gamma(f(\tilde{x}))$. If f is a covering morphism then $\Gamma'(\tilde{x})$ and $f[\Gamma'(\tilde{x})]$ are isomorphic. We call that $f: \Gamma' \rightarrow \Gamma$ is a universal covering if $\Gamma'(\tilde{x}, \tilde{y})$ has only one element.

Let Γ be a T-groupoid and Λ be a topological space. $w: \Lambda \rightarrow \Gamma_0$ be a continuous map. A left topological action of Γ on Λ via w is a continuous map $\phi: \Gamma_\alpha \times_w \Lambda \rightarrow \Lambda, (a, x) \mapsto a \cdot x$ satisfying the following conditions: (i) $w(a \cdot x) = \beta(a)$, (ii) $b \cdot (a \cdot x) = (b \odot a) \cdot x$, (iii) $1_{w(x)} \cdot x = x$, for any $a, b \in \Gamma$ and $x \in \Lambda$. So, if Γ acts on Λ via w , then there is an action groupoid $\Gamma \bowtie \Lambda$. Object set is $\Gamma_0 = \Lambda$, set of morphisms is $\Gamma_\alpha \times_w \Lambda$, source map is defined by $\alpha(a, x) = x$ and target map is defined by $\beta(a, x) = a \cdot x$, and finally the composition is defined by $(b, y) \odot (a, x) = (b \odot a, x)$ (Brown et al., 1976).

2.1. Covering of TΓ-Groupoids

Definition 2.1.1: Let Γ be a T-groupoid. If Γ is also a topological group and the following maps are morphism of T-groupoids, then Γ is called a topological group-groupoid (TΓ-groupoid).

- i. $m: \Gamma \times \Gamma \rightarrow \Gamma, (a, b) \mapsto a + b$, group sum,
- ii. $u: \Gamma \rightarrow \Gamma, a \mapsto -a$, inverse map in the group
- iii. $e: (*) \rightarrow \Gamma$, where $(*)$ is a singleton groupoid.

Note that we have the interchange law $(b \odot a) + (d \odot c) = (b + d) \odot (a + c)$, whenever both $b \odot a$ and $d \odot c$ are defined.

Example 2.1.2: Let (Γ, \oplus) be a topological group. We obtain a TΓ-groupoid $\Gamma \times \Gamma$ with the object set Γ . The set of morphisms is defined by $\Gamma \times \Gamma = \{ (b, a) : a, b \in \Gamma \}$ (Icen et al., 2005). The composition is given by $(c, b) \odot (b, a) = (c, a)$. The Group sum is given by $(d, c) \oplus (b, a) =$

$(d \oplus b, c \oplus a)$. Since the Γ topological group, $\Gamma \times \Gamma$ has product topology. So every structure maps of $\Gamma \times \Gamma$ become continuous. Then $\Gamma \times \Gamma$ is a $T\Gamma$ -groupoid.

We know from Brown & Spencer (1976) that if X is a topological group, then the fundamental groupoid $\pi_1 X$ becomes a Γ -groupoid. The following result is given by Icen & Ozcan (2001).

Proposition 2.1.3: Let Λ be a topological group such that Λ has a universal covering as a topological space. Then $\pi_1 \Lambda$ becomes a $T\Gamma$ -groupoid.

Proposition 2.1.4: Let Γ be a $T\Gamma$ -groupoid and e the identity of Γ_0 . Then the transitive component of e is a $T\Gamma$ -groupoid (Icen & Ozcan, 2001).

Let Γ and Γ' be two $T\Gamma$ -groupoids. A morphism of $T\Gamma$ -groupoids from Γ' to Γ is a morphism on the underlying topological groupoids that hold group structure.

Definition 2.1.5: Let Γ and Γ' be two $T\Gamma$ -groupoids and $f: \Gamma' \rightarrow \Gamma$ a morphism of $T\Gamma$ -groupoids. f is called a covering morphism of $T\Gamma$ -groupoids if f is a covering morphism on the underlying T -groupoids.

Thus we can obtain a category $T\Gamma GpdCov(\Gamma)$. The set of objects consists of $p: \Gamma' \rightarrow \Gamma$ covering morphisms of $T\Gamma$ -groupoids and a morphism from $p: \Gamma' \rightarrow \Gamma$ to $q: \Gamma'' \rightarrow \Gamma$ is a morphism $r: \Gamma' \rightarrow \Gamma''$ such that $p = q \circledast r$. This can be given by the following commutative diagram.

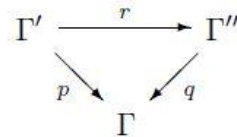


Figure 1. The morphism from p to q .

Structure maps of the category are defined by $\alpha(r) = p, \beta(r) = q$ and $1_p: \Gamma' \rightarrow \Gamma'$. For $r: \Gamma' \rightarrow \Gamma''$ and $r': \Gamma'' \rightarrow \Gamma'''$, the composition is defined by the following commutative diagram.

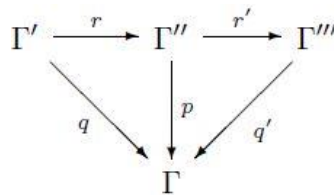


Figure 2. The composition between r and r' .

2.2. Action of $T\Gamma$ -Groupoids

Definition 2.2.1: Let Γ be a $T\Gamma$ -groupoid over Γ_0 and X be a topological group. Let $w: X \rightarrow \Gamma_0$ be a topological group morphism. If there exists a topological group morphism $\varphi: \Gamma_\alpha \times_w X \rightarrow X, (a, x) \mapsto a \cdot x$ such that this morphism is satisfied the following conditions, we say that Γ acts on X via w and φ is the left action. This action is shown by (X, p) .

- i) $w(a \cdot x) = \beta(a)$
- ii) $b \cdot (a \cdot x) = (b \circledast a) \cdot x$
- iii) $1_{w(x)} \cdot x = x$

Similarly, we can define for right action.

Example 2.2.2: Let Γ be a $T\Gamma$ -groupoid over Γ_0 and X be a topological group. Assume that Γ acts over X via $w: X \rightarrow \Gamma_0$. So, $\Gamma \bowtie X$ action groupoid is obtained over object set X via this action. This action groupoid's morphisms set is $\Gamma_\alpha \times_w X$. Namely, a morphism is (a, x) such that $a \cdot x = y$ for $x, y \in X$ from x to y . Source map is $\alpha(a, x) = x$, target map is $\beta(a, x) = a \cdot x = y$. Unit map is $x \mapsto (1_{w(x)}, x)$. Inverse map is $(a, x)^{-1} = (a^{-1}, a \cdot x)$. Composition is defined by $(b, y) \circledast (a, x) = (b \circledast a, x)$. Icen et al. (2005) shown that $\Gamma \bowtie X$ is a $T\Gamma$ -groupoid. Now we show that $\Gamma \bowtie X$ is a $T\Gamma$ -groupoid. $(\Gamma \bowtie X)_0 = X$ has a topological group structure, since it is defined with X . The group structure on $\Gamma \bowtie X$ is defined as follows.

$$+ : (\Gamma \bowtie X) \times (\Gamma \bowtie X) \rightarrow \Gamma \bowtie X, ((a, x), (b, y)) \mapsto (a, x) + (b, y) = (a + b, m + n)$$

$$u: \Gamma \bowtie X \rightarrow \Gamma \bowtie X, (a, x) \mapsto (-a, -x)$$

where $+$ and u are the topological group operations on Γ . Therefore $\Gamma \bowtie X$ is a group-groupoid. $(\Gamma \bowtie X)_0 = X$ is already a topological group. $\Gamma_\alpha \times_w X$ has a relative topology from product topology on $\Gamma \bowtie X$. Since Γ and X are topological groupoid and topological group, respectively, their structure maps and operations are continuous. So $\Gamma \bowtie X$ is a $T\Gamma$ -groupoid.

Thus, we obtain a category whose objects are all actions of the $T\Gamma$ -groupoid Γ denoted by $T\Gamma GpdOp(\Gamma)$. The objects of this category are actions (X, w) and a morphism from (X, w) to (X', w') is given by the following commutative diagram.

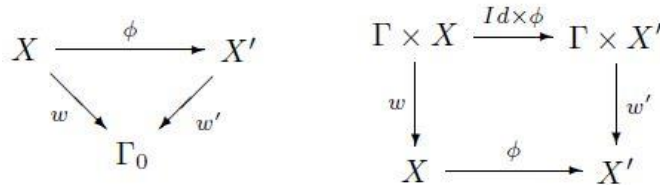


Figure 3. The morphism of actions from (X, w) to (X', w') .

The maps α and β maps are given with $\alpha(\phi) = (X, w)$ and $\beta(\phi) = (X', w')$, respectively. A identity map is defined by $1_{(X,w)}: (X, w) \rightarrow (X, w)$. Finally, composition operation is defined by the following commutative diagram.

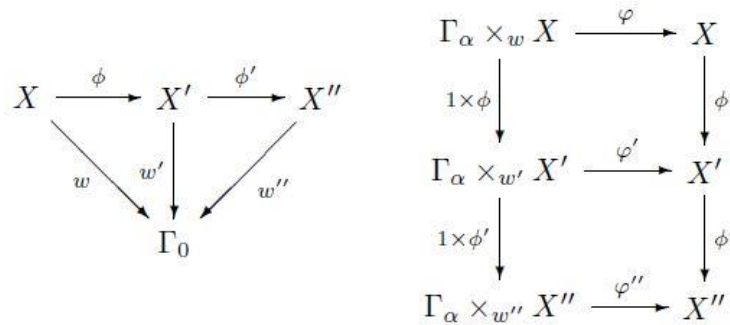


Figure 4. The composition between the morphism of actions.

Example 2.2.3: Let $p: \tilde{\Gamma} \rightarrow \Gamma$ be a morphism of $T\Gamma$ -groupoids. We assume that $X = \tilde{\Gamma}_0$ and $w = p_0: \tilde{\Gamma}_0 \rightarrow \Gamma_0$ then Γ acts $X = \tilde{\Gamma}_0$ via $w = p_0$. The action is defined by $\varphi: \Gamma_\alpha \times_{p_0} \tilde{\Gamma}_0 \rightarrow \tilde{\Gamma}_0, (a, \tilde{x}) \mapsto a \cdot \tilde{x} = \tilde{\beta}(\tilde{a})$. Since p is the covering morphism, there is unique \tilde{a} lifting of a ($\alpha(\tilde{a}) = a$) such that for $\tilde{x} \in X = \tilde{\Gamma}_0$ and $a \in \Gamma_{p_0(\tilde{x})}$, $p(\tilde{a}) = a$ and $p_0(\tilde{x}) = x$. Now we show that action conditions are satisfied. $w(a \cdot \tilde{x}) = p_0(a \cdot \tilde{x})p_0(\tilde{\beta}(\tilde{a})) = \beta(a) \cdot b$. $b \cdot (a \cdot \tilde{x}) = b \cdot \tilde{\beta}(\tilde{a}) = \tilde{\beta}(b)$ and $(b \otimes a) \cdot \tilde{x} = \tilde{\beta}(b \otimes \tilde{a}) = \tilde{\beta}(b)$ So we have that $b \cdot (a \cdot \tilde{x}) = (b \otimes a) \cdot \tilde{x}$. Finally, $1_{p_0(\tilde{x})} \cdot \tilde{x} = \tilde{\beta}(\tilde{c}) = \tilde{x}$. So, the action conditions are satisfied. Since p is the covering morphism of the $T\Gamma$ -groupoid and w is defined by p_0 , it is a topological group morphism. Similarly, it is a topological group morphism since φ is defined by $\tilde{\beta}$ target morphism of $\tilde{\Gamma}$.

3. Results

Theorem 3.1: Let Γ be a $T\Gamma$ -groupoid. $T\Gamma GpdCov(\Gamma)$ category of coverings of $T\Gamma$ -groupoid, and $T\Gamma GpdOp(\Gamma)$ category of actions of $T\Gamma$ -groupoid are equivalent.

Proof: A functor $F: T\Gamma GpdOp(\Gamma) \rightarrow T\Gamma GpdCov(\Gamma)$ is defined as follows: Suppose that Γ acts on a topological group X via $w: X \rightarrow \Gamma_0$. This action is given with $\varphi: \Gamma_\alpha \times_w X \rightarrow X, (a, m) \mapsto a \cdot m$. In this case, we have the action $T\Gamma$ -groupoid $\Gamma \bowtie X$ from Example.2.2.2. If a morphism $p: \Gamma \bowtie X \rightarrow \Gamma$ is defined by $(a, m) \mapsto a$ and $p_0 = w$ on the morphisms and on the objects, respectively, then p is a

covering morphism of $T\Gamma$ -groupoids. We have that $p((b, n) \otimes (a, m)) = p(b \otimes a, m) = b \otimes a = p(b, n) \otimes p(a, m)$, from the definition of p . Since p is defined by w on objects, we have that $p(1_w(m), m) = 1_w(m) = 1_{p(1_w(m), m)}$. So, p is a groupoid morphism and a continuous map since p is defined by the projection map. At the same time, it is a topological covering morphism, since (a, m') is only one element of $\Gamma \bowtie X$ with $\alpha(a, m') = m'$ and $p(a, m) = a$, for $a \in \Gamma(x, y)$ and $m' \in w^{-1}(x)$. Thus (p, α) is bijective. Since $p, p_0 = w$ and α are continuous, (p, α) is homeomorphism. Furthermore we have that $p((a, m) + (b, n)) = p(a + b, m + n) = a + b = p(a, m) + p(b, n)$. Therefore p also $F(X, w)$ is a $T\Gamma$ -groupoid morphism.

If (X, w) and (X', w') are actions of $T\Gamma$ -groupoid Γ , then $F(X, w)$ and $F(X', w')$ are topological coverings of $T\Gamma$ -groupoid Γ . Let these coverings be $p: \Gamma \bowtie X \rightarrow \Gamma$ and $q: \Gamma \bowtie X' \rightarrow \Gamma$. If $\phi: X \rightarrow X'$ is a morphism of topological actions, then $F(\phi) = r$ is a morphism of topological covering morphisms with $r_0 = \phi$ and $r = 1 \times \phi$. This situation is given in the following commutative diagram

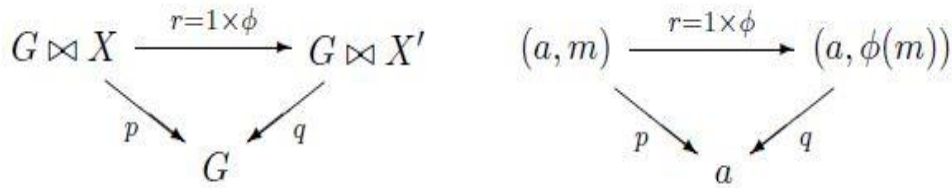


Figure 5. The morphism from p to q .

In addition, if $\phi: X \rightarrow X'$ and $\phi': X' \rightarrow X''$ are morphisms of $T\Gamma$ -groupoid actions then we have that $F(\phi' \otimes \phi) = F(\phi') \otimes F(\phi)$. For $F(X, w) = \Gamma \bowtie X, F(X', w') = \Gamma \bowtie X', F(X'', w'') = \Gamma \bowtie X'', F(\phi) = r$ and $F(\phi') = r'$, we have that $\phi' \otimes \phi: X \rightarrow X''$ and $F(\phi' \otimes \phi) = r' \otimes r = F(\phi') \otimes F(\phi)$. This situation is given in the following commutative diagram.

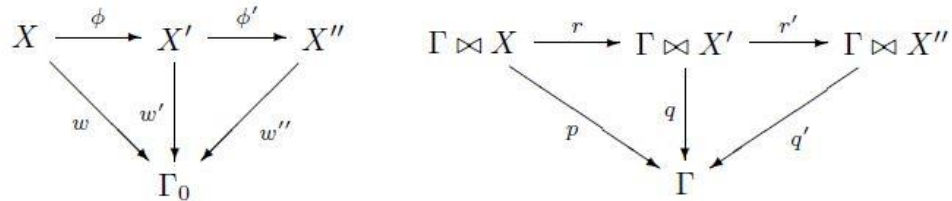


Figure 6. The composition between r and r' .

Therefore, F is a functor.

Define a functor $G: T\Gamma GpdCov(\Gamma) \rightarrow T\Gamma GpdOp(\Gamma)$ as follows:

Let $p: \tilde{\Gamma} \rightarrow \Gamma$ be a topological covering morphism of $T\Gamma$ -groupoids. If we suppose that $X = \tilde{\Gamma}_0$ and $w = p_0: \tilde{\Gamma}_0 \rightarrow \Gamma_0$ then (X, w) is an action of $T\Gamma$ -groupoid over X from example.2.2.3. Namely φ is an topological action of $T\Gamma$ -groupoid Γ over X . Thus if $p: \tilde{\Gamma} \rightarrow \Gamma$ and $q: \tilde{\Gamma}' \rightarrow \Gamma$ are topological covering morphisms of $T\Gamma$ -groupoids then $G(p)$ and $G(q)$ are topological action of $T\Gamma$ -groupoid Γ over $\tilde{\Gamma}_0$ and $\tilde{\Gamma}'_0$ topological groups via p_0 and q_0 , respectively. Let these actions be denoted by $(\tilde{\Gamma}_0, p_0)$ and $(\tilde{\Gamma}'_0, q_0)$. We known that if p and q are topological covering morphisms of $T\Gamma$ -groupoids then $r: \tilde{\Gamma} \rightarrow \tilde{\Gamma}'$ is the topological covering morphisms of $T\Gamma$ -groupoids with $p = q \otimes r$. Therefore $r_0 = \phi$ and $G(r) = \phi$ are morphisms of the topological group actions. This situation is given the following commutative diagram.

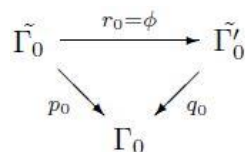


Figure 7. The morphism from p_0 to q_0 .

We see that the action is protected from the following commutative diagram since we have that $p = q \circledast r$ and $p_0 = q_0 \circledast r_0$.

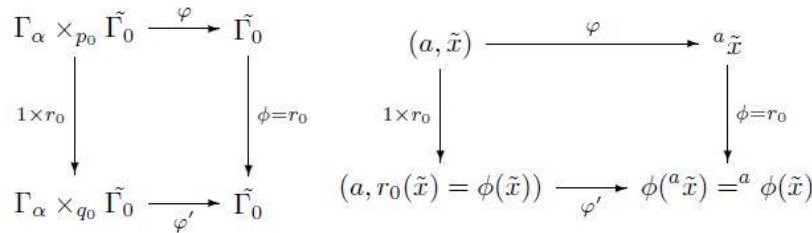


Figure 8. The morphism of the actions.

Let $r: \tilde{\Gamma} \rightarrow \tilde{\Gamma}'$ be a morphism from $p: \tilde{\Gamma} \rightarrow \Gamma$ to $q: \tilde{\Gamma}' \rightarrow \Gamma$ and let $r': \tilde{\Gamma}' \rightarrow \tilde{\Gamma}''$ be a morphism from $q: \tilde{\Gamma}' \rightarrow \Gamma$ to $p': \tilde{\Gamma}'' \rightarrow \Gamma$. Then we have that $G(r' \circledast r) = G(r') \circledast G(r)$. For $G(p) = (\tilde{\Gamma}_0, p_0)$, $G(q) = (\tilde{\Gamma}'_0, q_0)$, $G(p') = (\tilde{\Gamma}''_0, p'_0)$, $G(r) = \phi$ and $G(r') = \phi'$, $r' \circledast r: \tilde{\Gamma} \rightarrow \tilde{\Gamma}''$ a topological covering morphism of $T\Gamma$ -groupoids. So, we find $G(r' \circledast r) = \phi \circledast \phi' = G(r') \circledast G(r)$ This is seen from the following commutative diagram.

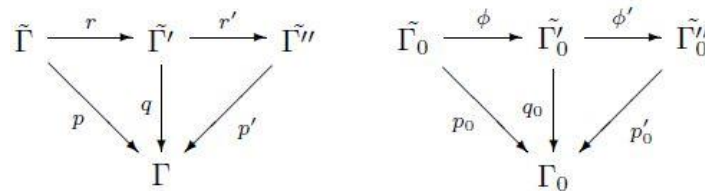


Figure 9. The composition between r and r' .

Therefore, G is a functor.

It is obvious that $FG \cong 1_{T\Gamma GpdCov(\Gamma)}$ and $GF \cong 1_{T\Gamma GpdOp(\Gamma)}$.

4. Discussion and Conclusion

Topological group-groupoids are internal categories in the category of topological groups. Coverings and actions of groupoids are also important in algebraic topology. So, it would be interesting to develop these results in terms of topological groupoids with operations and internal categories rather than special categories.

References

Brandt, H. (1926). Über ein verallgemeinerung des Gruppen begriffes. *Mathematische Annalen*, 96, 360-366. doi: 10.1007/BF01209171

Brown, R., & Danesh-Naruie, G. (1975). The fundamental groupoid as a topological groupoid. *Proceedings of the Edinburgh Mathematical Society*, 19-2(3), 237-244. doi: 10.1017/S0013091500015509

Brown, R., Danesh-Naruie, G., & Hardy, J. P. L. (1976). Topological groupoids II: Covering morphism and G-space. *Mathematische Nachrichten*, 74, 143-145. doi: 10.1002/mana.3210740110

Brown, R., & Spencer, C. B. (1976). G-groupoids, crossed modules and the fundamental groupoid of a topological group. *Proceedings of the Koninklijke Nedderlandse Akademie van Wetenschappen*, 79, 196-302. doi: 10.1016/1385-7258(76)90068-8

Brown, R. (1988). *Topology: A Geometric Account of General Topology, Homotopy Types and the Fundamental Groupoid*. Chichester, England: Ellis Horwood.

Ehresmann, C. (1958). Categories topologiques et categories differentiables. *Colloque de Geometrie Differentielle Globale, Centre Belge de Recherches Mathematiques, Bruxelles*, 137-150.

- Icen, I., & Ozcan, A. F. (2001). Topological crossed modules and G groupoids. *Algebras, Groups and Geometries*, 18, 401-410.
- Icen, I., Ozcan, A. F., & Gursoy, M. H. (2005). Topological group-groupoids and their coverings. *Indian Journal of Pure and Applied Mathematics*, 36(9), 493-502.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Farklı Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Çeşitlerinin Laboratuvar Koşullarında Bazı Fizyolojik Parametrelerinin Belirlenmesi

Esra KINA¹, Mehmet Salih ÖZGÖKÇE*¹, Aynur SADAK², Selma KIPÇAK³

¹ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, 65080, Van, Türkiye

² Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, 65080, Van, Türkiye

³ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Başkale MYO, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, 65080, Van, Türkiye

Esra KINA, ORCID No: 0000-0001-6728-3453, Mehmet Salih ÖZGÖKÇE, ORCID No: 0000-0002-6777-9149,

Aynur SADAK, ORCID No: 0000-0002-5865-6497, Selma KIPÇAK, ORCID No: 0000-0002-0563-1130

*Sorumlu yazar e-posta: msozgokce@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 28.03.2022

Kabul: 26.08.2022

Online Aralık 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1094383

Anahtar Kelimeler

Antioksidan,
Aspir çeşitleri,
Carthamus tinctorius,
Fizyolojik parametreler,
Toplam fenol

Öz: Bu çalışmada Türkiye’de son yıllarda yaygın olarak yetiştirilen farklı aspir çeşitlerinin laboratuvar koşullarında bazı fizyolojik parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde istatistiksel olarak Asol çeşidinde toplam fenol miktarının diğer çeşitlere göre daha düşük olduğu (81.33 mg/100g) bulunmuş, diğer çeşitlerde ise 273.00-392.44 mg arasında tespit edilmiştir. Şeker çeşitleri içinde Sakkaroz oranının Balcı çeşidinde 1.87 g ile en yüksek, Ayaz çeşidinde ise 0.82 g ile en düşük değerde saptanmıştır. Mineral maddeler içinden ise Fe miktarının 946.71 mg/kg ile en yüksek Ayaz çeşidinde bulunduğu belirlenmiştir. Ölçülen diğer fizyolojik parametrelerin ise çeşitler arasında istatistiksel olarak farklı olmadığı, ancak değerlerin antioksidan miktarlarının 16.58-24.97 µmol, Fruktoz miktarlarının 0.16-0.41 g/100 g, gluktoz miktarlarının 0.43-0.63 g/100 g, Ca içeriğinin %1.76-3.00, Cu miktarının 10.07-13.54 mg/kg, K, Mn ve Mg içeriklerinin sırasıyla %1.79-3.60, %96.37-105.33 ve %0.41-0.97 arasında değiştiği kaydedilmiştir.

Determination of Some Physiological Parameters of Different Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Cultivars in Laboratory Conditions

Article Info

Received: 28.03.2022

Accepted: 26.08.2022

Online December 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1094383

Keywords

Antioxidant,
Carthamus tinctorius,
Physiological parameters,

Abstract: In this study, some physiological parameters of different safflower varieties grown widely in Turkey in recent years were determined in laboratory conditions. When the data obtained were evaluated, it was found that the total amount of phenols in Asol cultivar was statistically lower (81.33 mg/100g) compared to other cultivars, and it was found to vary between 273.00-392.44 mg in other cultivars. Among the sugar varieties, the Sucrose ratio was different between the varieties, and accordingly, the highest

Safflower cultivars,
Total phenol

Sucrose value was determined with 1.87 g in Balcı variety and the lowest Sucrose value with 0.82 g in Ayaz variety. Among the mineral substances, it was determined that the amount of Fe was statistically different between the cultivars, and accordingly, the highest amount of Fe was found in Ayaz cultivar (946.71 mg/kg), the lowest in Balcı (422.83 mg/kg) and Göktürk (444.75 mg/kg) cultivars. The other physiological parameters measured were not statistically different between the cultivars, but the values were found to be 16.58-24.97 μ mol for antioxidants, 0.16-0.41 g/100 g for fructose, 0.43-0.63 g/100 g for glucose, 1.76-3.00% for Ca, and 10.07-13.54 mg/kg for Cu. It was noted that the contents of, K, Mn and Mg varied between 1.79-3.60%, 96.37-105.33% and 0.41-0.97%, respectively.

1. Giriş

Aspir, 2.200 yıldan fazla bir süre önce Çin'de kullanımına başlanan insanlığın en eski mahsullerinden biridir. Mısır mezarlarında 4000 yıldan uzun süre önce aspir tohumlarının bulunduğu bildirilmiştir (Dajue & Mündel, 1996). Aspir (*Carthamus tinctorius* L.), esas olarak tohumları yemeklik yağ, kuşyemi veya boya kaynağı ve tıbbi amaçlarda kullanılmak üzere çiçekleri için yetiştirilen Asteraceae familyasının bir üyesidir. Dünyanın kurak ve yarı kurak bölgelerinde yetişen bir ılıman kuşak bitkisidir (McPherson ve ark., 2004). Orta Doğu'ya özgüdür ve menşein İran olduğu düşünülmektedir (Knowles, 1989; McPherson ve ark., 2004; Zareie ve ark., 2011; Khalili ve ark., 2014). Aspir, iklimsel özellikleri bakımından çok seçici olmayan kurak koşullara dayanıklılık gösteren adaptasyon yeteneği yüksek bir enerji bitkisidir. Sahip olduğu bu özellikleri sayesinde her türlü ekolojik şartlarda rahatlıkla yetiştirilebilmektedir. Verimsiz araziler için uygun olduğu düşünülen bitkiler içerisinde ilk sıralarda yer almaktadır. Bitki, kuru iklimlerde gelişmesini sağlayan güçlü bir ana köke sahiptir (Dajue & Mündel, 1996). Türkiye'de de kurak ve geçiş bölgeleri için ekiminin teşvik edilmesi için uygun bir bitki olduğu söylenmektedir. Aspir yağı diğer bitkisel yağlarla karşılaştırıldığında içerdiği yüksek linoleik asit (omega-6) ile diğerlerinden ayrılmaktadır (Pongracz ve ark., 1995). Ortalama %75 linoleik asit bulduran aspir yağında aynı zamanda antioksidan etkisi ve yüksek oranda E vitamini değeri bulunan tokoferoller barındırmaktadır. Bu bitkinin fitokimyasıyla ilgili olarak, yapılan araştırmalarda, flavonoidler, feniletanoid glikozitler, kumarinler, yağ asitleri ve bitkinin çeşitli kısımlarından elde edilen steroidler gibi bir dizi aktif bileşeni saptanmıştır (Zhou ve ark., 2009). Aspir bitkisinin bitkisel yapısı, antifibroz, antidiyabetik, antitümör, anti-inflamatuar, karaciğer koruyucu, antihiperlipidemik (kandaki yüksek lipid seviyesini düşürücü ilaç), antikoagulant (kan sulandırıcı) ve antioksidan aktiviteler gibi birçok farmakolojik aktiviteye sahiptir (Delshad ve ark., 2018). Bu özelliğinden dolayı aspir bitkisi kalp ve damar hastalarına uygulanan diyetlerde kullanılmakta ve antikolesterol etkisi nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Aspir bitkisi, kalp damar rahatsızlıklarında ve travma sonucu oluşan şişliklerin ve ağrıların tedavisinde ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak kullanılmaktadır (Bocheva ve ark., 2003). Klinik çalışmalarda aspir bitkisinin vücutta kan akışına hızlandırarak kolesterolü düşürdüğü gözlenmiştir (Iwamoto ve ark., 2002). Geleneksel Tıpta ağrılı menstrüasyon, adet görmeme, doğum sonrası karın ağrısı ve kitle, travma ve eklem ağrıları gibi çeşitli rahatsızlıklarda büyük ölçüde kullanılmaktadır (Delshad ve ark., 2018). Romatizma ve felç, vitiligo hastalığı ve siyah noktalar, sedef hastalığı, ülser, balgam, zehirlenme, uyuşmuş uzuvların tedavilerin de kullanılması önerilmektedir. Modern farmakolojik ve klinik incelemelere göre aspir, pıhtılaşma, tromboz, iltihaplanma, toksisite, kanser ve benzerlerinin iyileştirilmesi için umut verici fırsatlar sunmaktadır (Delshad ve ark., 2018). Gelişmekte olan ülkelerdeki bazı kesimlerde yüksek düzeyde yetersiz beslenmenin yaygınlığına ve küresel olarak kronik hastalıkların artışına bağlı olarak beslenme bozukluklarının üstesinden gelmek için yeterince kullanılmayan gıdaların araştırılması ihtiyacı önem arz etmektedir. Yetersiz beslenmeyle mücadelede diyet ve gıda temelli yaklaşım, mikro besin açısından zengin gıdaların belirlenmesi bu bitkilerin tüketimini artırmadaki rolü için önem arz etmektedir (Tontisirin ve ark., 2002). Aspir gibi ucuz ve pişirilmesi kolay yerel olarak temin edilebilen bitkilerin beslenmede besin yetersizliğini ortadan

kaldırmaya ve bazı hastalıkları önlemede önemli rol oynayabileceği düşünülmektedir. Buna ilaveten yapraklarının önemli oranda potansiyel mineral, vitamin ve antioksidan kaynakları olduğu görülmektedir. Ancak aspir üzerine yapılan araştırmaların çoğu, tohum ve yağı üzerinde yoğunlaşırken, yapraklarında bulunan toplam fenol, antioksidan içeriği hakkında çalışmaların çok az olduğu saptanmıştır. Aspir yapraklarının büyük ölçüde göz ardı edildiği ve antioksidan potansiyeli olarak geniş çapta kullanılmadığı fark edilmiştir (Kumar ve ark., 2016).

Kuraklık, su stresi, tuz gibi çeşitli stres koşullarında farklı aspir çeşitlerinin fizyolojik parametreler açısından değerlendirilmesine yönelik birçok çalışma yürütülmüştür (Hojati ve ark., 2011; Abdallah ve ark., 2013; Erdal & Cakırlar, 2014; Gengmao ve ark., 2015; Golkar ve ark., 2019; Özkan, 2019; Yeloojeh ve ark., 2020). Ayrıca kalp ve damar hastalıkları, travmatik ağrılar vb. gibi çeşitli medikal problemlere karşı kullanılan aspir bitkisinin mineral madde, şeker, antioksidan ve toplam fenol gibi içeriklerinin farklı aspir çeşitlerinde bulunma oranlarına yönelik de birçok çalışma yapılmıştır (Qiong ve ark., 2005; Norris ve ark., 2009; Asp ve ark., 2011; Oliveira-de-Lira ve ark., 2018). Ancak bu çalışmaların büyük çoğunluğunda bitkinin daha çok tohumu ve çiçeklerinin incelendiği, yaprakları ve diğer bitki aksamalarının ise daha az araştırıldığı görülmüştür.

Bu çalışmada aspir bitkisinin yaprakları esas alınarak antioksidan, toplam fenol, mineral madde ve şeker miktarı laboratuvar koşullarında belirlenmiştir. Bu amaçla Türkiye’de yaygınlıkla üretimi yapılan beş farklı aspir çeşidi (Asol, Ayaz, Balcı, Dinçer ve Göktürk) laboratuvar koşullarında üretilerek yapraklarının mineral madde içerikleri incelenmiştir. Elde edilecek sonuçlar farklı çeşitlerin mineral madde potansiyellerinin daha iyi anlaşılması, daha az incelenen yaprak içeriklerinin ortaya çıkarılması ile literatüre katkı sağlaması, üretimde çeşit tercihi gibi çok yönlü kullanım olanakları sağlayabileceği düşünülmektedir. Aspir bitkisinin yaprak içeriklerinin potansiyellerinin iyi anlaşılması ile bitkinin sadece tohum ve çiçek tablasının değil yapraklarının da önemi vurgulanmış olacaktır.

2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada farklı aspir çeşitlerinin (Asol, Ayaz, Balcı, Dinçer ve Göktürk) laboratuvar koşullarında toplam fenol (mg), antioksidan (μmol), fruktoz, gluktoz, sakkaroz (g), Ca (Kalsiyum) (%), Fe (Demir) (mg/kg), Cu (Bakır) (mg/kg), K (Potasyum) (%), Mn (Mangan) (%), Mg (Magnezyum) (%) miktarları belirlenmiştir. Çalışma 2020 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bitki Koruma Bölümünün 21 °C sıcaklık % 65±5 nem, 16:8 aydınlık: karanlık koşullarına ayarlanmış iklim odalarında ve Bahçe Bitkileri Bölümü laboratuvarında yürütülmüştür. Önceki çalışmalarda aspir bitkisi için ideal koşulların bu sıcaklıklar olduğu belirtilmesi nedeniyle aynı şartlarda çalışılmıştır (Saeidi, 2013; Saeidi ve ark., 2015). Ekim için kullanılan beş çeşide ait tohumlar Asol ve Göktürk çeşitleri Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarla Bitkileri bölümünden, Ayaz çeşidi Bahri Bağdaş Uluslararası Tarımsal Araştırma Enstitüsünden, Balcı ve Dinçer çeşitleri Eskişehir Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsünden temin edilmiştir. Her bir çeşit için 20 adet olmak üzere 5 lt’lik saksılarda eşit miktarlarda bahçe toprağı ve torf karışımı hazırlanmış ve her bir saksıya 3 adet tohum ekilmiştir. Bitkiler 30-40 cm boya ulaştıktan sonra belirlenen parametreleri ölçmek için her bir çeşitten rastgele 5’er adet yaprak alınarak gerekli analizleri yapılmıştır.

2.1. Aspir çeşitlerinin özellikleri

Asol çeşidi Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından melezleme yolu ile geliştirilmiştir. Ülkemizde melezleme ile geliştirilmiş ilk çeşit olma özelliğini taşımaktadır. Üretim izni 30.01.2015 tarihinde alınmıştır (Arslan ve ark., 2019).

Ayaz çeşidi Bahri Bağdaş Uluslararası Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından geliştirilmiştir. Yerel ve ABD gen merkezinden temin edilen aspir popülasyonları 2007- 2012 yılları arasında Konya şartlarında Ekim ayında kışlık olarak ekilerek soğuğa dayanıklılık yönünden seleksiyona tabi tutulmuştur. Geliştirilen kışlık aspir hatlarından tohum verimi en yüksek olanı tescile sunulmuş, tescil denemeleri devam ederken Ayaz adı ile üretim izni alınmıştır (Anonim, 2021).

Balcı çeşidi Eskişehir Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından seleksiyon yöntemiyle ıslah edilmiştir. Bu çeşit 2011 yılında tescil edilmiştir (Arslan ve ark., 2019).

Dinçer çeşidi Eskişehir Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü tarafından 1983 yılında tescil edilmiştir (Arslan ve ark., 2019).

Göktürk çeşidi Bahri Dağdaş Uluslararası Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından geliştirilmiştir. Bu çeşit 2016 yılında tescil edilmiştir (Arslan ve ark., 2019).

2.2. Toplam fenol ve antioksidan miktarı analizi

Toplam fenol içeriği ve toplam antioksidan miktarı FRAP yöntemine göre saptanmıştır (Swain & Hillis 1959; Benzie & Strain, 1996).

2.3. Şeker miktarı analizi

Alınan yaprak örneklerinden homojenizatör yardımıyla elde edilen aspir suyu 2 dakika 12000 rpm'de santrifüj edilerek ve SEP-PAK C18 kartuşundan geçirilmiştir. Filtre edilmiş örnekler şekerler μ bondapak-NH₂ kolonu kullanılarak %85'lik asetonitril sıvı faz yardımıyla refraktif indeks detektörüne sahip Gıda Kontrol Laboratuvarına ait HPLC cihazında okutulmuştur. Konsantrasyonların hesaplanması dışarıdan verilen standartlara göre yapılmıştır.

2.4. Mineral madde içerik analizi (Ca, K, Mg, Cu, Fe, Mn) (mg/kg)

Mineral madde içerikleri kuru yakma yöntemine göre hazırlanıp, K, Ca, Mg, Fe, Mn ve Cu elementlerinin belirlenmesi Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre yardımıyla tespit edilmiştir (Kacar, 1984).

2.5. Verilerin değerlendirilmesi

Çalışmada elde edilen veriler tek yönlü varyans analizi (*one-way ANOVA, Tukey*)'ne göre test edilerek çeşitler arasındaki farklılıklar tespit edilmiştir (SPSS, 2019).

3. Bulgular

Farklı yöntemlere göre yaprak örneklerinden elde edilen fizyolojik parametreler Çizelge 1-3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre toplam fenol miktarı çeşitler arasında istatistiksel olarak farklı bulunmuştur ($P < 0.05$). En düşük toplam fenol miktarı 81.33 mg olarak Asol çeşidinden elde edilmiştir. Diğer çeşitlerde ise 273.00- 392.44 mg değer arasında değiştiği saptanmıştır (Çizelge 1). Bütün çeşitler için antioksidan miktarı 17.77-24.97 μ mol arasında değiştiği ve çeşitler arasında istatistiksel bir fark bulunmadığı saptanmıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Beş farklı aspir çeşidinden elde edilen toplam fenol ve antioksidan değerleri

Çeşit	N	Toplam Fenol miktarı (mg)	Antioksidan miktarı (μ mol)
ASOL	5	81.33 \pm 9.62 b*	17.77 \pm 3.36 a
AYAZ	5	298.00 \pm 36.00 a	19.20 \pm 1.51 a
BALCI	5	273.00 \pm 32.27 a	16.58 \pm 2.54 a
DİNÇER	5	392.44 \pm 47.18 a	24.97 \pm 2.36 a
GÖKTÜRK	5	331.33 \pm 40.82 a	21.97 \pm 1.75 a

* Sütunlarda aynı harf ile gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemsizdir ($P < 0.05$)

Çalışmada, fruktoz, gluktoz ve sakkaroz şekerleri incelenmiş ve çeşitler arasında 0.16-0.41 g arasında değişen fruktoz ve 0.43-0.63 g arasında değişen gluktoz oranlarının istatistiksel olarak benzer oranlarda olduğu tespit edilirken, sakkaroz oranının farklı olduğu bulunmuştur ($P < 0.05$). En yüksek sakkaroz miktarı 1.87 g ile Balcı çeşidinde, en düşük değer ise 0.82 g ile Ayaz çeşidinde saptanmıştır ($P < 0.05$) (Çizelge 2).

Çizelge 2. Beş farklı aspir çeşidinden elde edilen şeker değerleri

Çeşit	N	Fruktoz (g)	Gluktoz (g)	Sakkaroz (g)
ASOL	5	0.32 ± 0.09 a*	0.63 ± 0.12 a	1.35 ± 0.30 ab
AYAZ	5	0.22 ± 0.07 a	0.44 ± 0.11 a	0.82 ± 0.24 b
BALCI	5	0.41 ± 0.07 a	0.60 ± 0.10 a	1.87 ± 0.31 a
DİNÇER	5	0.21 ± 0.03 a	0.43 ± 0.09 a	1.10 ± 0.17 ab
GÖKTÜRK	5	0.16 ± 0.05 a	0.49 ± 0.04 a	1.25 ± 0.13 ab

* Sütunlarda aynı harf ile gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiki olarak önemsizdir ($P < 0.05$)

Elde edilen mineral madde miktarları Çizelge 3’de verilmiştir. Genel olarak incelenen element miktarlarının, demir dışında, çeşitler arasında istatistiksel olarak farklı olmadıkları görülmektedir ($P < 0.05$). Kalsiyum oranının % 1.76-3.00, bakır miktarının 10.07-13.54 mg/kg, potasyum oranının %1.79-3.60, Mangan oranının %96.37-105.33 ve Mağnezyum oranının %0.41-0.97 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 3). Demir miktarının en yüksek Ayaz çeşidinde 946.71 mg/kg, diğer çeşitlerde ise istatistiksel olarak benzer oranlarda olmak üzere 364.65-660.8 mg/kg arasında değiştiği bulunmuştur (Çizelge 3).

Çizelge 3. Beş farklı aspir çeşidinden elde edilen mineral madde değerleri

Çeşit	N	Ca (%)	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)
ASOL	5	2.90 ± 0.18 a	364.65 ± 25.51 b	13.54 ± 1.10 a
AYAZ	5	2.98 ± 0.23 a	946.71 ± 75.98 a	11.14 ± 0.65 a
BALCI	5	1.76 ± 0.79 a	422.83 ± 38.45 b	10.07 ± 0.89 a
DİNÇER	5	3.00 ± 0.05 a	660.86 ± 24.33 b	12.91 ± 2.60 a
GÖKTÜRK	5	2.56 ± 0.27 a	444.75 ± 16.83 b	12.33 ± 0.94 a
	N	K (%)	Mn (%)	Mg (%)
ASOL	5	3.60 ± 0.39 a*	98.29 ± 5.68 a	0.70 ± 0.04 a
AYAZ	5	2.87 ± 0.57 a	96.37 ± 9.91 a	0.97 ± 0.29 a
BALCI	5	1.79 ± 0.85 a	99.16 ± 5.65 a	0.41 ± 0.21 a
DİNÇER	5	3.35 ± 0.19 a	101.80 ± 9.67 a	0.59 ± 0.04 a
GÖKTÜRK	5	3.16 ± 0.35 a	105.33 ± 2.02 a	0.59 ± 0.10 a

* Sütunlarda aynı harf ile gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiki olarak önemsizdir ($P < 0.05$)

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada tespit edilen antioksidan miktarları farklı çeşitlere göre 16.58-24.97 $\mu\text{mol TE/g}$ arasında değişmiştir. Benzer yöntemle (FRAP) yapılan araştırmalarda çeşit ismi belirtilmeksizin aspir bitkisinin yapraklarında tespit edilen antioksidan miktarları 10, 20 ve 30 yaprak örneklerinde sırasıyla 1.76, 2.29 ve 2.67 $\mu\text{mol TE/g}$ (Del-Toro-Sánchez ve ark., 2021) bulunurken, diğer bir araştırmada 10 cm ’lik sürgün üstünde bulunan yapraklardan 28.00 $\mu\text{mol TE/g}$ (Peiretti ve ark., 2017) arasında tespit edilmiştir.

Fakat Del-Toro-Sánchez ve ark. (2021) tarafından yapılan aynı çalışmada antioksidan miktarını belirlemek için kullanılan ABTS yönteminin sonuçları (18.20 $\mu\text{mol TE/g}$) çalışmamıza benzerlik göstermiştir. Çeşit farklılıklarından dolayı sonuçların değişkenlik göstermiş olabileceği düşünülmektedir. Çalışmalarında kullanılan analiz yönteminin (DPPH, ABTS) farklılığından dolayı daha düşük değerlerin saptandığı birkaç çalışma mevcuttur (Kumar ve ark., 2016; Hudz ve ark., 2017).

Çalışmada toplam fenol miktarı çeşitlere göre 81.33-392.44 mg arasında değişmiştir. Benzer bir çalışmada dört farklı aspir çeşidinin yapraklarında toplam fenol miktarları bu

çalışmada elde edilen miktarlar arasında olmak üzere 119.30-140.88 mg arasında tespit edilmiştir (Kumar ve ark., 2016). Buna karşılık tuz stresine maruz kalan aspir bitkisinin kullanıldığı çeşitler üstünde yapılan diğer bir çalışmada çok daha düşük değerler bulunmuştur (Abdallah ve ark., 2013). Bunun nedeni stres faktörüyle ilişkilendirilebilir. Moumen ve ark. (2015) tarafından yürütülen bir çalışmada, farklı aspir çeşitlerinin tohumlarında tespit edilen toplam fenol miktarları ile bu çalışma sonuçları kıyaslandığında yapraktaki toplam fenol miktarının tohumda tespit edilen miktardan nispeten daha yüksek olduğu bulunmuştur. Çalışmada Shardo, Cartafri, Cartamar ve Ranco çeşitlerinde sırasıyla 79.50, 118.20, 125.80 ve 143.70 mg/kg fenol tespit edilmiştir (Moumen ve ark., 2015).

Bu çalışmada mineral madde içerikleri belirlenmiş ve yaprakların Ca, K, Mg, Cu, Fe ve Mn içerikleri elde edilmiştir. Yapraklarda yeterli veya normal olarak kabul edilen mineral madde sınırları Munson (1997) tarafından aşağıdaki şekilde belirlenmiştir: K: %1.5-5,50, Ca: %1.00-4.00, Mg: 0.25-1.00, Cu: 5-30 mg/kg, Fe: 100-500 mg/kg, Mn: 20-300 mg/kg. Bu çalışma sonunda saptanan mineral maddelerden Fe dışındaki Ca, Cu, K, Mn ve Mg oranları Munson (1997)'un belirlediği sınır değerler arasında bulunmuştur.

Demir elementinin sınır değerleri olan 100-500 mg/kg değerleri Ayaz ve Dinçer çeşitlerinde sırasıyla 946.71 ve 660.86 mg/kg oranlarında saptanmıştır. Diğer çeşitlerde normal değerler arasında bulunan Fe miktarındaki bu farklılığın çeşit özelliklerinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Beş farklı aspir çeşidinin yapraklarından mineral madde belirlenmesine yönelik yapılan bir çalışmada sırasıyla Ca 3.28-5.08 mg/g, K 11.48-21.30 (%) ve Mg 14.29-21.55 (%) değerlerinde tespit edilmiştir (Moatshe ve ark., 2020). Bu değerler bu çalışma sonuçları ile kıyaslandığında Ca dışındaki değerlerin belirgin bir şekilde yüksek olduğu görülmektedir. Bu farklılığın bitkilerin yetiştirilme ortamından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada bitkiler laboratuvar ortamında yetiştirilirken, incelenen kaynaktan arazi koşullarında yetişmiş bitkilerin yaprakları alınmıştır. Bu farklılıklardan, doğal ortamında aspir bitkisinin özellikle K ve Mg oranlarının daha yüksek olduğu sonucu çıkarılabilir.

Altı farklı aspir çeşidinde şeker oranını belirlemeye yönelik yapılan bir çalışmada şeker miktarının 0-0.50 mg/g arasında değiştiği görülmüştür (Javed ve ark., 2014). Bu çalışmada elde edilen fruktoz, gluktoz ve sakkaroz oranlarıyla kıyaslandığında (0.16-1.87 g aralığında) sonuçların birbirine benzerlik gösterdiği görülmektedir. Şeker oranının 0.029 g bulunduğu başka bir çalışma sonuçları da (Gadallah, 2000) bu çalışma sonuçlarına çok yakın bulunmuştur.

Genel anlamda bir değerlendirme yapıldığında bu çalışmada beş farklı aspir çeşidinin mineral madde içerikleri ile toplam fenol, antioksidan ve şeker oranları detaylı olarak tespit edilmiş, sonuçların benzer araştırma sonuçlarına benzediği veya nispeten farklı olduğu bulunmuştur. Tohum üzerine yapılan araştırma sonuçları ile kıyaslamalar sonucu aspir bitkisinin yapraklarının da değerlendirilmesinin gerektiği kanaatine varılmıştır. Çalışmada ele alınan çeşitlerin birbirleri ile kıyaslamaları ayrıntılı olarak yapıldığı için üretim çalışmalarında hangi çeşitlerin tercih edilebileceğine ilişkin temel bilgiler elde edilmiştir. Ayrıca yaprakların içerisinde barındırdığı metabolit bileşiklerin yoğunluğuna bağlı olarak doğrudan tüketim, medikal çalışmalar gibi farklı amaçlarla da değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, FDK-2019-8280 proje kodu ile Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi BAP koordinasyon birimi tarafından desteklenen projeden elde edilen verilerin bir kısmından üretilmiştir.

Kaynakça

- Abdallah, S. B., Rabhi, M., Harbaoui, F., Zar-kalai, F., Lachâal, M., & Karray-Bouraoui, N. (2013). Distribution of phenolic compounds and antioxidant activity between young and old leaves of *Carthamus tinctorius* L. and their induction by salt stress. *Acta Physiologiae Plantarum*, 35(4), 1161-1169. doi: 10.1007/s11738-012-1155-z
- Anonim. (2021). Yeni kışlık aspir çeşidimiz AYAZ üretim izni almıştır. (Bahri Dağdaş Uluslararası Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Konya.) <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/bahridagdas/Duyuru/8/Yeni-Kislik-Aspir-Cesidimiz-Ayaz-Uretim-Izni-Almistir> Erişim tarihi: 08.03.2022.
- Arslan, B., Çakır, H., & Culpan, E. (2019, Aralık). *Yeni geliştirilen aspir (Carthamus tinctorius L.) çeşitlerinin bazı özellikleri bakımından karşılaştırılması*. 2. Uluslararası 19 Mayıs Yenilikçi Bilimsel Yaklaşımlar Kongresi, Samsun.
- Asp, M. L., Collene, A. L., Norris, L. E., Cole, R. M., Stout, M. B., Tang, S. Y., & Belury, M. A. (2011). Time-dependent effects of safflower oil to improve glycemia, inflammation and blood lipids in obese, post-menopausal women with type 2 diabetes: a randomized, double-masked, crossover study. *Clinical Nutrition*, 30(4), 443-449. doi: 10.1016/j.clnu.2011.01.001
- Benzie, I. E. F., & Strain, J. J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of ‘‘antioxidant power’’: the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239(1), 70-76. doi: 10.1006/abio.1996.0292
- Bocheva, A., Mikhova, B., Taskova, R., Mitova, M., & Duddeck, H. (2003). Antiinflammatory and analgesic effects of *Carthamus lanatus* aerial parts. *Fitoterapia*, 74(6), 559-563. doi: 10.1016/S0367-326X(03)00150-3
- Delshad, E., Yousefi, M., Sasannezhad, P., Rakhshandeh, H., & Ayati, Z. (2018). Medical uses of *Carthamus tinctorius* L.(Safflower): A comprehensive review from traditional medicine to modern medicine. *Electronic Physician*, 10(4), 6672. doi: 10.19082/6672
- Del-Toro-Sánchez, C. L., Rodríguez-Félix, F., Cinco-Moroyoqui, F. J., Juárez, J., Ruiz-Cruz, S., Wong-Corral, F. J., & Tapia-Hernández, J. A. (2021). Recovery of phytochemical from three safflower (*Carthamus tinctorius* L.) by-products: Antioxidant properties, protective effect of human erythrocytes and profile by UPLC-DAD-MS. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(9), e15765. doi: 10.1111/jfpp.15765
- Erdal, Ş. C., & Cakirlar, H. (2014). Impact of salt stress on photosystem II efficiency and antioxidant enzyme activities of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) cultivars. *Turkish Journal of Biology*, 38(4), 549-560. doi: 0.3906/biy-1401-33
- Gadallah, M. A. A. (2000). Effects of acid mist and ascorbic acid treatment on the growth, stability of leaf membranes, chlorophyll content and some mineral elements of *Carthamus tinctorius*, the safflower. *Water, Air, and Soil pollution*, 118(3), 311-327. doi: 10.1023/A:1005191220530
- Gengmao, Z., Yu, H., Xing, S., Shihui, L., Quanmei, S., & Changhai, W. (2015). Salinity stress increases secondary metabolites and enzyme activity in safflower. *Industrial Crops And Products*, 64, 175-181. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.10.058
- Golkar, P., Taghizadeh, M., & Yousefian, Z. (2019). The effects of chitosan and salicylic acid on elicitation of secondary metabolites and antioxidant activity of safflower under in vitro salinity stress. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture (PCTOC)*, 137(3), 575-585. doi: 10.1007/s11240-018-1427-4
- Hojati, M., Modarres-Sanavy, S. A. M., Karimi, M., & Ghanati, F. (2011). Responses of growth and antioxidant systems in *Carthamus tinctorius* L. under water deficit stress. *Acta physiologiae plantarum*, 33(1), 105-112. doi: 10.1007/s11738-010-0521-y

- Hudz, N., Ivanova, R., Brindza, J., Grygorieva, O., Schubertová, Z., & Ivanišová, E. (2017). Approaches to the determination of antioxidant activity of extracts from bee bread and safflower leaves and flowers. *Potravinárstvo Slovak Journal of Food Sciences*, 11(1), 480-488. doi: 10.5219/786
- Iwamoto, M., Kono, M., Kawamoto, D., Tomoyori, H., Sato, M., & Imaizumi, K. (2002). Differential effect of walnut oil and safflower oil on the serum cholesterol level and lesion area in the aortic root of apolipoprotein E-deficient mice. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 66(1), 141-146. doi: 10.1271/bbb.66.141
- Javed, S., Bukhari, S. A., Ashraf, M. Y., Mahmood, S., & Iftikhar, T. (2014). Effect of salinity on growth, biochemical parameters and fatty acid composition in safflower (*Carthamus tinctorius* L.). *Pakistan Journal of Botany*, 46(4), 1153-158. doi: 10.1016/j.foodchem.2011.07.085
- Kacar, B. (1984). *Bitki Besleme Uygulama Kılavuzu*. Ankara, Türkiye: Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 900. Uygulama Kılavuzu, 214.
- Khalili, M., Pour-Aboughadareh, A., Naghavi, M. R., & Mohammad-Admini, E. (2014). Evaluation of drought tolerance in safflower genotypes based on drought tolerance indices. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 42(1), 214-218. doi: 10.15835/nbha4219331
- Knowles, P. F. (1989). Safflower. In G. Robbelen, R. K. Downey, A. Ashri (Eds.), *Oil Crops of the World, their Breeding and Utilization* (pp. 363-374). New York, USA: McGraw Hill.
- Kumar, E. S., Kuna, A., Padmavathi, P., Rani, C. V. D., Sarkar, S., & Sowmya, M. (2016). Changes in antioxidant content in selected cultivars of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) leaves during different stages of maturity. *The Indian Society Of Oilseeds Research*, 33(1), 51-55.
- Dajue, L & Mündel, H. H. (1996). *Safflower, Carthamus tinctorius L. Promoting the Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops*. Rome, Italy: Gatersleben/International Plant Genetic.
- McPherson, M. A., Good, A. G., Topinka, L. & Hall, L. M. (2004). Theoretical hybridization potential of transgenic safflower (*Carthamus tinctorius* L.) with weedy relatives in the New World. *Canadian Journal of Plant Science*, 84(3), 923-934. doi: 10.4141/P03-150
- Moatshe, O. G., Emongor, V. E., & Mashiqa, P. K. (2020). Genotype effect on proximate and mineral analysis of safflower as a green leafy vegetable. *Journal of Agricultural Science*, 12(11), 260-267. doi: 10.5539/jas.v12n11p260
- Moumen, B. A., Mansouri, F., Richard, G., Abid, M., Fauconnier, M. L., Sindic, M., & Serghini Caid, H. (2015). Biochemical characterisation of the seed oils of four safflower (*Carthamus tinctorius*) varieties grown in north-eastern of Morocco. *International Journal of Food Science & Technology*, 50(3), 804-810. doi: 10.1111/ijfs.12714
- Munson, R. D. (1997). Principles of plant analysis. In Y. P. Kalra (Ed.), *Handbook of Reference Methods For Plant Analysis* (pp. 1-25). Washington, USA: CRC press.
- Norris, L. E., Collene, A. L., Asp, M. L., Hsu, J. C., Liu, L. F., Richardson, J. R., & Belury, M. A. (2009). Comparison of dietary conjugated linoleic acid with safflower oil on body composition in obese postmenopausal women with type 2 diabetes mellitus. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 90(3), 468-476. doi: 10.3945/ajcn.2008.27371
- Oliveira-de-Lira, L., Santos, E. M. C., De Souza, R. F., Matos, R. J. B., Silva, M. C. D., Oliveira, L. D. S., & Souza, S. L. D. (2018). Supplementation-dependent effects of vegetable oils with varying fatty acid compositions on anthropometric and biochemical parameters in obese women. *Nutrients*, 10(7), 932. doi: 10.3390/nu10070932
- Özkan, A. (2019). Changes in growth parameters, oil yield, fatty acid composition and mineral content of two safflower (*Carthamus tinctorius* L.) genotypes in response to water

- stress. *Applied Ecology and Environmental Research*, 18(1), 499-51. doi: 10.15666/aeer/1801_499514
- Peiretti, P. G. (2017). Nutritional Aspects and Potential Uses of Safflower (*Carthamus Tinctorius* L.) in Livestock. In P. Gorawala, S. Mandhatri (Eds.), *Agricultural Research Updates* (pp. 3-22). New York, USA: Nova Science Publishers.
- Pongracz, G., Weiser, H., Matzinger, D. (1995). Tocopherole, antioxidation der natur. *Lipid Science and Technology*, 97(3), 90-104.
- Qiong, Z., Jian-hua, P., & Xiang-nong, Z. (2005). A clinical study of Safflower Yellow injection in treating coronary heart disease angina pectoris with Xin-blood stagnation syndrome. *Chinese Journal of Integrative Medicine*, 11(3), 222-225. doi: 10.1007/BF02836509
- Saeidi, H. (2013). Population dynamic of the safflower fly, *Acanthophilus Helianthi* Rossi (Diptera: Tephritidae) in Gachsaran Region, Iran. *Entomology, Ornithology and Herpetology*, 2(103), 1-4. doi: 10.4172/2161-0983.1000103
- Saeidi, K., Mirfakhraei, S., & Mehrkhou, F. (2015). Growth and development of *Acanthophilus helianthi* (Diptera: Tephritidae) feeding on safflower, *Carthamus tinctorius*. *Notulae Scientia Biologicae*, 7(2), 244-249. doi: 10.15835/nsb.7.2.9521
- SPSS, (2019). IBM Corp. Released. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 26.0. Armonk, NY: IBM Corp.
- Swain, T., Hillis, W. E. (1959). The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I.-The quantitative analysis of phenolic constituents. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 10(1): 63-68. doi: 10.1002/jsfa.2740100110
- Tontisirin, K., Nantel, G., & Bhattacharjee, L. (2002). Food-based strategies to meet the challenges of micronutrient malnutrition in the developing world. *Proceedings of the Nutrition Society*, 61(2), 243-250. doi: 10.1079/PNS2002155
- Yeloojeh, K. A., Saeidi, G., & Sabzalian, M. R. (2020). Drought stress improves the composition of secondary metabolites in safflower flower at the expense of reduction in seed yield and oil content. *Industrial Crops and Products*, 154, 112496. doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112496
- Zareie, S., Golkar, P., Mohammadi-Nejad, G. (2011). Effect of nitrogen and iron fertilizer on seed yield and yield components of safflower genotypes. *African Journal of Agricultural Research*, 6(16), 3924-3929. doi: 10.5897/AJAR11.683
- Zhou, F. R., Zhao, M. B., & Tu, P. F. (2009). Simultaneous determination of four nucleosides in *Carthamus tinctorius* L. and Safflower injection using high-performance liquid chromatography. *Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences*, 18(4), 326. doi: 1003-1057(2009)4-326-05



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Biyogübre Uygulamaları ve İnorganik Gübrelemenin Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Bitkisinin Bazı Agronomik Özellikleri Üzerine Etkisi

Muhammed Said YOLCI*, Rüveyde TUNÇTÜRK

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, 65080, Van, Türkiye
Muhammed Said YOLCI, ORCID No: 0000-0002-5304-7342, Rüveyde TUNÇTÜRK, ORCID No: 0000-0002-7995-0599

*Sorumlu yazar e-posta: musayol65@gmail.com

Makale Bilgileri

Geliş: 23.06.2022
Kabul: 26.08.2022
Online Aralık 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1134728

Anahtar Kelimeler

Agronomi,
Aspir,
Biyogübre,
İnorganik gübre,
Verim

Öz: Bu çalışma, Van ekolojik koşullarında biyogübre uygulamaları ve inorganik gübrelemenin aspir (*Carthamus tinctorius* L.) bitkisinin bazı agronomik özellikleri üzerine etkilerini belirlemek amacıyla 2020 ve 2021 yılları yazlık yetiştirme döneminde sulu koşullarda yürütülmüştür. Araştırma Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi deneme alanlarında Tesadüf Bloklarında Bölünmüş Parseller Deneme Deseni' ne göre 3 tekrarlamalı olarak düzenlenmiştir. Denemede, beş farklı biyogübre (*Frateuria aurantia* (B₁), *Bacillus megaterium* (B₂), *Azospirillum lipoferum* (B₃), *Chlorella saccharophila* (B₄) ve *Lactobacillus casei* + *Rhodopseudomonas palustris* + *Saccharomyces cerevisiae* + *Lactococcus lactis mikroorganizmalarından oluşan karışım gübre* (B₅)) ile farklı NP (azot+fosfor) gübre dozları (kontrol, %100 NP (NP₁₀₀) tam doz (optimum) olarak dekara 15 kg saf azot (Amonyum sülfat (%21) ve 8 kg saf fosfor (TSP (%42))); % 50 NP (NP₅₀) azaltılmış doz olarak dekara 7.5 kg saf azot (Amonyum sülfat (%21) ve 4 kg saf fosfor (Triple süper fosfat (%42)) olacak şekilde gübre uygulanmıştır. Araştırmada, bitki boyu, ilk dal yüksekliği, bitki başına dal sayısı, bitki başına tabla sayısı, tabla çapı, tabla başına tohum sayısı, bin tohum ağırlığı ve tohum verimi gibi bazı agronomik parametreler incelenmiştir. Araştırmada, birleştirilmiş yıllar ortalamasına göre en yüksek tohum verimi 260.22 kg/da ile NP₁₀₀ gübre dozu ve B₁ bakteri uygulamalarının yapıldığı parsellerden tespit edilirken, en düşük tohum verimi 112.40 kg/da ile NP gübre ve biyogübre uygulamalarının yapılmadığı (kontrol) parsellerden tespit edilmiştir.

The Effect of Biofertilizer Applications and Inorganic Fertilization on Some Agronomic Properties of Safflower (*Carthamus tinctorius* L.)

Article Info

Recieved: 23.06.2022
Accepted: 26.08.2022
Online December 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1134728

Keywords

Agronomy,
Biofertilizer,
Inorganic fertilizer,
Safflower,
Yield

Abstract: This study was carried out in irrigated conditions during the summer growing season of 2020 and 2021 to determine the effects of biofertilizer applications and inorganic fertilization on some agronomic properties of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) in Van ecological conditions. The experiment was set up as randomized block design in 3 replicates at the Faculty of Agriculture, Van Yüzüncü Yıl University. The mixture of five different biofertilizers (*Frateuria aurantia* (B₁), *Bacillus megaterium* (B₂), *Azospirillum lipoferum* (B₃), *Chlorella saccharophila* (B₄) and mixture of *Lactobacillus casei* + *Rhodopseudomonas palustris* + *Saccharomyces cerevisiae* + *Lactococcus lactis* microorganisms (B₅)) different NP (nitrogen+phosphorus) fertilizer doses (control, 100% NP (NP₁₀₀) as full dose (optimum) 15 kg of pure nitrogen (Ammonium sulfate (21%) and 8 kg of pure phosphorus (TSP (42%)) per decare); %7.5 kg of pure nitrogen

(Ammonium sulfate (21%) and 4 kg of pure phosphorus (TSP (42%)) were applied as 50 NP (NP₅₀) reduced dose per decare. Several agronomic parameters including plant height, first branch height, number of branches per plant, number of heads per plant, diameter of the tray, number of seeds per head, weight of thousand seeds and seed yield were measured. In the study, the highest seed yield with 260.22 kg/da according to the combined years average was determined from the plots where NP₁₀₀ fertilizer dose and B₁ bacteria applications were made, while the lowest seed yield was 112.40 kg/da from the plots where NP fertilizer and biofertilizer applications were not applied (control).

*Bu çalışma doktora tezinden derlenerek hazırlanmıştır.

1. Giriş

Dünya genelinde nüfusun artışıyla birlikte gıda ihtiyacının artması, beslenmede öncelikli olarak bitkisel üretimde birim alandan elde edilen ürünün artırılmasını gündeme getirmektedir. Yağ açığının ve dışa bağımlılığın artması, yağ bitkisi üretiminin ve çeşitliliğinin artırılmasını elzem hale getirmektedir. 2020 yılında dünya genelinde yağ bitkileri toplam üretim miktarının 610.1 milyon ton olduğu ve 2019 yılına göre %3.8 oranında artış gösterdiği bildirilmektedir (FAO, 2021). Ülkemizde 2020 yılı yağ bitkileri üretim alanının 8.9 milyon dekar civarı, üretim miktarının ise 3.5 milyon ton civarında olduğu (TÜİK, 2021) ve 2020 yılında aspir bitkisi üretim alanının 151 bin dekar civarında, üretim miktarının ise 21 bin ton civarında olduğu bildirilmektedir. Ülkemizde son altı yıl (2015-2020) içerisinde aspir bitkisinin üretim alanı ve miktarında azalmaların olduğu görülmektedir (TÜİK, 2021).

Türkiye’de aspir tarımı en fazla İç Anadolu, Ege ve Akdeniz Bölgeleri’nde yapılırken, en az Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri’nde yapılmaktadır. Ülkemizde en yüksek tohum verimine sahip illerimiz Adana (200 kg/da), Burdur (192 kg/da), Çanakkale (185 kg/da), Antalya (181 kg/da) ve Muş (180 kg/da)’tur. Aspir, Asteraceae=Compositae (papatyagiller) familyasında, *Carthamus* cinsine ait olan bir türdür. Dünya genelinde yayılış alanı gösteren *Carthamus* cinsine ait 25 tür bilinmektedir (Singh & Nimbkar, 2006). Türkiye’de *Carthamus tinctorius* türünün doğal yayılış alanı bulunmamakta ancak *Carthamus* cinsine ait 8 tür ve 2 alt tür olmak üzere toplamda 10 takson yer almaktadır. Ülkemizde aspir olarak sadece *Carthamus tinctorius* türünün kültürü yapılmaktadır (Arslan ve ark., 2010). Aspir bitkisi yalancı safran, zaferan, boyacı safranı olarak bilinen, geniş yapraklara sahip sarı, turuncu, kırmızı, beyaz ve krem gibi renklerde çiçekleri olan, dikenli veya dikensiz formlara sahip 100 cm’ye ulaşabilen boyu ile tek yıllık bir bitkidir. Dikenli formlarının dikensiz formlara göre daha yüksek yağ oranına ve daha düşük çiçek miktarına sahip olduğu bilinmektedir. Aspir, tohumlarında %30-50 arasında değişen oleik ve linoleik asitleri barındıran, kurak bölgelerde yetiştirilmeye elverişli bir bitkidir (Babaoğlu, 2005).

Aspir bitkisinin vejetatif aksamı Hindistan ve Pakistan’da köri, salata, yemek ve çorbalarda tüketildiği, taze kurutulmuş fidelerin ve tohum kabuklarının silaj, yem ve saman olarak hayvan beslemesinde kullanıldığı, hasat edilmiş aspirin biyogaz üretiminde substrat amaçlı, Latin Amerika, Japonya ve Batı Avrupa’da kesme çiçek olarak değerlendirildiği bildirilmektedir (Adamska & Biernacka, 2021; Cañçelik, 2021; Gomashe ve ark., 2021).

Bitkisel üretimin artırılması büyük çoğunlukla sentetik gübrelerin yeterli miktarda ve doğru zamanda kullanımıyla ilişkilidir. Bitki yetiştiriciliğinde gübre uygulamaları; bitkinin çeşidine, ekim tarihine, ekim alanının toprak ve iklim faktörlerine göre değişkenlik göstermektedir. Gübreleme yapılmadan önce toprak analizinin yapılması ve ekimi yapılacak bitkinin ihtiyaç duyduğu gübre ve dozunun tespit edilmesi önemli bir adımdır.

Azot, bitkilerin büyüme ve gelişimlerinde görev alan proteinler başta olmak üzere birçok yapının temel taşı olarak görev yapmakta ve bu sebeple bitki yetiştiriciliğinde başvurulan ilk gübre olmaktadır. Fosfor elementi bitkiler için önemli makro besin elementlerindedir. Fosforlu gübre uygulamaları bitkisel üretimde azottan sonra ikinci sırada yer almaktadır. Farklı araştırmacıların farklı bitkiler üzerine yaptıkları çalışmalarda azot ve fosfor uygulamalarının bitkinin büyüme ve gelişimlerini arttırdığı bildirilmiştir (Arslan & Bayraktar, 2016; Karaca, 2017; Demir & Karaca, 2018; İçen, 2019). Kimyasal gübre kullanımının artışına bağlı olarak ekolojik dengelerin bozulması ve yararlarıyla birlikte zararlı yönlerinin gün yüzüne çıkmaya başlamasıyla alternatif gübre arayışı ortaya çıkmıştır.

Biyogübreler (mikroorganizmal gübre); bakteri, alg, fungus gibi mikroorganizmaların tek başlarına veya farklı kombinasyonlarına verilen genel addır (Kumar ve ark., 2017). Biyogübreler, tohumla, bitki kök bölgesine veya yaprağa uygulanarak kullanılmakta ve uygulandığı bölgede koloni oluşturmaktadır (Mahanty ve ark., 2017). Biyogübreler; uygulandığı toprak bölgesinde mikrobiyal süreçleri hızlandırmakta, azot, fosfor ve potasyum gibi besin elementlerinin bitki tarafından alınmasına olanak sağlamakta, toprak verimliliği ve mahsul verimini arttırmakta ve bitkinin büyüme ve gelişimini teşvik edici maddeler üretmekle çok yönlü fonksiyonları olan mikroorganizmalardır (Pandey & Singh, 2012; Mazid & Khan, 2015). Farklı bitkiler üzerine çeşitli biyogübreler ile yapılan çalışmalarda, biyogübre uygulamalarının agronomik ve kalite parametreleri üzerine olumlu katkılarının olduğu bildirilmektedir (Bodkhe & İsmail, 2014; Sharifi ve ark., 2017; Naserzadeh ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2019; Khademian ve ark., 2019).

Kimyasal gübrelerin verdiği zararlar göz önüne alındığında, biyogübreler kimyasal girdilere güvenli bir alternatif oluşturmakta ve ekolojik dengenin sürdürülebilir olmasında önemli katkılar sağlamaktadırlar. Biyogübrelerin uygun ortamda uzun süre yaşamlarını sürdürmeleri, uygun maliyetli olmaları, kolay kullanılabilir olmaları ve toprak ve bitki verimliliğini arttırmaları yönüyle sentetik gübrelere alternatif veya sentetik gübre ile kullanımında sentetik gübre kullanımını azaltacağı bildirilmektedir (Mahdi ve ark., 2010). Biyogübrelerin bitki ile olan ilişkilerinin belirlenmesi ve bitkiye olası katkılarının tespit edilmesinin organik tarımın benimsenmesi ve sürdürülebilirliği açısından büyük bir önem arz etmektedir.

Bu çalışma, Van ekolojik koşullarında farklı azot ve fosfor kombinasyonları ile çevre dostu biyogübre uygulamalarının ülkemizin yağ açığının kapatılmasında önemli bir yere sahip olan aspir bitkisinin agronomik parametreleri üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür.

2. Materyal ve Yöntem

Çalışma, 2020 ve 2021 yıllarında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi'ne ait tarla bitkileri deneme alanında yazlık olarak sulu koşullarda yürütülmüştür. Denemede; tohumluk materyali olarak Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nden temin edilen dikenli formda ve oleik tipte tescilli aspir çeşidi "Asol" kullanılmıştır.

Çizelge 1'e göre araştırmanın yürütüldüğü Van iline ait 2020 yılı toplam yağış miktarı (336.8 mm) ile 2021 yılı toplam yağış miktarının (206.2 mm) uzun yıllar ortalama toplam yağış miktarından (406.2 mm) düşük olduğu görülmektedir. 2020 deneme yılı ortalama sıcaklık (10.76 °C) ile 2021 deneme yılı ortalama sıcaklık (11.73 °C) değerlerinin uzun yıllar ortalamasına (10.05 °C) göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Denemenin yürütüldüğü 2020 yılı ortalama nem oranının (%59.16) Uzun Yıllar Ortalaması (UYO)'nın üzerinde iken, 2021 yılı ortalama nem oranının (%53.29) ise UYO'nun altında olduğu görülmektedir. 2020 ve 2021 yılı denemesine ait ekim zamanları sırasıyla 8 Nisan-3 Nisan'da yapılmışken, hasat işlemleri ise 2020 ve 2021 yılları için sırasıyla 8 Eylül-2 Eylül tarihlerinde yapılmıştır.

Denemenin yapıldığı toprak örneği analiz sonuçlarına göre, her iki araştırma yılına göre kireçli, hafif alkali reaksiyonlu, tuzsuz, potasyumca yeterli, fosforca düşük düzeyde, organik madde bakımından ise zayıf olduğu tespit edilmiştir.

Van ekolojik koşullarında bitki gelişimini teşvik edici Biyogübre, (B₁=*Frateuria aurentia*, B₂=*Bacillus megaterium*, B₃=*Azospirillum lipoferum*, B₄=*Chlorella saccharophilia* (mikroalg), B₅=*Lactobacillus case* + *Rhodopseudomonas palustris* + *Saccharomyces cerevisiae* + *Lactococcus lactis*) inorganik gübreleme, (kontrol, %50 NP azaltılmış doz =7.5 kg/da saf (NH₄)₂SO₄; 4 kg/da saf P₂O₅, % 100 NP tam doz=15 kg/da saf (NH₄)₂SO₄; 8 kg/da saf P₂O₅) ve bunların farklı kombinasyonları uygulanarak Asol aspir çeşidinin bazı agronomik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışma, "Tesadüf Bloklarında Bölünmüş Parseller Deneme Deseni"ne göre 3 tekrarlamalı olarak düzenlenmiştir. Deneme, ana parsellere inorganik gübre (NP) dozları, alt parsellere ise biyogübre gelecek şekilde planlanmıştır. Deneme tarlası, sonbaharda pulluk ile derin sürüm yapıldıktan sonra kışa terk edilmiş ve ilkbahar döneminde ekimden hemen önce yüzlek bir sürüm yapılmak suretiyle ekime hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 1. Denemenin yürütüldüğü Van ilinin 2020, 2021 ve uzun yıllara ait ortalama sıcaklık (°C), toplam yağış (mm) ve ortalama nem (%) değerleri

Aylar	Ortalama Sıcaklık (°C)			Toplam Yağış (mm)			Ortalama Nem (%)		
	2020	2021	UYO	2020	2021	UYO	2020	2021	UYO
Nisan	8.6	11.7	8.4	51.8	5.0	57.4	65.4	48.8	59.3
Mayıs	14.5	16.7	13.4	27.8	20.2	45.3	54.0	46.4	55.1
Haziran	19.3	21.6	18.8	13.7	0.2	16.4	44.4	32.0	47.1
Temmuz	23.0	24.2	22.7	17.6	4.6	6.9	46.4	38.4	42.3
Ağustos	21.6	23.5	22.9	10.0	1.4	5.3	44.5	38.0	40.5
Eylül	20.1	18.8	18.3	5.6	6.3	20.4	41.3	40.6	43.9
Ortalama	17.85	19.41	17.41				49.33	40.7	48.03
Toplam				126.5	37.7	151.7			

* Deneme alanına ait meteorolojik veriler Tarım ve Orman Bakanlığı Devlet Meteoroloji İşleri, Van Meteoroloji Bölge Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. UYO: Uzun Yıllar Ortalaması

Denemede bloklar arasında 2m, parseller arasında ise 1m mesafe bırakılmıştır. Araştırma parselleri 3m x 1.8m = 5.4m² büyüklüğünde olup her parsel 30 cm sıra aralığında ve 6 sıra olacak şekilde düzenlenmiştir. Denemenin toplam alanı 13m x 49.4m= 642.2 m² olup denemede 54 parsel yer almıştır. Ekim işlemi her iki yılda da dekara 3 kg tohumluk kullanılacak şekilde markörle açılan çizilere 3 cm derinliğe el ile yapılmıştır. Biyogübre uygulamaları, 1 kg tohum için biyogübrelerden (üretici firmalarının kullanım talimatlarına göre); B₁ = 10 ml/L saf su, B₂ = 10 ml/L saf su, B₃ = 10 ml/L saf su, B₄ = 50 ml/L saf su ve B₅ = 10 ml/L saf su şeklinde hazırlanan bakteriyel süspansiyonlar içerisine tohumlar ayrı ayrı eklenmiş ve bu şekilde kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama yapılan tohumlar süzülerek kurutma kağıtlarının üzerine konularak 30 dk süresince gölgede kurumaya sağlanmıştır. Ekime hazır hale getirilmiş bakteri kaplı tohumların ekimi, güneş ışınlarının bakteriler üzerindeki olumsuz etkilerinden kaçınmak için sabah erken saatlerde yapılmıştır. Bitkilerin 3-4 yapraklı (10-15 cm) oldukları rozet döneminde sıra üzeri 15 cm olacak şekilde seyreltme işlemi yapılmıştır. Seyreltme işlemi yapıldıktan sonra yukarıda verilen konsantrasyonlarda biyogübre solüsyonları hazırlanmış ve hazırlanan biyogübre solüsyonları parseldeki her bir sraya ortalama 125 ml olmak üzere her bitkinin kök bölgesine denk gelecek şekilde uygulanmıştır. Biyogübre solüsyonlarının bitki kök bölgesine uygulaması biyogübrelerin ışıktan etkilenmemeleri için güneşin batım zamanında yapılmıştır.

Bitkilerin 3-4 yapraklı (10-15 cm) oldukları rozet döneminde sıra üzeri 15 cm olacak şekilde seyreltme işlemi yapılmıştır. Denemede %100 NP tam doz (optimum) olarak dekara 15 kg saf azot (Amonyum sülfat (%21) ve 8 kg saf fosfor (TSP (%42))); %50 NP azaltılmış doz olarak dekara 7.5 kg saf azot (Amonyum sülfat (%21) ve 4 kg saf fosfor (TSP (%42)) olacak şekilde gübre uygulaması yapılmıştır (Tunçtürk, 2003). Fosforun tamamı ekim ile birlikte azotun ise yarısı ekim ile diğer yarısı ise sapa kalkma döneminde verilmiştir. Her iki deneme yılında da bitkiler çıkış yaptıktan sonra (bir defa), sapa kalkma döneminde (iki defa) ve çiçeklenme öncesi dönemde (iki defa), yağışların yetersiz olması nedeniyle yağmurlama sulama yöntemiyle bitkilerin su ihtiyacı karşılanmıştır. Çıkıştan sonra, parsellerdeki yabancı otlar mekanik mücadele ile uzaklaştırılmış, sapa kalkma dönemi ve çiçeklenme öncesinde ise çapalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Denemede herhangi bir hastalık ve zararlı görülmediği için kimyasal mücadele yapılmamıştır. Hasat, bitkilerin taç yapraklarının tamamen kurduğu, danelerin beyazlaştığı ve yaprakların kahverengiye dönüştüğü dönemde yapılmıştır. Parseli oluşturan 6 sıradan her iki yandaki birer sıra ve sıra başlarından 50 cm kenar tesiri olarak gözlem dışı bırakıldıktan sonra bütün işlemler geriye kalan 2.4 m² (1.2m x 2m) alan üzerinden yapılmıştır. Her parselden hasat edilen 10 bitki üzerinden bitki boyu (cm), ilk dal yüksekliği (cm), bitki başına dal sayısı (adet), bitki başına tabla sayısı (adet), tabla başına tohum sayısı (adet), bin tohum ağırlığı (g), tabla çapı (cm) parametreleri ölçülmüş, tohum verimi (kg/da) hesaplanmıştır.

Çalışmadan elde edilen veriler yıllar bakımından "Tesadüf Bloklarında Bölünmüş Parseller Deneme Deseni" ne göre Costat 6.303 paket programı ile varyans analizine tabi tutulmuş, elde edilen ortalamalar LSD (0.05) çoklu karşılaştırma testine göre gruplandırılmıştır. Ancak, birleşik yıllar bakımından ise veriler "Tesadüf Bloklarında Bölünen Bölünmüş Parseller Deneme Deseni" ne göre

Costat 6.303 paket programı ile varyans analizine tabi tutulmuş ve elde edilen ortalamalar LSD (0.05) çoklu karşılaştırma testine göre gruplandırılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Çalışmada; 2020 yılı için ilk dal yüksekliği dışındaki parametrelerde inorganik gübre × biyogübre etkisinin istatistiksel olarak etkisi önemli, 2021 yılında bitki boyu ve ilk dal yüksekliği dışındaki parametrelerde istatistiksel olarak etkisi önemli, birleşik yıllar ortalamasına göre ise bitki başına tabla sayısı, tabla başına tohum sayısı ve tohum verimi değerlerinde istatistiksel olarak etkisi önemli bulunmuştur. İnorganik gübre × biyogübre × yıl etkisinin bitki başına tabla sayısı, tabla çapı, tabla başına tohum sayısı ve tohum verimi parametreleri üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir.

3.1. Bitki boyu

Araştırmada bitki boyu bakımından yıllar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Araştırmanın birinci yılında ortalama bitki boyu 57.56 cm, ikinci yılında ise 51.65 cm olarak ölçülmüştür (Çizelge 2).

İnorganik gübre uygulamalarının bitki boyu üzerine olan etkisi, 2020 deneme yılı ve iki yılın ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemli bulunurken, 2021 deneme yılında önemsiz bulunmuştur. 2020 ve birleşik yıllar ortalamasına göre en yüksek bitki boyu değerleri sırasıyla 61.90-58.10 cm ile NP₁₀₀ gübre uygulamalarından ölçülürken, en düşük bitki boyları ise sırasıyla 53.13-51.24 cm ile kontrol uygulamalarından tespit edilmiştir. 2021 yılı bitki boyu aralığı ise 49.36-54.29 cm aralığında yer almıştır (Çizelge 2). Aspride azot ve fosfor dozlarının artmasına bağlı olarak bitki boyunun arttığına dair araştırıcı bulguları çeşitli çalışmalar ile ortaya konulmuştur (Karaca, 2017; Demir & Karaca, 2018; Buçak, 2019; Andırman & Karaaslan, 2021) çalışma sonuçlarımız ile uyum içerisindedir.

Biyogübre uygulamalarının bitki boyuna etkisi 2020 yılı ve birleşik yıllara göre istatistiksel olarak önemli bulunurken, 2021 deneme yılında ise önemsiz bulunmuştur. 2020 ve birleşik yıllar ortalama değerlerine göre B₄ uygulamalarından tespit edilen bitki boyları sırasıyla 60.64-56.79 cm ile diğer uygulamalara göre daha iyi sonuçlar vermiştir. En düşük bitki boyu değerleri ise 2020 ve birleşik yıllar ortalamasına göre sırasıyla 53.57-51.57 cm ile kontrol uygulamalarından elde edilmiştir. 2021 yılı bitki boyu aralığı ise 49.58-52.95 cm olduğu Çizelge 2’de görülmektedir. Mikroalgler bitki hücrelerinde metabolik faaliyetlerin artmasına ve buna bağlı olarak büyüme ve gelişimin teşvik edilmesine doğrudan ve dolaylı olarak katkı sağladığı bilinmektedir (Piwowar & Harasym, 2020). Farklı bitkiler üzerine yapılan mikro alg uygulamalarının bitkide büyüme parametrelerini kontrole göre arttırdığına ait birçok çalışma yapılmıştır (Oancea ve ark., 2013; Guedes ve ark., 2018; Dineshkumar ve ark., 2018).

3.2. İlk dal yüksekliği

Çalışma sonucunda ilk dal yüksekliği bakımından yıllar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Araştırmanın birinci yılında ortalama ilk dal yüksekliği 29.59 cm, ikinci yılında ise 28.50 cm olarak tespit edilmiştir (Çizelge 2).

İnorganik gübre uygulamalarının ilk dal yüksekliği üzerine olan etkisi, 2020 deneme yılı ve iki yılın ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemli bulunmazken, 2021 deneme yılında önemli bulunmuştur. 2020 ve birleşik yıllar ortalamasına göre ilk dal yüksekliği aralığı sırasıyla 28.70-30.12, 26.91-30.87 cm olarak tespit edilmiştir. 2021 yılı en yüksek ilk dal yüksekliği değeri 31.62 cm ile NP₁₀₀ uygulamalarından, en düşük değer ise 25.27 cm ile NP₀ uygulamalarından tespit edilmiştir. (Çizelge 2). Yapılan çalışmalarda aspir bitkisinde toprağa uygulanan azot ve fosfor dozlarının artışıyla birlikte ilk dal yüksekliği değerlerinin de buna bağlı olarak arttığı bildirilmektedir (Sezer, 2010; Soleymani & Shahrajabian, 2011).

Biyogübre uygulamalarının ilk dal yüksekliği üzerine olan etkisi, 2020 deneme yılı ve iki yılın ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemli bulunmazken, 2021 deneme yılında önemli bulunmuştur. 2020 ve birleşik yıllar ortalamasına göre ilk dal yüksekliği aralığı sırasıyla 28.26-30.63, 27.10-30.20 cm olarak belirlenmiştir. 2021 yılında B₄ uygulamalarından elde edilen ilk dal yüksekliği 30.33 cm ile diğer uygulamalara göre daha iyi sonuçlar verirken, en düşük ilk dal yüksekliği değeri ise 25.95 cm ile B₀

uygulamalarından tespit edilmiştir. (Çizelge 2). Farklı bitkiler üzerine B₄ (mikro alg) ile ilgili yapılan çalışmalarda mikro alg uygulamalarının bitki büyüme ve gelişimini arttırdığına dair sonuçlar (Garcia-Gonzales & Sommerfeld, 2016; Dineshkumar ve ark., 2018) bulgularımızı desteklemektedir.

Çizelge 2. Aspirde farklı inorganik gübre dozları ile biyogübre uygulamalarının 2020-2021 yılları ile iki yıllık ortalama bitki boyu (cm), ilk dal yüksekliği (cm), bitki başına dal sayısı (adet) ve bitki başına tabla sayısı (adet) değerleri

İG	BB (cm)			İDY (cm)			BBDS (adet)			BBTS (adet)		
	2020	2021	Ort.	2020	2021	Ort.	2020	2021	Ort.	2020	2021	Ort.
NP ₀	53.13 ^b	49.36	51.24 ^b	28.70	25.27 ^c	26.91	7.20	6.62	6.91 ^b	9.97 ^c	10.71 ^c	10.34 ^c
NP ₅₀	57.65 ^{ab}	51.30	54.47 ^{ab}	29.96	28.63 ^b	29.30	8.11	7.42	7.77 ^a	15.51 ^b	11.39 ^b	13.45 ^b
NP ₁₀₀	61.90 ^a	54.29	58.10 ^a	30.12	31.62 ^a	30.87	8.92	7.91	8.41 ^a	20.65 ^a	12.74 ^a	16.69 ^a
LSD (0.05)	5.41	öd	5.37	öd	1.82	öd	öd	öd	0.75	1.38	0.63	0.63
B												
B ₀	53.57 ^c	49.58	51.57 ^b	28.26	25.95 ^b	27.10	7.78	7.11	7.44	13.98 ^c	9.96 ^d	11.97 ^d
B ₁	58.99 ^a	51.47	55.23 ^{ab}	30.63	27.61 ^{ab}	29.12	8.38	7.45	7.91	16.71 ^a	12.70 ^a	14.70 ^a
B ₂	57.80 ^{ab}	51.55	54.68 ^{ab}	29.72	28.75 ^a	29.23	8.18	7.42	7.80	15.61 ^{ab}	12.01 ^{ab}	13.81 ^b
B ₃	58.76 ^a	51.54	55.15 ^{ab}	29.28	28.38 ^{ab}	28.83	7.84	7.70	7.62	14.81 ^{bc}	10.80 ^c	12.80 ^c
B ₄	60.64 ^a	52.95	56.79 ^a	30.06	30.33 ^a	30.20	8.12	7.28	7.70	15.43 ^{ac}	11.62 ^b	13.52 ^{bc}
B ₅	55.60 ^{bc}	52.81	54.20 ^{ab}	29.62	30.04 ^a	29.83	8.16	7.24	7.70	15.72 ^{ab}	12.60 ^a	14.16 ^{ab}
LSD (0.05)	2.71	öd	3.90	öd	2.78	öd	öd	öd	öd	1.26	0.77	0.72
VK (%)	4.96	15.09	10.73	13.75	10.14	11.56	10.43	15.49	12.97	7.74	6.96	8.08
Yıl Ort.	57.56	51.65	54.60	29.59	28.50	29.04	8.08	7.32	7.70	15.38	11.61	13.49

LSD (P<0.05), NP: Azot + Fosfor, NP₀: Kontrol, NP₅₀: Yarım doz, NP₁₀₀: Tam doz, B: Biyogübre
 B₀: Kontrol, B₁: *Frateuria aurantia*, B₂: *Bacillus megaterium*, B₃: *Azospirillum lipoferum*, B₄: *Chlorella saccharophila*, B₅: *Lactobacillus casei* + *Rhodopseudomonas palustris* + *Saccharomyces cerevisiae* + *Lactococcus lactis*, İG: İnorganik gübre, BB: Bitki boyu, İDY: İlk dal yüksekliği, BBDS: Bitki başına dal sayısı, BBTS: Bitki başına tabla sayısı.

3.3. Bitki başına dal sayısı

Çalışmada bitki başına dal sayısı bakımından yıllar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Araştırmanın birinci yılında ortalama bitki başına dal sayısı 8.08 adet, ikinci yılında ise 7.32 adet olarak tespit edilmiştir (Çizelge 2).

İnorganik gübre uygulamalarının bitki başına dal sayısı üzerine olan etkisi, 2020 ve 2021 deneme yıllarında istatistiksel olarak önemli bulunmazken, iki yılın ortalamalarına göre ise önemli bulunmuştur (Çizelge 2). 2020 ve 2021 deneme yıllarına ait bitki başına dal sayısı aralığı sırasıyla 7.20-8.92, 6.62-7.91 cm olmuştur. Birleşik yıllar ortalamasına göre bitki başına dal sayısı değeri NP₁₀₀ uygulamaları ile 8.41 adet olarak ölçülmüş ve diğer uygulamalara göre daha iyi sonuçlar vermiştir. En düşük bitki başına dal sayısı ise 6.91 adet ile kontrol uygulamalarından tespit edilmiştir (Çizelge 2). Aspirde yapılan çalışmalarda, artan azot ve fosfor dozlarına bağlı olarak bitkinin dal sayısında artışların olduğu bildirilmiştir (Karaca, 2017; Demir & Karaca, 2018; İçen, 2019; Andırman & Karaaslan, 2021).

Biyogübre uygulamalarının bitki başına dal sayısı üzerine olan etkisi, 2020, 2021 deneme yılları ve iki yılın ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. 2020 yılında bitki başına dal sayısı ortalama değerleri 7.78-8.38 adet, 2021 yılında 7.11-7.45 adet ve iki yılın ortalamalarına göre ise 7.44-7.91 adet arasında yer almıştır (Çizelge 2).

3.4. Bitki başına tabla sayısı

Çalışmada bitki başına tabla sayısı bakımından yıllar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. İlk deneme yılında bitki başına tabla sayısı ortalama değeri 15.38 adet, ikinci yılında ise 11.61 adet olarak tespit edilmiştir (Çizelge 2).

İnorganik gübre uygulamalarının bitki başına tabla sayısı üzerine olan etkisi, 2020, 2021 ve iki yılın ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. 2020, 2021 ve birleşik yıllar ortalaması sıralamasına göre en yüksek bitki başına tabla sayısı 20.65-12.74-16.69 adet ile NP₁₀₀ uygulamalarından, en düşük bitki başına tabla sayısı ise sırasıyla 10.34-9.97-10.71 adet ile kontrol uygulamalarından elde edilmiştir. Aspirde çiçek tablaları büyüme noktalarında konumlanmış olup vejetatif büyümeyi teşvik

eden azot uygulamalarına bağlı olarak artışların olması yapılan çalışmalarla da tespit edilmiştir (Dordas & Sioulas, 2008; Sezer, 2010; Eryiğit ve ark., 2015).

Biyogübre uygulamalarının bitki başına tabla sayısı üzerine olan etkisi, 2020, 2021 deneme yılları ile iki yılın ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. 2020 ve birleşik yıllar ortalama değerlerine göre en yüksek bitki başına tabla sayısı sırasıyla 16.71-14.70 adet ile B₁ uygulamalarında tespit edilirken, en düşük bitki başına tabla sayısı değerleri ise sırasıyla 13.98-11.97 adet ile kontrol uygulamalarından elde edilmiştir. 2021 deneme yılı ortalama verilerine göre en yüksek bitki başına tabla sayısı 12.70 adet ile B₁ uygulamalarından elde edilmiş ve B₅ uygulamaları ile aynı istatistiksel grupta yer almıştır. 2021 yılına ait en düşük bitki başına tabla sayısı ise 9.97 adet ile B₀ uygulamalarından tespit edilmiştir. *Frateuria aurantia* (B₁), bulunduğu topraklarda potasyumun çözülerek bitkiye yararlı hale gelmesinde ve toprağın potasyumca zenginleşmesinde etkili rol oynayan bir mikroorganizmadır. Potasyum mineralinin erken çiçeklenmeyi teşvik ettiği ve çiçeklenme döneminde önemli bir besin elementi olduğu bilinmektedir (Seçer & Hakerlerler, 1990). Potasyum uygulamalarının nohutta bakla sayısını arttırdığına dair çalışma mevcut olup (Erman ve ark., 2012) sonucumuzu desteklemektedir.

3.5. Tabla çapı

Çalışma sonucunda tabla çapı bakımından yıllar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Birinci deneme yılında ortalama tabla çapı 2.64 cm, ikinci deneme yılında ise 2.53 cm olarak tespit edilmiştir (Çizelge 3).

İnorganik gübre uygulamalarının tabla çapı üzerine olan etkisi, 2020, 2021 ve birleştirilmiş yıllar ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür. 2020, 2021 ve birleşik yıllar ortalamasına göre NP₁₀₀ uygulamalarından elde edilen sırasıyla tabla çapı 2.68-2.61-2.64 cm değerleri diğer uygulamalara göre daha iyi sonuçlar vermiştir. 2020 deneme yılında en düşük tabla çapı değeri 2.57 cm ile kontrol uygulamalarından, 2021 deneme yılı ortalamasına göre 2.42 cm ile NP₅₀ uygulamalarından, birleşik yıllar ortalamalarına göre ise en düşük tabla çapı 2.54 cm ile NP₅₀ uygulamalarından tespit edilmiş ancak NP₀ uygulamaları ile istatistiksel olarak önemli bir farklılık göstermemiştir (Çizelge 3). Aspride azot ve fosfor uygulamalarının tabla çapı değerlerini arttırdığı bildirilmektedir (Kaya, 2016; Andırman & Karaaslan, 2021).

Biyogübre uygulamalarının tabla çapı üzerine olan etkisi, 2020, 2021 ve iki yılın birleştirilmiş ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir. 2020 yılına ait en yüksek tabla çapı 2.70 cm ile B₄ uygulamalarından, 2021 yılı en yüksek tabla çapı 2.60 cm ile B₄ ve B₅ uygulamalarından, birleşik yıllar ortalamasına göre ise en yüksek tabla çapı değeri 2.65 cm ile B₄ uygulamalarından elde edilmiş ancak B₁, B₂ ve B₅ uygulamaları ile aynı istatistiksel grupta yer almıştır. En düşük tabla çapı değeri 2020 yılı için 2.56 cm ile NP₀ uygulamalarından, 2021 yılı için 2.40 cm ile B₃ uygulamalarından, birleşik yıllar ortalamasına göre ise 2.50 cm ile B₀ ve B₃ uygulamalarından elde edilmiştir (Çizelge 3). Mikroalglerin (B₄) ürettikleri uyarıcı moleküllerin, bitkinin çimlenme, çiçeklenme ve meyve üretiminde katkı sağladığı ve özellikle mikroalglerin uygulama şekilleriyle doğrudan ilişkili olduğu bildirilmiştir (Kapoore ve ark., 2021).

3.6. Tabla başına tohum sayısı

Deneme sonucunda tabla başına tohum sayısı bakımından yıllar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. İlk deneme yılında ortalama tabla başına tohum sayısı 38.00 adet, ikinci deneme yılında ise 36.01 adet olarak tespit edilmiştir (Çizelge 3).

İnorganik gübre uygulamalarının tabla başına tohum sayısı üzerine olan etkisi, 2020 yılında istatistiksel olarak önemsizken, 2021 yılı ve iki yılın ortalamalarına göre önemli bulunmuştur (Çizelge 3). 2020 yılı tabla başına tohum sayısı aralığı 36.64-39.56 adet olmuştur. 2021 deneme yılı ve birleşik yıllar ortalamasına göre en yüksek tabla başına tohum sayısı değerleri sırasıyla 39.90-39.73 adet ile NP₁₀₀ uygulamalarından elde edilirken, en düşük değerler ise 2021 ve birleştirilmiş yıllar ortalaması sıralamasına göre 32.79-34.72 adet ile kontrol uygulamalarından tespit edilmiştir (Çizelge 3). Fosfor, bitkilerin generatif dönemlerinde ihtiyaç duydukları ve yapısal olarak görev aldıkları bir mineraldir. Ayrıca tablada tohum sayısını doğrudan etkileyen bir besin elementidir. Aspride azot dozlarına bağlı

olarak tabla başına tohum sayısının arttığı (Polat, 2007), ketencik bitkisinde artan fosfor dozlarına bağlı olarak kapsül başına tohum sayısının arttığı bildirilmiştir (Yıldırım, 2015).

Çizelge 3. Aspirde farklı inorganik gübre dozları ile biyogübre uygulamalarının 2020-2021 yılları ile iki yıllık ortalama tabla çapı (cm), tabla başına tohum sayısı (adet), bin tohum ağırlığı (g) ve tohum verimi (kg/da) değerleri

İG	TÇ (cm)			TBTS (adet)			BTA (g)			TV (kg/da)		
	2020	2021	Ort.	2020	2021	Ort.	2020	2021	Ort.	2020	2021	Ort.
NP ₀	2.57 ^b	2.55 ^a	2.56 ^b	36.64	32.79 ^c	34.72 ^c	37.51	34.89	36.20	129.90 ^c	139.55 ^b	134.73 ^c
NP ₅₀	2.67 ^a	2.42 ^b	2.54 ^b	37.81	35.35 ^b	36.58 ^b	37.31	35.76	36.54	169.80 ^b	150.93 ^b	160.36 ^b
NP ₁₀₀	2.68 ^a	2.61 ^a	2.64 ^a	39.56	39.90 ^a	39.73 ^a	37.57	36.30	36.93	246.13 ^a	198.57 ^a	222.35 ^a
LSD (0.05)	0.08	0.09	0.05	öd	1.91	1.63	öd	öd	öd	21.93	13.83	10.76
B												
B ₀	2.56 ^c	2.44 ^{bc}	2.50 ^b	33.36 ^c	33.53 ^{cd}	33.44 ^c	34.85 ^b	34.78	34.81 ^b	145.14 ^c	147.45 ^{cd}	146.29 ^d
B ₁	2.65 ^{a-c}	2.55 ^{ab}	2.60 ^a	39.84 ^a	37.30 ^b	38.57 ^b	38.01 ^a	36.63	37.32 ^a	189.47 ^{ab}	193.83 ^a	191.65 ^a
B ₂	2.63 ^{a-c}	2.56 ^{ab}	2.60 ^a	38.85 ^{ab}	35.18 ^c	37.02 ^b	37.81 ^a	35.26	36.54 ^a	180.13 ^b	164.70 ^{bc}	172.41 ^{bc}
B ₃	2.60 ^{bc}	2.40 ^c	2.50 ^b	36.23 ^{bc}	32.72 ^d	34.48 ^c	37.76 ^a	35.55	36.65 ^a	177.05 ^b	142.58 ^d	159.82 ^{cd}
B ₄	2.70 ^a	2.60 ^a	2.65 ^a	40.25 ^a	40.23 ^a	40.24 ^a	37.95 ^a	35.82	36.89 ^a	187.02 ^{ab}	162.56 ^{bc}	174.79 ^b
B ₅	2.68 ^{ab}	2.60 ^a	2.64 ^a	39.50 ^a	37.12 ^b	38.31 ^b	38.39 ^a	35.86	37.13 ^a	212.85 ^a	166.97 ^b	189.91 ^a
LSD (0.05)	0.07	0.12	0.07	2.75	1.66	1.57	1.41	öd	1.23	21.80	18.07	13.86
VK (%)	2.91	5.30	4.28	7.46	4.81	6.39	3.73	6.07	5.06	11.16	11.51	12.05
Yıl Ort.	2.64	2.53	2.58	38.00	36.01	37.00	37.46	35.65	36.55	181.94	163.02	172.48

LSD (P<0.05), NP: Azot + Fosfor, NP₀: Kontrol, NP₅₀: Yarım doz, NP₁₀₀: Tam doz, B: Biyogübre, B₀: Kontrol, B₁: *Frateria aurantia*, B₂: *Bacillus megaterium*, B₃: *Azospirillum lipoferum*, B₄: *Chlorella saccharophila*, B₅: *Lactobacillus casei* + *Rhodospseudomonas palustris* + *Saccharomyces cerevisiae* + *Lactococcus lactis*, İG: İnorganik gübre, TÇ: Tabla çapı, TBTS: Tabla başına tohum sayısı, BTA: Bin tohum ağırlığı, TV: Tohum verimi.

Biyogübre uygulamalarının tabla başına tohum sayısı üzerine olan etkisi, 2020, 2021 ve birleşik yıllar ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. 2020, 2021 deneme yılları ve birleşik yıllar ortalamasına göre B₄ (mikroalg) uygulamalarından elde edilen tabla başına tohum sayısı sırasıyla 40.25-40.23-40.24 adet ile diğer uygulamalara göre daha iyi sonuçlar vermiştir. En düşük tabla başına tohum sayısı 2020 yılı için 33.36 adet ile kontrol uygulamalarından, 2021 yılı için 32.72 adet ile B₃ uygulamalarından elde edilirken, birleşik yıllar ortalamasına göre ise 33.44 adet ile B₀ (kontrol) uygulamalarından tespit edilmiş ve B₃ uygulamaları ile aynı istatistiki grupta yer almıştır (Çizelge 3). Mikroalgler; toprakta bitkilerin ihtiyaç duydukları besin elementi alınımını kolaylaştırmada, toprağın organik karbon bakımından devamlılığını sağlamada, bitkinin büyüme, gelişim ve verim artışında etkili olan organizmalardır (Renuka ve ark., 2018). Farklı bitkilerle yapılan çalışmalarda mikroalg uygulamalarının bitki başına tohum sayısını arttırdığı bildirilmiştir (Dineshkumar ve ark., 2018; Dineshkumar ve ark., 2020).

3.7. Bin tohum ağırlığı

Çalışmada bin tohum ağırlığı bakımından yıllar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Çalışmanın birinci yılında ortalama bin tohum ağırlığı 37.46 g, ikinci yılında ise 35.65 g olarak tespit edilmiştir.

İnorganik gübre uygulamalarının bin tohum ağırlığı üzerine olan etkisi, 2020, 2021 ve iki yılın ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. 2020, 2021 ve birleştirilmiş yıllar ortalamasına göre bin tohum ağırlığı aralıkları sırasıyla 37.31-37.57 g, 34.89-36.30 g ve 36.20-36.93 g olarak ölçülmüştür (Çizelge 3).

Biyogübre uygulamalarının bin tohum ağırlığı üzerine olan etkisi, 2020 ve birleşik yıllar ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemli iken, 2021 yılında istatistiksel olarak önemsiz olduğu tespit edilmiştir. 2020 yılında en yüksek bin tohum ağırlığı 38.39 g ile B₅ uygulamalarından elde edilmiş ancak kontrol uygulamaları dışındaki diğer uygulamalarla aynı istatistiki grupta yer almıştır. 2020 yılı en düşük bin tohum ağırlığı ise 34.81 g ile kontrol uygulamalarından elde edilmiştir. 2021 yılı bin tohum ağırlığı aralığı 34.78-36.63 g olarak belirlenmiştir. Birleşik yıllar ortalamasına göre en yüksek bin tohum ağırlığı 37.32 g ile B₁ uygulamalarından tespit edilmiş ancak kontrol uygulamaları dışındaki diğer uygulamalarla istatistiksel olarak önemli bir farklılık göstermemiştir. En düşük bin tohum ağırlığı ise

34.81 g ile B₀ uygulamalarından tespit edilmiştir (Çizelge 3). Ayçiçeğinde *Frateuria aurantia* (B₁) bakterisinin tohum verimi, bin tohum ağırlığı ve tabla çapını kontrole göre arttırdığını (Kammar ve ark., 2016), Azot bağlayıcı bakterilerin (*Azospirillum sp.* ve *Azotobacter sp.*) asperde bin tane ağırlığını kontrole kıyasla arttırdığı bildirilmiştir (Soleymanifard & Sidat, 2011). Çalışma sonuçlarımız literatürlerle uyum göstermektedir.

3.8. Tohum verimi

Yapılan varyans analizi sonucuna göre, tohum verimi bakımından yıllar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. 2020 deneme yılında ortalama tohum verimi 181.94 kg/da, 2021 deneme yılında ise 163.02 kg/da olarak tespit edilmiştir (Çizelge 3).

İnorganik gübre uygulamalarının tohum verimi üzerine olan etkisi, 2020, 2021 ve iki yılın birleştirilmiş ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. 2020 ve birleşik yıllar ortalamasına göre en yüksek tohum verimi değerleri sırasıyla 246.13-222.35 kg/da ile NP₁₀₀ uygulamalarından elde edilirken, en düşük değerler ise sırasıyla 134.73-139.55 kg/da ile kontrol uygulamalarından tespit edilmiştir. 2021 yılında ise en yüksek tohum verimi 198.57 kg/da ile NP₁₀₀ uygulamalarından, en düşük değer ise 139.55 kg/da ile kontrol uygulamalarından tespit edilmiş ve NP₅₀ uygulamaları ile aynı istatistiksel grupta yer almıştır (Çizelge 3). Fosfor ve azot dozlarına bağlı olarak bitkinin başta büyüme ve gelişimi artmakta ve buna bağlı olarak dekara elde edilen tohum miktarı da doğru orantılı olarak değişmektedir. Azot dozlarına bağlı olarak tohum veriminde artışların gözlemlendiğini (Polat, 2007; Şaştı, 2007), farklı bitkilerle yapılan çalışmalarda artan fosfor dozlarına bağlı olarak tohum veriminin de arttığı bildirilmiştir (Özyazıcı, 2020; Tunçtürk & Tunçtürk, 2021). Bulgularımız literatürler ile desteklenmektedir.

Biyogübre uygulamalarının tohum verimi üzerine olan etkisi, 2020, 2021 deneme yılları ile iki yılın birleştirilmiş ortalamalarına göre istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. 2020 yılında en yüksek tohum verimi 212.85 kg/da ile B₅ uygulamalarından, en düşük değer ise 145.14 kg/da ile kontrol grubundan elde edilmiştir. 2021 yılında en yüksek tohum verimi 193.83 kg/da ile B₁ uygulamalarından, en düşük değer ise 142.58 kg/da ile B₃ uygulamalarından elde edilmiştir. İki yılın ortalamalarına göre, en yüksek tohum verimi değeri 191.65 kg/da ile B₁ uygulamalarından elde edilmiş ancak B₅ uygulamaları ile istatistiksel olarak farklılık göstermemiştir. En düşük değer ise 146.29 kg/da ile kontrol uygulamalarından tespit edilmiştir (Çizelge 3). B₁ (*Frateuria aurantia*) ve buna benzer potasyum çözücü bakterilerin toprağa uygulanması sonucunda toprakta potasyumun arttığı ve buna bağlı olarak meyve ağırlıklarında da artışların gözlemlendiği bildirilmektedir (Salem, 2020). B₅ biyogübre karışımında yer alan *Rhodopseudomonas polustris* bakterisinin bitkilerin azotu kullanmalarında etkili olduğu ve tarımda kullanımının ürün artışı için önemli olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından bildirilmektedir (Gamal-Eldin & Elbanna, 2011; Lee ve ark., 2021).

4. Sonuç

Her iki deneme yılı ve birleştirilmiş yıllar ortalamasına göre NP dozlarının artışına bağlı olarak incelenen tüm parametrelerde kontrole kıyasla artışların olduğu gözlemlenmiştir. İncelenen parametrelerde yıllara göre değişkenlik gösteren değerlerin iklimsel farklılıklardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Denemenin birinci yılı ve birleştirilmiş yıllar ortalamasına göre biyogübre uygulamalarının; bitki boyu, bitki başına tabla sayısı, tabla çapı, tabla başına tohum sayısı, bin tohum ağırlığı ve tohum verimi parametreleri üzerinde, denemenin ikinci yılında ise ilk dal yüksekliği, bitki başına tabla sayısı, tabla çapı, tabla başına tohum sayısı ve tohum verimi parametreleri üzerine istatistiksel olarak önemli etkisinin olduğu tespit edilmiştir. 2021 ve birleştirilmiş yıllar ortalamasına göre B₁ uygulamalarından elde edilen tohum verimi değerleri sırasıyla 193.83 kg/da ve 191.65 kg/da olduğu ve diğer biyogübre uygulamalarına göre daha yüksek değerler aldığı, 2020 deneme sezonunda ise dekara en yüksek tohum verimi 212.85 kg/da ile B₅ biyogübre uygulamalarından elde edildiği tespit edilmiştir. Dekara tohum verimi bakımından, en yüksek değerlerin yıllara göre farklı biyogübre ajanlarından elde edilmiş olmasında farklı toprak sıcaklığı, iklim koşulları, toprak pH'ında meydana gelen kısmen küçük değişimlerin bakteri kolonizasyonunda optimum seviyenin yakalanmamasından kaynaklanmış olabileceği tahmin edilmektedir.

Sonuç olarak; biyogübre uygulamalarının NP uygulamalarının yerine geçemeyeceği ve yalnız uygulandıklarında yetersiz kalacağı ancak NP ile birlikte uygulandığında en iyi sonuçların alınabileceği kanısına varılmıştır. Van koşullarında aspir yetiştiriciliği için tavsiye edilebilecek en uygun azot-fosfor (NP) dozunun NP₁₀₀ olduğu, biyogübreler açısından ise tohum verimi için B₁ ve B₅, diğer parametreler için ise B₄ biyogübresinin tavsiye edilebilecek en iyi biyogübre ajanları olduğu tespit edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2021-9460 No'lu doktora projesi kapsamında desteklenmiştir. Doktora tez çalışmasına maddi destek sağlayan Van Y.Y.Ü Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Kaynakça

- Adamska, I., & Biernacka, P. (2021). Bioactive substances in safflower flowers and their applicability in medicine and health-promoting foods. *International Journal of Food Science*, 4, 1-23. doi: 10.1155/2021/6657639
- Andırman, M., & Karaaslan, D. (2021). Diyarbakır sulu koşullarda farklı azot ve fosfor seviyelerinin bazı aspir çeşitlerinde taç yaprak verimi ve bazı bitkisel parametrelerine etkisi. *ISPEC Journal of Agricultural Sciences*, 5(3), 659-668. doi: 10.46291/ISPECJASvol5iss3pp659-668
- Arslan, Y., Katar, D., Güneylüoğlu, H., Subaşı, İ., Şahin, B., & Bülbül, A. S. (2010). Türkiye florasındaki yabancı *Carthamus* L. türleri ve aspir (*C. tinctorius* L.) ıslahında değerlendirme olanakları. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 19(1-2), 36-43.
- Arslan, Y., & Bayraktar, N. (2016). Farklı azot ve fosfor seviyelerinin Ankara ekolojik koşullarında aspir (*Carthamus tinctorius* L.) bitkisinin yağ oranı ve kompozisyonu üzerine etkisi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 13(03), 65-66.
- Babaoğlu, M. (2005). Aspir Tarımı (*Carthamus tinctorius* L.), Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, S. 7, Edime. <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tta/Sayfalar/Detay.aspx?Sayfa=59> Erişim tarihi: 09.03.2022.
- Bodkhe, A. A., & Ismail, S. (2014). Effect of bioinoculants and fertility levels on growth, yield attributes and yield of safflower (*Carthamus tinctorius*) effect of bioinoculants an fertility levels. *Annals of Agricultural Research*, 35(3), 285-289.
- Buçak, M. (2019). *Aspir bitkisinde farklı azot dozları ve uygulama zamanlarının verim ve verim öğeleri üzerine etkileri*. (Yüksek Lisans Tezi), Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Cançelik, M. (2021). A Research On Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) The Vegetable Oil Market and The Future of Safflower in Turkey. In S. Ene (Ed.), *Current Marketing Studies and Digital Developments* (pp. 135-149). Lyon, France: Academic press.
- Demir, İ., & Karaca, K. (2018). Kurak koşullarda farklı azot ve fosfor dozlarının aspirde (*Carthamus tinctorius* L.) verim ve verim öğelerine etkisi. *Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(8), 971-976. doi: 10.24925/turjaf.v6i8.971-976.1784
- Dineshkumar, R., Kumaravel, R., Gopalsamy, J., Sikder, M. N. A., & Sampathkumar, P. (2018). Microalgae as bio-fertilizers for rice growth and seed yield productivity. *Waste and Biomass Valorization*, 9(5), 793-800. doi: 10.1007/s12649-017-9873-5
- Dineshkumar, R., Subramanian, J., & Sampathkumar, P. (2020). Prospective of chlorella vulgaris to augment growth and yield parameters along with superior seed qualities in black gram, *Vigna mungo* (L.). *Waste and Biomass Valorization*, 11(4), 1279-1287. doi: 10.1007/s12649-018-0465-9
- Dordas, C. A., & Sioulas, C. (2008). Safflower yield, chlorophyll content, photosynthesis, and water use efficiency response to nitrogen fertilization under rainfed conditions. *Industrial Crops and Products*, 27(1), 75-85. doi: 10.1016/j.indcrop.2007.07.020
- Erman, M., Çiğ, F., & Çelik, M. (2012). Potasyum uygulamasının farklı nohut çeşitlerinde verim, verim öğeleri ve nodülasyona etkileri. *International Journal of Agricultural and Natural Sciences*, 5(1), 124-127.

- Eryiğit, T., Yıldırım, B., Kumlay, A. M., & Sancaktaroğlu, S. (2015, September). *The effects of different row distances and nitrogen fertilizer rates on yield and yield components of safflower (Carthamus tinctorious) under micro-climate conditions of Iğdır Plain—Turkey*. 3rd International Conference on Biological, Chemical & Environmental Sciences, Malaysia.
- FAO. (2021). Food outlook. Biannual report on global food markets. <https://www.fao.org/3/cb7491en/cb7491en.pdf>. Erişim tarihi: 20.08.2021.
- Gamal-Eldin, H., & Elbanna, K. (2011). Field evidence for the potential of *Rhodobacter capsulatus* as biofertilizer for flooded rice. *Current Microbiology*, 62, 391–395. doi: 10.1007/s00284-010-9719-x
- Garcia-Gonzalez, J., & Sommerfeld, M. (2016). Biofertilizer and biostimulant properties of the microalga *Acutodesmus dimorphus*. *Journal of Applied Phycology*, 28(2), 1051-1061. doi: 10.1007/s10811-015-0625-2
- Gomashe, S. S., Ingle, K. P., Sarap, Y. A., Chand, D., & Rajkumar, S. (2021). Safflower (*Carthamus tinctorius* L.): An underutilized crop with potential medicinal values. *Annals of Phytomedicine*, 10(1), 242-248. doi: 10.21276/ap.2021.10.1.26
- Guedes, W. A., Araújo, R. H. C. R., Rocha, J. L. A., de Lima, J. F., Dias, G. A., de Oliveira, A. M. F., de Lima, R. F., & Oliveira, L. M. (2018). Production of papaya seedlings using *Spirulina platensis* as a biostimulant applied on leaf and root. *Journal of Experimental Agriculture International*, 28, 1-9. doi: 10.9734/JEAI/2018/45053
- İçen, A. (2019). *Farklı azot dozlarının Aspir (Carthamus tinctorius L.) çeşitlerinde verim ve kalite özellikleri üzerine etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi), Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, Türkiye.
- Kammar, S. C., Gundappagol, R. C., Santhosh, G. P., Shubha, S., & Ravi, M. V. (2016). Influence of potassium solubilizing bacteria on growth and yield of sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Environment & Ecology*, 34(1), 33-37.
- Kapoor, R. V., Wood, E. E., & Llewellyn, C. A. (2021). Algae biostimulants: A critical look at microalgal biostimulants for sustainable agricultural practices. *Biotechnology Advances*, 49, 107754. doi: 10.1016/j.biotechadv.2021.107754
- Karaca, K. (2017). *Kurak koşullarda farklı azot ve fosfor dozlarının aspirde (Carthamus tinctorius L.) verim ve verim öğelerine etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi), Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir, Türkiye.
- Kaya, F. (2016). *Bitlis-Adilcevaz ekolojik koşullarında farklı ahır gübresi dozlarının aspir (Carthamus tinctorius L.) çeşitlerinin verim ve verim öğelerine etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Khademian, R., Ghassemi, S., & Asghari, B. (2019). Bio-fertilizer improves physio-biochemical characteristics and grain yield of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) under drought stress. *Russian Agricultural Sciences*, 45(5), 458-463. doi: 10.3103/S1068367419050124
- Kumar, R., Kumawat, N., & Sahu, Y. K. (2017). Role of biofertilizers in agriculture. *Popular Kheti*, 5(4), 63-66.
- Lee, S. K., Lur, H. S., & Liu, C. T. (2021). From lab to farm: Elucidating the beneficial roles of photosynthetic bacteria in sustainable agriculture. *Microorganisms*, 9(12), 2453-2476. doi: 10.3390/microorganisms9122453
- Mahanty, T., Bhattacharjee, S., Goswami, M., Bhattacharyya, P., Das, B., Ghosh, A., & Tribedi, P. (2017). Biofertilizers: a potential approach for sustainable agriculture development. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(4), 3315-3335. doi: 10.1007/s11356-016-8104-0
- Mahdi, S. S., Hassan, G. I., Samoon, S. A., Rather, H. A., Dar, S. A., & Zehra, B. (2010). Bio-fertilizers in organic agriculture. *Journal of Phytology*, 2(10), 42-54.
- Mazid, M., & Khan, T. A. (2015). Future of bio-fertilizers in Indian agriculture: An overview. *International Journal of Agricultural and Food Research*, 3(3), 10–23. doi: 10.24102/ijaf.v3i3.132
- Naserzadeh, Y., Kartoolinejad, D., Mahmoudi, N., Zargar, M., Pakina, E., Heydari, M., & Kavhiza, N. J. (2018). Nine strains of *Pseudomonas fluorescens* and *P. putida*: Effects on growth indices, seed and yield production of *Carthamus tinctorius* L. *Research on Crops*, 19(4), 622-632. doi: 10.31830/2348-7542.2018.0001.39

- Oancea, F., Velea, S., Fătu, V., Mincea, C., & Ilie, L. (2013). Micro-algae based plant biostimulant and its effect on water stressed tomato plants. *Romanian Journal of Plant Protection*, 6, 104-117.
- Özyazıcı, G. (2020). Farklı fosfor dozlarının kişniş (*Coriandrum sativum* L.) bitkisinde verim ve bazı tarımsal özelliklere etkisi. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 7(2), 192-200. doi: 10.19159/tutad.722971
- Pandey, J., & Singh, A. (2012). Opportunities and constraints in organic farming: an Indian perspective. *Journal Science Research*, 56,47-72.
- Piwowar, A., & Harasym, J. (2020). The importance and prospects of the use of algae in agribusiness. *Sustainability*, 12(14), 5669-5682. doi: 10.3390/su12145669
- Polat, T. (2007). *Farklı sıra aralıkları ve azot seviyelerinin kuru şartlarda yetiştirilen aspir (Carthamus tinctorius L.) bitkisinin verim ve verim unsurları üzerine etkisi*. (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye.
- Renuka, N., Guldhe, A., Prasanna, R., Singh, P., & Bux, F. (2018). Microalgae as multi-functional options in modern agriculture: Current trends, prospects and challenges. *Biotechnology Advances*, 36(4), 1255-1273. doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.04.004
- Salem, E. S. R. (2020). Response of three sugar beet varieties to mineral and Bio-K fertilizers at West Nubariya Region. *Menoufia Journal of Plant Production*, 4(1), 39-55. doi:10.21608/MJPPF.2020.174186
- Seçer, M., & Hakerlerler, H. (1990). *Azotlu ve Potaslı Gübre Kombinasyonlarının Karanfil Bitkisinin Gelişme ve Bazı Kalite Özelliklerine Etkisi*. İzmir, Türkiye: E.Ü. Araştırma Fonu Araş. Proje Raporu No.159, 1-90.
- Sezer, S. (2010). *Van koşullarında aspir (Carthamus tinctorius L.)'de farklı azot ve fosfor dozlarının verim, verim unsurları ve kalite üzerine etkileri*. (Yüksek Lisans Tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Sharifi, R. S., Namvar, A., & Sharifi, R. S. (2017). Grain filling and fatty acid composition of safflower fertilized with integrated nitrogen fertilizer and biofertilizers. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 52, 236-243. doi: 10.1590/S0100-204X2017000400003
- Singh, V., & Nimbkar, N. (2006). Safflower (*Carthamus tinctorius* L.). In R. J. Singh (Ed.), *Genetic Resource. Chromosome Engineering and Crop improvement* (pp. 167-194). New York, USA: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Soleymani, A., & Shahrajabian, M. H. (2011). Effect of planting dates and different levels of nitrogen on seed yield and yield components of safflower grown after harvesting of corn in Isfahan, Iran. *Research on Crops*, 12, 739-743.
- Soleymanifard, A., & Sidat, S. A. (2011). Effect of inoculation with bio-fertilizer in different nitrogen levels on yield and yields components of safflower under dry land conditions. *American-Eurasian Journal of Agriculture and Enviromental Sciences*, 11, 473-477.
- Şaştı, H. (2007). *Kahramanmaraş koşullarında farklı miktarlarda ve zamanlarda uygulanan azotun aspir (Carthamus tinctorius L.)'de tohum verimi, verim unsurları, yağ oranı ve tohumun makro-mikro element içeriğine etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye.
- Tunçtürk, M. (2003). *Van ekolojik koşullarında sıra aralığı, azot ve fosfor uygulamalarının aspir (Carthamus tinctorius L.)'de verim ve verimle ilgili bazı özellikler üzerinde etkileri*. (Doktora Tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Tunçtürk, R., & Tunçtürk, M. (2021). Farklı ekim zamanı ve fosfor dozlarının keten (*Linum usitatissimum* L.)'in verim ve kalite özelliklerine etkisi. *Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 35(1), 163-180.
- TÜİK. (2021). Bitkisel üretim istatistikleri. Yağlı tohumlar. Tahıllar ve diğer bitkisel ürünlerin üretim miktarları. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2021-37249>. Erişim tarihi: 09.03.2022.
- Yıldırım, H. (2015). *Azot ve fosfor dozlarının ketencik [Camelina sativa (L.) Crantz] bitkisinde bazı verim ve kalite bileşenlerine etkileri*. (Yüksek Lisans Tezi), Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Türkiye.
- Zhang, T., Hu, F., & Ma, L. (2019). Phosphate-solubilizing bacteria from safflower rhizosphere and their effect on seedling growth. *Open Life Sciences*, 14(1), 246-254. doi: 10.1515/biol-2019-0028



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Siirt'te Yetişen Zivzik Narlarından (*Punica granatum* L.) Elde Edilen Kabukların Bazı Gıda Patojenlerine Karşı Antimikrobiyal Etkilerinin Belirlenmesi

Bülent HALLAÇ^{*1}, Osman KILINÇÇEKER², Zeki ACAR³

¹ Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 56100, Siirt, Türkiye

² Adıyaman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Gıda Bölümü, 02040, Adıyaman, Türkiye

³ Sarmal VIP Eğitim Kurumları, Yüksek Biyolog, 56100, Siirt, Türkiye

Bülent HALLAÇ, ORCID No: 0000-0002-6948-1565, Osman KILINÇÇEKER, ORCID No: 0000-0002-5222-1775, Zeki ACAR, ORCID No: 0000-0003-4603-6837

* Sorumlu yazar e-posta: bulenthallac@siirt.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 23.05.2022

Kabul: 27.08.2022

Online Aralık 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1120314

Anahtar Kelimeler

Antibakteriyel özellik,
Gıda güvenliği,
Gıda patojenleri,
Zivzik narı kabuğu

Öz: Bu çalışmada, Siirt'e özgü Zivzik narından elde edilen kabuk tozunun bazı fizikokimyasal özellikleri ve gıda patojenleri olarak bilinen *S. aureus*, *E. coli* ve *B. cereus* bakterilerine karşı antibakteriyel etkileri araştırılmıştır. Denemelerde farklı oranlarda (%2.5, 5, 10 ve 20) distile su ile seyreltilen kabuk tozu kullanılmıştır. Bu bakterilerin standart antibiyotiklere karşı duyarlılıkları belirlenerek, kabuk tozunun antibakteriyel etkisi ile karşılaştırılmıştır. Çözeltilerin pH aralığı 3.68-3.91, O/R aralığı 187.52-199.30 mV ve EC aralığı ise 0.39-0.48 μScm^{-1} olarak belirlenirken, antibiyotiklerin ve kabuk tozu konsantrasyonunun bakteriler üzerinde etkili oldukları gözlenmiştir. Bakterilere karşı en etkili konsantrasyonun %20 olduğu belirlenirken, kabuğun *B. cereus* ve *E. coli* üzerine penicillinden, *B. cereus* üzerine ise amoxicillin/clavulanic asit'ten daha etkili olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak, nar kabuğunun gıda patojenlerine karşı antibakteriyel madde olarak kullanılabileceği ve halk sağlığına katkı sunabileceği anlaşılmıştır.

Determination of Antimicrobial Effects Against Some Food Pathogens of Peels Obtained from Zivzik Pomegranates (*Punica granatum* L.) Grown in Siirt

Article Info

Received: 23.05.2022

Accepted: 27.08.2022

Online December 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1120314

Keywords

Antibacterial property,
Food pathogens,
Food safety,
Zivzik pomegranate peel

Abstract: In this study, some physicochemical properties of the peel powder obtained from the Zivzik pomegranate native to Siirt and its antibacterial effects against *S. aureus*, *E. coli* and *B. cereus* bacteria, which are known as food pathogens, were investigated. Peel powder diluted with distilled water at different rates (2.5%, 5, 10 and 20%) was used in the experiments. The susceptibilities of these bacteria to standard antibiotics were determined and compared with the antibacterial effect of peel powder. The pH range of the solutions was 3.68-3.91, the O/R range was 187.52-199.30 mV, and the EC range was 0.39-0.48 μScm^{-1} , while it was observed that antibiotics and peel powder concentration were effective on bacteria. While the most effective concentration was determined to be 20% against bacteria, it was determined that the peel was more effective than penicillin on *B. cereus* and *E. coli*, and amoxicillin/clavulanic acid on *B. cereus*. As a result, it has been understood that pomegranate peel can be used as an antibacterial agent against food pathogens and can contribute to public health.

1. Giriş

Tarımsal desteklemeye bağlı olarak son zamanlarda Türkiye’de dikimi yaygınlaşan meyvelerden bir tanesi de nardır. Bu ürün *Punicaceae* ailesi içerisinde olup hem bitki hem de meyve kısmı fiziksel ve kimyasal olarak birçok meyveden farklılık arz eder (Akarca & Başpınar, 2019; Akhtar ve ark., 2019).

Kuzey Hindistan’dan İran’a uzanan geniş bir bölgeye özgü olan bu meyvenin Türkiye’de, özellikle Ege, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu’da ekimi yaygındır. Toprak özellikleri bakımından çok seçici olmaması ayrıca fonksiyonel özelliğe sahip tanen ve birçok fenolik bileşik bakımından zengin olması ekimindeki bu artışı tetiklemiştir (Kurt & Şahin, 2013; Akhtar ve ark., 2019).

Nar meyvesi, çekirdeği ve kabuğu gibi kısımlar; farklı antosiyaninler, hidrokisinsamik asitler, hidrosibenzoik asitler, mineraller, esansiyel lipitler, kompleks karbonhidratlar ve hidrolize yeteneğine sahip tanenlerin kaynağı olarak gösterilebilir. Bu maddelerin çoğu antimikrobiyal veya antioksidan özelliğe sahip bileşiklerdir (Tunç ve ark., 2013; Demir ve ark., 2019).

Gıda sektöründe antioksidan ve antimikrobiyal maddelerin kullanımı yaygın olup, sentetik materyallerin kullanımındaki maliyet, alerjik etki ve kanserojen etki gibi olumsuz etkiler araştırmacıları doğal kaynaklara yöneltmiştir. Ayrıca rastgele kullanılan antibiyotiklerden dolayı patojen mikroorganizmaların ilaçlara karşı direnç kazanmaları da bu yönelimin sebepleri arasında sayılabilir (Akarca & Başpınar, 2019; Saeed ve ark., 2019).

Daha önce de bahsedildiği gibi narın içeriğindeki fonksiyonel bileşikler bu meyvenin bu tarz araştırmalara konu olmasına sebep olmuştur. Yapılan bazı çalışmalarda (Konca, 2012; Morsy ve ark., 2018; Aliyari ve ark., 2020) nar meyvesinin veya nar kabuğunun antioksidan ve antimikrobiyal olarak kullanılabilmesi ortaya koyulmuştur. Özellikle nar kabuğunun içerisinde bulunan antosiyanin, ellajik asit, gallik asit, punikalajin ve diğer birçok polifenolden dolayı antimikrobiyal etkisinin olabileceği vurgulanırken, bu konu ile ilgili çalışmaların yetersiz olduğu ve farklı araştırmalara ihtiyaç olduğu belirtilmiştir (Tunç ve ark., 2013; Akarca & Başpınar, 2019; Demir ve ark., 2019).

Siirt Zivzik narı, bölgede ekonomik değeri yüksek olan ve üretimi gün geçtikçe artan bir üründür. TÜİK (Anonim, 2021) verilerine göre Siirt, Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde nar üretiminde yaklaşık 10.187 ton üretimiyle üçüncü il olmuştur. Başka bir kaynakta ise 2017 yılında Siirt ilinin 11.100 ton nar ürettiği belirtilmiştir (Anonim, 2017).

Zivzik narı, Siirt iline bağlı Şirvan ilçesinde yaygın yetiştirilen en önemli nar çeşididir. Ülkemizde diğer nar çeşitleri üzerine yapılan çalışmalar olmakla beraber, Siirt Zivzik narı üzerine de çalışmalar yapılmıştır (İzol, 2012; Vardin ve ark., 2012; Şimşek & Gülsoy, 2017). Ancak, özellikle antimikrobiyal özelliği ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Bahsedilenlere bağlı olarak bu çalışmada; Siirt bölgesine özgü olan Zivzik narlarından elde edilen kabuklar kurutulup toz haline getirildikten sonra distile su içinde bir gün bekletilerek hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin bazı biyokimyasal özellikleri ve gıda sanayiinde önemli olan üç farklı patojene karşı antimikrobiyal etkileri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada kullanılan nar kabukları Siirt Bölgesi’nde yetiştirilen Zivzik narlarından (*Punica granatum* L.) elde edilmiştir. Bu amaçla nar kabukları önce temiz su ile yıkanmış sonrasında temiz pamuklu bez ile kurulanmıştır. Kurulanan nar kabukları etüvde (POL-EKO APARATURE, SLN 53STD, Polonya) 70 °C’de 1-2 gün süre ile kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar laboratuvar blendırında (Waring 8011 EB, Amerika) parçalanarak öğütülmüş ve nar kabuğu toz (NKT)’u haline getirilmiştir. Bu işlemde sonra kontrol grubu yanında distile su ile %2.5, % 5, % 10 ve % 20 oranlarında olacak şekilde nar kabuğu solüsyonları hazırlanmıştır. Bu solüsyonlar 24 saat bekletildikten sonra whatman süzgeç kağıdıyla (Assistent, Almanya) süzülerek elde edilen çözeltiler çalışmada kullanılmıştır.

2.1. Nar kabuklarının pH ve oksidasyon/redüksiyon potansiyeli değerinin belirlenmesi

Örneklerin pH ile O/R değeri (Mettler Toledo, S220 Seven Compact™) pH-metrede (Cemeroğlu, 2013) tarafından önerilen metoda göre yapılmıştır.

2.2. Elektriksel iletkenlik (EC) değerinin belirlenmesi

Hanna HI2002 edge®, Romania markalı cihazda, distile su ile seyreltilen örnekler içine prob daldırılarak okuma işlemi yapılmış, bulunan değer μScm^{-1} olarak belirlenmiştir.

2.3. Standart bakteri suşlarının standart antibiyotiklere karşı duyarlılığı

Bu kapsamda test edilen bakteri suşları (*S. aureus* ATCC 29213, *E. coli* ATCC 25922 ve *B. cereus* ATCC 10876) Giresun Üniversitesi'nden temin edilmiştir. Bakterilerin antibiyotiklere karşı direncini belirlemede disk diffüzyon yöntemi kullanılmıştır (Temiz, 2010). Buna göre; öncelikle bakteri suşları Tryptic Soy Agar (TSA, Merck) besiyerinde tekrar aktif hale getirilerek, içinde serum fizyolojik bulunan deney tüplerinde yoğunluğu 0.5 McFarland standardına göre ayarlanmıştır. Mueller-Hinton (Mueller-Hinton Agar, Merck) besiyerine steril eküvyon çubukları ile yayma yöntemi kullanılarak her bir bakteri suşu inoküle edilmiş, sonrasında standart antibiyotikler (Erythromycin 15 μg (Oxoid, E15), Streptomycin 10 μg (Oxoid, S10), Penicilin 10 μg (Oxoid, P10), Amoxicillin/Clavulanic asit 30 μg (2:1; Oxoid, AMC 30) ve Cephalexin 30 μg (Oxoid, CL 30) disk diffüzyon yöntemine göre steril pens ile aralarındaki mesafe en az 2 cm olacak şekilde besiyeri üzerine yerleştirilmiştir. Bu işlemden sonra petri ters çevrilerek 37°C'de 18-24 saat aerob koşullarda inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonunda oluşan şeffaf zon çapları dijital kumpasla ölçülerek değerlendirilmiştir.

2.4. Nar kabuğunun antibakteriyel etkisinin belirlenmesi

Nar kabuğuna ait antibakteriyel etkinin belirlenmesinde delik agar diffüzyon yöntemi kullanılmıştır (Temiz, 2010). Bu yöntemde; Mueller-Hinton besiyerine her bakteri suşu ayrı ayrı inoküle edilmiş, bakteri solüsyonunun besiyerine emilmesinden sonra, besiyeri üzerine 0.5 cm çaplarında her bir kuyucuk arasında en az 2 cm olacak şekilde kuyucuklar açılmıştır. Önceden hazırlanan nar kabuğunun farklı solüsyonlarının her birinden 30 μL olacak şekilde kuyucuklara aktarılmış, yaklaşık 20 dakika boyunca besiyerine emilmesi sağlanmıştır. Sonra petri ters çevrilerek 37°C'de 18-24 saat aerob koşullarda inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonunda oluşan şeffaf zon çapları dijital kumpasla ölçülerek değerlendirme yapılmıştır. Çizelge 1'de ise zon çapına bağlı olarak antimikrobiyal şiddetin yorumlanması için kullanılan değerler gösterilmiştir.

Çizelge 1. Zon çapına bağlı olarak antimikrobiyal etki (Ponce ve ark., 2003)

Zon çapı (mm)	Antimikrobiyal şiddet	Tespit
Çap<8.00	Etkisiz	-
9.00<Çap<14.00	Düşük etkili	+
15.00<Çap<19.00	Etkili	++
Çap>20.00	Aşırı etkili	+++

2.5. Nar kabuğunun bakterilere karşı minimum inhibisyon konsantrasyonunun (MİK) belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan *S. aureus*, *E. coli* ve *B. cereus*'a karşı MİK değerleri tüp dilüsyon yöntemine göre yapılmıştır. Bu amaçla %20 nar kabuğu solüsyonunun, distile su ile tüplere iki kat seyreltileri hazırlanmış, bu tüplere her bakteri kültüründen bir öze dolusu inoküle edilmiştir. Sonra 37°C'de 18-24 saat aerob koşullarda inkübasyona bırakılmışlardır. İnkübasyon sonunda tüplerde oluşan bulanıklığa göre bakterilerin üremeleri belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca ileri aşamada da tüplerden bir öze dolusu kültür alınarak bakterilerin spesifik besiyerine ekimleri yapılmış, yine 37°C'de 18-24 saat aerob koşullarda inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonunda bakterilerin hangi konsantrasyonda üreme gösterdikleri tespit edilmiştir. MİK değeri ise, üremenin olmadığı en düşük konsantrasyon olarak belirlenmiştir (Temiz, 2010).

Çalışma üç tekrerr ve üç paralel olarak yürütülmüştür. Disklerin etrafında meydana gelen düzgün zonlarda tek noktadan, düzgün oluşmamış zonlarda ise 3 farklı noktadan ölçüm

gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen bulguların analizi için SPSS 22.0 istatistik paket programı (SPSS, 2013) kullanılmış, ölçümlerin ortalaması alınarak varyans analizine tabii tutulmuş, önemlilik çıktığında Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır ($P<0.05$).

3. Bulgular ve Tartışma

Çizelge 2'de nar kabuğu tozu ile hazırlanan sulu çözeltilerin bazı özellikleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre çözeltilerin pH, O/R ve EC değerleri arasındaki farklılık önemli bulunurken ($P<0.01$), konsantrasyon artışı ile pH azalmış, O/R ve EC değerleri ise düşüş göstermiştir. Bununla birlikte pH aralığı 3.68-3.91, O/R aralığı 187.52-199.30 mV ve EC meter aralığı ise $0.39-0.48 \mu\text{Scm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. pH değeri mikroorganizmaların gelişmeleri üzerine etkili olan parametrelerin başında gelmektedir. Gıdaların asidik veya bazik özelliklerinin belirlenmesi, kalite, gıda güvenliği ve işleme gibi özellikler açısından önemlidir denilebilir. Mikroorganizmalar açısından bakıldığında küfler 1.2-4.5, mayalar 1.5-4.0 ve bakteriler ise 4.5-6.5 pH aralığında gelişebilirlerken (Temiz, 2015), *S. aureus*'un 4.0, *E. coli*'nin 4.3 ve *B. cereus*'un da 4.9 en düşük pH değerlerinde üreyebildikleri bilinmektedir (Karapınar & Aktuğ Gönül, 2015). Bu çalışmada incelenen örneklerde belirlenen pH değerlerinin 3.68-3.91 aralığında olması bu bakterilerin gelişmelerinin olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Nar kabuğunda mevcut olan organik asit miktarı antibakteriyel etkinin artışı sağlamıştır. Bununla birlikte denemelerimizde konsantrasyon artışı ile pH değerinin düşmesi nar kabuğunun düşük pH değerine bağlanabilir. Sonuçlarımıza benzer şekilde Kennas ve ark. (2020)'de yaptıkları bir çalışmada nar kabuğu tozunun pH değerini 3.82 olarak, Jalal ve ark. (2018)'nin ise 3.83 olarak ölçerek, asidik karakterde bir materyal olduğunu vurgulamışlardır.

Oksidasyon-redüksiyon potansiyeli değeri, pH gibi mikroorganizmaların gelişiminde etkili önemli iç faktörlerden biridir. Bu değer gıdanın O_2 alışı-verişiyle, yani yükseltgenme indirgenme reaksiyonlarının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Aerob koşullarda pozitif değer alırken, anaerob koşullarda ise negatif değer almaktadır. Bu kapsamda incelenen mikroorganizmalardan *S. aureus* genellikle aerob olup anaerob ortamda da geliştiğinden fakültatif aerobtur. *E. coli* fakültatif anaerob ve *B. cereus* ise aerob özellik göstermektedir (Temiz, 2015). Bu çalışmada O/R değerlerinin 187.52-199.30 mV aralığında olması oksidasyonun göstergesi olarak algılanmakta, aerob mikroorganizma varlığına işaret etmektedir. Yani gıdalarda bozulmanın aerob koşullarda gerçekleşebileceğini düşündürmektedir. Nitekim, Özdemir ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada toplam aerobik mezofilik bakteri ve toplam aerobik psikrofilik bakteri sayılarının nar kabuğu katılmayan köftelere göre 3. ve 6. günlerde yaklaşık 1 log seviyesinde azaldığını belirlemişlerdir. Ayrıca Al-Zoreky (2009) tarafından yapılan bir çalışmada; nar kabuğunun *Aspergillus niger* küfüne karşı sadece su-metanoldeki ekstraktının etkili (12 mm) olduğu ancak su, dietil-eter ekstraktlarının ve tannin ile ampisilin antibiyotiklerinin etkili olmadığı belirtilmiştir. Özdemir ve ark. (2014) ve Al-Zoreky (2009)'nin çalışmalarında bahsedilen mikroorganizmaların aerob özellikte oluşlarının oksidasyon özelliklerinin olduğunu düşündürmekte, böylece oksidasyon redüksiyon değerlerinin pozitif olmasını akla getirmektedir.

EC değeri, gıdaların elektriksel akımı iletme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Bu değer gıdalarda bulunan bileşenlerin tipi ve miktarının fonksiyonu olup, tuzlar, asitler, bazı gamlar ve kıvam verici maddeler gibi elektrolit içeren gıdaların elektriksel iletkenliği üzerine önemli etkileri bulunmaktadır (Singh & Heldman, 2015). Ayrıca bu değer sıcaklık ve su/iyon içeriğiyle de doğrusal ilişki göstermektedir (Jha ve ark., 2011). Suda kontaminantları ve mikrobiyal aktiviteyi belirlemek için gıda endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kaptan & Kayısoglu, 2016). İncelenen çözeltilerde elektriksel iletkenlik aralığının konsantrasyon artışıyla bağlı olarak arttığı gözlenmiş ve bu durum madde veya iyonlaşma miktarının artışına bağlanmıştır. Çizelge 2'den de anlaşılacağı üzere, nar kabuğu konsantrasyonu artışıyla EC değerinde bir artış gözlenmiştir bu da antimikrobiyal maddelerin geçişinin fazla olduğunu düşündürmektedir. Başka bir çalışmada, Tsuchiya ve ark. (2020) geleneksel olarak üretilen kırsak sütünden elde edilen fermente süt ürününün EC değerlerindeki artışın mikrobiyal metabolizma aktivitesinin bir sonucu olduğunu, böylelikle ürünlerdeki duyu özellikleri üzerine önemli ($P<0.05$) rolünün olduğunu belirtmişlerdir.

Sonuçlara bakıldığında nar kabuğunda pH, O/R ve EC değerlerindeki farklılıkların temelinde kullanılan nar kabuğu tozunun miktarının etkili olduğu anlaşılmaktadır. Bizim çalışmamızdaki değerler ile diğer çalışmalar arasındaki farklılıkların temelinde ise nar kabuğu tozu miktarının yanında,

değişik ekstraktların kullanımının veya farklı çözücülerde elde edilen ekstraktların kullanımının olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 2. Nar kabuğu tozundan hazırlanan çözeltilerin bazı fiziksel özellikleri

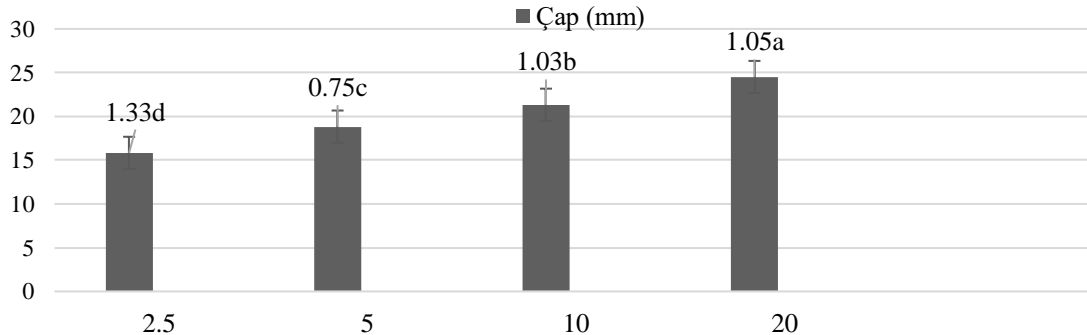
Özellik	%2.5 NKT	%5 NKT	%10 NKT	%20 NKT
pH	3.91±0.05 ^a	3.82±0.07 ^b	3.76±0.02 ^c	3.68±0.00 ^d
O/R (mV)	187.52±0.13 ^d	191.35±1.16 ^c	195.28±1.01 ^b	199.30±0.46 ^a
EC (µScm ⁻¹)	0.39±0.01 ^c	0.43±0.01 ^b	0.47±0.03 ^a	0.48±0.02 ^a

Yapılan istatistiksel analizler sonucunda bazı standart antibiyotiklerin çalışmamıza konu olan patojen bakterilere karşı gösterdiği etki P<0.01 düzeyinde önemli bulunmuş, ölçülen zon çapları Çizelge 3'te sunulmuştur. Bu tablodaki standart antibiyotikler antibakteriyel etki şiddetleri yönünden (Çizelge 1) incelendiğinde, *S. aureus* üzerine erythromycin, penicillin, amoxycillin/clavulanic asit ve cephalixin “aşırı etkili”, streptomycin ise “etkili” olmuştur. *E. coli*'ye karşı cephalixin “aşırı etkili”, streptomycin ile amoxycillin/clavulanic asit “etkili”, erythromycin “düşük etkili”, penicillin ise “etkisiz” bulunmuştur. Ayrıca, *B. cereus* üzerine erythromycin ve streptomycin “aşırı etkili” olurken, diğer antibiyotiklerin şiddeti “etkisiz” olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 3. Bazı önemli gıda patojenlerinin standart antibiyotiklere karşı dirençliliği/duyarlılığı (mm)

	Erythromycin (15µg)	Streptomycin (10 µg)	Penicillin (10 µg)	Amoxycillin/Clavulanic asit (30 µg)	Cephalixin (30 µg)
<i>S. aureus</i> ATCC 29213	27.33±0.82 ^c	16.33±0.82 ^d	33.83±1.83 ^a	31.50±1.05 ^b	26.83±1.47 ^c
<i>E. coli</i> ATCC 25922	11.16±0.75 ^d	19±0.89 ^b	0 ^e	18±0.63 ^c	20.33±0.52 ^a
<i>B. cereus</i> ATCC 10876	29.17±0.75 ^a	22.17±0.75 ^b	0 ^d	0 ^d	6.17±0.41 ^c

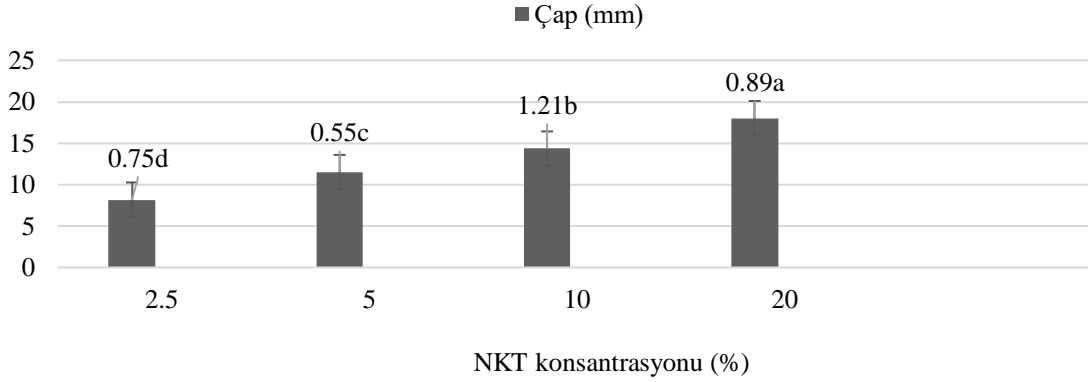
Çalışmada farklı oranda nar kabuğu (NKT) tozu içeren çözeltilerin *S. aureus* patojeninin oluşturduğu zon çapı üzerine etkisi P<0.01 düzeyinde önemli çıkarken, konsantrasyon artışının zon çapını artırdığı gözlenmiştir (Şekil 1). En yüksek zon çapı 24.50 mm olarak % 20 NKT içeren çözeltide ölçülmüştür. Bu sonuca benzer şekilde Akarca & Başpınar (2019)'da nar kabuğu ve çekirdeğinin farklı çözücülerdeki ekstraktları ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında yedi farklı gıda patojenine karşı antimikrobiyal etkinin gözlemlendiği ve *S. aureus* için elde edilen ortalama 20.22 mm zon çapının oldukça yüksek bir değer olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Al-Zoreky (2009) tarafından yapılan bir çalışmada nar kabuğunun su ve eter ekstraktlarında inhibisyon zonu oluşturmadığını, ancak su-metanol çözücüsündeki ekstraktın metisiline dirençli *S. aureus* suşu üzerine 16 mm çapında inhibisyon zonu oluşturduğunu belirtmiş ve nar kabuğunun bu mikroorganizmaya karşı antimikrobiyal özellik gösterdiği belirtilmiştir.



Şekil 1. Farklı konsantrasyonlardaki nar kabuğu tozu çözeltilerinin *S. aureus* patojenine karşı antimikrobiyal etkileri.

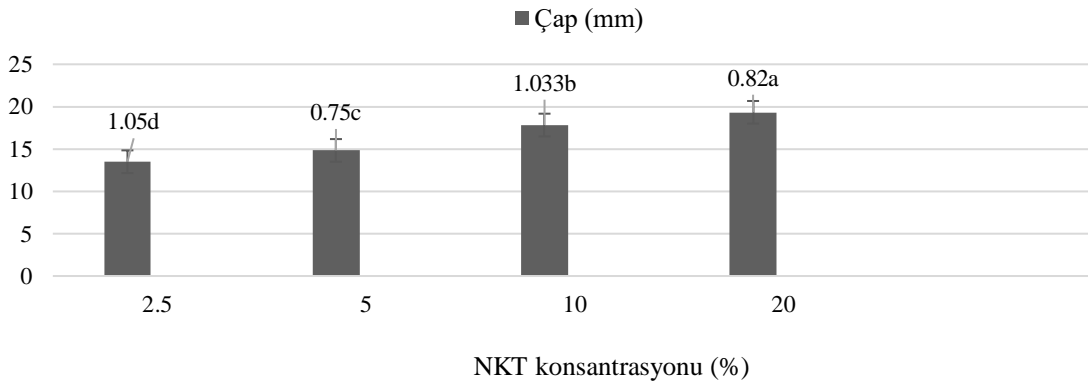
Hazırlanan çözeltilerin *E. coli* patojeni üzerine etkisini gösteren veriler Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere hazırlanan çözeltilerin etkisi P<0.01 düzeyinde önemli

çıkarken, konsantrasyon arttıkça zon çapı artmış, en yüksek çap ise 18 mm olarak % 20 NKT konsantrasyonda tespit edilmiştir. Akarca & Başpınar (2019) da nar kabuğu ve çekirdeğinden elde ettikleri ekstraktlarda *E. coli* için oluşan zon çapını ortalama 17.03 mm olarak ölçerek, bizim uygulamamızdaki %20'lik çözeltide belirlenen değere yakın bir sonuç bulmuşlardır. Başka bir çalışmada ise nar kabuğunun sulu ve eter ekstraktlarında inhibisyon zonu oluşmadığını ancak su-metanol çözücüsündeki ekstraktın *E. coli* üzerine 16 mm çapında inhibisyon zonu oluşturduğu belirtilmiş ve nar kabuğunun antimikrobiyal özelliğe sahip olduğu ifade edilmiştir (Al-Zoreky, 2009).



Şekil 2. Farklı konsantrasyonlardaki nar kabuğu tozu çözeltilerinin *E. coli* patojenine karşı antimikrobiyal etkileri.

Son olarak NKT çözeltilerinin *B. cereus* patojeni üzerine etkisi Şekil 3'te gösterilmiştir. Buradaki sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, NKT kullanımı zon çapını etkilerken, kabuk tozu miktarı artışı zon çaplarını artırmıştır ($P < 0.01$). Bu grupta en yüksek zon çapı diğerlerine benzer şekilde 19.33 mm olarak % 20 NKT çözeltilisini içeren örneklerde ölçülmüştür. Yine Akarca & Başpınar (2019) tarafından yapılan benzer bir çalışmada; *B. cereus* için oluşan zon çapı yaklaşık 21 mm ölçülerek bizim % 20'lik çözeltide belirlediğimiz değere yakın bir sonuç bulunmuştur. Bahsedilen çalışmada nar kabuğu ve çekirdeğinden elde edilen ekstraktların önemli bir antimikrobiyal etkiye sahip olduğu vurgulanmıştır. Başka bir çalışmada, Balaban ve ark. (2021) nar kabuğunun farklı çözücülerden elde ettikleri ekstraktlar ile yaptıkları uygulamada ekstraktların *B. cereus* türünde en yoğun dilisyonda 17-33 mm aralığında zon çapına sebep olduklarını ve dilisyonlar seyredikçe oluşan zon çapının azaldığını tespit etmişlerdir. Aynı araştırmacılar 1/25 oranındaki dilisyonda inhibisyon zon çapının 13-15 mm aralığında olduğunu ve nar kabuğunun bu türe karşı antimikrobiyal madde olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 3. Farklı konsantrasyonlardaki nar kabuğu tozu çözeltilerinin *B. cereus* patojenine karşı antimikrobiyal etkileri.

Hazırlanan çözeltilerin incelenen patojenler üzerine MİK değerleri Çizelge 4'te gösterilmiştir. Bu tablodan anlaşılacağı üzere, en düşük dozda bile nar kabuğunun antibakteriyel etkisi sırasıyla en fazla *S. aureus*, *B. cereus* ve *E. coli* olarak belirlenmiştir. Buna göre MİK değerleri sırasıyla, 1/128

(7.81 mg/mL), 1/64 (15.62 mg/mL) ve 1/8 (125 mg/mL) olarak saptanmıştır. Yapılan bu çalışmada *S. aureus* yönünden 7.81mg/mL olarak saptanan MİK değerinin Prashanth ve ark. (2001), Novitri & Kurniati (2021) ile Nuamsetti ve ark. (2012)'na göre düşük olduğu ancak Demir ve ark. (2019) ile Peršurić ve ark. (2020)'nın bulgularına göre ise yüksek olduğu anlaşılmıştır. *E. coli* için belirlenen MİK değeri Prashanth ve ark. (2001), Demir ve ark. (2019) ile Peršurić ve ark. (2020)'nin bulgularına göre yüksek, Nuamsetti ve ark. (2012) ile Dey ve ark. (2012)'nin bulgularına göre ise düşük bulunmuştur. Ayrıca *B. cereus* için saptanan MİK değeri ise (15.62 mg/mL), Akarca & Başpınar (2019) tarafından distile sudaki ekstraktta 62.5 mg/mL olarak belirledikleri değerden düşük bulunmuştur. Bahsedilen çalışmalar göz önüne alındığında MİK değerlerinde ortaya çıkan farklılıkların ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan çözücülerden, ekstraksiyon yöntemlerinden ve kullanılan bakteri suş ile miktarlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4. Nar kabuğu tozu sulu ekstraktının bazı önemli gıda patojenlerine karşı MİK değerleri (mg/mL)

Mikroorganizma	20	10	5	2.5	1.25	0.625	0.312	0.156	0.078	0.039	0.018
<i>S. aureus</i> ATCC 29213	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
<i>E. coli</i> ATCC 25922	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>B. cereus</i> ATCC 10876	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+

Yapılan çalışmada özellikle Çizelge 1'deki değerler göz önüne alındığında *S. aureus* üzerine NKT'nin antimikrobiyal etkisi % 10 ve % 20 NKT ile erythromycin, penicillin, amoxycillin/clavulanic asit ve cephalixin "aşırı etkili" olmasıyla, % 5 ve % 2.5 NKT ise streptomycin ile "etkili" olmasıyla benzerlik göstermiştir. Ayrıca, *E. coli* için %20 NKT ile amoxycillin/clavulanic asit ve streptomycinin "etkili" şiddette oluşları benzerlik gösterirken, *B. cereus*'ta % 20 NKT ile erythromycin ve streptomycinin "aşırı etkili" olması benzerlik göstermiş, diğer muameleler olan % 2.5, 5, ve 10 NKT uygulamalarının ise diğer antibiyotiklere nazaran daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte çalışmada gıda patojenlerine karşı gerek standart antibiyotiklerin ve gerekse de nar kabuğunun antibakteriyel etkilerinin bazı araştırmacıların bulgularından farklı olması, nar kabuğunun miktarı, elde edilmiş yöntemi veya bakteri izolatlarının farklı besiyerlerinde, farklı seviyelerde inoküle edilmesi gibi faktörlere bağlanabilir.

4. Sonuç

Çalışma sonucunda nar kabuğu tozunun *S. aureus*, *E. coli* ve *B. cereus* üzerine antibakteriyel etkilerinin olduğu anlaşılmıştır. Ortamdaki NKT konsantrasyonu arttıkça bu patojenlere karşı antibakteriyel etki artış gösterirken, en fazla antibakteriyel etki %20 NKT'de belirlenmiştir. Ayrıca, NKT'nin antibakteriyel etkisi sırasıyla en fazla *S. aureus*, *B. cereus* ve *E. coli* şeklinde olmuştur. Antibakteriyel etkilerine paralel olarak çalışmada belirlenen MİK değerlerinin ise sırasıyla en yüksek *E. coli*, *B. cereus* ve *S. aureus* olduğu, yani nar kabuğu solüsyonuna en dayanıklı bakteri *E. coli* iken en hassas olanı ise *S. aureus* olduğu anlaşılmıştır. Bahsedilenler doğrultusunda NKT'nin gıda sektöründe patojenlere karşı doğal koruyucu olarak kullanımının hem ekonomik hem de sağlıklı beslenme açısından önemli katkılar sağlayabileceği kanaatine varılmıştır.

Kaynakça

- Akarca, G., & Başpınar, E. (2019). Determination of pomegranate peel and seed extracted in different solvents for antimicrobial effect. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 7(1), 46-53. doi: 10.24925/turjaf.v7isp1.46-53.2689
- Akhtar, S., Ismail, T., & Layla, A. (2019). Pomegranate Bioactive Molecules and Health Benefits. In K. G. Ramawat, & J. M. Merillon (Eds.), *Bioactive Molecules in Food* (pp. 1253-1279). Switzerland: Springer, Cham.

- Aliyari, P., Bakhshi Kazaj, F., Barzegar, M., & Ahmadi Gavlighi, H. (2020). Production of functional sausage using pomegranate peel and pistachio green hull extracts as natural preservatives. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 22(1), 159-172.
- Al-Zoreky, N. (2009). Antimicrobial activity of pomegranate (*Punica granatum* L.) fruit peels. *International Journal of Food Microbiology*, 134(3), 244-248. doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2009.07.002
- Anonim. (2017). Siirt Valiliği Gıda, Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü faaliyet raporu (2013-2017). <https://siirt.tarimorman.gov.tr/Lists/SolMenu/Attachments/23/2013-2017%20Faaliyet%20Raporu.pdf> Erişim tarihi: 10.04.2022.
- Anonim, (2021). Türkiye İstatistik Kurumu. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> Erişim tarihi: 10.04.2022.
- Balaban, M., Koc, C., Sar, T., & Yesilcimen Akbas, M. (2021). Antibiofilm effects of pomegranate peel extracts against *B. cereus*, *B. subtilis*, and *E. faecalis*. *International Journal of Food Science and Technology*, 56, 4915–4924. doi: 10.1111/ijfs.15221
- Cemeroğlu, B. S. (2013). *Gıda Analizleri* (3. Baskı). Ankara, Türkiye: Bizim Grup Basımevi.
- Demir, T., Akpınar, Ö., Kara, H., & Güngör, H. (2019). Nar (*Punica granatum* L.) kabuğunun in vitro antidiyabetik, antiinflamatuvar, sitotoksik, antioksidan ve antimikrobiyal aktivitesi. *Akademik Gıda*, 17(1), 61-71. doi: 10.24323/akademik-gida.544647
- Dey, D., Debnath, S., Hazra, S., Ghosh, S., Ray, R., & Hazra, B. (2012). Pomegranate pericarp extract enhances the antibacterial activity of ciprofloxacin against extended-spectrum β -lactamase (ESBL) and metallo- β -lactamase (MBL) producing Gram-negative bacilli. *Food and Chemical Toxicology*, 50(2012), 4302-4309. doi: 10.1016/j.fct.2012.09.001
- İzol, G. (2012). *Güneydoğu Anadolu bölgesinde yetiştirilen Zivzik ve Görümlü narlarının fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, Türkiye.
- Jalal, H., Pal, M. A., Ahmad, S. R., Rather, M., Andrabi, M., & Hamdani, S. (2018). Physico-chemical and functional properties of pomegranate peel and seed powder. *The Pharma Innovation Journal*, 7(4), 1127-1131.
- Jha, S. N., Narsaiah, K., Basediya, A. L., Sharma, R., Jaiswal, P., Kumar, R., & Bhardwaj, R. (2011). Measurement techniques and application of electrical properties for nondestructive quality evaluation of foods—A review. *Journal of Food Science and Technology*, 48(4), 387-411. doi: 10.1007/s13197-011-0263-x
- Kaptan, B., & Kayısoglu, S., (2016). Using of electrical conductivity on food control and food process. *International Journal of Agriculture and Environmental Research*, 2(6), 1835-1846.
- Karapınar, M., & Aktuğ Gönül, Ş. (2015). Gıdalarda İndikatör ve Patojen Mikroorganizmalar, Gıda Kaynaklı Mikrobiyal Hastalıklar. In A. Ünlütürk, & F. Turantaş (Eds.), *Gıda Mikrobiyolojisi*, (pp. 107-162). İzmir, Türkiye: Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri.
- Kennas, A., Amellal-Chibane, H., Kessal, F., & Halladj, F. (2020). Effect of pomegranate peel and honey fortification on physicochemical, physical, microbiological and antioxidant properties of yoghurt powder. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 19(1), 99-108. doi: 10.1016/j.jssas.2018.07.001
- Konca, T. (2012). *Punica granatum L. bitkisinin antibakteriyel etkisinin araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye.
- Kurt, H., & Şahin, G. (2013). Bir ziraat coğrafyası çalışması: Türkiye'de nar (*Punica granatum* L.) tarımı. *Marmara Coğrafya Dergisi*, 27, 551-574.
- Morsy, M. K., Mekawi, E., & Elsabagh, R. (2018). Impact of pomegranate peel nanoparticles on quality attributes of meatballs during refrigerated storage. *LWT- Food Science and Technology*, 89, 489-495. doi: 10.1016/j.lwt.2017.11.022
- Novitri, S. A., & Kurniati, N. F. (2021). Combination effect of ethanol extract of pomegranate peel (*Punica granatum* L.) and lemongrass stalk (*Cymbopogon citratus*) against *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. *Advances in Health Sciences Research*, 39, 20-25.
- Nuamsetti, T., Dechayuenyong, P., & Tantipaibulvut, S. (2012). Antibacterial activity of pomegranate fruit peels and arils. *Science Asia*, 38, 319-322. doi: 10.2306/scienceasia1513-1874.2012.38.319

- Özdemir, H., Soyer, A., Şeref, T., & Turan, M. (2014). Nar kabuğu ekstraktının antimikrobiyel ve antioksidan aktivitesinin köfte kalitesine etkisi. *Gıda*, 39(6), 355-362. doi: 10.15237/gida.GD14052
- Peršurić, Ž., Saftić Martinović, L., Malenica, M., Gobin, I., Pedisić, S., Dragović-Uzelac, V., & Kraljević Pavelić, S. (2020). Assessment of the biological activity and phenolic composition of ethanol extracts of pomegranate (*Punica granatum L.*) peels. *Molecules*, 25(5916), 1-13. doi: 10.3390/molecules25245916
- Ponce, A. G., Fritz, R., Del Vella, C., & Roura, S. I. (2003). Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard. *LWT- Food Sciences and Technology*, 36(7), 679-684. doi:10.1016/S0023-6438(03)00088-4
- Prashanth, D., Asha, M., & Amit, A. (2001). Antibacterial activity of *Punica granatum*. *Fitoterapia*, 72, 171-173. doi: 10.1016/S0367-326X(00)00270-7
- Saeed, F., Afzaal, M., Tufail, T., & Ahmad, A. (2019). Use of Natural Antimicrobial Agents: A Safe Preservation Approach. In I. Var & S. Uzunlu (Eds.), *Active Antimicrobial Food Packaging* (1st ed., pp. 7-24). London, UK: Intechopen Ltd. doi: 10.5772/intechopen.74450
- Singh, R. P., & Heldman, D. (2015). *Introduction to Food Engineering (Enhanced Fifth edition)*. T. Baysal, F. İçier (Çev.). Ankara, Türkiye: Nobel Akademik Yayıncılık.
- SPSS. (2013). IBM SPSS Statistics 22.0 for Windows, Armonk, NY.
- Şimşek, M., & Gülsoy, E. (2017). Güneydoğu Anadolu Bölgesinin nar (*Punica granatum L.*) potansiyeli konusunda bir araştırma. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 7(2), 31-41. doi: 10.21597/jist.2017.134
- Temiz, A. (2010). *Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri* (5. Baskı). Ankara, Türkiye: Hatiboğlu Yayınevi.
- Temiz, A. (2015). Mikroorganizmalar ve Gıda, Gıdalarda Mikrobiyal Gelişmeyi Etkileyen Faktörler. In A. Ünlütürk, & F. Turantaş (Eds.), *Gıda Mikrobiyolojisi* (pp. 52-82). İzmir, Türkiye: Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri.
- Tsuchiya, R., Kawai, T., Bat-Oyun, T., Shinoda, M., & Morinaga, Y. (2020). Electrical conductivity, pH, minerals, and sensory evaluation of airag (fermented mare's milk). *Foods*, 9(333), 2-6. doi: 10.3390/foods9030333
- Tunç, K., Konca, T., & Hoş, A., (2013). *Punica granatum Linn.* (nar) bitkisinin antibakteriyel etkisinin araştırılması. *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 17(2), 167-172.
- Vardin, H., Karaaslan, M., Yılmaz, F., İzol, G., Cesur, Ö., Yüksekaya, S., & Çevik, G. (2012). *Zivzik ve Görümlü Narlarının Özelliklerinin Ve Katma Değerli Ürünlere İşlenebilirliğinin Belirlenmesi Projesi* (pp: 44). Şanlıurfa, Türkiye: DİKA (Dicle Kalkınma Ajansı), Grafinet Medya.

