



Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Osmaniye Korkut Ata University Journal of The Institute of Science and Technology

Year (Yıl): 2023, Volume (Cilt):6, Number (Sayı):2

Dergi Sahibi / Owner

Prof. Dr. Turgay UZUN

Rektör

Sorumlu Müdür / Director

Doç. Dr. Bülent YANIKTEPE

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Baş Editör / Editor in Chief

Doç. Dr. Tugay AYAŞAN

Yardımcı Editorler / Associate Editors

Prof. Dr. Coşkun ÖZALP

Dr. Öğretim Üyesi Aybüke LEBA

Dr. Öğretim Üyesi Mustafa SÖYLER



Osmaniye Korkut Ata University Journal of The Institute of Science and Technology

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Editorial Board

(Editör Kurulu)

Prof. Dr. Özgecan KORKMAZ AĞAOĞLU	Mehmet Akif Üniversitesi, BURDUR	ozgecanagaoglu@mehmetakif.edu.tr
Prof. Dr. Mehmet BİLGİLİ	Çukurova Üniversitesi, ADANA	mbilgili@cu.edu.tr
Prof. Dr. Alpaslan DAYANGAÇ	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	alpaslandayangac@osmaniye.edu.tr
Prof. Dr. Şeyma TULÜCÜ DEMİRAY	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	seymademiray@osmaniye.edu.tr
Prof. Dr. Güray ERENER	Ondokuz Mayıs Üniversitesi, SAMSUN	gerener@omu.edu.tr
Prof. Dr. Hasan Basri İLA	Çukurova Üniversitesi, ADANA	ila@cu.edu.tr
Prof. Dr. Önder KAŞKA	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	onderkaska@osmaniye.edu.tr
Prof. Dr. Murat KÖKSAL	Cumhuriyet Üniversitesi, SİVAS	mkoksal@cumhuriyet.edu.tr
Prof. Dr. Mustafa ÖZCANLI	Çukurova Üniversitesi, ADANA	ozcanli@cu.edu.tr
Prof. Dr. Hüsnüye Aka SAĞLIKER	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	hasaglikler@osmaniye.edu.tr
Prof. Dr. Ayşe Tülin ÖZ	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	aysetulinoz@osmaniye.edu.tr
Prof. Dr. Bahri Devrim ÖZCAN	Çukurova Üniversitesi, ADANA	dozcan@cu.edu.tr
Prof. Dr. Eyyüp TEL	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	eyuptel@osmaniye.edu.tr
Prof. Dr. Khalid JAVED	University of Veterinary and Animal Sciences, PAKİSTAN	javeddrkhalid@yahoo.com
Prof. Dr. Kyung-WOO LEE	Konkuk University, Seoul, SOUTH KOREA	kyungwoolee@hotmail.com
Doç. Dr. Çağdaş AKPINAR	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	cagdasakpinar@osmaniye.edu.tr
Doç. Dr. İsa COŞKUN	Kırşehir Ahievran Üniversitesi, KIRŞEHİR	isa.coskun@ahievran.edu.tr
Doç. Dr. Feridun DEMİR	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	feridundemir@osmaniye.edu.tr
Doç. Dr. Jülide ÖNER	Uşak Üniversitesi, UŞAK	julide.oner@usak.edu.tr
Doç. Dr. Behlül SEVİM	Aksaray Üniversitesi, AKSARAY	behluls68@gmail.com
Doç. Dr. Dilek TEKDAL	Mersin Üniversitesi, MERSİN	dilektekdal@mersin.edu.tr
Doç. Dr. Esra TELLİ	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	esratelli@osmaniye.edu.tr
Doç. Dr. Mustafa SEVİNDİK	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	mustafasevindik@osmaniye.edu.tr

Dr. Öğretim Üyesi Hediye Kirli AKIN	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	hediyekirin@osmaniye.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Hayriye Serra ALTINOLUK	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, MUĞLA	serraltinoluk@mu.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Behçet DÜNDAR	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	behcetdundar@osmaniye.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Betül GIDIK	Bayburt Üniversitesi, BAYBURT	betulgidik@bayburt.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Esra GÜRİSOY	Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, AĞRI	egursoy@agri.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Sevdâ İNAN	Namık Kemal Üniversitesi, TEKİRDAĞ	sevdainan@nku.edu.tr
Dr. Muhammad SAEED	Cholistan University, PAKİSTAN	muhammad.saeed@nwafu.edu.cn
Dr. Mihaela SARACILA	National Research-Development Institute for Animal Biology and Nutrition, ROMANIA	mihaela.saracila@yahoo.com
Dr. Elena SIZOVA	Federal Research Centre of Biological Systems and Agrotechnologies of the Russian Academy of Sciences, Orenburg, RUSSIA	sizova.l78@yandex.ru

Yazım Editörleri /Spelling Editors

Dr. Öğretim Üyesi Nesrin ADIGÜZEL	Atatürk Üniversitesi, ERZURUM	nesrin.adiguzel@atauni.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Dilek ŞENTÜRK DEMİREL	Dicle Üniversitesi, DİYARBAKIR	senturk@dicle.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Merve GÖRE	Ege Üniversitesi Ödemiş Meslek Yüksekokulu, İZMİR	merve.gore@ege.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Emre YILDIRIM	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	emreyildirim@osmaniye.edu.tr
Dr. Öğretim Gör. Oğuzhan DER	Bandırma Onyeddi Eylül Üniversitesi, BANDIRMA	oder@bandirma.edu.tr
Ar. Gör. Dr. Buse EMİRLER	Çukurova Üniversitesi, ADANA	bemirler@cu.edu.tr
Ar. Gör. Dr. İlknur BALDAN IŞIK	Çukurova Üniversitesi, ADANA	ibaldan@cu.edu.tr

Dil Editörleri /Language Editors

Doç. Dr. Özge SÜFER	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	ozgesufer@osmaniye.edu.tr
Doç. Dr. Deniz ŞAHİN	Gazi Üniversitesi, ANKARA	dennokalk@hotmail.com
Dr. Öğretim Üyesi Fatih ÜNAL BOZDAĞ	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	fatihbozdag@osmaniye.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Tefide KIZILDENİZ	Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, NİĞDE	tkizildenz@ohu.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Ezgi Pelin YILDIZ	Kafkas Üniversitesi, KARS	yildizezpipelin@gmail.com

İstatistik Editörleri /Statistics Editors

Doç. Dr. Şenol ÇELİK	Bingöl Üniversitesi, BİNGÖL	senolcelik@bingol.edu.tr
Dr. Hatice HIZLI	Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, ADANA	haticehizli@gmail.com
Prof. Dr. Mustafa BOĞA	Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi, NİĞDE	mboga@nigde.edu.tr

Prof. Dr. Ertaç HÜRDOĞAN	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	ehurdogan@osmaniye.edu.tr
Doç. Dr. Nermin MERVE YALÇINKAYA	Çukurova Üniversitesi, ADANA	nbaykan@cu.edu.tr
Doç. Dr. Jülide ÖNER	Uşak Üniversitesi, UŞAK	julide.oner@usak.edu.tr
Doç. Dr. Özge ÖZTEKİN	Gaziantep Üniversitesi, GAZİANTEP	ozgedzozer@gmail.com
Doç. Dr. Şeyda ŞAHİN	Cumhuriyet Üniversitesi, SİVAS	seydasahin@cumhuriyet.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Didem DEMİR KARAKUŞ	Tarsus Üniversitesi, TARSUS	didemdemr@gmail.com
Dr. Öğretim Üyesi Muhammed ORDU	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	muhammedordu@osmaniye.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Mansur Seymen SEĞMENOĞLU	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	mansurseymen@gmail.com

Alan Editörleri/Konu Editörleri/Subject Editors

*Alan editörleri, çıkan sayılara göre değişiklik gösterebilmektedir.

Mizanpaj Editörleri/Layout Editors

Doç. Dr. Özen ÖZER	Kırklareli Üniversitesi, KIRKLARELİ	ozenozer@klu.edu.tr
Doç. Dr. Nehir TOKGÖZ	Sakarya Üniversitesi, SAKARYA	nehirtokgoz@sakarya.edu.tr
Doç. Dr. Özlem KARADAĞOĞLU	Kafkas Üniversitesi, KARS	drozlemkaya@hotmail.com
Dr. Öğretim Üyesi Benian Pınar AKTEPE	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	benianaktepe@osmaniye.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Burcu Sünbül AYHAN	Türk-Alman Üniversitesi, İSTANBUL	burcu.ayhan@tau.edu.tr
Dr. Öğretim Gör. Demet ÇANGA	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	demetcanga@osmaniye.edu.tr
Dr. Ar. Gör. Nuray İnan ÇANKIR	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	nurayinan@osmaniye.edu.tr
Dr. Ar. Gör. Hatice TÜRK TEN	Ondokuz Mayıs Üniversitesi, SAMSUN	hatice.turkten@omu.edu.tr
Ar. Gör. Esra Zeynep ŞENSOY	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	ezeypensensoy@osmaniye.edu.tr

*Mizanpaj editörleri, çıkan sayılara göre değişiklik gösterebilecektir.

Son Okuyucu Editörleri /Final Reader Editors

Doç. Dr. Ali BOLAT	Adıyaman Üniversitesi, ADIYAMAN	alibolat@adiyaman.edu.tr
Doç. Dr. Burcu TAYLAN	Ege Üniversitesi, İZMİR	burcu.taylan@ege.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Özlem VAROL AVCILAR	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	ovarolavcilar@osmaniye.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Orhan ERMETİN	Yozgat Bozok Üniversitesi, YOZGAT	orhan.ermetin@yobu.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Özlem ORHAN	Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi, BALIKESİR	oorhan@bandirma.edu.tr
Dr. Öğretim Üyesi Cavidan GÜL VARİŞ	Adıyaman Üniversitesi, ADIYAMAN	cgul@adiyaman.edu.tr
Ar. Gör. Emriye ÇINAR RESULOĞULLARI	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	emriyecinar@osmaniye.edu.tr
Öğretim Gör. Tuba SAYGILI YILDIRIM	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE	tubasaygiliyildirim@osmaniye.edu.tr

*Birden fazla rolü olan editörler, tek bir kısımda yazılmıştır



Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (OKÜ Fen Bil. Enst. Dergisi) hakemli bir dergidir.

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi yılda 3 kez yayınlanmaktadır (Mart, Temmuz ve Aralık).

Osmaniye Korkut Ata University Journal of The Institute of Science and Technology (OKU Journal of Institute of Sci and Tech) is a peer-reviewed journal.

Osmaniye Korkut Ata University Journal of The Institute of Science and Technology is published three times in a year (March, July and December).

Dergi İçin Yazışma Adresi / Correspondence Address

Assoc. Prof. Dr. Tugay AYASAN (Editor in Chief)

Osmaniye Korkut Ata University, Osmaniye-TURKEY

e-mail: tugayayasan@osmaniye.edu.tr

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



The referees list (Hakem listesi)

Year 2023, Volume 6, Issue 2 list of referees is given below.
(2023 yılı, Cilt 6, Sayı 2'deki hakemlerin listesi aşağıda verilmiştir).

(in Degree and Alphabetical order /Unvan ve Alfabetik sıralı)

Hakemler	Kurum
Prof. Dr. Mehmet Fatih AKAY	Çukurova Üniversitesi, ADANA
Prof. Dr. Muhammet Vefa AKPINAR	Karadeniz Teknik Üniversitesi, TRABZON
Prof. Dr. Rüstem CANGİ	Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, TOKAT
Prof. Dr. Vedat CEYHAN	Ondokuz Mayıs Üniversitesi, SAMSUN
Prof. Dr. Gonca GÜNVER DALKILIÇ	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü, AYDIN
Prof. Dr. Sadık DİNÇER	Çukurova Üniversitesi, ADANA
Prof. Dr. Atilla EVCİN	Afyon Kocatepe Üniversitesi, AFYONKARAHİSAR
Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ	Çukurova Üniversitesi, ADANA
Prof. Dr. Selçuk KOYUNCU	University of North Georgia, U.S.A
Prof. Dr. Kerem KÜÇÜK	Kocaeli Üniversitesi, KOCAELİ
Prof. Dr. Semra MALKOÇ	Eskişehir Teknik Üniversitesi, ESKİŞEHİR
Prof. Dr. Özgül ÖZDESTAN OCAK	Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İZMİR
Prof. Dr. Fatma Banu ÖZEN	İzmir İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi, İZMİR
Prof. Dr. Adda Ali PACCA	Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, ALGERIA
Prof. Dr. Çiğdem SARICI ÖZDEMİR	İnönü Üniversitesi, MALATYA
Prof. Dr. Aslihan SEZGİN	Amasya Üniversitesi, AMASYA
Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ	Bingöl Üniversitesi, BİNGÖL
Prof. Dr. Serap ULUSAM SEÇKİNER	Gaziantep Üniversitesi, GAZİANTEP
Prof. Dr. Elif SUBAŞI	Dokuz Eylül Üniversitesi, İZMİR

Prof. Dr. Lokman UZUN	Hacettepe Üniversitesi, ANKARA
Prof. Dr. Murat YAKAR	Mersin Üniversitesi, MERSİN
Prof. Dr. Emel YILDIZ	Çukurova Üniversitesi, ADANA
Doç. Dr. Arzu ALTUNTAŞ	Siirt Üniversitesi, SİİRT
Doç. Dr. Ahmet BENLİYAY	Akdeniz Üniversitesi, ANTALYA
Doç. Dr. Özgü CAN	Ege Üniversitesi, İZMİR
Doç. Dr. Murtaza CİCİOĞLU	Bursa Uludağ Üniversitesi, BURSA
Doç. Dr. Gültekin ÇAĞIL	Sakarya Üniversitesi, SAKARYA
Doç. Dr. Ali ÇALHAN	Düzce Üniversitesi, DÜZCE
Doç. Dr. Şenol ÇELİK	Bingöl Üniversitesi, BİNGÖL
Doç. Dr. Duygu AKYÜZ ÇUBUKÇU	Gebze Teknik Üniversitesi, KOCAELİ
Doç. Dr. Memik Taylan DAŞ	Kırıkkale Üniversitesi, KIRIKKALE
Doç. Dr. Hatice BİLİR EKBIÇ	Ordu Üniversitesi, ORDU
Doç. Dr. Tuğba ESKİŞAR	Ege Üniversitesi, İZMİR
Doç. Dr. Ahmet SALİH GÜNAYDIN	İnönü Üniversitesi, MALATYA
Doç. Dr. Gökçe ÇİÇEK İNCE	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, MUĞLA
Doç. Dr. Mustafa KAN	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, KIRŞEHİR
Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN	Aksaray Üniversitesi, AKSARAY
Doç. Dr. Pinar AKSU KILIÇLE	Kafkas Üniversitesi, KARS
Doç. Dr. Murat MAYDA	Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, KARAMAN
Doç. Dr. Osman ORHAN	Mersin Üniversitesi, MERSİN
Doç. Dr. Nurhan GÜRSEL ÖZMEN	Karadeniz Teknik Üniversitesi, TRABZON
Doç. Dr. Mustafa SEVİNDİK	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE
Doç. Dr. Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN	Bingöl Üniversitesi, BİNGÖL
Doç. Dr. Ruhan İlknur GAZİOĞLU ŞENSOY	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Doç. Dr. Emre YAKUT	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE
Doç. Dr. Ebru YILMAZ	Çukurova Üniversitesi, ADANA
Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU	Necmettin Erbakan Üniversitesi, KONYA
Dr. Öğretim Üyesi Adnan AYDIN	Iğdır Üniversitesi, IĞDIR
Dr. Öğretim Üyesi Aysun BALTACI	Ege Üniversitesi, İZMİR
Dr. Öğretim Üyesi Nurdan BAYKUŞ	Kilis 7 Aralık Üniversitesi, KİLİS
Dr. Öğretim Üyesi Nilay BEĞİÇ	Biruni Üniversitesi, İSTANBUL
Dr. Öğretim Üyesi Tülin ÇETİN	Manisa Celal Bayar Üniversitesi, MANİSA
Dr. Öğretim Üyesi Ayça Nur ŞAHİN DEMİREL	Iğdır Üniversitesi, IĞDIR
Dr. Öğretim Üyesi Hülya DEMİREL	Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, SAKARYA
Dr. Öğretim Üyesi Didem OVALI DÖNDAŞ	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE
Dr. Öğretim Üyesi Pınar KARAKUŞ	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE
Dr. Öğretim Üyesi Aybüke KAYA	Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, HATAY
Dr. Öğretim Üyesi Yılmaz KAYA	Ondokuz Mayıs Üniversitesi, SAMSUN

Dr. Öğretim Üyesi Muhammad Azhar NADEEM	Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, SİVAS
Dr. Öğretim Üyesi Özge Duygu OKUR	Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, ZONGULDAK
Dr. Öğretim Üyesi Serap ANDAÇ ÖZTÜRK	İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, İSTANBUL
Dr. Öğretim Üyesi Tuğçe SARIOĞLU	Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, HATAY
Dr. Öğretim Üyesi İclal ÇETİN TAŞ	OSTİM Teknik Üniversitesi, ANKARA
Dr. Öğretim Üyesi Mehmet Fatih TEFEK	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE
Dr. Öğretim Üyesi Evren TURHAN	Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, ADANA
Dr. Öğretim Üyesi Emre YILDIRIM	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, OSMANİYE
Dr. Öğretim Üyesi Murat YÜCEKAYA	Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, NEVŞEHİR
Öğretim Gör. Bahar AYDIN CAN	Kocaeli Üniversitesi, KOCAELİ
Öğretim Gör. Kübra SAĞLAM	İstanbul Gelişim Üniversitesi, İSTANBUL
Dr. Ar. Gör. Rukan Suna KARATEKİN	Mersin Üniversitesi, MERSİN
Dr. Hilal YILMAZ	Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, ADANA
Dr. Anita TOMAR	Government Degree College Thatyur, INDIA
Ar. Gör. Sibel YAZAR AYDOĞAN	İstanbul Üniversitesi, İSTANBUL
Ar. Gör. Hasan ULUSAL	Gaziantep Üniversitesi, GAZİANTEP



Osmaniye Korkut Ata University Journal of The Institute of Science and Technology

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Year (Yıl): 2023, Volume (Cilt):6, Number (Sayı):2

CONTENTS (İçindekiler)

RESEARCH ARTICLES (ARAŞTIRMA MAKALELERİ)	Sayfalar
Yusuf UZUN, Mehmet Furkan BOYACIGİL Raspberry PI Tabanlı Görüntü İşleme Uygulaması Geliştirilmesi <i>Development of Raspberry PI Based Image Processing Application</i>	1067-1078
Murtaza CİCİOĞLU, Ali ÇALHAN Sualtı Tasarsız Ağlarının Başarım Analizi <i>Performance Analysis of Underwater Ad-hoc Networks</i>	1079-1093
Gülbin ÇETİNKALE DEMİRKAN Atık Kazan Altı Külü ile Üretilen Betonların Peyzaj Konstrüksiyonlarında Kullanılabilirliğinin Araştırılması <i>Investigation of Usability of Concrete Produced with Waste Bottom Ash in Landscape Construction</i>	1094-1109
Gülşah GÜL, Didem DEMİR, Nimet BÖLGEN Optimization Studies of Cryogel Scaffolds Prepared Using Different Chitosan and Polyvinyl Alcohol Ratios <i>Farklı Kitosan ve Polivinil Alkol Oranları Kullanılarak Hazırlanan Kriyojel Doku İskelelerinin Optimizasyon Çalışmaları</i>	1110-1121
Rukan SUNA KARATEKİN, Derya KAYA Politiyofen Katkılı Ag@rGO-GC Elektrodunda H₂O₂' nin Elektrokimyasal Tayini <i>Electrochemical Determination of H₂O₂ on Polythiophene Doped Ag@rGO-GC Electrode</i>	1122-1136
Ahmet YÜCEL Implementing of Time Series Analysis Based Decision Support System for Traffic Density Monitoring <i>Trafik Yoğunluğunun Takibi için Zaman Serileri Analizi Tabanlı Karar Destek Sisteminin Uygulanması</i>	1137-1158
Tacetin GEÇKİL, Talha SARICI, Özge Nur ÇETKİN Killi Kum Zeminlerin Dayanımı Üzerinde Yüksek Fırın Cürufunun Etkileri <i>Effects of Blast Furnace Slag on the Strength of Clayey Sand Soils</i>	1159-1174
Tuna AYDOĞMUŞ, Bünyamin ÇİÇEK, Polat TOPUZ, Özlem AYDIN Borlanmış AISI M2 Yüksek Hız Çeliğinde Tek Fazlı (Fe₂B) Borür Tabakası Oluşumu <i>Single Phase (Fe₂B) Boride Layer Formation on Borided AISI M2 High-Speed Steel</i>	1175-1186
İlknur KORKUTAL, Elman BAHAR, Serhan AZSÖZ Sofralık Üzümde Salkım Seyreltme ve Yaprak Almanın Tane Özelliklerine Etkisi <i>The Influences of Leaf and Cluster Removal on Berry Characteristics of Table Grape</i>	1187-1204
Fırat KURT, Barış KURT, Nurettin BARAN, Ertuğrul FİLİZ, İhsan TUĞAL, Yaşar KARADAĞ, Fuat YETİŞSİN Patates (<i>Solanum Tuberosum</i>) Bitkisindeki Aromatik Amino Asit Metabolik Yolağının Biyoinformatik Yaklaşımlarla İncelenmesi <i>The Investigation of Aromatic Amino Acid Pathway in Potato (<i>Solanum tuberosum</i>) Using Bioinformatics Approaches</i>	1205-1220

Elif YÜRÜMEZ CANPOLAT Melasın Mor Kükürtsüz Bakteriler Tarafından Dekolorizasyonda Kullanılması <i>The Use of Molasses in Decolorization by Purple Non-Sulfur Bacteria</i>	1221-1229
Sevda TELLİ ÇETİN, Sezgin ESER Esnek Uzunlu Bir Manipülatörde Yapay Arı Kolonisi Algoritması ile Optimize Edilen Kontrolcü Parametreleri Etkilerinin İncelenmesi <i>Investigation of the Controller Parameters Effects Optimized by Artificial Bee Colony Algorithm for a Flexible Manipulator</i>	1230-1242
Duygu ARIKAN, Ferruh YILDIZ Sentinel-2 Uydu Görüntülerinde Destek Vektör Makinesi ve Rastgele Orman Algoritmaları Kullanılarak Piksel Tabanlı Arazi Sınıflandırması <i>Pixel-Based Land Classification Using Support Vector Machine and Random Forest Algorithms In Sentinel-2 Satellite Images</i>	1243-1260
Hacı Ahmet DEVECİ, Şenay GÖRÜCÜ YILMAZ, Ayla DEVECİ A Study on Red Meat Consumption Habits of Households: Application of Non-linear Canonical Correlation <i>Prunus divaricata var (Yonuz erik) metanol ekstraktının toplam fenolik bileşik ve toplam antioksidan/oksidan kapasitesinin araştırılması</i>	1261-1269
Halis Gürbüz KOTANCILAR, Nilüfer İNAN, Kimya SEYYED CHERAGHI Mısır Unu ve Gam Kullanımının Ekmeğin Bazı Kalite Özellikleri Üzerine Etkileri <i>The Effects of Corn Flour and Gum Usage on Some Quality Properties of Bread</i>	1270-1284
Özen ÖZER A Note on a Special Metric Space with Triple Fixed Points <i>Üçlü Sabit Noktalı Özel Bir Metrik Uzay Üzerine Bir Not</i>	1285-1295
Orhan KAYA, Abdullah İGİT Türkiye'deki Belediyelerin Sorumluluk Sahasındaki Yollar İçin Bir Derzli Donatısız Beton Yol Dizayn Kataloğu ve Modeli Önerisi <i>A Jointed Plain Concrete Pavement Design Catalog and Model Proposal for Roads within the Jurisdiction of Municipalities in Turkey</i>	1296-1309
Alime Ülkü ERMETİN, Cennet OĞUZ Örtü Altı Üretime Yer Veren Tarım İşletmelerinin Sermaye Yapısı: Konya İli Örneği <i>Capital Structure of Agricultural Enterprises Including Greenhouse Production; Konya Province Example</i>	1310-1322
Nuh KELEŞ MEREC ve Entropi Yöntemleri Aracılığıyla Yük Kaldırma Platformu Seçiminde Kullanılan Kriter Ağırlıklarının Belirlenmesi <i>Determination of criteria weights used in load lifting platform selection via MEREC and Entropy methods</i>	1323-1337
Gamze ZEYBEK, Özlem TURGAY Kitosan Kaplanmış Çileğin Mikrobiyolojik Kalitesi ve Raf Ömrünün Araştırılması <i>Investigation of Chitosan Coating on Microbiological Quality and Shelf Life of Strawberries</i>	1338-1352
Fatma ULUSAL, Nalan ÖZDEMİR İlaç Taşımaya Yönelik Yeni Mezogözenekli Fe₃O₄ Nanotüplerin Sentezi ve Karakterizasyonu <i>Synthesis and Characterization of Novel Mesoporous Fe₃O₄ Nanotubes for Drug Delivery</i>	1353-1368
Halime UĞUR Sütlü veya Sütsüz Hazırlanan Bebek Bisküvilerindeki Malondialdehit Biyoerişilebilirliğinin İn Vitro Gastrointestinal Sistem ile İncelenmesi <i>Investigation of Malondialdehyde Bioaccessibility in Baby Biscuits Prepared with or without Milk by In Vitro Gastrointestinal System</i>	1369-1383
Yazgan TUNÇ, Yusuf NİKPEYMA Sulu ve Kuru Koşullarda Gemlik ve Ayvalık (Edremit) Zeytin (Olea europaea L.) Çeşitlerinde Kaolin Kili Uygulamasının Güneş Yanıklığı Üzerine Etkisi <i>Effects of Kaolin Clay Application on the Gemlik and Ayvalık (Edremit) Varieties of Olive (Olea europaea L.) Trees Against Sunburn in Dry and Watery Conditions</i>	1384-1394

<p>Alp ATAY, Harun KUTAY, Ladine ÇELİK, Nurten YILMAZ, Yusuf UZUN, Özcan YÜCELT, Hasan Rüştü KUTLU Etçi Damızlık Tavuklarda Yumurta Verimi ve Kalitesi Üzerine Rasyona İlave Edilen Organik Bağlı Mineral+Vit D Katkısının Etkisi <i>Effect of Organic-Based Mineral+Vit D Supplementation on the Egg Yield and Quality of Broiler Breeders</i></p>	1395-1407
<p>Fazilet ERMAN, Gül KAYA, Semra TÜRKÖĞLU Effects of <i>Gundelia dersim</i> Exosome-Like Nanoparticles on Cell Viability in Human Colon and Lung Cancer Cell Lines <i>Gundelia dersim Eksozom-Benzeri Nanopartiküllerin İnsan Kolon ve Akciğer Kanseri Hücre Hatlarında Hücre Canlılığı Üzerine Etkileri</i></p>	1408-1420
<p>Abdurrahman YAVUZDEGER, Fırat EKİNCİ A novel generation PV panel assisted hybrid rotary energy system with improved performance and design qualities <i>Geliştirilmiş performans ve tasarım özelliklerine sahip yeni nesil bir PV panel destekli hibrit döner enerji sistemi</i></p>	1421-1433
<p>Derya BİRANT, Irem CALMAZ, Irem OKUR Estimating Personal Water Consumption Using Artificial Intelligence Methods <i>Yapay Zeka Metotlarını Kullanarak Kişisel Su Tüketimi Tahminleme</i></p>	1434-1451
<p>Kübra ATEŞ, Cenk ŞAHİN Teknoloji Geliştirme Bölgelerinde Ar-Ge Faaliyetinde Bulunan Firmaların Sıralama Problemine Bulanık Hibrit Bir Yaklaşım <i>A Hybrid Fuzzy Model To The Ranking Problem of Companies Operating R&D Activities in Technology Innovation Centers</i></p>	1452-1468
<p>Harun YAKA, Levent SEMİZ, Harun AKKUŞ Enhancement of Shear Strength in Lap Joints with Different Surface Patterns <i>Farklı Yüzey Desenli Bindirmeli Bağlantılarda Kesme Mukavemetinin İyileştirilmesi</i></p>	1469-1480
<p>Tural TUNAY Large Eddy Simulation of the Biased Wake Flow Downstream of Circular Cylinders with a Slit <i>Yarıklı Dairesel Silindirlerin Yönelmiş Aşağı Girdap Akışının Büyük Girdap Simülasyonu</i></p>	1481-1499
<p>Hayriye Yeşim CAN, Kardelen Banu SARI Malatya İlinde Üretilen Peynirlerden İzole Edilen <i>Bacillus cereus</i> Suşlarında Enterotoksin Kodlayan Genler ile Antibiyotik Direncinin Araştırılması <i>Investigation of Enterotoxin-Encoding Genes and Antibiotic Resistance in <i>Bacillus cereus</i> Strains Isolated from Cheese Produced in Malatya Province</i></p>	1500-1512
<p>Hatice HIZLI, Pınar CUBUKCU, Ahmet Korhan ŞAHAR Path Analysis, Genetic Variability and Correlation Studies of Related Characters for Forage Soybean (<i>Glycine max</i> (L.) Merrill) <i>Yemlik Soyada (<i>Glycinemax</i> (L.) Merrill) İlgili Karakterlerin Path Analizi, Genetik Değişkenliği ve Korelasyon Çalışmaları</i></p>	1513-1528
<p>Özge KAYGUSUZ İZGÖRDÜ, Cihan DARCAN, Fatma DOĞAN GÜZEL Cloning, Expression, and Purification of <i>Acinetobacter baumannii</i> OccAB1 Porin Protein in <i>Escherichia coli</i> <i>Escherichia coli'de Acinetobacter baumannii OccAB1 Porin Proteininin Klonlanması, Ekspresyonu ve Saflaştırılması</i></p>	1529-1542
<p>Selçuk SARIÇAM, Makbule BAYLAN Selülaz Enzimi Üreten Bakterilerin İzolasyonu ve Su Ürünleri Yetiştiriciliğinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması <i>Isolation of Cellulase Enzyme Producing Bacteria and Investigation of Usability in Aquaculture</i></p>	1543-1561
<p>Etem OSMA, Tuğçe VAROL, Müjgan ELVEREN Farklı Habitatlarda (Jips, Kireçtaşı, Serpentin) Yetişen Bitkilerde Bazı Ağır Metallerin (Ba, Cd, Co, Cr, Pb) Konsantrasyonunun Belirlenmesi <i>Determination of Concentration of Some Heavy Metals (Ba, Cd, Co, Cr, Pb) in Plants Growing from Different Habitats (Gypsum, Limestone, Serpentine)</i></p>	1562-1578

Behlül SEVİM, Osman OLGUN, Gözde KILINÇ, Musa YAVUZ Yumurtacı Bildırcın (<i>Coturnix coturnix Japonica</i>) Karma Yemlerine Farklı Formlarda Biberiye Esansiyel Yağı İlavesinin Performans, Yumurta Kalitesi ve Yumurta Antioksidan Özellikleri Üzerine Etkisi <i>The Effect of the Addition of Rosemary Essential Oil in Different Forms to Diet Laying Quail (<i>Coturnix coturnix Japonica</i>) on Performance, Egg Quality, and Egg Antioxidant Properties</i>	1579-1588
Fadime ŞİMŞEK, Samed Beşir BABAYİĞİT Yüksek İrtifalı Model Roket Tasarımı: 3000 Metre Hedefine Ulaşmak için Akış Analizi ve Optimizasyonu <i>High Altitude Model Rocket Design: Flow Analysis and Optimization to Reach 3000 Meters Aim</i>	1589-1610
REVIEWS (DERLEMELER)	
Seher SARUHAN, Can Ali AGCA Kanser Tedavisinde Yeni Bir Yaklaşım “Proteoliz Hedefli Kimera” <i>A New Approach in Cancer Treatment “Proteolysis Targeting Chimera”</i>	1611-1640
İsmet SEZER Dizel Motorlarda Dimetil Eter Kullanımının CO Emisyonuna Etkisi Üzerine Bir Derleme Çalışması <i>A Review Study on the Effects of Dimethyl Ether on CO Emissions in Diesel Engines</i>	1641-1661
Elif Tuğçe SAMSUNLU, Ö. Faruk Lenger Fitokimyasalların Kanser Hücreleri Üzerine Apoptotik Etkileri <i>Apoptotic Effects of Phytochemicals on Cancer Cells</i>	1662-1674
Raşit Fikret YILMAZ İnsan Sağlığındaki Eşsiz Hazine: Humik Asitler <i>The Unique Treasure in Human Health: Humic Acids</i>	1675-1706
Mert Mehmet GÜLLÜ Aktif Maden Atık Barajlarının Bitkilerle Güçlendirilip Rehabilitate Edilmesine Dair Yeni Yaklaşım Önerisi <i>A New Approach to Strengthen and Rehabilitate Active Mine Tailings Dams with Plants</i>	1707-1712
Mine Nazan KERİMAK ÖNER Gıda Atıklarının Fermentasyon Ortamı Olarak Kullanıldığı Anaerobik Parçalanma Yöntemi Üzerine Bir İnceleme <i>A Review of Anaerobic Digestion Method Using Food Waste as Fermentation Medium</i>	1713-1741
Muhammet ÇINAR, Kübra ERBAŞI Zemin İyileştirmesinde Kullanılan Jet Grout Yönteminde Çimento Yerine İkame Edilen Atık Malzemelerin Mekanik ve Reolojik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi: Literatür Araştırması <i>Investigation of the Mechanical and Rheological Properties of the Effects of Waste Materials Replacement for Cement in the Jet Grout Method Used in Soil Improvement : Literature Review</i>	1742-1767



Raspberry PI Tabanlı Görüntü İşleme Uygulaması Geliştirilmesi

Yusuf UZUN¹, Mehmet Furkan BOYACIGİL^{2*}

¹ Necmettin Erbakan Üniversitesi, Seydişehir Ahmet Cengiz Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Konya

² Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, Konya

¹ <https://orcid.org/0000-0002-7061-8784>

² <https://orcid.org/0000-0002-2208-0000>

*Sorumlu yazar: mehmetfurkanboyacigil@gmail.com

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 17.05.2022

Kabul tarihi: 20.10.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Görüntü işleme

Kalite kontrol

Raspberry pi

Otomatik hata tespiti

Günümüzde maliyeti düşürmek, hız ve verimliliği artırarak en iyi noktaya getirmek adına insan faktörünü ortadan kaldırmak amacıyla bilgisayar tabanlı üretim süreçleri sıkça kullanılmaktadır. Hızlı seri üretim bantlarını kullanan işletmelerin sayısının artmasıyla bu sistemlerde kullanılması gereken sistem ve algoritmaların gereksinimleri de artmaktadır. Gerçek zamanlı ve kameralı kontrol sistemlerinin sayesinde, yapılmak istenilen kalite kontrol işlemleri daha doğru ve güvenilir bir biçimde gerçekleştirilebilmektedir. Gelişen teknolojilerle birlikte görüntü işleme algoritmalarının kullanılmasıyla birlikte birçok sorunun önüne geçilerek sistemler daha güvenilir bir hale getirilmektedir. Bu çalışmada işletmelerin kalite kontrol süreçlerinde kullanılmak üzere görüntü işleme tabanlı bir konveyör tasarlanmıştır. Konveyör bant üzerinden geçen ürünlerin gerçek zamanlı olarak görüntüleri alınarak çeşitli görüntü işleme algoritmaları kullanılarak ürünün hatalı veya hatasız olduğunun tespiti yapılmaktadır. Tespitler yapıldıktan sonra kullanılan servo motor sayesinde ürünün ayrıştırılması yapılmaktadır.

Development of Raspberry PI Based Image Processing Application

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 17.05.2022

Accepted: 20.10.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Image processing

Quality control

Raspberry pi

Automatic error detection

Nowadays, computer-based production processes are frequently used in order to reduce the cost, to increase speed and efficiency and to eliminate the human factor in order to bring it to the best point. With the increase in the number of enterprises using fast mass production lines, the requirements of the systems and algorithms that should be used in these systems are also increasing. Thanks to the real-time and camera control systems, the desired quality control operations can be performed more accurately and reliably. With the use of image processing algorithms with developing technologies, many problems are prevented and systems are made more reliable. In this study, an image processing-based conveyor is designed to be used in the quality control processes of enterprises. Real-time images of the products passing over the conveyor belt are taken and various image processing algorithms are used to determine whether the product is a faulty or faultless product. The product is separated by the servo motor used after the determinations are made.

1. Giriş

Endüstriyel otomasyon sistemlerinde görüntü işleme yöntemleri kullanılarak ürün görünüşüne bağlı çeşitli kalite ve kontrollerin otomatik olarak gömülü sistem aracılığı ile yapılması ürün verimi, iş güvenliği ve seri üretim gereksinimlerinden dolayı önem taşımaktadır. İş gücü kaybını ortadan kaldıran, hata yapma ihtimalini minimuma indiren ve verimliliği yüksek tutan bu sistemlerin kullanılmasıyla ürünlerin son kullanıcıya, hatasızca yakın ürünler olarak teslim edilmesi amaçlanmaktadır. Buna ek olarak kalite kontrol yaklaşımlarının en temel amaçlarından bir diğeri de tüketici ve üreticinin genel gayesini ekonomik koşullar altında karşılayabilmek ve buna bağlı olarak hem üretici hem de tüketici tarafından maksimum verimi sağlayabilmektir. Bu amaçlar doğrultusunda sürekli olarak gelişen bilgisayarlı kontrol, otomatik makine sistemleri ve kameralar sayesinde bu işlemler, giderek otomatik bir hale gelmekte ve bilgisayarlı kontrol sistemleri ile hızlı, güvenli ve daha doğru bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Bu sistemlerin kurulum ve bakım maliyetlerinin düşük olması, uzaktan kontrol ve müdahale imkânı sağlaması en önemli avantajları olarak gösterilebilir. Günümüzde bilgisayarlı sistemlerin kullanımının en önemli nedenlerden biri, bu alandaki teknolojik imkânların sürekli olarak geliştirilmesidir.

Literatürde farklı alanlar ve metotlarda yapılmış ürün hata tespiti ve sınıflandırmayı amaçlayan renk, desen ve boyutu kontrol eden görüntü işleme tabanlı birçok çalışma bulunmaktadır. Bayram ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada dairesel Hough yöntemini kullanarak metal sektörüne yönelik dairesel boşluklar bulunan sac levhaların hata tespiti çalışması yapılmıştır. Sac levhalar üzerinde bulunan daireler tespit edilerek bilgileri çıkarılmış ve referans görüntü ile karşılaştırılarak kamera çözünürlüğünün başarıma etkisi incelenmiştir. Baygın ve ark. (2016) tarafından yapılan diğeri bir çalışmada ise bilgisayarlı görme tabanlı kalite kontrol için yeni bir metot önerilmiştir. Bir konveyör bant üzerinden geçirilen ürünler Gaussian karışım modeli ile arka planı çıkarılarak hareket eden nesnelere tespit edilerek, belirlenen bölgeden nesnelere geçip geçmediği kontrol edilerek saydırma işlemi yapılmıştır. Karaköse ve ark. (2016) tarafından yapılan başka bir çalışmada hareketli nesnelere tespit edilmesi ve sayılmasını hedefleyen bir yaklaşım önerilmiştir. Bu yaklaşımda morfolojik işlemler ile görüntüler üzerinden nesnelere detayları saptanmış, Gaussian karışım modeli kullanılarak arka plan çıkartılmış ve nesnelere tespit edilerek sayıları sayılmıştır. Üst üste binmiş ve bitişik parçaların ayrımı dışbükey örtü ile gerçekleştirilmiştir. Güntürkün ve ark. (2020) elektro-pnömatik kontrollü renk seçici bir robot kolu tasarımı yapmıştır. Konveyör Bant üzerinde hareket eden kırmızı ve yeşil renkli topların step motor kontrollü sonsuz mil ile taşındığı ve renklerine göre ayrı kutularda sınıflandırıldığı çalışmada, topun sahip olduğu renkleri renk sensörleri sayesinde ayırt etmeyi başarmışlardır. Wenju Zhou (2014) tarafından yapılan çalışmada şişe kapaklarının üzerindeki şekilsel hataların çok hızlı şekilde tespit edilebilmesi için yöntemler önermişlerdir. Oluşturulan sistemde bant hızı dakikada 2600 kapak üretimi yapabilmekte ve sistem üzerinde önce resim üzerinde kapağın kontrol edilecek ilgili

alanını çıkarmaktadır. Daha sonra ise eşleştirme yapabilmek için silindirik bir histogram alma tekniği kullanılmaktadır. Sistemde %96 doğruluk oranıyla ve yüksek hızda üretim hatlarında kullanılabilecek bir algoritma oluşturulmuştur. Önerilen yöntem parlaklık ve baskı kalitesine duyarlılığının yüksek olduğu belirtilmiş ve bu duyarlılığı azaltmak için çalışmalarına devam ettikleri belirtilmiştir.

Farklı alanlarda yapılan çalışmalara örnek vermek gerekirse tarım alanında Berki ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada kiraz hasadı esnasında üreticilerin yaşadıkları sorunlara bir çözüm getirilmiştir. Çalışmada otonom bir makinenin, kirazın yerini tespit etmesi, tespit edilen kirazın koordinatlarının belirlenmesi ve belirlenen koordinattan kirazın koparılmasının ilk aşaması olan kirazın tespiti yapılmıştır. Görüntü işleme yöntemiyle tasarlanan yöntemde Raspberry Pi 3 kartı, C yazılım dili ve QT Creator derleyicisi ve OpenCV kütüphanesi kullanılmıştır. Yüksek ters ışık olmadığı durumlarda ağaçta bulunan kirazın tespitini %100 başarı ile sağlamışlardır. Yıldız ve ark. (2021) bir çikolata üretim hattının çıkışında bulunan paketlenmiş çikolataların yani çıktığı hattaki ambalajı bozuk ürünlerin tespit edilmesi ve bu ürünlerin robot kol ile toplanılmasına ait bir çalışma yapmışlardır. Tespit ettikleri ürünlerin konumlarını Python içerisinde depolamışlardır. Konumları panelin data transfer fonksiyonunu kullanarak robot kontrolcüsüne göndermişlerdir. Karhan ve ark. (2011) tarafından yapılan bir diğer çalışmada görüntü bölütleme algoritmaları ile kayıslarda yaprak delen (çil) hastalığı sonucu meyve üzerinde oluşan lekeler tespit edilmiş ve kayısındaki kaliteyi yorumlamaya yönelik görüntü işleme yöntemlerini kullanmışlardır. Lekelerin tespiti ve kayısı yüzeyinde kapladığı alan sonucunda kalite sınıflandırmasını yapmışlardır. Sofu ve ark. (2013) görüntü işleme yöntemlerini kullanarak elmalarda gerçek zamanlı renk, boyut ve leke sınıflandırmaları yapmışlardır. Gerçek zamanlı çalışan bant üzerinde ilerleyen elmaların görüntüleri alınmış ve Matlab programında görüntü işleme modülü kullanılarak bir yazılım ve kullanıcı arayüzü tasarlamışlardır. Bant üzerinden geçen elmaların boyut, renk, sınıf ve ağırlık tespiti %95,5 başarıyla sağlamışlardır.

Bu çalışmada ise görüntü işleme teknikleri kullanılarak fabrikalardaki ürünlerin kalite kontrolü için kullanılabilen otomatik olarak çalışabilen bir konveyör sistemi geliştirilmiştir. İş gücü kaybını ortadan kaldırmak, hata yapma ihtimalini minimuma indirmek ve verimliliği arttırmak, bu sistemlerin kullanılmasıyla ürünlerin son kullanıcıya, hatasızca yakın ürünlerin teslim edilmesi amaçlanmıştır ve sistemde iki farklı çözünürlüğe kamera kullanılarak kameraların başarımlarına etkisi araştırılmıştır. Sistemin beyni olarak Raspberry Pi 4, Raspberry Pi Uyumlu Kamera Modülü, Raspberry Pi Kızılötesi Kamera Modülü, MZ80 Kızılötesi Sensör, Redüktörlü Motor, L298N Motor Sürücü Kartı, 24V DC güç kaynağı, SG90 Servo Motor, 12V DC güç kaynağı, elektronik modüller ve konveyör sistem kullanılmıştır.

2. Materyal ve Metod

Bu çalışmada, görüntü işleme teknikleri kullanılarak Raspberry Pi 4 geliştirme kartı ile kontrol edilen bir konveyör sistemi tasarlanmıştır. Thonny Python IDE programı yardımıyla Python programlama

dilinde Rasbian işletim sistemlerinde çalışabilen bir yazılım geliştirilerek dişli ürünlerde bulunan fiziksel kusurlar tespit edilmiş ve ürünlerin ayrıştırılması yapılmıştır.

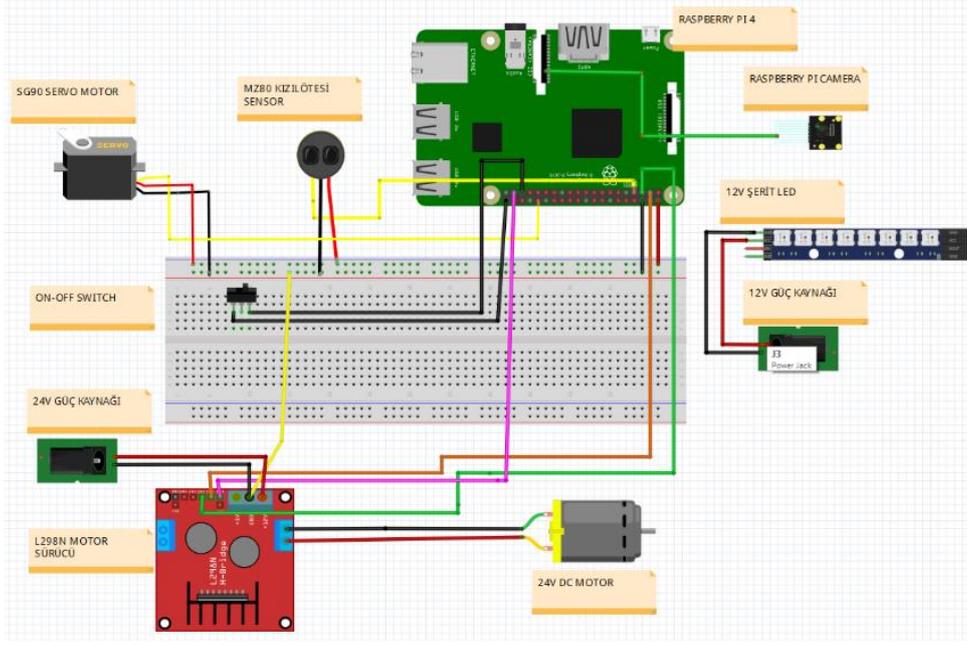
Raspberry Pi, genellikle Linux işletim sistemi ile kullanılan The Raspberry Foundation (Raspberry Pi Vakfı) tarafından üretilmiş mini bir bilgisayardır (URL-2, 2022). Raspberry Pi mini bir bilgisayar olmasıyla beraber aynı zamanda fiziksel dünyayı algılayan ve kontrol edebilmek için kullanılacak basit bir mikroşlemcidir (Kaya, 2017). Bu çalışmada proje gereksinimleri doğrultusunda Raspberry Pi 4 Model B 2GB modelinin kullanılması tercih edilmiştir., Ayrıca ücretsiz ve açık kaynak olarak kullanılabilmesinden dolayı Raspberry Pi'ye Raspbian işletim sistemi yüklenmiştir.

Çalışmanın ana amacı; hata kontrolü yapılacak olan mamul veya yarı mamul ürünlerin görsellerini en iyi ve doğru bir şekilde dijital ortama aktarıldıktan sonra görüntü üzerinde gerekli işlemleri uygulayabilmektir. Bu amaca yönelik olarak Raspberry Pi uyumlu 5 MP ve 8MP çözünürlüğe sahip iki farklı kamera modülü kullanılmıştır. Ayrıca çalışmada konveyör sistem üzerinden geçen ürünlerin varlığının tespitini yapabilmek adına, sensör önünde ürün varken 1 değeri, sensör önünde ürün yokken 0 değeri veren MZ80 Kızılötesi Sensör kullanılmıştır.

Konveyör bandın hareketini sağlanması için 24V ile çalışan 80RPM hıza sahip redüktörlü motor kullanılmıştır. Bu motorun kontrolü ise L298N motor sürücü kartı ile yapılmıştır. Konveyör bant üzerinden geçen ürünlerin iki farklı hazneye yönlendirilmesinde ise SG90 Servo Motor kullanılmıştır.

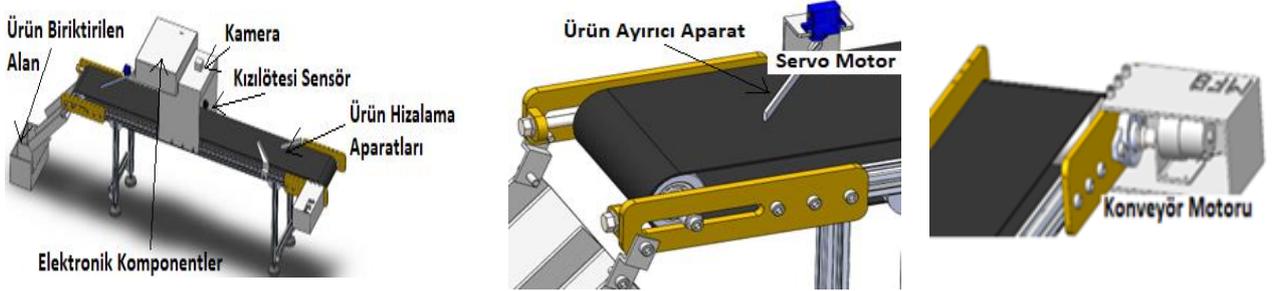
Geliştirilen sistemde 12V ile çalışan şerit led lamba, modüllerin bağlanması için dişi-dişi, erkek-dişi jumper kablolar, bileşenlerin birleştirilmesi için delikli plaket, konveyör sisteminin çalıştırılması için On-off switch buton, Raspberry Pi güç adaptörü, kamera modülü için kablo, Raspbian işletim sisteminin kurulabilmesi için 16 GB MicroSD kart kullanılmıştır.

Raspberry Pi kendi üzerine takılan klavye, fare ve monitör ile kullanılabilir. Fakat çalışmalarda ve projelerde cihaz sabitlendikten sonra çevre birimleri takıp çıkarılması sorun yaratabilmektedir. Bu sorunun önüne geçmek için Raspberry Pi'ye VNC Viewer programı ile uzaktan bağlantı yapılmıştır. Çalışmanın elektronik devre şeması Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Elektronik devre şeması

Sistemde kullanılan bileşenler Şekil 2'deki SolidWorks çizimlerinde gösterilmiştir.



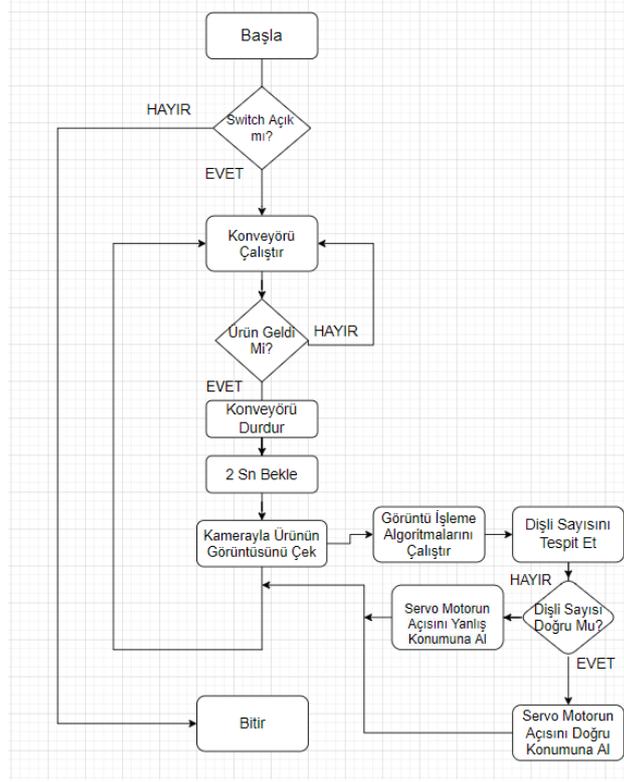
Şekil 2. Sistemin SolidWorks çizimleri

Geliştirilen görüntü işleme tabanlı konveyör bant sistemi Şekil 3'te gösterilmiştir.



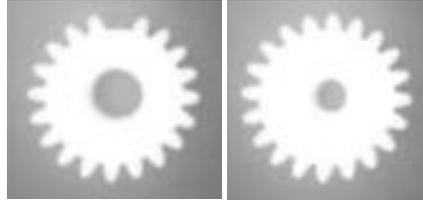
Şekil 3. Oluşturulan sistem

Sistem kullanılan programın akış şeması Şekil 4'te gösterilmiştir.



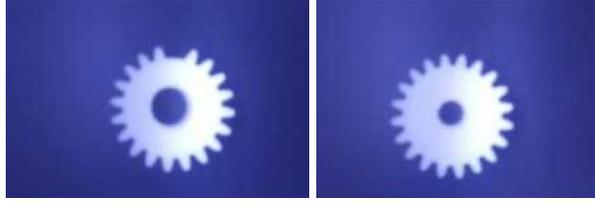
Şekil 4. Sistemin yazılım akış şeması

Ürünlerin hata tespiti ve kalite kontrol işlemlerinin yapılmasının ilk adımı konveyör bandın çalıştırılmasıdır. Konveyör bandın çalıştırılmasının ardından bant üzerinde hareket eden ürünü MZ80 kızılötesi sensör tarafından algılanmasıyla bandın hareketi durmaktadır. Bu esnada Şekil 5'te gösterildiği gibi kamera ile görüntüler elde edilip bu görüntülere çeşitli görüntü işleme yöntemleri uygulanmıştır.



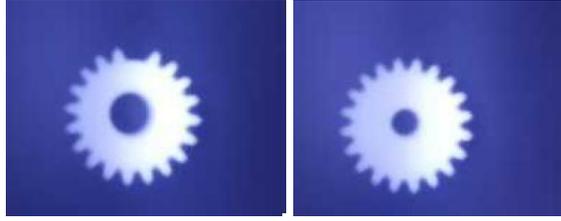
Şekil 5. Kameradan alınan hatalı ürün ve hatasız ürün görüntüsü

Kullanılan görüntü işleme yöntemlerinden ilki Bilateral Filtreleme de denilen ikili filtreleme yöntemidir. Bu yöntem görüntüler üzerinde bulunan piksellerin yoğunluğunu yakınında bulunan piksellerden hesapladığı ortalama yoğunluk değeriyle değiştirmektedir (URL-5, 2022). Piksel değerlerini değiştirme amacı ise; görüntüler üzerinde bulunan gürültülerin azaltılmasıdır. Görüntüler üzerinde gürültüler azaltılırken aynı zamanda kenarları korumaktadır. Bilateral filtre uygulanan hatalı ürün ve hatasız ürüne ait görüntüler Şekil 6'daki gibidir.



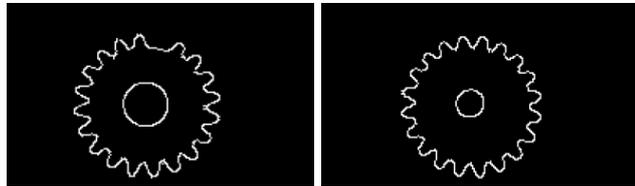
Şekil 6. Bilateral filtre uygulanılan hatalı ürün ve hatasız ürün görüntüsü

İkili filtreleme yönteminin ardından Medyan filtresi olarak da isimlendirilebilen bu filtre, görüntülerde bulunan gürültüyü azaltmak için kullanılmaktadır. Ortalama değer filtresinde kullanıldığı gibi bu filtrede de komşu piksel değerleri kullanılmaktadır. Komşu piksel değerlerinin sıralanıp sıranın ortasında bulunan değeri almaktadır (URL-4, 2022). Görüntü üzerinde incelenen bölgede çift sayıda piksel varsa, orta değer olarak ortada bulunan iki pikselin ortalamasını almaktadır. Şablon büyüklüğü arttıkça pürüzsüzleştirme yani yumuşatma etkisi de artmaktadır. Medyan filtre uygulanılan hatalı ürün ve hatasız ürüne ait görüntüler Şekil 7’deki gibidir.



Şekil 7. Medyan filtre uygulanılan hatalı ürün ve hatasız ürün görüntüsü

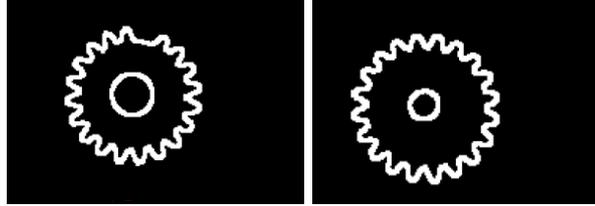
Bir görüntüye bir kenar tespiti algoritması uygulamasının sonucunda, nesnelerin sınırlarına, yüzey işaretlerinin sınırlarına ve ayrıca yüzey yönelimindeki süreksizliklere karşılık gelen eğrileri gösteren bir dizi bağlantılı eğriye yol oluşturulmaktadır. Ayrıca bir görüntüye kenar algılama algoritması uygulamak, görüntü üzerinde işlenecek veri miktarını önemli ölçüde azaltmaktadır (URL-1, 2022). Bu nedenden dolayı medyan filtresinin ardından görüntüye kenar tespit algoritmalarından Canny Kenar Tespit algoritması uygulanarak üründe bulunan dişli kısımların daha belirginleştirilmesi amaçlanmıştır. Canny kenar tespit algoritması uygulanılan hatalı ürün ve hatasız ürüne ait görüntüler Şekil 8’deki gibidir.



Şekil 8. Canny kenar tespit algoritması uygulanılan hatalı ürün ve hatasız ürün görüntüsü

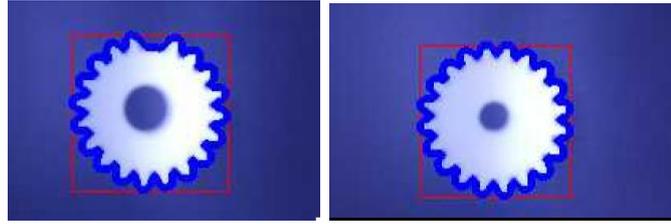
Görüntü ön işleme adımı olarak tanımlanan Matematiksel Morfolojik işlemlerin yapısını geometrik hesaplamalar oluşturmaktadır. Bu morfolojik işlemler sayısal görüntüler üzerinde bulunan eksik noktaları tamamlama ve fazlalık olan kısımların giderilmesi amacıyla sıkça kullanılmaktadır (Gonzalez ve ark., 2008).

Kameradan alınan görüntüde bulunan eksik noktaları tamamlama, nesneyi büyütme ve kalınlaştırma amacıyla verilen yapı elemanına göre Şekil 9'daki gibi genişleme (Dilasyon) işlemi yapılmıştır.



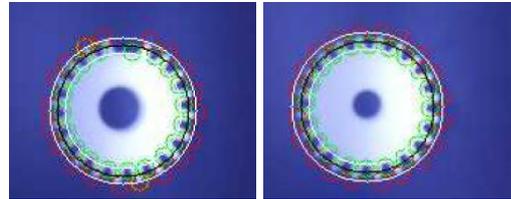
Şekil 9. Dilasyon işlemi uygulanılan hatalı ürün ve hatasız ürün görüntüsü

Dişli parçanın en dış kısmının tespiti için Kontur bul komutu kullanılmıştır. Konturlar bir nesnenin sınırları boyunca noktaların birleştirilmesiyle oluşturulan eğrilerdir (URL-3, 2022). Görüntülerde bulunan farklı nesnelerin şekillerini analiz etmek, nesnelere algılamak ve tanımak için sıklıkla kullanılmaktadır. Kontur bul komutu uygulanılan hatalı ürün ve hatasız ürüne ait görüntüler Şekil 10'daki gibidir.

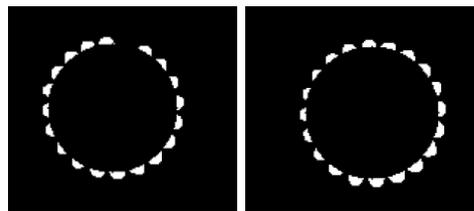


Şekil 10. Kontur bul komutu uygulanılan hatalı ürün ve hatasız ürün görüntüsü

Kontur çizme işleminin ardından dişli parçanın dış kısmının en yüksek ve en düşük noktaları Şekil 11'deki gibi bulunduktan sonra bu noktaların haricinde bulunan tüm pikseller Şekil 12'deki gibi temizlenir.

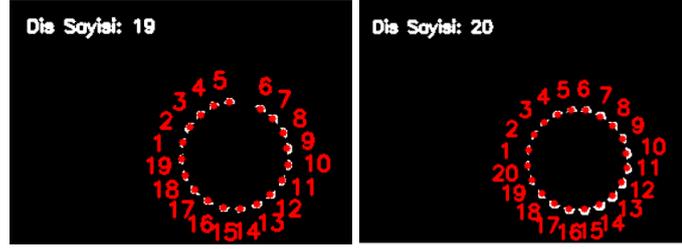


Şekil 11. En yüksek ve en düşük noktaların bulunması



Şekil 12. Piksel temizleme işleminin hatalı ürün ve hatasız ürün görüntüsü

En yüksek ve en düşük noktalarda bulunan konturlar arasında kalan şekillerin sayısı bize dişli sayısını vermektedir. Bu şekillerin sayısı saydırılarak hatalı yani diş sayısı eksik olan ürünlerin tespiti Şekil 13'te gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 13. Diş sayısı sayma işleminin hatalı ürün ve hatasız ürün görüntüsü

Ürünün hatalı veya hatasız ürün olduğu tespiti yapıldıktan sonra servo motora açı değeri bilgisi gönderilir. Bu açı değeri bilgileri hatalı üründe ve hatasız üründe farklıdır. Konveyörün hareket etmesiyle hatalı ürün Şekil 14'teki gibi konveyör bandının sol tarafında bulunan alana, hatasız ürün ise sağ tarafında bulunan ürün biriktirme alanına düşecektir.



Şekil 14. Hatalı ürünün ve hatasız ürünün ayrıştırılması

3. Sonuç

Bu çalışmada endüstride üretilen ürünlerin kalite ve kontrollerinin yapılmasında kullanılacak bir akıllı kalite kontrol sistemi tasarlanmıştır. Bu sistem üzerinde ürünlerin olası hatalı üretimlerinin tespitini daha kısa sürede ve insan faktörünü ortadan kaldırarak bilgisayar destekli görüntü işleme metodlarıyla daha yüksek doğrulukla tespit işlemlerinin yapılabilmesi amaçlanmıştır.

Raspberry Pi tabanlı görüntü işleme algoritmaları kullanılarak hatalı ürünlerin ayrıştırılmasını sağlayan bu konveyör sistemi üzerinde 7 adet hatalı ürün, 14 adet hatasız ürün olmak üzere toplamda 21 adet farklı üründe deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler kamera çözünürlüğünün sonuçlara etkisini görebilmek adına 5MP ve 8MP çözünürlüğe sahip iki farklı kamerayla gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin iki farklı kamerayla 50'şer defa konveyör banttı geçirmesiyle deney sonuçları gözlemlenmiş ve Tablo 1. Ve Tablo 2.'deki gibi not edilmiştir. Deney sonuçları 5MP kamera çözünürlüğe sahip kamerayla konveyör üzerinde 27 defa geçirilen hatalı ürünü 23 defa doğru, 4 defa yanlış olarak, 23 defa geçirilen hatasız ürünü 20 defa doğru, 3 defa yanlış olarak tespit ederek %86'lık doğruluk oranına sahip olduğu görülmüştür. 8MP kamera çözünürlüğüne sahip kamerayla ise konveyör üzerinde 28 defa geçirilen hatalı ürünü 26 defa doğru, 2 defa yanlış, 22 defa geçirilen hatasız

ürünü ise 21 defa doğru, 1 defa yanlış olarak tespit ederek %94'lük doğruluk oranına sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 1. 5MP kamera deney sonuçları

5MP Kamera	Doğru Tespit	Yanlış Tespit
Hatalı Ürün	23	4
Hatasız Ürün	20	3
Toplam	43	7
Başarı Oranı	86%	

Tablo 2. 8MP kamera deney sonuçları

MP Kamera	Doğru Tespit	Yanlış Tespit
Hatalı Ürün	26	2
Hatasız Ürün	21	1
Toplam	47	3
Başarı Oranı	94%	



Şekil 15. Kamera çözünürlük- başarı yüzde oranı

Şekil 15'te görüldüğü üzere başarı yüzde oranı kamera çözünürlüğü 5MP'e sahip kameradan 8MP'e sahip kamerayla değiştirilmesiyle %86'dan %94'e yükselmiş ve sistem üzerinde kullanılan kameranın kalitesi, çözünürlüğü ve sistemin ışık kaynağı kusur tespit işlemlerinde önemli rol oynadığı görülmüştür. Bu parametrelerin değiştirilmesiyle ve çeşitli görüntü işleme algoritmalarının kullanılmasıyla sonuçlarda değişkenlikler yaşanabilmekte ve çok daha optimum sonuçlara ulaşılabilmektedir.

Ayrıca günümüzde özellikle endüstride sanayi 4.0'a geçilmesiyle böyle sistemlerin kullanımının daha da yaygınlaşacağı ve büyük işletmelerin böyle sistemleri daha fazla kullanma gereksinimi duyacağı öngörülmektedir.

Çıkar Çatışma Beyanı

Makale yazarları birbirleri aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Bu alışma Mehmet Furkan BOYACIGİL' in Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yapılan yüksek lisans tez konusundan üretilmiştir.

Teşekkür

Çalışmaya desteklerini esirgemeyen MEPSAN Petrol Cihazları A.ř. 'ye teşekkürlerimi sunarım.

Kaynakça

Baygın M., Aydın İ., Sarımaden A., Akın E. Endüstriyel sistemlerde arka plan çıkarımı tabanlı hareketli nesne tespiti ve sayılması için yeni bir yaklaşım. Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2016; 4(2): 373-381.

Bayram RB., Yılmaz E. Metal sektörü için bilgisayar destekli bir hatalı ürün tespit sistemi. ICONDATA International Conference on Data Science and Applications 2018; 333-342.

Berki K., Artan K., Orhan M. Ağaçtaki kirazın tespit edilmesi. MCBÜ Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi 2017; 2(24): 93-104.

Gonzalez RC., Woods RE. Digital image processing, third edition, ABD: Prentice Hall, 2008.

Güntürkün R., Hız O., şahin H. Design and application of PLC controlled robotic arm choosing objects according to their color. Electronic Letters on Science and Engineering 2020; 16(2): 52-62.

Karaköse M., Baygın M., Aydın İ., Sarımaden A., Akın E. Endüstriyel sistemlerde arka plan çıkarımı tabanlı hareketli nesne tespiti ve sayılması için yeni bir yaklaşım. Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2016; 4(2): 373-381.

Karhan M. İmge işleme yöntemleri ile kayıslarda yaprak delen hastalığı sonucu oluşan lekelerin tespiti. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ, Türkiye, 2011.

Kaya D. Raspberry pi ile sera iklimlendirme proje alışması. Bilecik şeyh Edebalı Üniversitesi Türkiye, 2017.

Sofu MM., Er O., Kayacan MC., etişli B. Elmaların görüntü işleme yöntemi ile sınıflandırılması ve leke tespiti. Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi 2013; 8(1): 12-25.

URL-1. Kenar Algılama, https://tr.wikipedia.org/wiki/Kenar_alg%C4%B1lama. Erişim Tarihi: 15 Mart 2022.

URL-2. Learn Raspberry Pi, <https://learn.adafruit.com/category/learn-raspberry-pi>. Erişim Tarihi: 08 şubat 2022.

URL-3. OpenCV Find Contours, <https://www.delftstack.com/howto/python/opencv-find-contours/>. Erişim Tarihi: 14 Ocak 2022.

URL-4. Python ile Görüntü İşleme:Mean ve Median Filtreler, <https://medium.com/@sddkal/python-ile-görüntü-işleme-mean-ve-median-filtreler-1891cdbef632>. Erişim Tarihi: 23 Mart 2022.

URL-5. Python Bilateral Filtering, <https://www.geeksforgeeks.org/python-bilateral-filtering/>. Erişim Tarihi: 16 Mart 2022.

Yıldıza İ., Kaya A., Gedika MA., Barstuğana M. Arızalı ürünlerin üretim hattından robotik kolla görüntü işleme yöntemleri ile ayrılması. CEUR Çalıştay Bildirilerinde 2021. CEUR-WS.

Zhou W., Fei M., Zhou H., Li K. A sparse representation based fast detection method for surface detection of bottle caps, Elsevier 2014; 123, 406- 414.

Sualtı Tasarsız Ağlarının Başarım Analizi

Murtaza CİCİOĞLU^{1*}, Ali ÇALHAN²

¹Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Bursa

²Düzce Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Düzce

¹<https://orcid.org/0000-0002-5657-7402>

²<https://orcid.org/0000-0002-5798-3103>

*Sorumlu yazar: murtazacicioglu@uludag.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 09.05.2022

Kabul tarihi: 24.10.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Sualtı tasarsız ağları

Kanal modeli

Başarım analizi

Akustik haberleşme

ÖZ

Sualtı tasarsız ağlar oldukça karmaşık bir ortama sahip olmakla birlikte, karasal radyo tabanlı ağlara göre hem fiziksel hem de teknolojik farklılıklar barındırmaktadır. Ayrıca birçok sorun barındırması nedeniyle bu tür karmaşık haberleşme ağlarını modellemek oldukça zordur. Bu alandaki çalışmalar kablosuz haberleşme teknolojilerindeki yeni gelişmelerden etkilenmektedir. Kablosuz haberleşme için sualtının doğası gereği var olan bazı sınırlılıklar bulunmaktadır. Bu sınırlılıkları aşmak için yeni teknikler ve yaklaşımlar önerilmektedir. Bu çalışmada, insansız sualtı araçlarının birbirleri ile haberleşmesinin başarım analizi gerçekleştirilmiştir. Benzetim programında daha gerçekçi bir haberleşme kanalı için akustik kanalın tüm özellikleri tasarlanmış ve performans analizleri yapılmıştır. Tasarsız ağ biçiminde CSMA/CA protokolü kullanılarak sualtı kanal modeli ile ortamda farklı sayıda insansız sualtı araçlarının haberleşmesinde önemli başarım parametrelerinden bit hata oranı, iş çıkarım oranı, çakışma durumu ve paket kayıp oranları detaylıca incelenerek sualtı kanalının haberleşmeye etkileri gözlemlenmiştir. İki farklı senaryo Riverbed Modeler benzetim yazılımı üzerinde analiz edilmiş ve ortamdaki düğüm sayısının artması bit hata oranını yaklaşık 6 kat, paket çakışmalarını ise %30 oranında arttırdığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre düğüm sayısının su altı haberleşmesinde önemli bir parametre olduğu görülmüştür.

Performance Analysis of Underwater Ad-hoc Networks

Research Article

Article History:

Received: 09.05.2022

Accepted: 24.10.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Underwater Ad-hoc networks

Channel model

Performance analysis

Acoustic communication

ABSTRACT

Although underwater Ad-hoc networks have a very complex environment, they have physical and technological differences compared to terrestrial radio-based networks. In addition, it is challenging to model such complex communication networks due to many problems. Studies in this field are influenced by new developments in wireless communication technologies. There are some limitations to wireless communication due to the nature of underwater. New techniques and approaches are proposed to overcome these limitations. In this study, the performance analysis of the communication of unmanned underwater vehicles has been performed. In the simulation program, all the detail of the acoustic channel have been implemented and performance analyses have been carried out for a more realistic communication channel. By using the CSMA/CA

protocol in the form of an Ad-hoc network, the effects of the underwater channel on communication have been observed by examining in detail the bit error rate, throughput, collision and packet loss ratio, which are important performance parameters in the communication of different numbers of unmanned underwater vehicles in the environment with the underwater channel model. Two different scenarios are analysed on the Riverbed Modeler simulation software and the findings show that the increase in the number of nodes in the environment raised the bit error rate by about 6 times and packet collision by 30%. The research results indicate that the number of nodes is an important parameter in underwater communication.

To Cite: Cicioğlu M., Çalhan A. Sualtı Tasarsız Ağlarının Başarım Analizi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1079-1093.

1. Giriş

İnsansız araçlara olan ilgi, gereklilik ve çalışmalar her geçen gün artmaktadır (Yılmaz ve Yılmaz, 2022). İnsansız araçların en önemli donanımı göreve özel çalışmaları ve bir insan tarafından uzaktan kontrol edildiği için haberleşme birimleridir (Genç ve Erciyes, 2020). İnsansız araçların bir çeşidi olan insansız sualtı araçları (İSA) sualtı gözlemlerinin yürütülmesi açısından oldukça önemlidir. Ancak özellikle sualtında haberleşme şartlarının zorluğundan dolayı çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır. İSA'ların haberleşmesini etkileyen birçok çevresel faktör bulunmaktadır. Bunların başında suyun derinliği, tuzluluk oranı, suyun akış hızı ve daha da önemli olan ortamın deniz, okyanus ya da tatlı su olmasıdır (Zhang ve ark., 2020). Literatürde haberleşme kanal modelleri incelendiğinde bu kanallardan modellenmesi en zor olanların su gibi yoğun ortamların olduğu görülmektedir (Han ve ark., 2015). Radyo frekans sinyalleri gibi elektromanyetik sinyaller su gibi yoğun ortamlarda hızla sönümlenmektedir. Bu nedenle uygun iletişim mesafelerinde haberleşmenin sürdürülebilmesi için verici cihazının çok yüksek güçlerde çalışması gerekmektedir. Bu durum hem maliyet hem de kullanılabilirlik açısından problemlere yol açmaktadır. Bu gibi nedenler kablosuz sualtı haberleşmesi için akustik, optik ve manyetik indüksiyon dahil olmak üzere farklı teknolojilerin kullanılmasına imkan sunmaktadır.

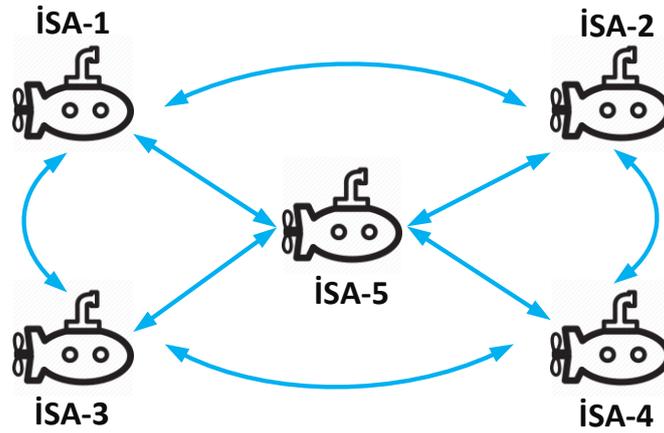
İSA'lar için en yaygın kablosuz haberleşme yöntemi akustik dalgalardır. Bu dalgalar su altında çok verimli bir şekilde yayılmaktadır. Bu nedenle su altında İSA'lar sinyal göndermek ve almak için akustik modemleri kullanmaktadır. Yaygın kullanıma sahip akustik haberleşme tekniğinin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Havadaki elektromanyetik dalgalara nazaran sesin sudaki hızı oldukça yavaştır. Bu durum yüksek yayılım gecikmelerine ve düşük bant genişliğine sebep olmaktadır. Ayrıca İSA'lar su altında ilgili algılayıcı düğümlerden elde ettiği verileri toplayarak birbirine ya da birbiri üzerinden gönderebilmeli ve gerektiğinde de birbirleri ile çift yönlü şekilde haberleşip uyarılar yapabilmelidir.

Çevresel faktörlerden kaynaklanan birçok gürültü kaynağı İSA'lar arasındaki haberleşmeyi olumsuz etkileyebilmektedir. Bu nedenle bit hata oranı (BER) metriğinin geliştirilen teknikler üzerinde incelenmesi oldukça önemlidir. Bu sayede sualtı akustik haberleşme sistemlerinin tasarımında verim

ve doğruluk düzeyi ele alınabilmektedir. Ayrıca sualtı akustik haberleşmesinde mesafelerin de bant genişliği üzerindeki etkileri bulunmaktadır. Alıcı ve verici arasındaki mesafe arttıkça kullanılabilir bant genişliği 5 kHz'e kadar düşebilmektedir. Uygun bir modülasyon tekniği sualtı akustik haberleşmesinde bant genişliğinden verimli yararlanma oranını önemli düzeyde iyileştirecektir. Bu nedenle alternatif modülasyon teknikleri, çok taşıyıcılı haberleşme ve benzeri yeni çözümler araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Kablosuz yüksek hızda ve düşük güçte veri iletim platformu İSA'lar arası haberleşme için en önemli beklentiler arasındadır (Cicioğlu ve Çalhan, 2022).

Şekil 1'de İSA haberleşmesine ait örnek bir görsel paylaşılmıştır. Özellikle İSA'lar tarafından toplanan önemli verilerin kayıpsız ve hatasız bir şekilde gönderilmesi kritik bir öneme sahiptir. Kaynak İSA'dan hedef İSA'ya gönderilen verilerin teslimi garanti edilmeli ve belirli başarımlar sağlanmalıdır. Bu sebeplerden dolayı TCP/IP protokol kümesindeki fiziksel ve veri bağı katmanlarının tüm ayrıntıları ile modellenmesi ve ayrıca paket teslim onayının sağlanarak çakışmaların önlenmesi ya da en aza indirilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada yukarıda ifade edilen tüm ayrıntılar Riverbed Modeler benzetim programında modellenmiş ve İSA'lar için bir başarımlar analiz ortamı tasarlanmıştır. Geliştirilen ağ senaryosunun bit hata oranı, iş çıkarım oranı, paket kayıp oranı ve çakışma durumu parametreleri incelenmiştir.

Çalışmanın geri kalanı şu şekilde organize edilmiştir. Bölüm 2'de sualtı tasarsız ağlar konusunda literatürde yapılmış çalışmalar incelenmiştir. Önerilen sistemin detayları Bölüm 3'te anlatılmıştır. Ardından, Bölüm 4'te benzetim parametreleri ve benzetim sonuçları verilmiştir. Son olarak, Bölüm 5'te çalışmanın sonuç kısmı verilmiştir.



Şekil 1. İSA haberleşmesi için bir örnek senaryo

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde tasarsız sualtı ağlarında yapılmış çalışmalar ve önerilen mimari incelenecektir.

2.1 İlgili Çalışmalar

Kablosuz haberleşme teknolojileri birçok alanda olduğu sualtı haberleşme sistemlerine de katkılar sunmuştur. Deniz ve denizaltı iletişim sistemleri genellikle uzaktan takip, haritalama ve kontrol amaçlı konum bilgilerinin kullanılması gibi birçok amaca hizmet etmektedir. Sualtı ağlarında birçok ortam erişim kontrol (MAC) protokolü önerilmiştir. Sualtı ağları için özel bir MAC yerine başarımlı performansı yüksek CSMA/CA protokolünün kullanıldığı bazı çalışmalarda görülmüştür.

Jin ve Huang (2013) sualtı akustik kablosuz algılayıcı ağlar için pekiştirmeli öğrenme algoritması ve zaman dilimli (slot) CSMA protokolü kullanan enerji verimli bir mimari geliştirmişlerdir. Önerilen mimaride düğümler sualtı ortamına uyum sağlamak için pekiştirmeli öğrenme algoritmasını kullanarak parametrelerini optimize etmektedir. Benzetim sonuçlarına göre önerilen mimari ile ağın ömrünün önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir.

Alablani ve Arafah (2022) Sualtı Algılayıcı Ağlar için Enerji Verimli Protokol (EE-UWSN) olarak adlandırılan yeni bir MAC/yönlendirme protokolü geliştirerek enerji sorununa çözüm önermişlerdir. Çalışmada enerjisi tasarrufu için sonlu güç seviyelerini kullanma, çok atlamalı iletim, iletim kapsamını daraltma, uyku modunu uygulama ve enerji tüketimini dengeleme gibi çeşitli amaçları önermişlerdir. Benzetim sonuçları literatürde CSMA ve türevi protokolleri ile karşılaştırılmış ve önerilen protokolün ortalama enerji tüketimini %68,49'a kadar azalttığını göstermişlerdir.

Zhang ve ark. (2021) sualtı akustik algılayıcı ağlarında dinamik kanaldaki zaman adaletsizliği erişim problemlerine Q-öğrenmeye dayalı bir geri çekilme algoritması önermişlerdir. Bu algorithmada çekişme penceresi makine öğrenmesi yardımıyla sualtı uyarlamalı şekilde geliştirilmiş ve yeni bir MAC protokolü geliştirmişlerdir. Benzetim sonuçlarına göre önerilen yaklaşımın düğüm erişim kanallarının adaletini etkin bir şekilde geliştirdiğini, veri çerçevelerinin çarpışma oranını azalttığını ve ağ verimini artırdığını göstermiştir.

Khater ve ark. (2022) sualtı kablosuz algılayıcı ağları için Aloha protokolünün türevleri olan P-Aloha, S-Aloha, Aloha-CS, Aloha-AN, Buffered-Aloha, Slotted-CS-Aloha, VI-Aloha, L-Aloha, ST-Slotted-CS-Aloha, Modified-Slotted-Aloha protokollerini ortalama gecikme, enerji tüketim oranı ve iş çıkarım oranı gibi farklı performans ölçütlerine göre karşılaştırmış, öne çıkan özellikleri ile sorunları detaylıca incelemiş ve analiz etmiştir.

Li ve ark. (2021) NS2/NS-Miracle benzetim yazılımında Dünya Okyanus Simülasyon Sistemi (WOSS) ile entegre bir benzetim sistemi üzerinde beş düğümlü merkezi bir sualtı algılayıcı ağını analiz etmişlerdir. Üç MAC protokolü (Aloha-CS, CSMA/CA ve DACAP) aynı koşullar altında karşılaştırılmış, ortalama iş çıkarım oranı, ortalama gecikme ve paket hata oranı gibi benzetim sonuçları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, CSMA/CA protokolü bu tür ağlardaki diğer protokollere göre daha yüksek sonuç vermiştir.

Gazi ve ark. (2022) Sualtı Akustik Ağı ortamında multimedya algılama için pekiştirmeli öğrenme makine öğrenmesi yaklaşımına dayalı bir MAC protokolü önermişlerdir. Algılayıcı düğümlerin hareketlilik durumları göz önünde bulundurularak çok atlamalı ağlarda ara düğümlerin verimli bir

biçimde paket iletmelerini sağlayacak yeni teknikler üzerinde yoğunlaşmışlardır. Burada da çekişme penceresinin hesaplanması aşamasında makine öğrenmesinden yararlanılmıştır. Düşük maliyetli bir donanım üzerinde örnek bir uygulama verilmiş ayrıca NS-3 üzerinden detaylı benzetimler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar paket iletimi ve iş çıkarım oranlarında iyileşmeler olduğunu göstermiştir.

Liu ve ark. (2021) sualtı akustik algılayıcı ağlarında iletim gecikmesini azaltmak için yeni bir zamanlama tabanlı MAC protokolü geliştirmişlerdir. Zaman dilimi yönetim sorununu çözmek için en uygun paket düzeyinde slot zamanlama (PLSS) ve sezgisel yaklaşık PLSS (PLSS-A) algoritması olmak üzere iki algoritma geliştirilmiştir. Önerilen çözümlerin performansları, farklı ağ ölçekleri, paket uzunlukları ve trafik yükleri ile analiz edilmiş, elde edilen sayısal sonuçlar, hem PLSS hem de PLSS-A'nın ortalama uçtan uca gecikme ve hizmet adaleti açısından başarılı sonuçlar gösterdiğini ve büyük ölçekli ağlar için ağ veriminde avantaja sahip olduğunu göstermiştir.

Song (2021) çalışmasında slotted-Aloha ortam erişim kontrol protokolüne dayalı üç boyutlu topolojiye sahip uygun maliyetli sualtı akustik algılayıcı ağ mimarisi geliştirmiştir. Bu çalışmada hizmet kalitesi gereksinimlerini karşılamak için Sualtı Nesnelerinin İnterneti ağ tasarımını optimize etmeyi amaçlamıştır.

Morozs ve ark. (2020) kontrol yükü olmadan yeni algılayıcıların mevcut bir Sualtı Nesnelerinin İnterneti ağ topolojisine birleştirilmesini kolaylaştırmak için "JOIN" olarak adlandırılan yeni bir protokol önermişlerdir. Geliştirilen bu protokol ile algılayıcıların ağa ne zaman katılacağı yerel topoloji ve çizelge bilgilerine göre belirlenebilmektedir. Bu sayede beklenen paket kayıp sayısı düşürülmüştür.

Krishnaraj ve ark. (2020) Sualtı Nesnelerinin İnterneti için görüntü sıkıştırma ayırık dalgacık dönüşümü (DWT) tabanlı bir derin öğrenme modeli önerilmiştir. Daha iyi rekonstrüksiyon görüntü kalitesi ile etkili sıkıştırma elde etmek için, kodlama ve kod çözme tarafında evrişim sinir ağı (CNN) kullanılmıştır.

Gül ve Leblebicioglu (2012) çalışmalarında İSA'ların otonom olarak çalışması için matematiksel model, hız, pitch ve yaw eksenlerinde oto pilot, hareket ve görev planlama algoritmalarının geliştirilmesi için çeşitli tanımlamalar yapmıştır. Önerilen matematiksel model, kontrol modeli, hareket ve görev planlama algoritmaları bilgisayar benzetim sonuçları ile analiz edilmiştir. Karadeniz Kartal ve ark. (2018) bir başka çalışmalarında MATLAB ortamında insansız bir sualtı araştırma aracı (SAGA) için doğrusal olmayan bir matematiksel model önermişlerdir. Bu matematiksel model için Newton-Euler denklemleri kullanılmıştır. Sağ, sol ve dikey iticilerin kombinasyonu kullanılarak üç boyutlu hareket kabiliyeti sağlanmıştır. Navigasyon sorunu ele alınmış, konum ve derinlik bilgileri için manyetik pusula ve derinlik algılayıcı cihazları kullanılmış ve kalman filtresi ile seyir iyileştirmeleri gerçekleştirilmiştir.

Yılmaz ve Kılıcı (2021) çalışmalarında otonom su altı araçları için gerekli tasarım kavramlarını ve ilkelerini detaylıca incelemişlerdir. Bayrakdar (2020) çalışmasında, sualtı kirliliğinin oluşumunu tespit eden ve alarm veren bir akıllı algılayıcı tabanlı izleme sistemi için bir benzetim modeli geliştirmiştir.

Bu modelin uygun maliyetli bir sistem olabilmesi için ortam erişim kontrol protokolü olarak Aloha seçilmiştir. Çalışmada önerilen model test edilerek sistemin verimliliğinin mevcut insan gözetimini içeren izleme sürecine göre daha istikrarlı, uygun maliyetli ve yönetilebilir olduğu ifade edilmiştir. Mahmutoglu ve ark. (2021) çalışmalarında Monte Carlo yaklaşımı kullanılarak sualtı kablosuz optik haberleşme kanal modelinin verici ile alıcı arasındaki mesafeye, verici için ışının yayılım açısına ve alıcının açıklık çapına göre SNR ve kanal kapasitesindeki değişimleri incelenmişlerdir.

Liao ve Huang (2012) çalışmalarında sualtı akustik algılayıcı ağlar için uzamsal olarak adil bir çoklu erişim kontrol (SF-MAC) protokolü önermişlerdir. Çekişme pencereleri ile haberleşme öncesi el sıkışma paketleri olan CTS ve RTS paketleri kullanılarak paket çarpışmalarının azaltılması sağlanmıştır. Ayrıca bu paketlerin çoklu erişim durumlarında çekişme tabanlıdan ziyade adil olarak ortama erişilmesi için kullanılmıştır. Pompili ve ark. (2009) çalışmalarında sualtı akustik algılayıcı ağlar için tasarlanmış dağıtılmış bir MAC protokolü geliştirmişlerdir. Yazarlar en uygun iletim gücünü ve kod uzunluğunu birlikte ayarlamak için yeni bir kapalı döngü dağıtık algoritmayı içeren verici tabanlı bir Kod Bölmeli Çoklu Erişim (CDMA) protokolü önermişlerdir. Bu çalışmada okyanus derinliğinin 100 m'den fazla olduğu yerlerde yüksek ağ verimi, düşük kanal erişim gecikmesi ve düşük enerji tüketiminin sağlandığı gösterilmiştir. Bouabdallah ve ark. (2019) ise çalışmalarında su altı akustik algılayıcı ağlar için tasarlanmış çok kanallı bir MAC protokolü (MC-UWMAC) önermişlerdir. MC-UWMAC, bir göndericinin amaçlanan bir komşu alıcı ile el sıkışmak için ortak kontrol kanalı üzerindeki kendi tahsis edilmiş zaman dilimi kullanılarak çarpışmasız bir iletişim sağlamayı amaçlayan enerji açısından verimli bir MAC protokolüdür.

2.2 Sualtı Tasarsız Ağları

Karasal ağlarda olduğu gibi sualtı ağlarında da altyapılı ve tasarsız ağlar olmak üzere ikiye ayrılabilir. Altyapılı ağlarda bir merkezi düğüm sualtı düğümlerinden gelen verileri toplamakta ve bir su üstü birime bu verileri iletmektedir. Tasarsız sualtı ağlarında ise hareketlilik ve derinlik durumları göz önünde bulundurularak düğümler birbirleri ile doğrudan haberleşebilmektedir. Altyapılı ağlarda olduğu gibi bir baz istasyonu görevinde bulunan merkezi düğüm bulunmamaktadır. Özellikle İSA'ların hareketlilik, derinlik ve kablosuz haberleşme durumlarından dolayı tasarsız ağ yapısının daha uygun olduğu görülmektedir. Bu sayede veri paylaşımı sağlanarak özel görevlerde İSA'lar arasında koordinasyonun sağlanması amaçlanmaktadır.

Kablosuz ortamlarda her an kullanıcıların ağa bağlanıp ayrılma durumları söz konusu olduğundan haberleşme kanallarına sabit kullanıcı ataması yapılması uygun değildir. Ayrıca kullanıcı sayıları sürekli farklılıklar gösterebilmektedir. Bu sebeplerden dolayı CSMA/CA ortam erişim kontrol protokolünün kullanımı diğer protokollere nazaran en uygundur. CSMA/CA protokolü kablosuz ağlar için tasarlanmış ve göndermeden önce kanalı dinleme tekniğine dayalı bir ortam erişim kontrol protokolüdür (Çalhan ve Cicioğlu, 2022). CSMA/CA kullanan her düğüm haberleşme kanalına veri göndermeden önce kanalı dinler, eğer kanalı kullanan başka bir düğüm yoksa verisini gönderir.

Kanalda başka kullanıcı var ise belirli bir süre sonra kanalı dinleme işlemine tekrar başlar. Her gönderilen paketin hedefine ulaştığına dair bir bilgilendirme paketi gönderilir. Bilgilendirme paketi verici düğüme ulaşmaz ise iletimin gerçekleşmediği ortaya çıkar ve aynı paket tekrar aynı hedefe gönderilir. Ayrıca ortamın her meşgul olma durumunda geri çekilme algoritması çalıştırılarak CSMA/CA protokolünün çalışması tamamlanmış olur. Çalışmamızda özellikle CSMA/CA protokolünün seçilme nedeni literatürde sualtı kablosuz haberleşme çalışmalarında yapılan performans analizlerinde bu protokolün diğer protokollere (Aloha-CS, DACAP) göre daha başarılı olduğunu gösteren çalışmalardır (Li ve ark., 2021). Sualtı kablosuz algılayıcı ağlar için, pekiştirmeli öğrenme algoritması ile CSMA/CA protokolü kullanılarak enerji verimli mimarilerin geliştirilmesi (Jin ve Huang, 2013), UWSNs olarak adlandırılan enerji verimli ortam erişim kontrol ve yönlendirme algoritmasının tasarlanması (Alablani ve Arafah, 2022), VFFO optimizasyon algoritması kullanılarak enerji tüketimi ve performans sonuçlarının iyileştirilmesi (Zhang ve ark., 2017) gibi farklı yaklaşımlarla da karşılaşılmıştır.

Sualtı haberleşme sistemleri kablosuz haberleşme için oldukça kötü şartlara sahiptir. Bu nedenle haberleşmenin verimli bir biçimde sürdürülebilmesi adına akustik sinyaller tercih edilmektedir. Ayrıca bant genişliği sınırlı ve düşük olduğundan akustik haberleşme düğümleri 10 ile 40 KHz arasındaki frekans kanallarını kullanmaktadır. Yol kaybı, doppler yayılımı, çok yollu sönmleme gibi çok hızlı değişen haberleşme kanalı durumları sualtındaki haberleşmeyi olumsuz etkilemektedir. Sonuç olarak yüksek bit hata oranı ve paket kaybı oluşumuna sebep olmaktadır. Daha öncede belirtildiği üzere su derinliği, su sıcaklığı, tuzluluk oranı ve sudaki diğer maddeler akustik sinyalin yayılımını etkileyebilmektedir (Senel ve ark., 2013; Qiao ve ark., 2017). Literatürdeki sualtı kablosuz haberleşme çalışmalarında çoğunlukla yaklaşık kanal modelleri (Beer-Lambert) (Mahmutoglu ve ark., 2020; Matta ve ark. 2019) ile yüksek doğruluk ve hassasiyet için Monte Carlo yaklaşımli kanal modelleri (Tang ve ark., 2014; Zeng ve ark. 2017) tercih edilmiştir.

Sualtı haberleşme kanalı doğası gereği oldukça değişken bir yapıya sahiptir. Ayrıca servis kalite gereksinimleri bu ortamlar için çeşitli su altı ortam faktörlerine bağlıdır. Akustik sinyal hızı, su sıcaklığına, su derinliğine ve tuzluluğa göre büyük ölçüde değişebilmektedir. Su altı haberleşmesi için gerekli fiziksel katman gereklilikleri Mackenzie formülüyle tanımlanmıştır. Sualtı haberleşmesi fiziksel kanallarının gerçekçi modellenmesi için Denklem 1'de verilen Mackenzie (1998) formülündeki tüm matematiksel modeller Riverbed Modeler benzetim yazılımında alıcı antenin tasarımına uygulanmıştır. Veri bağlantı katmanı olarak ikinci katmandaki akustik sinyaller çerçevelere dönüştürülmüştür. Çalışmamızda sualtı ortamında birkaç sualtı algılayıcı düğüm bulunmaktadır. Akustik kanal yapılandırması sualtı paket iletimi için CSMA/CA MAC protokolü ile gerçekleşmektedir.

$$c(d, S, T) = 1448.96 + 4.591 * T - 5.304 * 10^{-2} * T^2 + 2.374 * 10^{-4} * T^3 + 1.340 * (S - 35) + 1.630 * 10^{-2} * D + 1.675 * 10^{-7} * D^2 - 1.025 * 10^{-2} * T * (S - 35) - 7.139 * 10^{-13} * T * d^3 \quad (1)$$

Riverbed Modeler benzetim yazılımında TCP/IP'nin tüm katmanları modellenenmektedir. Bu kapsamda karasal kablosuz haberleşme için fiziksel katmanda tanımlanan alıcı anten tipi ve özellikleri sualıtı akustik haberleşme için yeniden düzenlenmiştir. Benzetim programında sualıtı akustik haberleşme için yayılım gecikmesi (Propagation Delay), alıcı anten gücü (Receiver Power) ve arkaplan gürültü (Background Noise) dosyaları sırasıyla uygun bir şekilde ele alınmıştır. Yayılım gecikmesi için “dra_propdel.ps.c”, alıcı anten gücünü hesaplamak amacıyla “dra_power.ps.c” ve arkaplan gürültüsü için “uwa_bkgnoise.ps.c” isimli C tabanlı dosyalar bulunmaktadır. Bu dosyalar sualıtı akustik haberleşme kanal modeline göre revize edilmiştir. Şekil 2’de Riverbed Modeler benzetim yazılımı için alıcı ve verici antenlerinin yukarıda ifade edilen anten özellikleri gösterilmiştir. Mackenzie formülündeki notasyonlar şu şekilde ifade edilmektedir; T santigrat derece cinsinden sıcaklık (°C), S binde (%) olarak tuzluluk oranını ve d ise metre cinsinden derinlik olarak varsayılmıştır.

Çalışmamızda yukarıda anlatılan tüm durumlar göz önüne alınarak İSA’ların fiziksel ve veri bağı katmanı protokolleri Riverbed Modeler ağ benzetim programında tasarlanmış ve başarımları analizleri yapılmıştır (Riverbed Modeler Software, 2020). Riverbed Modeler, çeşitli ağ topolojilerinin davranışını ve performansını analiz eden ve akademik dünyada yaygın kabul gören bir ağ benzetim yazılımıdır. Bu yazılımın diğer benzetim programlarından temel farkı desteklediği haberleşme teknolojilerindeki çeşitliliğidir. Hem önceden oluşturulmuş protokol ve cihaz modellerini sunarken hem de yeni protokollerin tasarlanmasına imkan sunabilmektedir. Farklı ağ topolojileri oluşturulabilmesi ve benzetim yapılabilmesi nedeniyle bu çalışmada tercih edilmiştir. Bir sonraki bölümde İSA haberleşme sisteminin çeşitli parametrelere göre başarımları analizleri gerçekleştirilmiştir.

Attribute	Value
name	rt_0
channel	(...)
modulation	bpsk
rxgroup model	dra_rxgroup
txdel model	dra_txdel
closure model	dra_closure
chanmatch model	dra_chanmatch
tagain model	dra_tagain
propdel model	dra_propdel
icon name	ra_tx

Radyo vericisi için kullanılan

Attribute	Value
name	rr_0
channel	(...)
modulation	bpsk
noise figure	1.0
ecc threshold	0.0
ragain model	dra_ragain
power model	dra_power
bkgnoise model	dra_bkgnoise
inoise model	dra_inoise
snr model	dra_snr
ber model	dra_ber
error model	dra_error
ecc model	dra_ecc
icon name	ra_rx

Radyo alıcısı için kullanılan

Şekil 2. Riverbed Modeler radyo alıcı-verici antenlerinin özellikleri

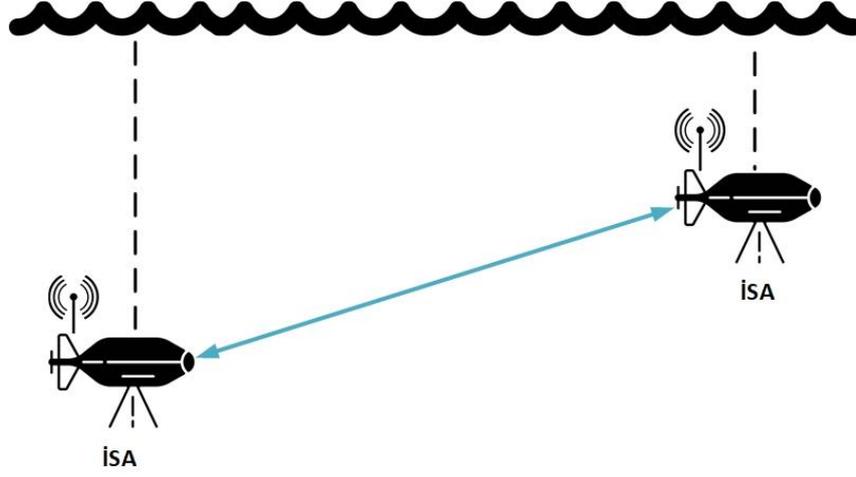
3. Bulgular ve Tartışma

Tasarlanan İSA haberleşme ağı Riverbed Modeler benzetim yazılımında C yazılım dili kullanılarak programlanmıştır. Riverbed Modeler nesneye dayalı programlama özelliklerini barındıran ağ protokolleri için zengin kütüphanelere sahip uluslararası saygınlığı olan bir ağ benzetim yazılımıdır. Ağ protokolleri, ağ modelinin tüm katmanları düzeyinde programlanabilmesini sağlayan Proto-C tabanlı bir ağ benzetim yazılımıdır. Ağ başarımlarını değerlendirme işlemleri için özellikle fiziksel ve veri bağı katmanlarının ayrıntılı ve doğru bir şekilde programlanması gerekmektedir. Önceki bölümde anlatılan tüm özellikler dikkate alınarak İSA-İSA haberleşmesi tasarsız ağ biçiminde CSMA/CA protokolü ve sualtı haberleşme kanal modeliyle birlikte programlanmıştır. Tablo 1’de senaryolar için Riverbed Modeler benzetim yazılımında kullanılan parametreler verilmiştir.

Tablo 1. Benzetim Parametreleri

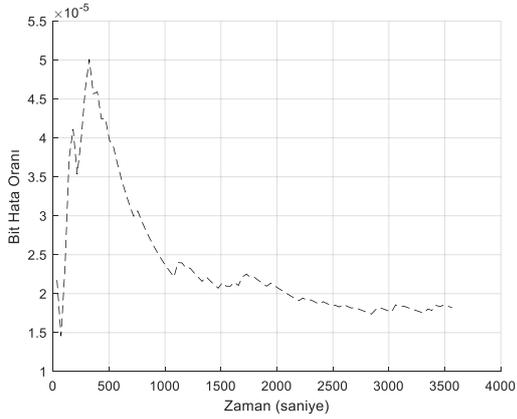
Parametreler	Değerler
Benzetim süresi	3600 sn
Frekans	20 - 25 kHz
Düğüm sayısı	1 - 4
MAC protokolü	CSMA/CA
Model	Mackenzie
Öncelikler	0-8 (düşükten yükseğe)
Bant genişliği	40 kHz
Veri hızı	1024 bps
Paket boyutu	100 Byte
Derinlik	0 m /100 – 1000m
Rüzgar hızı (w)	0 m/sn
Sıcaklık	18 C
Su tuzluluğu (S)	27 ppt
Su Asitliği (pH)	7

İSA-İSA haberleşmesinin başarımlarını analizinde iki senaryo tasarlanmış ve bit hata oranı, iş çıkarım oranı, çakışma durumu ve paket kayıp oranı parametreleri incelenmiştir. İlk senaryoda sualtı haberleşme ortamında Şekil 3’te gösterildiği gibi iki farklı İSA (İSA-1 ve İSA-2) bulunmaktadır. Her iki senaryo Tablo 1’de verilen benzetim parametrelerine göre düzenlenmiştir. İSA’lar birbirlerine iki yönlü olarak veri gönderebilmektedir. İSA-1’in yukarıda ifade edilen dört farklı başarımlarını parametresi incelenmiştir. Ortam erişim kontrol protokolü olarak başarımlarını performansı yüksek olan CSMA/CA tercih edilmiştir. Bu sayede oldukça kötü haberleşme ortamında başarımlarını uygun bir seviyede sürdürülmesi amaçlanmıştır.

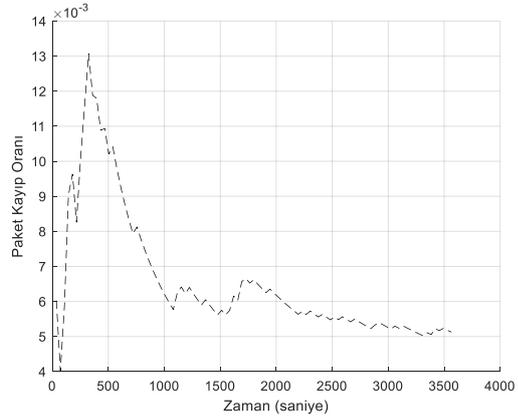


Şekil 3. İki İSA'dan oluşan birinci senaryonun gösterimi

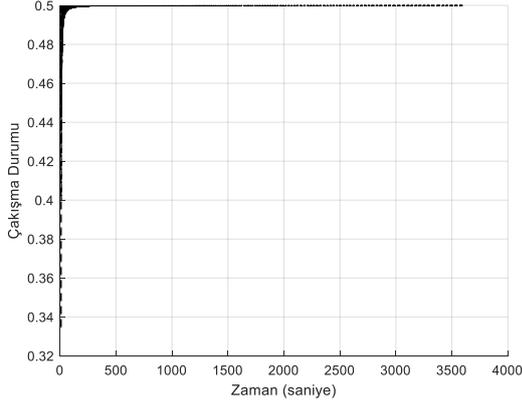
İlk senaryonun başarımları Şekil 4'te verilmiştir. Bit hata oranı ortalama $2 \cdot 10^{-5}$, paket kayıp oranı ortalama $5 \cdot 10^{-3}$, çakışma durumu 0,5 ve iş çıkarım oranı 1,15 civarında elde edilmiştir. Akustik haberleşme kanalları yüksek sinyal yayılım gecikmesine sebep olmaktadır. Ayrıca bu kanallardaki ses hızının yaklaşık $1,5 \cdot 10^3$ m/sn ve düğümlerin genellikle 10-40 kHz'deki frekanslarda çalıştığı bilinmektedir. Bu senaryoda benzetimi gerçekleştirilen sualtı haberleşme kanalının sınırlı bant genişliği ve kablosuz algılayıcı düğümlerin aksine çok hızlı kanal değişimi gibi birçok sorun nedeniyle özellikle İSA-1 ve İSA-2 arasındaki iki yönlü haberleşmenin performansı incelenmiş ve elde edilen sonuçlar ışığında kaynak paketlerinin hedefe başarılı bir biçimde ulaştığı gözlemlenmiştir.



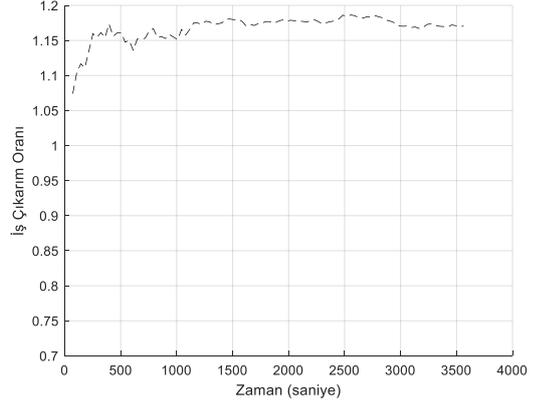
a) Bit hata oranı



b) Paket kayıp oranı



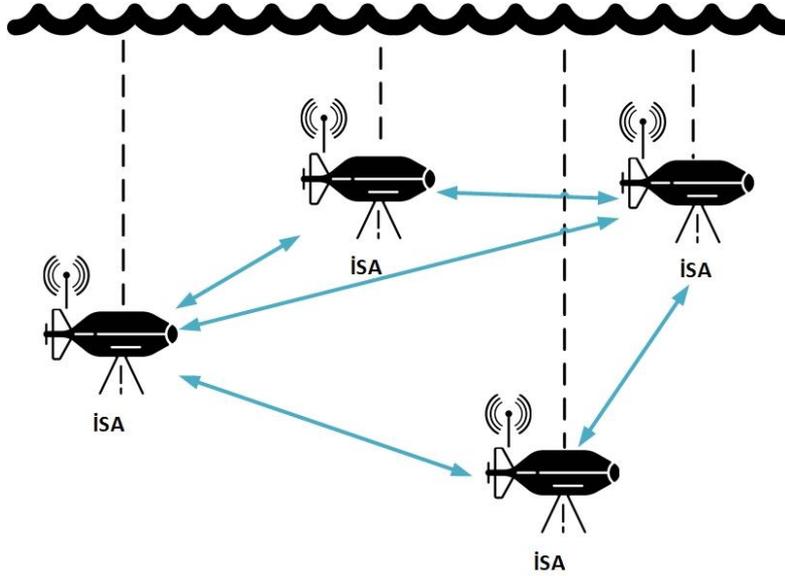
c) Çakışma durumu



d) İş Çıkarım Oranı

Şekil 4. Senaryo 1 için başarımlı sonuçları (İSA-1 İSA-2 ye veri gönderiyor / İSA-1 in sonuçları)

Diğer bir taraftan ikinci senaryoda ise tasarsız sualtı haberleşme ortamında İSA-1 ve İSA-2 ile İSA-3 ve İSA-4 düğümleri konuşlandırılmıştır. Bu sayede akustik kanal modelinin her düğüm çifti arasındaki iki yönlü haberleşmeye olan etkisi incelenmektedir. Bu düğümler Şekil 5’te de gösterildiği gibi birbirlerine veri gönderebilmektedir. Her iki senaryoda da İSA-1’in bit hata oranı, iş çıkarım oranı, çakışma durumu ve paket kayıp oranı parametreleri ele alınmıştır. İSA-1 İSA-2’ye, İSA-3 ise İSA-4’e veri göndermektedir. Bu şartlar altında İSA-1’in başarımlı sonuçları Şekil 6’da verilmiştir.

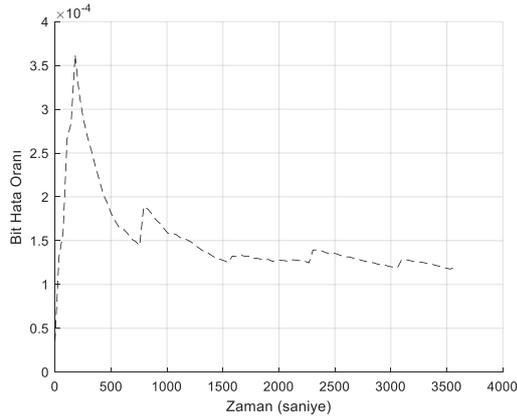


Şekil 5. Dört İSA’dan oluşan ikinci senaryonun gösterimi

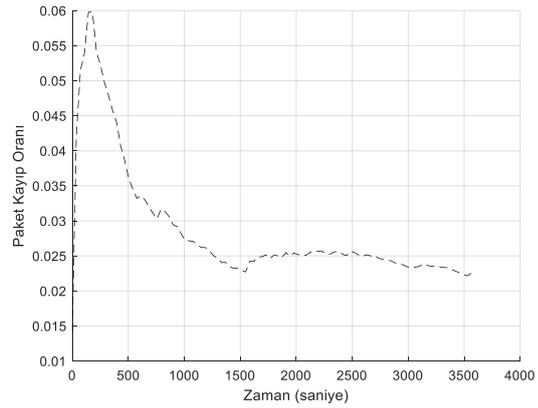
İkinci senaryonun bit hata oranı, paket kayıp oranı, çakışma durumu ve iş çıkarım oranına ait başarımlı sonuçları Şekil 6’da verilmiştir. Bit hata oranı ortalama $1,5 \cdot 10^{-4}$, paket kayıp oranı ortalama 0,025, çakışma durumu 0,65 ve iş çıkarım oranı 1,15 civarında elde edilmiştir.

Akustik iletişim kanallarında büyük sinyal yayılma gecikmesi oluşur. Kablosuz kanaldaki elektromanyetik dalgalar ile sinyalin hızı yaklaşık $3 \cdot 10^8$ m/sn iken akustik kanaldaki sesin hızı yaklaşık $1,5 \cdot 10^3$ m/sn'dir. Akustik iletişimdeki sensör düğümleri genellikle 10-40 kHz'deki frekansları kullanır (Han ve ark., 2015).

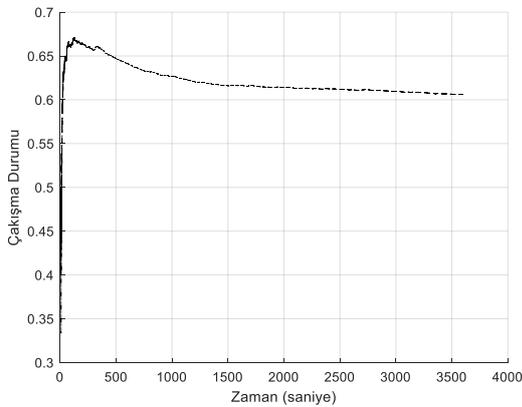
İki senaryo karşılaştırıldığında ilk senaryoda iki düğüm olması sebebiyle bit hata oranı ve paket kayıp oranları düşük çıkmış ve çakışma durumu 0,5 civarındadır. İkinci senaryoda düğüm sayısı 2 katına çıktığı için bit hata oranı ve paket kayıp oranı artarak çakışma durumunun da 0,65 civarına yükseldiği gözlemlenmiştir. Senaryo sonuçları paketlerin iş çıkarma oranı grafiğine göre incelendiğinde paketlerin hedeflerine teslim edildiği görülmektedir. Başarım sonuçları az sayıda kullanıcı olmasına rağmen kullanıcı sayısının artmasıyla kayıpların arttığını ve çakışmaların arttığını da göstermektedir. Bunun temel nedeni is sualtı haberleşme ortamının zorlu şartlarından kaynaklanmaktadır. Sualtı algılayıcı düğüm haberleşmesinde, yüksek yol kaybı, Doppler yayılımı, sınırlı bant genişliği ve kablosuz algılayıcı düğümlerin aksine çok hızlı kanal değişimi gibi birçok sorun performans sonuçlarına etki etmektedir.



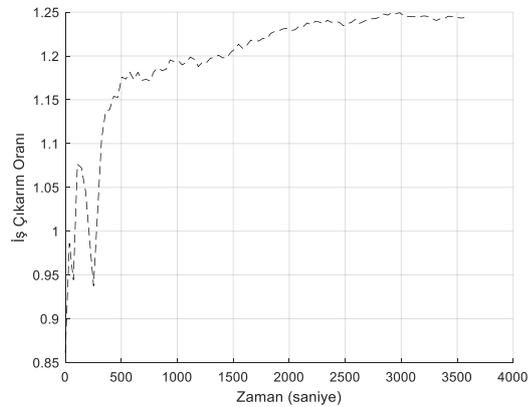
a) Bit hata oranı



b) Paket kayıp oranı



c) Çakışma durumu



d) İş çıkarma oranı

Şekil 6. Senaryo 2 için başarımları

4. Sonuç

İnsansız araçlar gün geçtikçe önemi ve kullanımı artan teknolojiler olarak hayatımızda yerini almaktadırlar. Bu sistemlerdeki en önemli bileşenlerden birisi de haberleşme sistemleridir. Araçların birbirleri ile haberleşme özelliğine sahip olması kaçınılmaz bir gerekliliktir. Kayıpsız ve artan kullanıcı sayılarında sualtında önemli problemlerle karşılaşılabilir. İnsansız Sualtı araçlarının düşük frekans ve dar bant genişliklerinde kayıpsız bir şekilde iletimlerini gerçekleştirmeleri önemli görevlerde hayati önem arz etmektedir. Bu çalışmada insansız sualtı araçlarının birbirleri ile haberleşmesi ele alınmış ve bir ağ modeli ortaya konulmuştur. Önemli başarımlar parametreleri olan bir hata oranı, paket kayıp oranı, çakışma durumu ve iş çıkarım oranı iki farklı senaryo üzerinde incelenmiştir. İlk senaryonun başarımlar sonuçlarına göre İSA'lar arasındaki iki yönlü haberleşmenin başarılı bir biçimde gerçekleştiğini ancak akustik haberleşme kanallarının yüksek sinyal yayılım gecikmesine sebep olduğunu göstermiştir. İkinci senaryoda ise düğüm sayısındaki artışın bit hata oranı ve paket kayıp oranına etkisi incelenmiş ve özellikle çakışma durumunun 0,65 civarına yükseldiği gözlemlenmiştir. Ancak buna rağmen paketlerin hedeflerine başarılı bir biçimde teslim edildiği de görülmüştür.

Gelecek çalışmalar için Riverbed Modeller benzetim yazılımı üzerinde farklı kanal modelleri ile sürü halinde insansız sualtı araçları için ağ modellerinin tasarlanması planlanmaktadır. Bu modeller benzetim programında kullanılan 14 aşamalı Alıcı-Verici veri hattı üzerinde (aşama 5 yayılım gecikmesi, aşama 7 alıcı gücü ve aşama 9 arka plan gürültüsü) farklı modeller programlanarak farklı ağ topolojileri üzerinde çeşitli analizler yapılacaktır. Makine öğrenmesi yardımıyla farklı kanal modellerinin ortam koşullarına göre belirlenmesi problemi de çalışılması düşünülen gelecek konular arasındadır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynakça

- Alablani IA., Arafah MA. EE-UWSNs: A joint energy-efficient MAC and routing protocol for underwater sensor networks. *Journal of Marine Science and Engineering* 2022; 10(4): 1-25.
- Bouabdallah F., Chaima Z., Raouf B., Ahmed M. Collision avoidance energy efficient multi-channel MAC protocol for underwater acoustic sensor networks. *IEEE Transactions on Mobile Computing* 2019; 18(10): 2298–2314.
- Çalhan A., Cicioğlu M. Drone-assisted smart data gathering for pandemic situations. *Computers &*

- Electrical Engineering 2022; 98: 1-11.
- Çalhan A., Cicioğlu M. Performance analysis of cross-layer design for internet of underwater things. *IEEE Sensors Journal* 2022; 22(15): 15429-15434.
- Bayrakdar EM. Cost effective smart system for water pollution control with underwater wireless sensor networks: A simulation study. *Computer Systems Science and Engineering* 2020; 35(4): 283–292.
- Gazi F., Ahmed N., Sudip M., Wei W. Reinforcement learning-based MAC protocol for underwater multimedia sensor networks. *ACM Transactions on Sensor Networks* 2022; 18: 1-27.
- Genç YM., Erciyes E. İnsansız hava araçları (İHA) tehditleri ve güvenlik yönetimi. *Turkish Journal of Unmanned Aerial Vehicles* 2020; 2(2): 36-42.
- Gul UD., Leblebicioglu K. Autonomous underwater vehicle modelling, control, motion and mission planning design. In *20th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)*, IEEE:2012; 1–4, Mugla, Turkey.
- Han G., Chenyu Z., Shu L., Rodrigues JPC. Impacts of deployment strategies on localization performance in underwater acoustic sensor networks. *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 2015; 62(3): 1725-1733.
- Jin L., Defeng H. A slotted CSMA based reinforcement learning approach for extending the lifetime of underwater acoustic wireless sensor networks. *Computer Communications* 2013; 36(9): 1094-1099.
- Karadeniz KS., Leblebicioglu MK., Ege E. Experimental test of the acoustic-based navigation and system identification of an unmanned underwater survey vehicle (SAGA). *Transactions of the Institute of Measurement and Control* 2018; 40(8): 2476–2487.
- Khater EM., El-Fishawy N., Tolba MB., Mahmoud D., Badawy MB. Review of ALOHA-based MAC protocols for underwater wireless sensor networks. *Mansoura Engineering Journal* 2022; 47(1): 12–25.
- Krishnaraj N., Elhoseny M., Thenmozhi M., Mahmoud M. S., Shankar K. Deep learning model for real-time image compression in internet of underwater things (IoUT). *Journal of Real-Time Image Processing* 2020; 17(6): 2097–2111.
- Li L., Jin X., Lu C., Wei Z., Li J. Modelling and simulation on acoustic channel of underwater sensor networks. *Wireless Communications and Mobile Computing* 2021; 2021: 1–12.
- Liao W., Chih-Chien H. SF-MAC: A spatially fair MAC protocol for underwater acoustic sensor networks. *IEEE Sensors Journal* 2012; 12(6): 1686–1694.
- Liu M., Zhuo X., Wei Y., Wu Y., Qu F. Packet-level slot scheduling mac protocol in underwater acoustic sensor networks. *IEEE Internet of Things Journal* 2021; 8(11): 8990–9004.
- Mackenzie KV. Nine-term equation for sound speed in the oceans. *The Journal of the Acoustical Society of America* 1998; 70(3): 1-6.
- Mahmutoğlu Y., Cenk A., Kadir T. Değişik ortam ve sistem parametreleri için sualtı kablosuz optik

- haberleşme monte carlo kanal kapasitesinin incelenmesi. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi* 2021; 8(2): 567-581.
- Mahmutoglu Y., Kadir T., Cenk A. Investigation of underwater wireless optical communication channel capacity for different environment and system parameters. *Hittite Journal of Science & Engineering* 2020; 7(4): 279–285.
- Matta G., Monika A., Rajendar B. Channel capacity for underwater visible light communication systems. In *OCEANS, IEEE:2019*; 1-4, Marseille, France.
- Morozs N., Paul D. M., Roe D. Scalable adaptive networking for the internet of underwater things. *IEEE Internet of Things Journal* 2020; 7(10): 10023–10037.
- Pompili, D., Tommaso M., Ian FA. A CDMA-based medium access control for underwater acoustic sensor networks. *IEEE Transactions on Wireless Communications* 2009; 8(4): 1899–1909.
- Riverbed Modeler Software. <https://www.riverbed.com/gb/products/steelcentral/steelcentral-riverbed-modeler.html> (Erişim Tarihi: 24 Mayıs 2021), 2022.
- Senel F., Akkaya K., Yilmaz T. Autonomous deployment of sensors for maximized coverage and guaranteed connectivity in underwater acoustic sensor networks. In *38th Annual IEEE Conference on Local Computer Networks*: 2013; 211–218, Sydney.
- Song Y. Underwater acoustic sensor networks with cost efficiency for internet of underwater things. *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 2021; 68(2): 1707–1716.
- Tang S., Yuhan D., Xuedan Z. Impulse response modeling for underwater wireless optical communication links. *IEEE Transactions on Communications* 2014; 62(1): 226–234.
- Yılmaz G., Yılmaz S. İnsansız sualtı araçlarında (İSA) hidrodinamik sürüklenme ve kaldırma kuvvetlerinin derinlik ve hıza bağlı değişiminin had ile analizi. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi* 2022; 14(1): 72–83.
- Yılmaz S., Kılıcı BS. General design principles for autonomous underwater vehicles. *Journal of the Institute of Science and Technology* 2021; 11(1): 119–131.
- Ying Z., Yunlong Q., Haiyang Z. Coverage enhancing for underwater acoustic sensor networks based on virtual force and fruit fly optimization algorithm. *Journal of Shanghai Jiaotong University* 2017; 51(6): 7-15.
- Zeng Z., Fu S., Zhang H., Dong Y., Cheng J. A survey of underwater optical wireless communications. *IEEE Communications Surveys & Tutorials* 2017; 19(1): 204–238.
- Zhang W., Han G., Wang X., Guizani M., Fan K., Shu LA. Node location algorithm based on node movement prediction in underwater acoustic sensor networks. *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 2020; 69(3): 3166–3178.
- Zhang W., Wang X., Han G., Peng Y., Guizani M., Sun JA. Load-adaptive fair access protocol for MAC in underwater acoustic sensor networks. *Journal of Network and Computer Applications* 2021; 173: 1-13.

Atık Kazan Altı Külü ile Üretilen Betonların Peyzaj Konstrüksiyonlarında Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Gülbin ÇETİNKALE DEMİRKAN^{1*}

¹Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, 51240, Niğde

¹<https://orcid.org/0000-0003-2283-3460>

*Sorumlu yazar: gulcetinkale@gmail.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 05.07.2022

Kabul tarihi:30.10.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Peyzaj konstrüksiyonu

Atık kazan altı külü

Beton

Yeniden kullanım

ÖZ

Kömürün yanması sonucunda kazan tabanında biriken küllerin atık olarak sahalarda biriktirilmesi ciddi bir çevre sorununu da beraberinde getirmektedir. Depo sahalarında biriktirilen bu küller doğal kaynakların kirlenmesine neden olabilmektedir. Miktarları her geçen gün artan atık küllerin bertarafının sağlanabilmesi amacıyla alternatif kullanım alanlarının artması gerekmektedir. Atık küller inşaat sektöründe özellikle çimento yerine ya da katkı malzemesi olarak kullanılabilir. Bu çalışmada da Niğde/Bor Şeker Fabrikasına ait atık kazan altı külünün beton üretiminde kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda kazan altı külü (kak), çimentoya farklı oranlarda karıştırılmıştır (% 0, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60). Hazırlanan karışımlardan 4*4*16 cm ebatlarında beton numuneleri üretilmiştir. Üretilen örneklerin fiziksel ve mekanik özellikleri (basınç, eğilme ve su emme yüzdesi) belirlenmiştir. Elde edilen veriler sonucunda atık kazan altı külünün hacimce % 70-50 oranlarında karıştırıldığı peyzaj konstrüksiyonlarında betonların detay malzemesi ve düşey kaplama malzemesi olarak, bordür taşı yapımında, bitki kasalarında, kent mobilyalarında, üst yüzeylerinde kaplama yapılarak beton taş döşemelerinde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Investigation of Usability of Concrete Produced with Waste Bottom Ash in Landscape Construction

Research Article

Article History:

Received: 05.07.2022

Accepted: 30.10.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Landscape constructions

Waste bottom ash

Concrete

Reuse

ABSTRACT

As a result of the burning of coal, the ashes accumulated on the bottom of the boiler accumulate as waste. This situation brings with it a serious environmental problem. These ashes accumulated in storage areas can cause pollution of natural resources. Alternative usage areas should be increased in order to ensure the disposal of waste ashes, the amount of which is increasing day by day. Waste ashes are used in the construction industry, especially instead of cement or as an additive material. In this study, it is aimed to determine the usability of waste bottom ash from Niğde/Bor Sugar Factory in concrete production. Bottom ash was mixed with cement at different ratios (0, 10, 20, 30, 40, 50 and 60%). Concrete samples of 4*4*16 cm dimensions were produced from the prepared mixtures. The physical and mechanical properties (pressure, bending and water absorption percentage) of the produced samples were determined. It has been concluded that it can be used as a detail material and vertical coating material of concrete in landscape constructions where waste bottom ash is mixed at the rate of 70-50% by volume, in the construction of curbstones, in plant boxes, in urban furniture, in concrete pavements by coating their upper surfaces.

1. Giriş

Bulduğumuz yüzyıl içerisinde teknolojinin insanlara sunduğu olanaklar, doğal kaynakların sömürülmesine ve doğal dengenin bozulmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan da nüfus artışına paralel olarak artan ihtiyaçların karşılanması için ormanlık alanların tahribatı söz konusu olmuştur. Orman alanlarının neredeyse yarısını kaybetmiş olan dünya, bunun etkilerini küresel boyutta yaşamaktadır. Bu doğrultuda doğal, yapay ve sosyal faktörlerin bir arada ve etkileşim halinde bulunduğu çevrede ekolojik dengenin bozulduğu görülmektedir. Bu nedenle çevresel sürdürülebilirliğin sağlanabilmesi ve doğa tahribatının önlenmesinde, kullanımı mümkün olan geri kazanılabilir atıkların hammadde ya da katkı malzemesi olarak kullanılması çözüm niteliği taşımaktadır. Atıkların çevreye verdiği zararın minimuma indirilebilmesi için kaynağında yok etme ya da yeniden kullanılabilirliğinin sağlanması gerekmektedir.

Çimento ve çimento esaslı beton üretiminde kül, cüruf, odun talaşı, cam kırıkları gibi endüstriyel katı atıkların kullanılması, atıklardan kaynaklanan çevre kirliliğinin ve çimento üretim maliyetinin azaltılması ile çimento üretimi kaynaklı karbondioksit salınımının azaltılmasına yardımcı olacaktır (Kara ve Bekem, 2018). Günümüzde yeniden kullanılabilen atık materyallerin yapı elemanlarında kullanımı ile ilgili birçok çalışma yapılmakta (Cheng – Fang ve ark., 2006; Algin ve Turgut, 2008; Luciana, ve ark., 2011; Ahmari ve Zhang, 2012; Raut, ve ark., 2015; Taurino ve ark., 2017; Bekem Kara, 2020), elde edilen sonuçlar doğrultusunda atık materyallerin kullanımı ile ilgili alternatif sahalar yaratılmaktadır. Aynı zamanda bertarafı konusunda ciddi sıkıntılar yaşanan atıkların yeniden kullanılmasıyla çevreye verdiği zarar azaltılmakta, doğal kaynaklar korunmakta, atıkların toplanması ve uzaklaştırılması için oluşan maliyetin düşürülmesi de sağlanmaktadır (Kaseva ve Gupta, 1996; Seik, 1997; Kaseva ve ark., 2002; Hanay ve Koçer, 2006; Akat ve ark., 2015a; Akat ve ark., 2015b). TUİK (2021) verilerine göre 2020 yılında Türkiye’de oluşan atık miktarı 104.8 milyon tondur. Bu atıkların 23.8 milyon tonu imalat sanayi işyerlerinden, 24.3 milyon tonu termik santrallerden, 27.5 milyon tonu maden işletmelerinden, 279 bin tonu organize sanayi bölgelerinden, 109.6 bin tonu sağlık kuruluşlarından ve 28.6 milyon tonu ise hane halkı tarafından oluşturulmuştur (Tablo 1). Atık hizmeti veren belediyelerde 32.3 milyon ton atık toplanmıştır. Bu atıkların % 69.4’ü düzenli depolama tesislerine, % 17’si belediye çöplüklerine ve % 13.2’si geri kazanım tesislerine gönderilirken, % 0,4’ü ise açıkta yakılarak, gömülerek, dereye veya araziye dökülerek bertaraf edilmiştir (Şekil 1). Belediyelerce toplanan atık miktarı günlük kişi başı ortalama 1.13 kg olarak belirlenmiştir (TUİK, 2021).

Tablo 1. 2018 ve 2020 yıllarında oluşan atık miktarı (TUİK, 2021)

	Toplam Atık Miktarı		Tehlikeli Atık Miktarı		Tehlikesiz Atık Miktarı	
	2018	2020	2018	2020	2018	2020
Toplam	94 870 818	104 848 864	15 078 573	30 876 658	79 792 245	73 972 206
İmalat Sanayi İşyerleri	22 881 144	23 867 866	3 677 320	4 597 274	19 203 824	19 270 593
Termik Santraller	26 127 134	24 375 356	13 805	10 012	26 113 329	24 365 343
Maden İşletmeleri	17 387 029	27 581 875	11 176 581	26 044 730	6 210 448	1 537 144
Organize sanayi Bölgeleri	286 843	279 067	111 733	116 720	175 110	162 347
Sağlık Kuruluşları	89 454	109 683	86 916	106 570	2 538	3 113
Hane halkı	28 099 214	28 635 018	12 218	1 352	28 086 996	28 633 665



Şekil 1. 2018 ve 2020 yıllarında belediyelerce toplanan atık miktarı (TUİK, 2021)

Toplanan atıkların büyük bir çoğunluğu sahalarda biriktirilmekte ve zamanla artan atık miktarıyla, büyüyen bir çevre sorununu beraberinde getirmektedir. Bu atıklardan biri olan kazan altı külü, kömürün yanması ile açığa çıkan endüstri kaynaklı, genellikle küresel olmayan 0.1-10 mm boyutlarında, belirgin koyu gri renkli ve gözenekli yapıdadır. Çoğunlukla silikat, karbonat, alüminat, demir, çeşitli metal ve metaloitlerden oluşmaktadır (Yüksel ve ark., 2006; Siddique, 2010; Jayaranjon ve ark., 2014; Doğan Sağlamtimur ve ark., 2016; Doğan Sağlamtimur ve ark., 2016a; Doğan Sağlamtimur ve ark., 2018; Doğan Sağlamtimur ve Bilgil, 2018). Çevreye zararı yüksek olan kazan altı külünün depolama alanına götürülmesi, depolama alanında biriken külün de alçıtaşı, çimento, alçıpan gibi sanayi sektöründe hammadde olarak kullanımı mümkün olmaktadır. Taban külünün beton üretiminde ince agrega yerine, yapı dolgu ve yollarda temel malzemesi olarak, toprak farklılaştırma gibi alanlarda kullanıldığı görülmektedir (Syahrul ve ark., 2010; Ramzi ve ark., 2016; Ibrahim ve ark., 2015; Cihan ve ark., 2021). Bu nedenle kazan altı külünün yeniden kullanılabilmesi çevreye zararlı olan bu atığın bertarafı açısından oldukça önemlidir. Ayrıca gayri safi milli hasıla içerisindeki payının % 30'larda olduğu inşaat sektöründe (İntes, 2014) bu atık materyalin kullanılmasının ülke ekonomisine olan katkısı da değerlendirilmelidir.

Kazan altı külünün yeniden kullanıldığı bu çalışmanın temel amacı; piyasaya göre geliştirilmiş teknik özelliklere sahip atık kül esaslı dayanıklı yapı elemanı üretirken, endüstriyel atık kül problemini çözmek, endüstri sonucu açığa çıkan küllerin çevreye vermiş olduğu veya vereceği zararı azaltmak ya da yok etmek ve külün bünyesel hafifliği ile yapı elemanına getireceği avantajları kullanmaktır. Ayrıca, mevcut yapı malzemesi cinslerini geliştirerek ülkemize katma değer yaratacak yeni üretimlere teşvik etmek, atık kül sorunu olan firmaların yanı sıra birçok firmaya da endüstriyel simbiyoz yapma ihtimali sunmak, ekonomik değeri olan bir ürün geliştirmek amaçlanmıştır. Belirtilen amaçlar doğrultusunda çalışmada, farklı sahalarda kullanılabilirliği birçok çalışma ile belirlenmiş olan atık kazan altı külünün peyzaj mimarlığı çalışmalarında döşemelerde, duvar kaplamalarında, strüktürel elemanlarda ve bazı şehir mobilyalarında kullanılan betonun iskeletinde değerlendirilebilirliği araştırılmıştır.

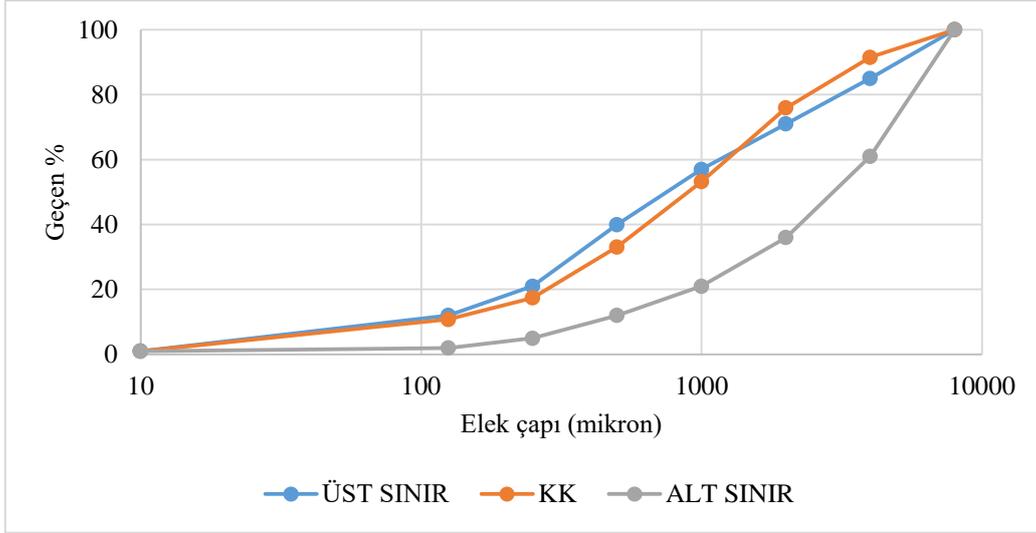
2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Çalışmanın materyalini Bor Şeker Fabrikasının kazan altı atık külleri oluşturmaktadır. Bor Şeker Fabrikasından yılda 17.000-19.000 ton arasında atık kül çıkmaktadır ve atık küller artık tesiste depolanamaz duruma gelmiştir. Bu nedenle yeniden kullanım amacıyla Bor Şeker Fabrikasından alınan 0.2 m³ kazan altı külü, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkez Laboratuvarına getirilerek, 8 mm kare gözlü elekten elendikten sonra birim hacim ağırlıkları bulunmuş (Şekil 2), Panalytical/Zetium XRF, EPA 3051 A (Şekil 3) cihazında kimyasal kompozisyon analizleri yapılmıştır (Tablo 2). Şekil 2'deki alt ve üst sınırlar, beton üretiminde kullanılan agregaların alt ve üst sınırlarını ifade etmektedir. Özellikle kazan altı külünün bünyesinde bulunan Silisyum dioksit (SiO₂) ile Alüminyum oksit (Al₂O₃) bileşikleri çimento ile reaksiyona girerek uygun karma oksitleri oluşturabilecek miktarlardadır. Ancak kazan altı külünün içerisinde yanmamış kömür fazla miktarda bulunmaktadır.

Tablo 2. Kazan altı külü elemental analizi

Oxid (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	LOI
Bor KAK	33.95	14.87	19.63	21	0.37	1.75	1.44	5.85	1.25	0
Yanıcı madde miktarı (%)	23									
Gevşek-Sıkışık hava kuru ağırlıkları (g/cm ³)	0.72 – 0.84 g/cm ³									
Gevşek-Sıkışık etüv kuru ağırlıkları (g/cm ³)	0.67 – 0.80 g/cm ³									



Şekil 2. Kazan altı külü elek analizi



Şekil 3. Kazan altı küllerinin kimyasal analizinde kullanılan XRF (Panalytical/Zetium)

Numune üretimlerinin yapılabilmesi için kalsiyum esaslı bağlayıcılar sınıfında değerlendirilen Çimento (CEM I 42.5 R portland çimentosu) bağlayıcı olarak kullanılmıştır. CEM I 42.5 R portland çimentosu Niğde ilinde faaliyet gösteren Çimsa AŞ. firmasından temin edilmiş ve kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri üzerinde herhangi bir çalışma yapılmamış olup firma tarafından etiketlenilmiş değerler kabul edilmiştir (Şekil 4).

ÇİMENTO DENEY RAPORU

EC Certificate of Conformity
Certificate No.

NUMUNE : CEM I 42.5 R			STANDARD : EN 197-1:2011CEM I 42,5 R			
NUMUNE TARİHİ (Tipik analiz)						
RAPOR TARİHİ : 28.01.2020						
KİMYASAL ÖZELLİKLER	Sonuç %	Method	FİZİKSEL ÖZELLİKLER	Sonuç %	Method	
SiO ₂	19,80	XRF	Yoğunluk gr/cm ³	3,17	EN 196-3,6	
Al ₂ O ₃	5,27		Setting Time (Minute) (Vicat)	Başlangıç		145
Fe ₂ O ₃	3,30			Bitiş		198
CaO	62,34			% Su İhtiyacı		28,5
MgO	2,37		Hacim Genleşmesi (mm) (Le Chatelier)	2,0		
SO ₃	3,20		Özgül Yüzey (Blaine)cm ² /gr	3575		
Na ₂ O	0,35		KLİNKER ÖZELLİKLERİ	C ₃ S*	59,00	Bogue Formülü
K ₂ O	0,80			C ₂ S	12,25	
Kızdırma Kaybı	2,00			C ₃ A	8,39	
Toplam Katkı	2,20			C ₄ AF	10,04	
Klorür Cl	0,0131	EN 196-2	Basınç Dayanımı	2 Gün N/mm ²	31,2	EN 196-1
Eşdeğer Alkali, Na ₂ O	0,88			7 Gün N/mm ²	42,9	
SCaO	1,00			28 Gün N/mm ²	52,0	

Şekil 4. CEM I 42.5 R Portland çimentosu fiziksel ve kimyasal özellikleri

2.2. Yöntem

Çalışma iki aşamada yürütülmüştür. Her iki aşamada da karışıma giren malzemelerin birim hacim ağırlıkları farklı olduğu için ağırlık esasına yerine hacim esasına göre karışım oranları (%) belirlenmiştir. Birinci aşamada; Tablo 3'te verilen karışım oranlarına göre 7 farklı karışım oranı ile her birinden 3 örnek olacak şekilde numuneler üretilmiştir. Elde edilen karışımların şekillendirilmesinde 4x4x16 cm boyutlarındaki çimento deney kalıpları kullanılmıştır (Şekil 5).

Tablo 3. Kazan altı külü örneklerinin karışım oranları

Numune	Hacimce (%)		Hacimce (%)		Ağırlıkça (G)		Su g	Ağırlıkça CEM I/KAK	Hacimce CEM I/KAK
	CEM I	KAK	CEM I	KAK	CEM I	KAK			
N1	20	80	461	1843	600	1236	448	0.49	0.25
N2	25	75	576	1728	750	1158	626	0.65	0.34
N3	30	70	692	1613	900	1080	714	0.83	0.43
N4	35	65	806	1498	1048	1004	695	1.04	0.54
N5	40	60	922	1383	1100	928	658	1.19	0.67
N6	45	55	1037	1267	1348	850	746	1.59	0.82

N7	50	50	1152	1152	1498	772	734	1.94	1
----	----	----	------	------	------	-----	-----	------	---

NOT: Tablodaki değerler 3 gözlü 4*4*16 cm çimento kalıbı için hesaplanmıştır.

Kül Hacimce=6 Numune=1536*0.8*1.5= 1843 cm³ Ağırlıkça=1843*0.67=1236 g

Cem I Hacimce=6 Numune=1536*0.2*1.5= 461 cm³ Ağırlıkça=461*1.3=600 g



Şekil 5. Çimento deney kalıpları ve numune örnekleri

Karışım oranlarının çimento miktarları farklı olduğundan dolayı kıvamları da birbirinden farklı olmaktadır. Kıvamlarını sabit tutabilmek için yayılma tablası kullanılmış ve su ilave edilerek sabit hale getirilmiştir. Kazan altı külü daha ince dağılım içerdiğinden dolayı 3 adet 4*4*16 cm'lik numune kalıplarının doldurulması için daha fazla, karışıma giren malzemeye ihtiyaç duyulmuştur. Numune karışımları masa tipi mikserde 3 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra 2 dakika sürede kalıplara yerleştirilerek ortam şartlarında 24 saat süre ile kürlenmesi sağlanmıştır. Kürlenmeden sonra numune kalıplarına dökülerek 24 saat hava kuru ortamda kurumaları beklenmiştir. Kuruyan numuneler deney gününe kadar $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki su içinde bekletilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise kürlenmiş numuneler kalıplardan söküldükten sonra her bir numunenin üzerinde birim hacim ağırlıkları (BHA), su emme %'si, eğilmede-çekme ve eksenel basınç gerilmesi değerleri belirlenmiştir. Eğilmede çekme dayanımını tespit etmek için numuneler yükleme deneyine tabii tutulmuştur. Basınç gerilmesi tespiti ise tek eksenli basınç deneyi ile belirlenmiştir. Numunelere ait deneylerin birim hacim ağırlığı için TS EN 12350-6, su emme için TS EN 12390-7, eğilmede çekme için TS EN 12390-6 ve eksenel basınç gerilmesi için TS EN 12390-3 esas alınmıştır. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde ise TS 2824 EN 1338 ve TS 436 EN 1340'dan da faydalanılmıştır.

3. Araştırma Bulguları

3.1. Birim Hacim Ağırlığı

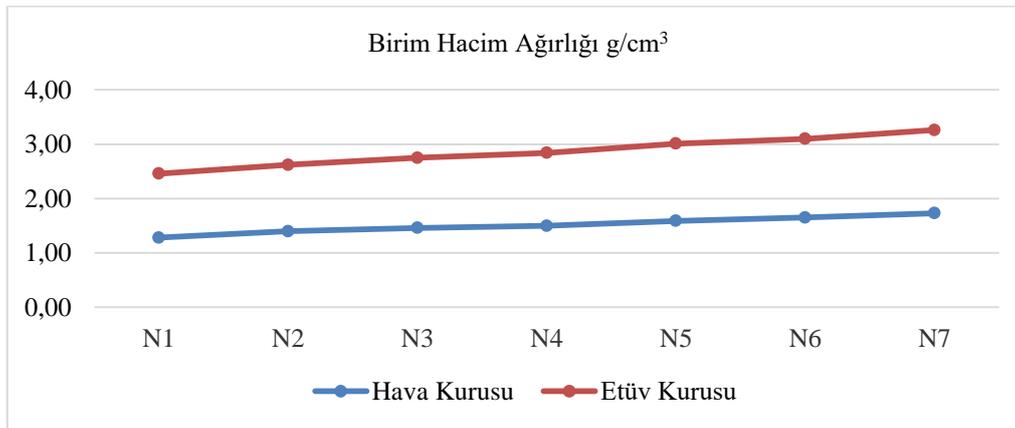
Numunelerin birim hacim ağırlıkları hem etüv kuru hem de ortam şartlarındaki hava kuru olarak ayrı ayrı hesaplanmış olup Tablo 4'te ve Şekil 6'da verilmiştir.

Tablo 4. Numunelerin birim hacim ağırlığı

Numune	Hacimce (%)		Numune kütlesi (g)			BHA g/cm ³	
	CEM I	KAK	Hava kütlesi	kurusu	Etüv kütlesi	Hava kuru	Etüv kuru
N1	20	80	328.7		301.2	1.28	1.18
N2	25	75	359.4		312.8	1.40	1.22
N3	30	70	373.3		330.1	1.46	1.29
N4	35	65	384.1		343.9	1.50	1.34
N5	40	60	406.0		364.3	1.59	1.42
N6	45	55	423.2		370.4	1.65	1.45
N7	50	50	443.9		390.4	1.73	1.53

Not: Numunelerin hacimsel ölçüleri standart olarak 256 cm³ alınmıştır.

Birim hacim ağırlıklarına göre numunelerin sınıflandırılması yapıldığı takdirde, inşaat teknolojisinde genel olarak 1.6 g/cm³'ten büyük numuneler ağır yapı malzemesi, bu değerden küçük olan numuneler ise hafif malzemeler olarak kabul edilmektedir. Böylelikle, bu çalışmada elde edilen kül karışımı numunelerin hafif yapı malzemesi sınıfında yer aldığı görülmektedir. Ancak hava kuru durumda olan N6 ve N7 (45:50 ve 50:50, Cem I: KAK) karışımı numunelerin birim hacim ağırlıkları sınır değerden bir miktar yüksek çıkmıştır. Çimentonun birim hacim ağırlığının kül dolgu malzemesinden yüksek olması nedeniyle karışımlarda kullanılan çimento miktarının artması ile birim hacim ağırlığının da arttığı görülmektedir.

**Şekil 6.** Numunelerin birim hacim ağırlığı

3.2. Eksenel Basınç Gerilmesi

Yapı teknolojisinde basınç dayanımı, özellikle betonarme sistemin yapısal bütünlüğü için hayati öneme sahiptir. Gelişen teknolojiye paralel, standartların ve yönetmeliklerin değiştirilmesi ile malzeme basınç dayanımının bilinmesi daha da önemli hale gelmiştir. "Basınç dayanımı" mühendislik uygulamalarında en sık kullanılan kriter olup, mühendislik yaklaşımında hemen tüm yapı tasarımlarının temelini oluşturmaktadır. Böylece malzeme teknolojisinde, malzeme üzerindeki en

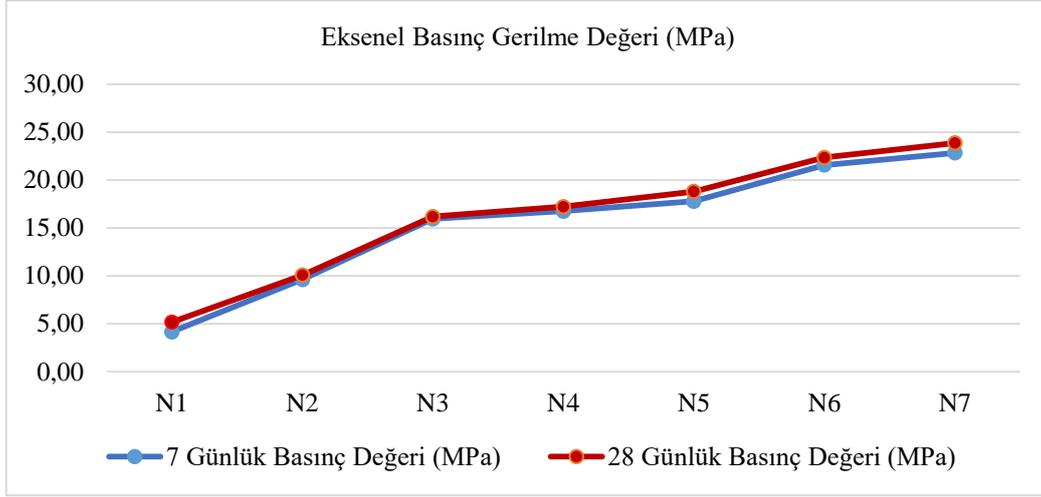
önemli yükün basınç gerilmesi olduğu kabul edilmektedir. Bu çalışmada da numuneler Şekil 7’de verilen pres yardımıyla ölçülmüş, elde edilen 7 ve 28 günlük eksenel basınç gerilmeleri değerleri Tablo 5’te ve Şekil 8’de verilmiştir. Tablo 5 incelendiğinde basınç gerilmeleri, N3 numunesi itibariyle konstrüktif amaçlı detay betonları için kabul edilen 28 günlük eksenel basınç gerilmesinin (14 MPa) üstünde çıkmıştır. Özellikle N7 numunesi olan % 50 dozda KAK’nde, basınç değerinin taşıyıcı sistemde kullanılan betonun 28 günlük eksenel basınç gerilme değerine (25 MPa) yaklaştığı da görülmektedir.



Şekil 7. Ölçüm yapılan pres makinesi

Tablo 5. Numunelerin eksenel basınç gerilme değerleri

Numune	Hacimce (%)		7 Günlük Basınç Değeri (MPa)	28 Günlük Basınç Değeri (MPa)
	CEM I	KAK		
N1	20	80	4.14	5.17
N2	25	75	9.62	10.07
N3	30	70	15.94	16.18
N4	35	65	16.74	17.21
N5	40	60	17.77	18.79
N6	45	55	21.56	22.35
N7	50	50	22.83	23.86

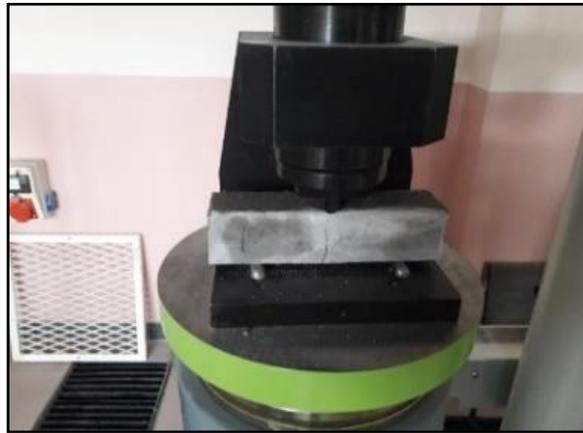


Şekil 8. 7 ve 28 günlük eksenel basınç gerilme değerleri

3.3. Eğilmede Çekme Gerilmesi

Betonun çekme dayanımı, betonda çekme etkisi oluşturacak kuvvetlerin neden olacağı şekil değiştirmelere ve kopmaya karşı, betonun gösterebileceği gerilme kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak beton çekme dayanımına doğrudan maruz bırakılmamaktadır. Ancak, beton üzerine yüklenen eğilme dolaylı da olsa bir çekme kuvvetine neden olmaktadır. Kiriş üzerindeki eğilme yükleri bir moment oluşturmaktadır. Bu doğrultuda da çekme ve kayma gerilmeleri oluşmakta ve çekme kuvvetiyle eğik düzlem üzerinde çatlaklar oluşmaktadır.

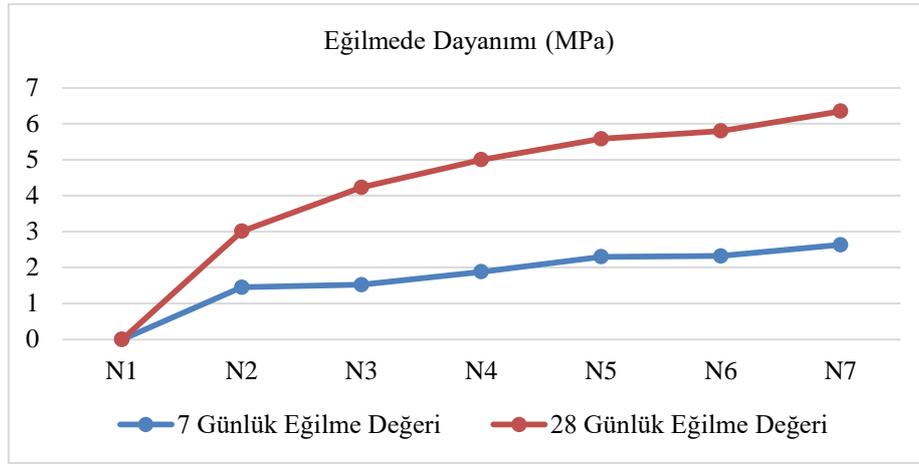
Çalışmada 4*4*16 cm'lik numunelerin eğilme gerilmeleri tek eksen yüklü ölçülmüş (Şekil 9), elde edilen değerler Tablo 6 ve Şekil 10'da verilmiştir. Basınç dayanımı sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde eğilmede çekme gerilmesi değerlerinin basınç dayanımının N2, N3, N4, N5, N6 ve N7 numunelerinde sırasıyla % 15, % 17, % 18, % 17, % 15, % 15 oranında olduğu belirlenmiştir. Genel olarak betonun çekme dayanımı, basınç dayanımının % 9 - % 10'u kadar kabul edilmekle birlikte, bu oran % 7- % 17 arasında da değişebilmektedir (Güven, 2015).



Şekil 9. Eğilmede çekme testi

Tablo 6. Numunelerin eğilmede-çekme gerilmesi

Numune	Hacimce (%)		7 Günlük Eğilme Değeri (MPa)	28 Günlük Eğilme Değeri (MPa)
	CEM I	KAK		
N1	20	80	0	0
N2	25	75	1.45	1.56
N3	30	70	1.52	2.71
N4	35	65	1.88	3.12
N5	40	60	2.3	3.28
N6	45	55	2.32	3.48
N7	50	50	2.63	3.72

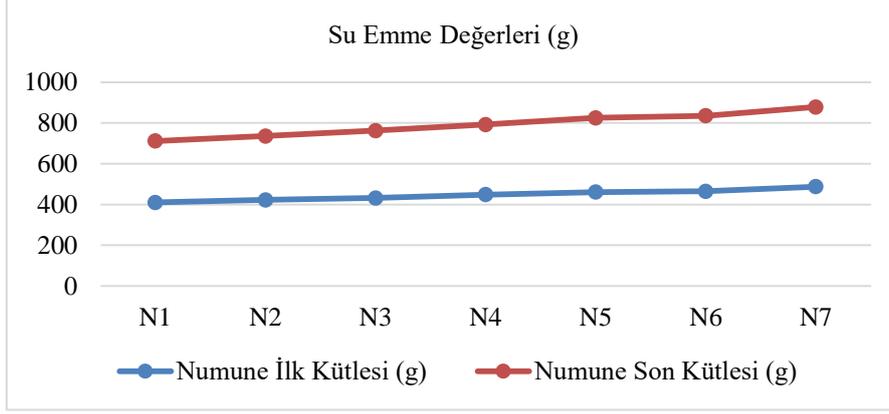
**Şekil 10.** 7 ve 28 günlük numunelerin eğilmede çekme gerilmesi

3.4. Su Emme Deneyi

Numunelerin 7 ve 28 günlük su emme değerleri Tablo 7’de ve Şekil 11’de verilmiştir. Tablo 7 incelendiğinde karışım içerisinde KAK miktarı arttıkça su emme miktarının da arttığı görülmektedir. Malzemenin su emmesi ile içine giren su, nem içeriği ile ısının değişmesine neden olmakta ve devamında malzemedeki bozulmalar görülmektedir. Dış etmenlere maruz kalan malzemelerde tamamen bozulmalar da olabilmektedir.

Tablo 7. Numunelerin su emme değerleri

Numune	Hacimce (%)		Numune kütlesi (g)		Su emme (%)
	CEM I	KAK	İlk kütlesi	Son kütlesi	
N1	20	80	410.1	301.2	36.2
N2	25	75	422.6	312.8	35.1
N3	30	70	432.2	330.1	30.9
N4	35	65	448.5	343.9	30.4
N5	40	60	460.6	364.3	26.4
N6	45	55	465.1	370.4	25.6
N7	50	50	487.6	390.4	24.9



Şekil 11. Numunelerin ilk ve son kütlesi su emme değerleri

4. Tartışma ve Sonuç

Atık kazan altı külünü endüstriye kazandırabilmek ve peyzaj mimarlığında kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

Birim hacim ağırlıklarına göre atık kazan altı külü katkılı beton numuneleri 1.6 g/cm^3 'ten küçük olduğunda hafif yapı malzemesi sınıfında yer almaktadır. Bu çalışmada da atık kazan altı külünden üretilen numunelerin de hafif yapı malzemesi grubunda olduğu belirlenmiştir. Ancak hava kurusu durumunda olan N6 (% 45:55 Cem I:KAK) ve N7 karışımli numunelerin birim hacim ağırlıkları sınır değerden bir miktar yüksek çıkmıştır. Çimentonun birim hacim ağırlığının kül dolgu malzemesinden yüksek olması nedeniyle karışımlarda kullanılan çimento miktarının artması ile birim hacim ağırlığının da arttığı görülmektedir. Benzer şekilde kazan altı külünün briket üretiminde kullanılabilirliğini araştıran Yüksel ve ark., (2006), çalışmalarında kazan altı külü birim hacim ağırlığının, ince agrega birim hacim ağırlığından daha düşük olması nedeniyle hafif beton üretilmesine olanak verdiğini belirtmiştir. Doğan Sağlamtimur ve Bilgil'de (2018), kazan altı külünü kullanarak ürettikleri geopolimer yapı malzemesinin hafif yapı malzemesi olduğunu belirlemiştir.

İnşaat teknolojisi taşıyıcı sistemde kullanılan betonun 28 günlük eksenel basınç gerilme değerinin 25 MPa ve üzerinde bir değere sahip olması istenmektedir. Bunun yanında konstrüktif amaçlı detay betonlarının 28 günlük eksenel basınç gerilmesinin 14 MPa a kadar olması kabul edilebilmektedir. Çalışmada elde edilen eksenel basınç gerilme değerlerine göre çimento esaslı atık kül dolgulu betonlar detay malzemesi olarak kullanılabilir niteliktedir. Bu betonların eksenel basınç gerilme değerlerine göre peyzaj mimarlığında % 70-50 atık kül dolguya sahip ürünlerin düşey kaplama malzemesi olarak kullanılabilir nitelikte (17.21-23.86 MPa) olduğu görülmüştür. Yine aynı karışıma sahip ürünlerin yüksek oranda aşınmaya maruz kalmayan alanlarda yatay malzeme olarak (bordür taşı vb.) kullanılabilir nitelikte olduğu tespit edilmiştir. Tınmaz ve ark., (2013), çalışmalarında taban külünü çimento ile ağırlıkça farklı oranlarda (% 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 ve 50) karıştırarak beton üretiminde kullanmıştır. Çalışmanın sonucunda % 20 oranına kadar olan karışımların dayanımının uygun olduğu ve yapı malzemesi olarak kullanılabilirliği tespit edilmiştir. Benzer şekilde Ullah ve

ark., (2020), yaptıkları çalışmalarında kazan altı külünün yüksek dayanıklılığa sahip olması nedeniyle otoyollar, baraj bentleri gibi farklı inşaat projeleri için uygun bir yapı malzemesi olduğunu belirtmiştir. Singh ve Siddique (2016), çalışmalarında kömür taban külünü kumun yerine yine farklı oranlarda (% 0, 20, 30, 40, 50, 75 ve 100) karışımlar oluşturarak kullanmıştır. Çalışmada taban külünün, farklı oranlarla betonda karışım olarak kullanılabilmesi sonucuna ulaşılmıştır. İşlenebilirliğin sorun olmadığı beton uygulamalarında (bordürler, drenaj olukları vb.) % 100 taban külünün kullanılabilmesi de belirtilmiştir. Basirun ve ark., (2017), kazan altı külünün kaba ve ince taneli olması nedeniyle beton içerisinde kuma alternatif olarak kullanılabilmesini, kazan altı külünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin betonun kullanıldığı yapı materyalleri içerisinde değerlendirilebileceğini bildirmiştir.

Betonlardaki çekme dayanımı ile basınç dayanımı arasında bir ilişki bulunmaktadır. Yapı tasarım hesaplarında genellikle betonun basınç dayanımı esas alınmaktadır. Ancak betonun çekme direncine dayanımı düşük olduğundan betonda çatlaklar oluşabilmektedir. Betonun çekme dayanımı, basınç dayanımının % 7 ile % 17'si arasında kabul edilebilmektedir. Eğilmeye çekme gerilmesinin ölçüldüğü numuneler arasında % 65 kazan altı külünün kullanıldığı örnekte bu değer aşıldığı belirlenmiştir (% 18). Eğilmeye maruz kalan numunelerde yer alan kırılma, betonun oldukça düşük çekme dayanımına sahip olması nedeniyle eksenel yükün altında kalmıştır.

Çalışmada kullanılan numuneler içerisinde kazan altı kül miktarı arttıkça su emme miktarının da arttığı belirlenmiştir. Atık kül dolgulu ürünlerin yüksek oranda porozite ve su emme miktarlarına sahip olması sebebiyle suyla temasın yüksek olacağı alanlarda drenaj sisteminin iyi bir şekilde çözülmesi gerekmektedir. Kazan altı külünün beton özellikleri üzerine etkisini araştıran Bai ve ark., (2005), % 30, 50, 70 ve 100 oranlarında kazan altı külünü doğal kum yerine kullanmıştır. İlk dönemde basınç dayanımının düşük, ilerleyen dönemlerde ise normal olduğunu ve su emmenin arttığını bildirmiştir.

Çalışmadan elde edilen veriler ile kazan altı külü ile üretilen numunelerin hafif yapı malzemesi sınıfında olduğu belirlenmiştir. Çimento ile % 70, % 65, % 60, % 55 ve % 50 atık kül dolguya sahip ürünlerin düşey kaplama malzemesi olarak, aşınmaya maruz kalmayan yüzeylerde yatay malzeme olarak, kent mobilyalarının inşasında, park ve bahçe yürüyüş yollarında endüstride kullanılan kaldırım parke taşı üretiminde olduğu gibi üst yüzeylerinin farklı malzeme ile kaplanarak kullanılmasının mümkün olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazar makaleye % 100 oranında katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- Ahmari S., Zhang L. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. *Construction and Building Materials* 2012; 29(9): 323-331.
- Algin HM., Turgut P. Cotton and limestone powder wastes as brick material. *Construction and Building Materials* 2008; 22(6): 1074-1080.
- Akat H., Çetinkale Demirkan G., Akat Ö., Yokaş İ. *Limonium sinuatum* yetiştiriciliğinde farklı ortamlara ilave edilen atık su arıtma çamurunun süs bitkisi yetiştirme materyali karışımı olarak kullanımı. *Tekirdağ Ziraat Fak. Derg.* 2015a; 12(1): 81-90.
- Akat H., Çetinkale Demirkan G., Akat Saraçoğlu Ö., Yağmur B., Yokaş İ. Arıtma çamuru uygulamalarının *Limonium sinuatum* Compindi White çeşidinde bitki gelişimi, verim ve çiçek kalitesi üzerine etkileri. *Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg.* 2015b; 52(1): 107-114.
- Bai Y., Darcy F., Basheer PAM. Strength and drying shrinkage properties of concrete containing furnace bottom ash as fine aggregate. *Construction and Building Materials* 2005; 19(9): 691-697.
- Basirun NF., Wan Ibrahim MH., Jamaludin N., Jaya RP. A review: The effect of grinded coal bottom ash on concrete. *MATEC Web of Conferences*, 2017; 103: 01007.
- Bekem Kara İ. Çay endüstrisi atık küllerinin beton üretiminde değerlendirilmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi* 2020; 8(1): 983-992.
- Cheng-Fang L., Chung-Hsin W., Hsiu-Mai H. Recovery of municipal waste incineration bottom ash and water treatment sludge to water permeable pavement materials. *Journal of Waste Management* 2006; 26: 970-978.
- Cihan MT., Güneş E., Günay G. Trakya bölgesi atık taban küllerinin beton üretimi için karakterizasyonu. *European Journal of Engineering and Applied Science* 2021; 4(2): 50-56.
- Doğan Sağlamtimur N., Bilgil A. Atık kazan altı külü ve pomza elek altı atığından geopolimer yapı malzemesi üretimi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 2018; 7(2): 590-599.
- Doğan-Sağlamtimur N., Bilgil A., Cila T., Dursun M., Yıldırım G., Akbulut H., Doğuç Ü., Erkekli K., Yıldırım S. Gökür AŞ. Niğde fabrikası kazan altı küllerinden çimento bağlayıcılı hafif yapı elemanı üretimi. *Çevre Bilim ve Teknoloji* 2016; 1: 50-57.
- Doğan-Sağlamtimur N., Bilgil A., Demir M., Yılmaz ML., Polat S., Özen E., Dördü H. A reuse study from Niğde, Turkey: The conversion of industrial ash to geopolymer. *Desalination and Water Treatment* 2016a; 57: 2604-2615.
- Doğan-Sağlamtimur N., Güven A., Bilgil A. Physical and mechanical properties of new produced cemented ash-based lightweight building materials with and without pumice. *Advances in Materials Science and Engineering* 2018; 1-12.

- Güven H. Denizli ve çevresindeki traverten atıklarının betonda katkı malzemesi olarak kullanılması. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no:49, Denizli, Türkiye, 2015.
- Hanay Ö., Koçer N. Elazığ kenti katı atıkları geri kazanım potansiyelinin belirlenmesi. Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi 2006; 18: 507-511.
- Ibrahim MHW., Hamzah AF., Jamaluddin N., Ramadhansyah PJ., Fadzil AM. Split tensile strength on self-compacting concrete containing coal bottom ash. Procedia - Social Behavior Science 2015; 195: 2280–2289.
- İntes, 2014. İnşaat Sektörü Raporu. <http://www.intes.org.tr/content/MArt-2014.pdf> (Erişim: 27.01.2022)
- Jayaranjan MLD., Van Hullebusch ED., Annachhatre AP. Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 2014; 13: 467-486.
- Kara C., Bekem İ. Endüstriyel atıkların beton dayanımına etkisi üzerine bir çalışma: çay fabrikası kömür külü örneği. Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi 2018; 7(2): 75-85.
- Kaseva ME., Gupta SK. Recycling an environmentally friendly and income generating activity-towards sustainable solid wastes management, a case study-dar es salaam city, Tanzania. Resources Conservation and Recycling 1996; 17: 299-309.
- Kaseva ME., Mbugliwe S., Kassenga G. Recycling inorganic domestic solid wastes: results from a pilot study in dar es salaam city, Tanzania. Resources, Conservation and Recycling 2002; 35: 243-257.
- Luciana CSH., Carla EH., Miria HMR., Nora DM., Celia RGGT., Rosangela B. Characterization of ceramic bricks incorporated with textile laundry sludge. Ceramic International 2011; 28: 951-959.
- Ullah A., Kassim A., Abbil A., Matusin S., Rashid ASA., Yunus NZM., Abuelgasim R. Evaluation of coal bottom ash properties and its applicability as engineering material. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 2020; 498(1): 012044.
- Ramzi NIR., Shahiron S., Maarof MZ., Ali N. Physical and chemical properties of coal bottom ash (cba) from tanjung bin power plant. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 2016; 160: 1-10.
- Raut A., Patel MS., Jadhwar NB., Khan U., Dhengare SW. Investigating the application of waste plastic bottle as a construction material-a review. Journal of Advance Research in Mechanical and Civil Engineering 2015; 2(3): 73-83.
- Seik FT. Recycling of domestic waste: early experiences in Singapore. Habitat International 1997; 21(3): 29-277.
- Siddique R. Utilization of coal combustion by-products in sustainable construction materials. Resources, Conservation and Recycling 2010; 54: 1060-1066.

Optimization Studies of Cryogel Scaffolds Prepared Using Different Chitosan and Polyvinyl Alcohol Ratios

Gülşah GÜL¹, Didem DEMİR², Nimet BÖLGEN^{3*}

^{1,3}Mersin University, Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, 33110, Mersin

²Tarsus University, Vocational School of Technical Sciences at Mersin Tarsus Organized Industrial Zone, Chemistry and Chemical Process Technologies Department, 33100, Mersin

¹ <https://orcid.org/0000-0002-4053-6980>

² <https://orcid.org/0000-0002-2977-2077>

³ <https://orcid.org/0000-0003-3162-0803>

*Corresponding author: nimetbolgen@yahoo.com

Research Article

Article History:

Received: 15.06.2022

Accepted: 30.10.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Chitosan

Polyvinyl alcohol

Scaffold

Cryogel

Tissue engineering

ABSTRACT

Cryogels are scaffolds structured with interconnected porous matrices produced from frozen solutions of monomeric or polymeric initiators. These scaffolds are seen as unique candidates with desirable properties for the different biomedical fields including tissue engineering, wound dressing, and drug delivery systems. In this study, polyvinyl alcohol (PVA) and chitosan (CS) were used to fabricate PVA:CS composite cryogels. Cryogels prepared at different polymer ratios were evaluated in terms of chemical structure, morphology, porosity, and swelling ratio. The chemical structure of composite cryogels was determined using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The interconnected pore morphology was observed using Scanning Electron Microscopy (SEM). Porosity and swelling ratio values were determined based on the weight change of the cryogels. All samples retained their shape during swelling experiments and exhibited swelling ratios in the range of about 3000-6000%. In general, all samples exhibited a porous structure, and it was revealed that porosity and other properties differ according to the ratio of each polymer in the scaffolds.

Farklı Kitosan ve Polivinil Alkol Oranları Kullanılarak Hazırlanan Kriyojel Doku İskelelerinin Optimizasyon Çalışmaları

Araştırma Makalesi

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 15.06.2022

Kabul tarihi: 30.10.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Kitosan

Polivinil alkol

Doku iskelesi

Kriyojel

Doku mühendisliği

ÖZ

Kriyojeller, monomerik veya polimerik başlatıcıların donmuş çözeltilerinden üretilen birbirine bağlı gözenekli matrislerle yapılandırılmış yapı iskeleleridir. Bu yapı iskeleleri, doku mühendisliği, yara örtü ve ilaç salım sistemleri dahil olmak üzere farklı biyomedikal alanlar için arzu edilen özelliklere sahip benzersiz adaylar olarak görülmektedir. Bu çalışmada, polivinil alkol (PVA) ve kitosan (CS) polimerleri kullanılarak PVA:CS kompozit kriyojelleri üretilmiştir. Farklı polimer oranlarında hazırlanan kriyojeller kimyasal yapı, morfoloji, gözeneklilik ve şişme oranı açısından değerlendirilmiştir. Kompozit kriyojellerin kimyasal yapısı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) kullanılarak belirlenmiştir. Birbirine bağlı gözenek morfolojisi, Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy, SEM) kullanılarak gözlemlenmiştir. Porozite ve şişme oranı değerleri, kriyojellerin ağırlık değişimi esas alınarak belirlenmiştir. Tüm örnekler şişme deneyleri esnasında şekillerini muhafaza etmiş ve yaklaşık %3000-%6000 aralığında şişme oranları sergilemişlerdir. Genel olarak tüm numuneler gözenekli bir yapı sergilemiş ve gözeneklilik dahil diğer özelliklerin doku iskelesi yapısındaki her bir polimerin oranına göre farklılık gösterdiği ortaya

To Cite: Gül G., Demir D., Bölgen N. Optimization Studies of Cryogel Scaffolds Prepared Using Different Chitosan and Polyvinyl Alcohol Ratios. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1110-1121.

1. Introduction

Hydrogels are three-dimensional (3D) network structures which are able to retaining large amounts of water without dissolving. They can be prepared by different polymerization methods using both chemical and physical crosslinking routes. Owing to their excellent features and ability to imitate the biological environment, they are widely used in tissue engineering applications such as regenerative medicine, wound healing and drug delivery (Savina et al., 2021). Hydrogel scaffolds for tissue engineering applications need to mimic the extracellular matrix (ECM) in a way that can promote cell attachment and growth (El-Sherbiny and Yacoub, 2013). This requires a porous scaffold structure with a high degree of pore connectivity that can support cell migration, proliferation and metabolic activity and provide adequate mechanical strength and stability. Hydrogel matrices can be either non-porous (typically having only small pores in the tens of nm range for the gel network) or macropores (typically in the range of 10–500 μm) (Sergeeva et al., 2019). Traditional techniques for making 3D porous hydrogel scaffolds include solvent casting/particle leaching, fiber bonding, gas foaming, phase separation, reswelling and freeze drying (Annabi et al., 2010; Sornkamnerd et al., 2017). In addition to these methods, another popular method especially in the last quarter is the cryogelation method, which is based on freezing the solvent to create pores in the hydrogel material. Hydrogels with an inherent interconnected macro-porous structure prepared by this method are called cryogels or cryotropic hydrogels (Henderson et al., 2013). The details of the cryogelation method can be listed as follows: First, a homogeneous mixture of monomers/small molecule precursors or polymers in a suitable solvent (water and other solvents with a suitable melting/freezing temperature) is prepared. Afterwards, the prepared solution is cooled below the freezing point of the solvent, thereby forming ice crystals. Here, the solvent freezes to solidify and forms porogens within the structure, allowing the polymer network to form around these ice crystals, template the porous structure of the final cryogel. The last frozen structure is thawed at room temperature, the ice crystals melt and cryogel material is formed with an interconnected, macroporous network surrounded by a highly dense polymer wall (Henderson et al., 2013; Rogers and Bencherif, 2019). This structure, unlike conventional nanoporous hydrogels, allows unhindered diffusion of solutes of almost any size, survival of cells, and facilitates cell migration and tissue ingrowth (Razavi et al., 2019).

Many synthetic and natural polymers can be used to fabricate cryogels with different properties. For example, chitosan (CS), collagen, gelatin, silk, starch, cellulose and pectin have been used as natural polymers while poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(ethylene glycol), poly(ϵ -caprolactone), poly(glycolic acid) and poly(lactic acid) have been used as synthetic polymers. Both polymer groups have significant advantages. Naturally derived polymers are of great importance because of their easy

availability, safe use, biocompatibility, biodegradability, regulating cellular interactions with minimal immune response, and low toxicity (Akgönüllü et al., 2020). Synthetic polymers are also preferred because of their ability to be prepared with the desired molecular weight and properties, their easy processing and their mechanical properties. The ideal is the production of functional scaffolds in composite structure by combining the advantages of both polymer classes. In this way, important features coming separately from natural and synthetic polymers will be combined, deficiencies will be eliminated, and cryogel scaffolds with different properties will be produced for different application areas by changing polymer ratios and types.

Based on this approach, it is aimed to produce composite cryogel scaffolds for different tissue engineering applications by combining CS and PVA. CS is a natural polymer derived from chitin, known as one of the most abundant amino-polysaccharide in nature. It is frequently preferred because it is antibacterial, biocompatible and biodegradable (Demir et al., 2016). PVA is a water-soluble synthetic polymer that possesses excellent mechanical properties. It is approved by Food and Drug Administration (FDA) due to its biocompatibility and biodegradability (Ceylan et al., 2017).

In this study, the variability of the morphological structure and physical properties of the final cryogels formed by using different ratios of CS and PVA has been demonstrated. In tissue engineering applications, it is expected that the properties of the produced scaffolds according to the type of region to be implanted (such as bone, soft tissue or cartilage tissue) will be different. Therefore, it is important to diversify the features of scaffolds by changing the polymer ratios. To observe this, the swelling ratio, porosity, pore size and chemical properties of composite scaffolds prepared at different ratios were characterized using a series of physicochemical analyzes. Composite cryogel scaffolds prepared using biocompatible and biodegradable polymers are assumed to be a suitable scaffold for potential tissue engineering applications based on their interconnected porous structure, chemical structure, high water holding capacity and physical strength.

2. Material and Method

2.1. Materials

Polyvinyl alcohol (99+% hydrolyzed, average mol wt 89.000-98.000 g/mol) and chitosan (low molecular weight, 50.000-190.000 Da based on viscosity) polymers were obtained from Sigma Aldrich, USA. Glutaraldehyde (25% in H₂O) as the crosslinking agent, acetic acid (glacial) as the solvent and ethanol (absolute) were purchased from Merck, Germany. During experiments, preparing solutions, dilutions and washing steps were carried out using distilled water.

2.2. Production of Cryogel Scaffolds

Different ratios of chitosan natural polymer and PVA synthetic polymer were used in the production of scaffolds. The cryogels were prepared with a total polymer content of 2% by weight and

PVA:CS ratios of 70:30, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 (v:v), respectively. The PVA solution was prepared by dissolving the calculated amount of polymer in distilled water at 90°C, while the CS solution was prepared by dissolving the calculated amount of polymer in 6% (v/v) acetic acid solution. The separately prepared PVA and CS solutions were brought together in the volume ratios specified above and mixed until the solutions became homogeneous. After homogenization, 2 mL of glutaraldehyde solution (3%, v/v) was added to the 10 mL of each composite polymer solution. The mixture was quickly filled into 2,5 mL plastic syringes and incubated for 2 hours in a cooling thermostat (Wisd Lab. Inst., WiseCircu WCR–P6 CFC 404 A, Germany) set at two different temperatures (-8°C) for freezing to occur. Then, the frozen samples were allowed to stand in refrigerator at same temperatures for 24 hours. Finally, the frozen samples in the syringe molds were thawed to room temperature. The obtained samples were washed 3 times with distilled water in 1000 mL beakers to remove the unreacted ingredients and then were completely dried by using a freeze-dryer (Labconco, FreeZone Benchtop Freeze DrySystem-7670531, USA). The dried cylindrical samples of 3 mm height were cut and stored for further analysis.

In order to distinguish the samples easily in the continuation of the study, the names given to the samples and their contents are summarized in Table 1.

Table 1. The sample names and their polymer contents

Sample name (PVA:CS)	PVA amount, g	CS amount, g
70:30	0,14	0,06
40:60	0,08	0,12
30:70	0,06	0,14
20:80	0,04	0,16
10:90	0,02	0,18

*PVA: polyvinyl alcohol, CS: chitosan

2.3. Physicochemical Characterization

The physicochemical properties of the gel scaffolds produced in different polymer ratios were determined by chemical and morphological analyzes. Crosslinking of polymers in the presence of a crosslinking agent at subzero temperature was primarily evaluated using FTIR spectrophotometer (PerkinElmer, FT-IR/FIR/NIR Frontier-ATR, USA). The spectrum of samples were recorded within the wavelength range of 400 to 4500 cm⁻¹. Morphologically, the produced cryogels were evaluated by determining their microscopic and porosity properties. Images were obtained at different magnifications by using SEM (FE-SEM Zeiss/Supra55, Quanta 400F Field Emission, USA) operated at 5 kV to visualize the internal structures of the samples after coating with platinum. In addition, the mean pore diameter was calculated by taking the average of the pore sizes measured as a result of processing SEM images with the Image-J Software.

The porosity (PR) values of the cryogels were calculated using ethanol penetration method (Choudhury et al., 2015; Demir et al., 2020). According to method, pre-weighed dry cryogel specimens (W_{dry}) were immersed in ethanol ($\rho_{ethanol} = 0,987 \text{ g/mL}$) filled falcon tubes and incubated for 120 min. The sample was then removed from the tube, the excess ethanol on the surface of the cryogel was blotted using filter paper and the wet cryogel mass (W_{wet}) was recorded. Diameter and height of the cylindrical scaffold were used to calculate the sample volume (Vol_c). The percent porosity was calculated as:

$$PR, \% = [(W_{wet} - W_{dry}) / \rho_{ethanol}] / (Vol_c) \times 100 \quad (1)$$

2.4. Swelling Measurements

The swelling measurements of the cryogels were performed using gravimetric difference after immersing the cryogels in distilled water. To do this, first, weight of dry samples was recorded (W_0) and then scaffolds were immersed in distilled water for a certain time. The swollen cryogels were removed from the water at pre-determined time intervals, excess water on their surfaces was removed with filter paper, and then their weights were recorded (W_i). The swelling ratio of cryogels was calculated with respect to time by the following equation:

$$\text{Swelling ratio, \%} = [(W_i - W_0) / W_0] \times 100 \quad (2)$$

3. Results and Discussion

3.1. Physical Evaluation of Cryogels Produced at Different PVA:CS Ratio

In this study, the polymer-based scaffolds prepared under cryotropic conditions were planned to be used for potential tissue engineering applications. In the light of characterization analysis, different polymer ratios that may cause changes in the final material were investigated in terms of pore diameter, porosity, morphology, chemical structure, swelling and degradation rates. As the first step, the cryogels produced by changing the ratios of PVA and CS polymers were evaluated physically as presented in the Table 2. The gels were produced successfully using different polymer ratios. As the chitosan ratio increases, the color of the cryogels changes from light yellow to dark yellow. This is due to the yellowish color formed by the crosslinking of chitosan with glutaraldehyde (Demir et al., 2016; Pavoni et al., 2021).

Chitosan is a remarkable polymer in tissue engineering applications due to its high biocompatibility and antimicrobial properties and its most important disadvantage is low mechanical properties. PVA is ideal for bone and cartilage tissue engineering applications as it is a biocompatible polymer with high mechanical strength. Therefore, it is aimed to obtain composite scaffolds with stronger properties by using these two polymers together.

As seen in Table 2, the cryogels exhibited a harder and brittle structure at high PVA ratios, while they became more elastic and spongy with the addition of chitosan. The elastic and spongy structure of cryogel scaffolds is largely the result of porosity. The cryogelation technique used in scaffold

fabrication is known to exhibit an open interconnected 3D porosity and this morphology is essential for cell nutrition, proliferation, and migration for tissue vascularization and new tissue formation (Loh and Choong, 2013; Tripathi et al., 2009). In our study, the porosity values were determined using ethanol penetration method and results are presented in Table 2. It was observed that the % porosity value of the cryogels increased approximately 2 times with the addition of chitosan (from 38,25±2,20 to 77,02±4,60). Similarly, Kanimozhi et al. found the porosity of CS/PVA scaffolds was about 81% (Kanimozhi et al., 2016).

Table 2. Evaluation of cryogels based on their physical appearance and their porosity (%) values

Sample	Basic Properties	Physical Appearance	Porosity, %
70:30	Light yellow, homogeneous, brittle		38,25±2,20
40:60	Yellow, homogeneous, brittle		46,56±2,61
30:70	Yellow, homogeneous, brittle		55,24±3,25
20:80	Dark Yellow, homogeneous, elastic		63,55±5,12
10:90	Dark Yellow, homogeneous, spongy		77,02±4,60

3.2. Chemical Analysis of Cryogels

The characteristic peaks of CS and PVA polymers used in the production of scaffolds and the chemical changes in their structures as a result of cross-linking of these polymers in the presence of glutaraldehyde were revealed by FTIR analysis. Figure 1 shows the FTIR spectrum of cryogel scaffolds prepared at different polymer ratios. Since the scaffold content is the same in all samples, only the amount changes, in general, the same peaks are located at different intensities in all samples. There is an absorption peak at 3328 cm⁻¹ and a vibrational band at 2930 cm⁻¹ that can be associated with C-H stretching of alkyl groups, expressing the intermolecular hydrogen bonding and -OH stretching vibration due to the presence of PVA. The presence of CS is seen as a broad band at 3320 cm⁻¹ caused by -OH stretching and a band at 1560 cm⁻¹ due to NH bending (Amide II). In the spectra, the sharp and wide dense peaks at 3437 cm⁻¹ shows the -NH and -OH symmetrical stretching frequency, while the more intense peaks at 1610 and 1010 cm⁻¹ show the -C=N and -C-O stretching

frequencies, the formation of the imine group. also explains the crosslinking between CHI and PVA with glutaraldehyde.

When we examine the effect of the polymer ratio change on the FTIR spectra, it is seen that there are changes in the peak intensities, although there is no change in the locations of the peaks, since the same composition (PVA, CS and glutaraldehyde) is used in all samples. There is an increase of intensities from the main absorption bands related to chitosan, for instance amine region (around 1560 cm^{-1}), as its content was increased from 30% (70:30, PVA:CS) to 90% (10:90, PVA:CS). In addition, a slight shift was observed in the band associated with the bending vibration of the C=H group with the increase in the amount of chitosan. This can be explained by the fact that covalent chemical bonds preferentially react with the amine groups of chitosan and less interact with the hydroxyl groups of PVA, since the blend crosslinking reaction is carried out at acidic pH. Similar results were obtained for glutaraldehyde crosslinked chitosan-PVA blends studied by Parida and others (Parida et al., 2011).

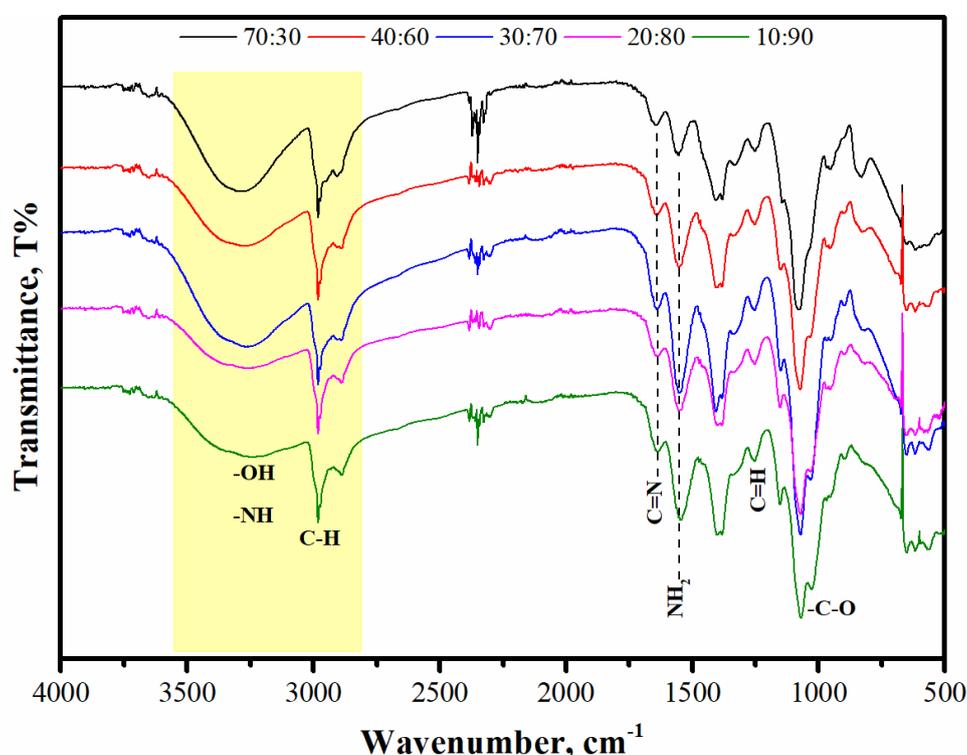


Figure 1. FTIR spectra of PVA:CS cryogels prepared at different ratios

3.3. Morphological Evaluation

In tissue engineering applications, porosity of scaffolds is an important feature for cells to provide nutrients, remove waste, adhere to the inner parts of the scaffold, spread, reproduce, and vascularization (Kumar, 2016). For this reason, scaffolds should have a structure with interconnected, controllable, high porosity and appropriate pore sizes in order to provide an environment for cell growth and formation of new tissue matrix.

Cryogels are candidate biomaterials for scaffolds with desired morphology with their interconnected porous matrix structures. In the cryogelation process, the matrix structures formed by freezing the

aqueous polymer solution and crosslinker mixture at subzero temperatures, when brought to room temperature and melted, the voids remaining as a result of the melting of the ice crystals form the pores, while the polymers connected with the crosslinker form the pore walls (Bölgen et al., 2020; Ceylan et al., 2017).

When the SEM images presented in Figure 2 are examined, it can be observed that the dark areas represent the pore spaces, while the light gray colored surfaces represent the polymer walls. All samples exhibited a heterogeneous morphology with pores at both macro and micro scales. Although it is a heterogeneous structure, it can be said that the pore size of the polymers increases with the increase in the amount of chitosan. An average pore size was calculated for each cryogel by averaging different pore measurements from at least 20 points on SEM images at low magnifications. The pore sizes are $20,82 \pm 2,87 \mu\text{m}$ for 70:30, $31,40 \pm 4,30 \mu\text{m}$ for 40:60, $35,55 \pm 5,51 \mu\text{m}$ for 30:70, $44,23 \pm 7,19 \mu\text{m}$ for 20:80 and $61,07 \pm 16,74 \mu\text{m}$ for 10:90 cryogel sample.

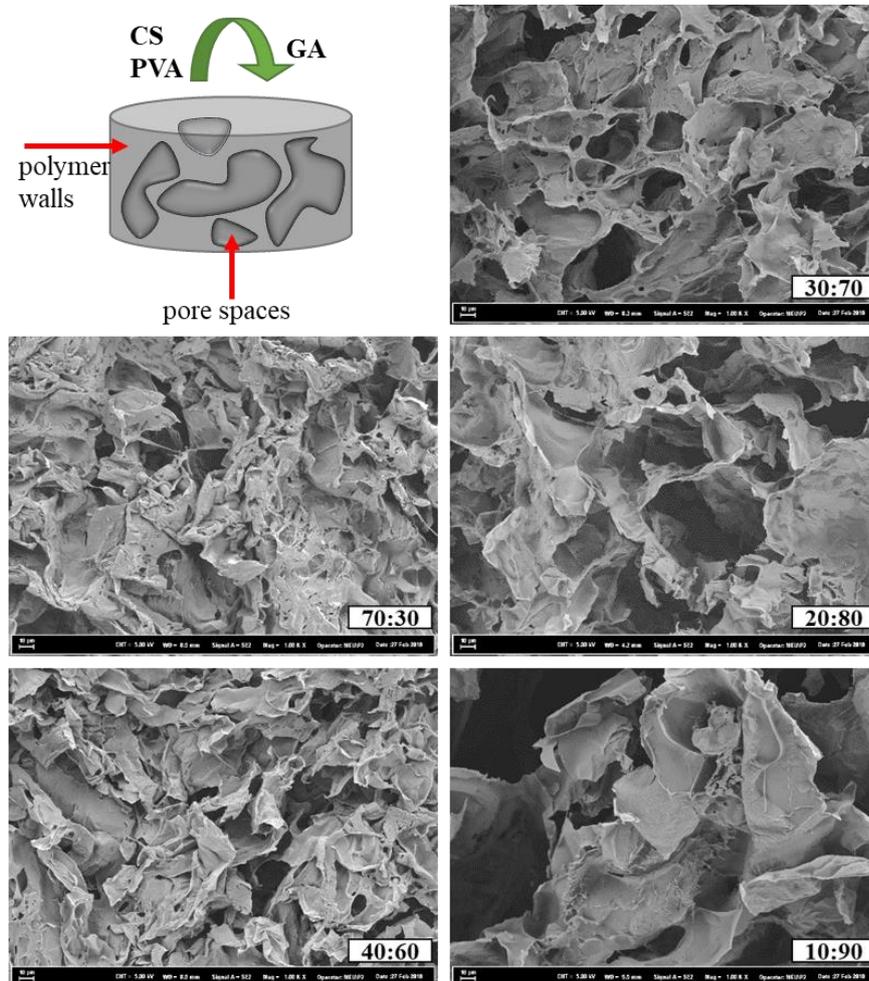


Figure 2. Representative drawing of the morphological structure of the cryogels and SEM images of PVA:CS cryogels prepared at different polymer ratios

3.4. Swelling Results of Cryogels

One of the characteristic features of cryogels is that they absorb high volumes of water due to their porous structure, release water without deteriorating their physical structure when a mechanical force is applied, and swell by reabsorbing water when placed in an aqueous environment. Repeating this process several times will not cause the structure of the cryogel to deteriorate. Similarly, the cryogels obtained in this study exhibited high water holding capacity without any degradation in their physical structure. These features allow the cryogel scaffolds to fill the space in the damaged area by quickly absorbing body fluids after implantation into living organism. The swelling behavior of PVA:CS composite cryogels produced at -8°C cryogelation temperature with different polymer ratios is presented in Figure 3. During the first 5 minutes, very rapid water uptake was observed by all the samples, then it slowed down and reached equilibrium at the end of approximately 120 minutes. In addition, it is seen that the swelling ratio of the cryogels increases as the chitosan ratio in the total polymer amount increases. The water uptake capacity of PVA:CS composite cryogels can be related to the chemical structure of PVA and CS and morphology of cryogels. When examined in terms of chemical structure, the hydroxyl (-OH) groups of PVA and the amino (-NH₂) groups of CS can interact with water molecules and form hydrogen bonds. Morphologically, composite cryogels which exhibit high pore structure may have facilitated the diffusion of water. Scaffolds with high PVA additives may have exhibited less swelling, especially as a result of the formation of a tighter structure with PVA additive and low pore diameter and porosity values. Similar results were obtained in the study performed by Tang et al. They investigated the structural characterization of thermosensitive PVA/Chitosan hydrogels. In the swelling experiments, they have seen that if the amount of chitosan is the same, the swelling rate decreases when the amount of PVA is increased. They explained the reason for this as the increase in PVA content causes a denser gel structure, which has a negative effect on the swelling ratio (Tang et al., 2007).

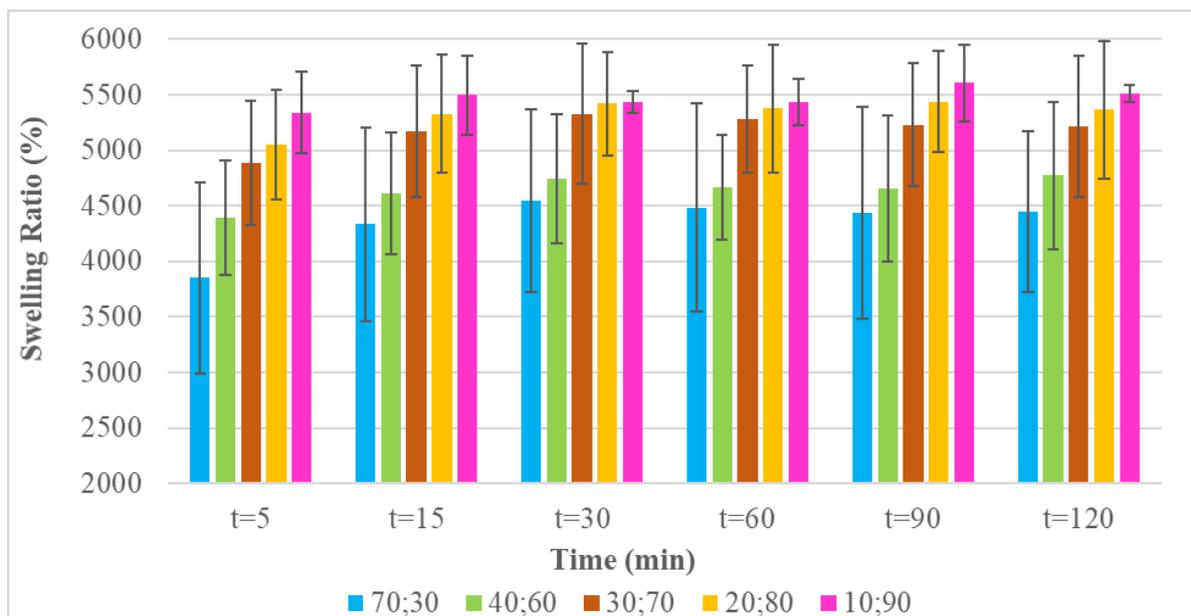


Figure 3. Swelling ratio of PVA:CS cryogels prepared at different polymer ratios

4. Conclusions

In our previous studies, we fabricated different types of scaffolds such as film, hydrogel, cryogel, electrospun nanofiber and microspheres using the composition of different synthetic and natural polymers (chitosan, collagen, gelatin, starch, pectin, PVA, PCL) for tissue engineering applications. In the current study, we aimed to perform preliminary optimization studies of cryogels with optimum properties according to the application area, in a composite scaffold to be prepared using a selected natural and synthetic polymer. For this purpose, a series of cryogel scaffolds were produced by using different ratios of CS and PVA. The produced scaffolds were successfully chemically crosslinked in the presence of glutaraldehyde. Gels prepared in monolith structure showed different porosity, pore size and physical stability depending on the variation of polymer ratios. In addition, all gels exhibited high swelling ability due to their interconnected pore structure. The results obtained will be used as a preliminary step in determining the optimum scaffold to be selected for future drug release, microbial and biological analyzes.

Acknowledgment

This study was supported by the Scientific Research Projects Unit of Mersin University (2018-1-TP2-2733).

Conflict of Interest Statement

The authors have no conflicts of interest to declare.

Authors' Contributions

The authors contributed equally to this study.

References

- Akgönüllü S., Bakhshpour M., İdil N., Andaç M., Yavuz H., Denizli A. Versatile polymeric cryogels and their biomedical applications. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry* 2020; 48(2): 99–118. <https://doi.org/10.15671/HJBC.629355>
- Annabi N., Nichol JW., Zhong X., Ji C., Koshy S., Khademhosseini A., Dehghani F. Controlling the porosity and microarchitecture of hydrogels for tissue engineering. *Tissue Engineering. Part B, Reviews* 2010; 16(4): 371. <https://doi.org/10.1089/TEN.TEB.2009.0639>
- Bölgen N., Demir D., Yalçın MS., Özdemir S. Development of Hypericum perforatum oil incorporated antimicrobial and antioxidant chitosan cryogel as a wound dressing material. *International Journal of Biological Macromolecules* 2020; 161: 1581–1590. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.056>
- Ceylan S., Göktürk D., Demir D., Özdemir DM., Bölgen N. Comparison of additive effects on the PVA/starch cryogels: Synthesis, characterization, cytotoxicity, and genotoxicity studies. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 2018; 67(14): 1–10. <https://doi.org/10.1080/00914037.2017.1383254>
- Choudhury M., Mohanty S., Nayak S. Effect of different solvents in solvent casting of porous PLA scaffolds—In biomedical and tissue engineering applications. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering* 2015; 5(1): 1–9. <https://doi.org/10.1166/jbt.2015.1243>
- Demir D., Ceylan S., Göktürk D., Bölgen N. Extraction of pectin from albedo of lemon peels for preparation of tissue engineering scaffolds. *Polymer Bulletin* 2020; 78: 2211–2226. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03208-1>
- Demir D., Öfkeli F., Ceylan S., Bölgen N. Extraction and characterization of chitin and chitosan from blue crab and synthesis of chitosan cryogel scaffolds. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry* 2016; 3(3): 131-144. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.00634>
- El-Sherbiny IM., Yacoub MH. Hydrogel scaffolds for tissue engineering: Progress and challenges. *Global Cardiology Science & Practice* 2013; (3): 316. <https://doi.org/10.5339/GCSP.2013.38>
- Henderson TMA., Ladewig K., Haylock DN., McLean KM., O'Connor AJ. Cryogels for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B* 2013; 1(21): 2682–2695. <https://doi.org/10.1039/C3TB20280A>
- Kanimozhi K., Khaleel Basha S., Sugantha Kumari V. Processing and characterization of chitosan/PVA and methylcellulose porous scaffolds for tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C* 2016; 61: 484–491. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2015.12.084>
- Kumar A. Supermacroporous cryogels biomedical and biotechnological applications. 1st ed. CRC Press 2019.
- Loh QL., Choong C. Three-dimensional scaffolds for tissue engineering applications: role of porosity and pore size. *Tissue Engineering. Part B, Reviews* 2013; 19(6): 485-502.

<https://doi.org/10.1089/TEN.TEB.2012.0437>

- Parida UK., Nayak AK., Binhani BK., Nayak PL. Synthesis and characterization of chitosan-polyvinyl alcohol blended with cloisite 30B for controlled release of the anticancer drug curcumin. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology* 2011; 2(4): 414–425.
- Pavoni JMF., dos Santos NZ., May IC., Pollo LD., Tessaro IC. Impact of acid type and glutaraldehyde crosslinking in the physicochemical and mechanical properties and biodegradability of chitosan films. *Polymer Bulletin* 2021; 78(2): 981–1000. <https://doi.org/10.1007/S00289-020-03140-4/FIGURES/8>
- Razavi M., Qiao Y., Thakor AS. Three-dimensional cryogels for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2019; 107(12): 2736–2755. <https://doi.org/10.1002/JBM.A.36777>
- Rogers ZJ., Bencherif SA. Cryogelation and cryogels. *Gels* 2019; 5(4): 46. <https://doi.org/10.3390/GELS5040046>
- Savina IN., Zoughaib M., Yergeshov AA. Design and assessment of biodegradable macroporous cryogels as advanced tissue engineering and drug carrying materials. *Gels* 2021; 7(3): 79. <https://doi.org/10.3390/GELS7030079>
- Sergeeva A., Vikulina AS., Volodkin D. Porous alginate scaffolds assembled using vaterite caco3 crystals. *Micromachines* 2019; 10(6): 357. <https://doi.org/10.3390/MI10060357>
- Sornkamnerd S., Okajima MK., Kaneko T. Tough and porous hydrogels prepared by simple lyophilization of LC gels. *ACS Omega* 2017; 2(8): 5304–5314. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00602>
- Tang YF., Du YM., Hu XW., Shi XW., Kennedy JF. Rheological characterisation of a novel thermosensitive chitosan/poly(vinyl alcohol) blend hydrogel. *Carbohydrate Polymers* 2007; 67(4): 491–499. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2006.06.015>
- Tripathi A., Kathuria N., Kumar A. Elastic and macroporous agarose-gelatin cryogels with isotropic and anisotropic porosity for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A* 2009; 90(3): 680–694. <https://doi.org/10.1002/JBM.A.32127>

Politiyofen Katkılı Ag@rGO-GC Elektrodunda H₂O₂'nin Elektrokimyasal Tayini**Rukan SUNA KARATEKİN^{1*}, Derya KAYA²**^{1,2}Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Mersin¹<https://orcid.org/0000-0003-3052-1539>²<https://orcid.org/0000-0002-1485-8230>

*Sorumlu yazar: rukansuna@mersin.edu.tr

Araştırma Makalesi**Makale Tarihiçesi:**

Geliş tarihi: 29.04.2022

Kabul tarihi:06.11.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Politiyofen

Hidrojen peroksit

Amperometrik yöntem

Elektrokimyasal sensör

Grafen

ÖZ

Bu çalışmada hidrojen peroksitin elektrokimyasal tayini için politiyofen katkılı Ag@rGO iki aşamada sentezlenerek sensör performansı incelenmiştir. Bu çalışma ile ilk kez politiyofen ve Ag katkılanmış indirgenmiş grafen oksitinin hidrojen peroksitine karşı duyarlılığı araştırılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX), X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan katalizörlerin elektrokimyasal özellikleri, dönüşümlü voltametri (CV) ve amperometrik yöntem ile incelenmiştir. Politiyofen (Ptyf) katkılı Ag@rGO'nun katkısız Ag@rGO'ya kıyasla hidrojen peroksitine karşı daha hassas olduğu elektrokimyasal ölçümler sonrası anlaşılmıştır. Limit dedeksiyon (gözlenebilme) değeri (LOD) Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO için sırasıyla 0,15 mM ve 0,033 mM (S/N=3) olarak elde edilmiştir. Ag@rGO elektrodu ile H₂O₂ tayininde tek bir bölgede (1-1000 µM) lineerlik gözlenirken, Ptyf-Ag@rGO için iki bölgede (1-1000 µM/5-100 mM) lineerlik gözlenmiş dolayısıyla Ptyf-Ag@rGO'nun daha geniş derişim aralığında çalışma fırsatı verdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte politiyofen sadece LOD değerini düşürmekle kalmamış, Ag@rGO için yapılan ölçümlerdeki gürültü sinyallerini azaltarak daha kararlı bir akım gözlenmesine de katkı sağlamıştır.

Electrochemical Determination of H₂O₂ on Polythiophene Doped Ag@rGO-GC Electrode**Research Article****Article History:**

Received: 29.04.2022

Accepted: 06.11.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Polythiophene

Hydrogenperoxide

Amperometric method

Electrochemical sensor

Graphene

ABSTRACT

In this study, for electrochemical determination of hydrogen peroxide and investigation of its sensor performance, polythiophene doped AG@RGO was synthesized in a two-step. In this study, the sensitivity of polythiophene and Ag-doped reduced graphene oxide toward hydrogen peroxide was investigated for the first time. To characterize synthesized catalysts field emission microscopy (FESEM), energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX), X-ray Powder Diffraction (XRD), and UV-is spectroscopy measurements were performed. On the other hand, the electrochemical properties of catalysts were investigated by cyclic voltammetry (CV) and amperometric methods. It was noticed that Ag@rGO catalyst modified with polythiophene is higher sensitivity compared with unmodified Ag@rGO catalyst. Limit detection value (LOD) was obtained as 0,15 mM and 0,033 mM (S/N=3) for Ag@rGO and Ptyf-Ag@rGO, respectively. While linearity was observed in a single region (1-1000µM) in the determination of H₂O₂ with Ag@rGO electrode, linearity was observed in two regions (1-1000 µM/5-100 mM) for Ptyf-Ag@rGO. Therefore, it is concluded

that Ptyf-Ag@rGO gives the opportunity to work in a wider concentration range. Additionally, polythiophene not only reduced the LOD value but also contributed to the observation of a more stable current by reducing the noise signals in the electrochemical measurements for Ag@rGO.

To Cite: Karatekin RS., Kaya D. Politiyofen Katkılı Ag@rGO-GC Elektrodunda H₂O₂' nin Elektrokimyasal Tayini. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1122-1136.

1. Giriş

Hidrojen peroksit çevre, endüstri ve biyomedikal alanlarında kullanılan önemli bir kimyasal maddedir (Stankovic, ve ark., 2020). Bununla birlikte birçok klinik, farmakoloji ve yiyecek endüstrisinde oksitleyici ajan olarak da kullanılmaktadır (Zong ve ark., 2017). Ancak hidrojen peroksidin fazlası merkezi sinir sistemine etki ederek Parkinson ve Alzheimer gibi hastalıklara neden olmaktadır (Yuvashree ve ark., 2019). Ayrıca kanser hücrelerinin normal hücrelere kıyasla daha fazla miktarda H₂O₂ ihtiva ettiği çeşitli çalışmalar ile kanıtlanmıştır. Bu durum kanser ile H₂O₂ miktarı arasında doğrudan bir ilişki olduğunu düşündürmektedir (Yu ve ark., 2021). Bu gibi ciddi ve yaygın hastalıklar ile H₂O₂ miktarı arasında doğrusal bir ilişki olması nedeniyle H₂O₂'nin doğru ve hızlı tespiti büyük önem taşımaktadır. H₂O₂'nin tayininde kromotografik, spektroskopik ve titrimetri gibi yöntemler kullanılsa da bunlar karmaşık ve maliyeti yüksektir (Wang ve ark., 2004). Hidrojen peroksidin miktar tayininde kullanılan diğer bir yöntem ise elektrokimyasal yöntemdir. Bu yöntemin basit ve maliyeti düşük olması sebebiyle günümüzde sıklıkla tercih edilmektedir (Stankovic ve ark., 2020). Bu yöntemde hidrojen peroksidin yükseltgenmesi veya indirgenmesine cevap veren ve sensör olarak seçiciliği ve hassasiyeti yüksek bir elektrot tasarımı büyük önem taşımaktadır. Sensör uygulamalarında kullanılmak üzere hazırlanan elektrotların seçiciliği ve hassasiyeti kullanılan elektrodun iletkenliğine ve hedef moleküle olan ilgisine bağlı olarak değişmektedir (Liu ve ark., 2018). Gümüş (Ag) yüksek elektriksel iletkenliği, biyoyumluluk ve geniş yüzey alanı sayesinde sensör alanında kullanılan soy metallere dendir (Li ve ark., 2018). Ag temelli sentezlenen elektrotların H₂O₂ tayininde hızlı amperometrik cevaba, düşük limit dedeksiyon değerine ve dedeksiyonun geniş lineer bir aralığa sahip olduğu bildirilmiştir (Song ve ark., 2011). Son yıllarda karbon bazlı destek materyallerin Ag ile kombine edildiğinde aralarındaki sinerjistik etki sebebiyle elektrokatalitik uygulamalarda kullanımı yaygınlaşmıştır (Li ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2019; Tuichai ve ark., 2020). Özellikle grafenin yüksek iletkenlik kararlılık ve geniş yüzey alanına sahip olması metallerin ve metal oksitlerin homojen olarak depolanmasında bir destek materyali olarak yaygın kullanılmasını da beraberinde getirmiştir (Rahmani, ve ark., 2020). Ancak grafende bulunan nano tabakaların bir süre sonra kümeleşerek aktif yüzey alanının azalabileceği ve tekrar grafitte dönüşebileceği de belirtilmiştir. Araştırmacılar bu sorunu indirgenmiş grafit oksiti (rGO) iletken polimer ile modifiye ederek gidermeyi başarmışlardır. rGO ve polimer arasındaki sinerjik etki π - π etkileşimini artırarak elektron transferini kolaylaştırmaktadır. (Kumar ve ark., 2018).

Sensör uygulamalarında hazırlanan elektrodun hedef moleküle hızlı cevap vermesi elektrodun hızlı ve tersinir adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiğine sahip olması son derece önemlidir (Mao, ve ark., 2011). İletken polimerlerin bahsedilen özelliğe sahip olmasından dolayı, sensör uygulamalarında kullanılan elektrotlara modifiye edilmesi söz konusudur (Zhang ve ark., 2008). Bu bağlamda iletken polimerlerin hem sensör alanında kullanıldığı hem de rGO' nun özelliklerini iyileştirdiği göz önünde bulundurulduğunda, hazırlanacak katalizöre modifiye edilmesi ile katalizörün elektrokatalitik aktivitesinin artacağı düşünülmüştür. Bu çalışma için iletken polimerler arasında yüksek iletkenliğe, kararlı yapıya ve yüksek iyon taşıma kapasitesine sahip olması (Li ve ark., 2009) ve bu zamana kadar sensör alanında yaygın olarak kullanılmamasından dolayı politiyofen tercih edilmiştir. Bu çalışmada Ag@rGO ve politiyofen katkılı Ag@rGO elektrokatalizörleri sentezlenmiş, her iki elektrodun H₂O₂'e karşı hassasiyeti incelenmiş ve sensör olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Grafit (325 mesh), gümüş nitrat (AgNO₃), etanol, hidrojen peroksit (H₂O₂, %37), fosfat tamponu (PBS), asetonitril, tiyofen, diklorometan, amonyak çözeltisi (NH₄OH, %25 wt) Sigma-Aldrich markasından satın alınmıştır. Nafion (%15 wt) çözeltisi Ion Power markasından satın alınmıştır. Tüm sulu çözeltiler ultra saf su (Milipore, 18 Ωcm) ile hazırlanmıştır.

2.2. Katalizör Sentezi

2.2.1 GO sentezi

Grafen oksit sentezi Hummer metodu ile gerçekleştirilmiştir (Hummers ve ark., 1958). Bu sentez için öncelikle 0,5 g grafit tozu ile 0,25 g NaNO₃ 250 mL'lik balona alındıktan sonra üzerine 15 mL derişik H₂SO₄ eklenmiş ve buz banyosuna yerleştirilerek bir saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından 1,5 g KMnO₄ çözeltiye ilave edilerek iki saat boyunca buz banyosunda karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra karışım buz banyosundan alınarak iki saat boyunca 35-40 °C'de karışmaya bırakılmıştır. İki saatin sonunda karışıma yavaş bir şekilde 25 mL su eklenmiş ve 90 °C'de yarım saat karıştırılmıştır. Daha sonra 120 mL su eklenerek sıcaklığın 60 °C'ye düşmesi beklenmiş ve bu aşamadan sonra 30 mL %5'lik H₂O₂ eklenmiştir. Elde edilen karışım santrifüjlenmiş su ve 0,1 M HCl ile yıkanmıştır. Elde edilen grafen oksitin kuruması için 70 °C'lik vakumlu etüvde bir gece bekletilmiştir.

2.2.2 Ag@rGO sentezi

Önceden sentezlenmiş 65 mg grafen oksit 40 mL suya eklenerek yaklaşık 2 saat boyunca ultrasonik su banyosunda karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma 40 mg AgNO₃ eklenmiş ve iki saat daha karışması sağlanmıştır. Ardından karışımın pH (9-10) değerini ayarlamak için NH₄OH ilave edilmiş ve bir saat daha karışması beklenmiştir. Elde edilen karışım teflon hücreye alınarak etüvde 200°C'de 16 saat

bekletilmiştir. Sonra siyah renkli katı içeren çözelti süzülerek alkol ve su ile bir kaç kez yıkanmış ve etüvde 60°C’de kurutulmaya bırakılmıştır.

2.2.3 Politiyofen sentezi

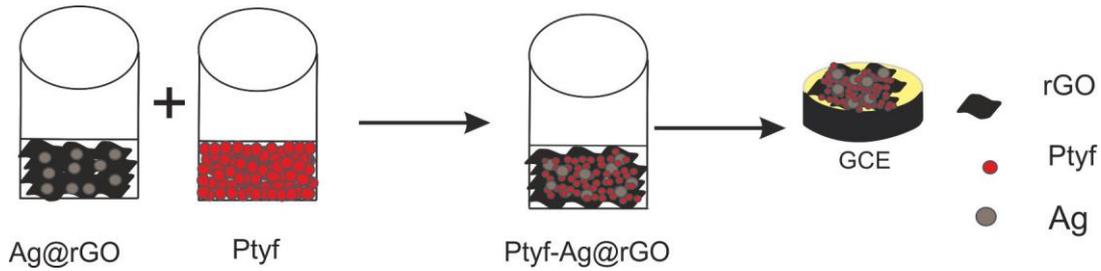
Politiyofen sentezi için öncelikle 200 µL tiyofen 5 mL diklorometan içerisinde çözülmüştür (1nolu çözelti). Yükseltgeyici olarak kullanılan FeCl₃ (1,2 g) 20 mL asetonitril içinde çözüldükten sonra 1 nolu çözeltiye ilave edilip bir gece karışmaya bırakılmıştır. Elde edilen karışım süzildükten sonra tepkimeye girmemiş FeCl₃ giderilene dek etanol ve su ile yıkanmıştır. Süzülen katı etüvde 60°C’de kurutulmaya bırakılmıştır.

2.2.4 Ag@rGO-Politiyofen sentezi

Sentezlenen Ag@rGO ve politiyofen 30 mL metanol içeren behere aktarılmış ve bir gece karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra santrifüjlenmiş ve elde edilen katı etüvde 60°C’de kurutulmaya bırakılmıştır.

2.3. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Öncelikle camı karbon elektrot (GCE) alümina (50 nm) ile temizlendikten sonra etanol içerisinde 5 dakika bekletilerek katalizörün yüklenmesi için temiz bir yüzey elde edilmiştir. Ag@rGO-GC elektrodu için 5 mg Ag@rGO 1:1 oranında karıştırılmış etanol-su ve 10 µL Nafion (Ion Power %15 alkol) karışımı homojen hale gelene kadar ultrasonik banyoda bekletilmiş ve ardından 10 µL karışım camı karbon elektrot yüzeyine damlatılarak kuruması için oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ptyf-Ag@rGO-GCE ve Ptyf-GCE’da aynı prosedür ile hazırlanmıştır. Şekil 1’ de Ptyf-Ag@rGO-GC elektrodunun hazırlanma aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 1. Ptyf-Ag@rGO-GC elektrodunun hazırlanması

2.4. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümlerde çalışma elektrodu olarak GCE, karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,5 M KCl) kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin elektrokatalitik aktivitesi dönüşümlü voltametri (CV) ve amperometrik yöntem kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Ölçümler N_2 gazı geçirilmiş 0,1 M PBS çözeltisi (pH=7) ile hazırlanan farklı derişimlerdeki hidrojen peroksit ortamında kaydedilmiştir.

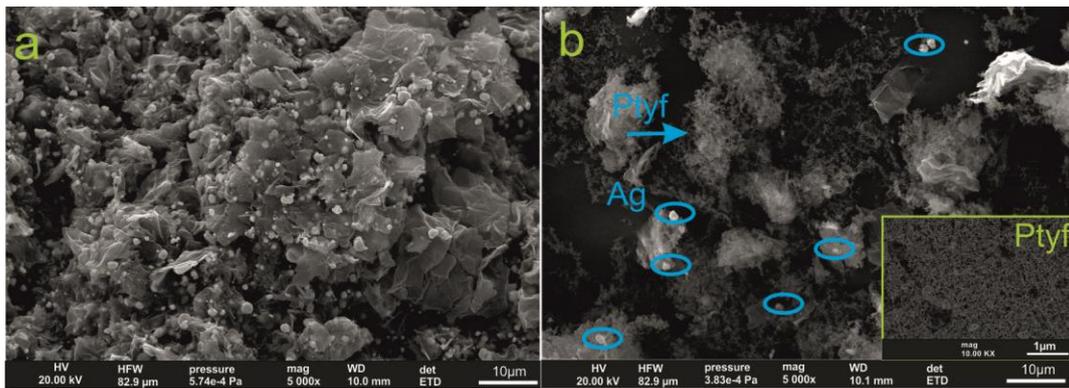
2.5. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO katalizörlerinin yüzey morfolojisini incelemek ve elementel bileşimini aydınlatmak üzere sırası ile SEM ve EDX ölçümleri Quanta 650 model alan emisyon mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizörlerin kristal yapısını aydınlatmak üzere X-ışını Kırınım analizi Empyrean (PANalytical) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD spektrumları $2\theta=10^\circ - 90^\circ$ arasında taranmış olup, X ışını kaynağı olarak Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. rGO, Ptyf, Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'ya ait UV-Vis spektrumları 225-800 nm arasında Shimadzu-1700 marka spektrofotometre ile kaydedilmiştir. Örneklerin metanol içerisinde çözünmesi sonrasında analizleri gerçekleştirilmiştir.

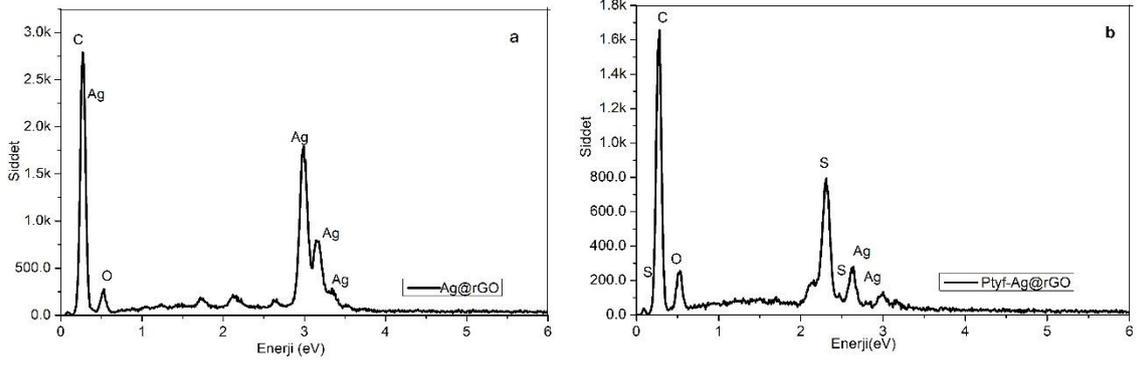
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. SEM Sonuçları

Şekil 2'de Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'nun SEM görüntüleri verilmiştir. Ag partiküllerinin grafen tabakası üzerinde homojen dağıldığı gözlenmiştir. Ag@rGO'nun Ptyf ile modifiye edilmesi sonrasında elde edilen katalizörün SEM görüntüsünde Ptyf'nin grafen tabakası üzerinde kümeleşmeyip Ag partikülleri gibi homojen dağıldığı gözlenmiştir. Şekil 3a ve 3b'de EDX sonuçlarına bakıldığında Ag@rGO örneğinde Ag, O ve C elementlerinin, Ptyf ile modifiye edilmesi sonrasında da bu elementlere ek politiyofen oluşmasından dolayı kükürt elementinin varlığına rastlanmıştır.



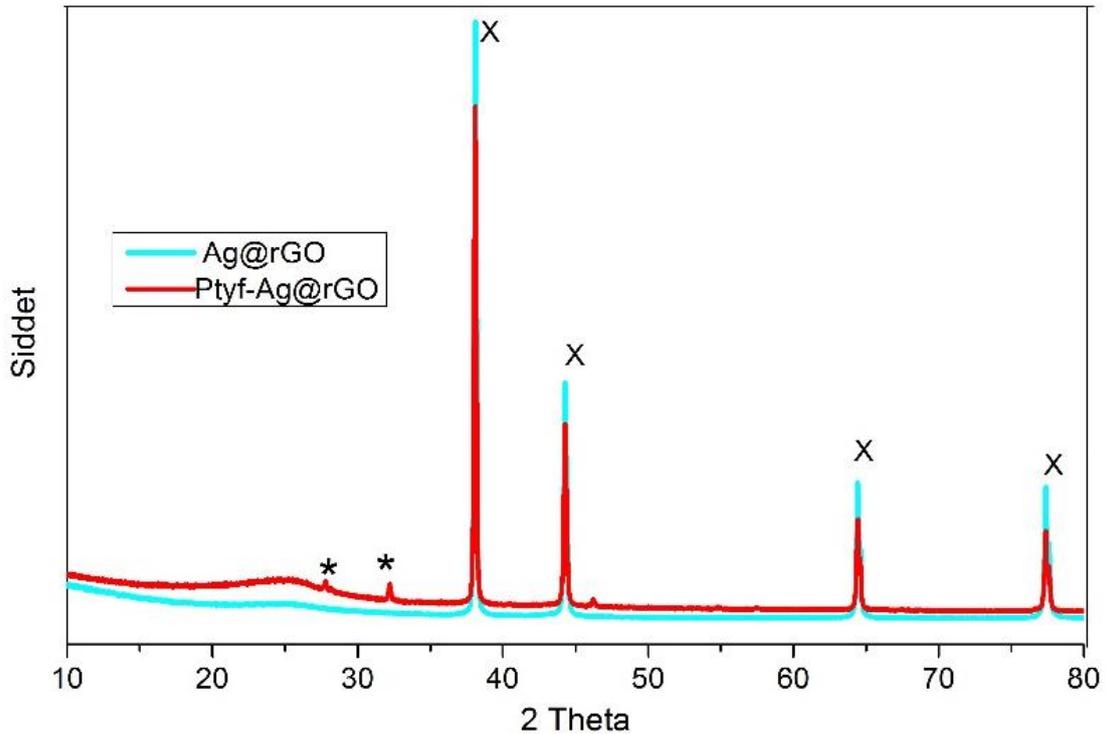
Şekil 2. a) Ag@rGO ve b) Ptyf-Ag@rGO'nun ve Ptyf'nin SEM görüntüleri



Şekil 3. a) Ag@rGO ve b) Ptyf-Ag@rGO'nun EDX spektrumları

3.2. XRD Sonuçları

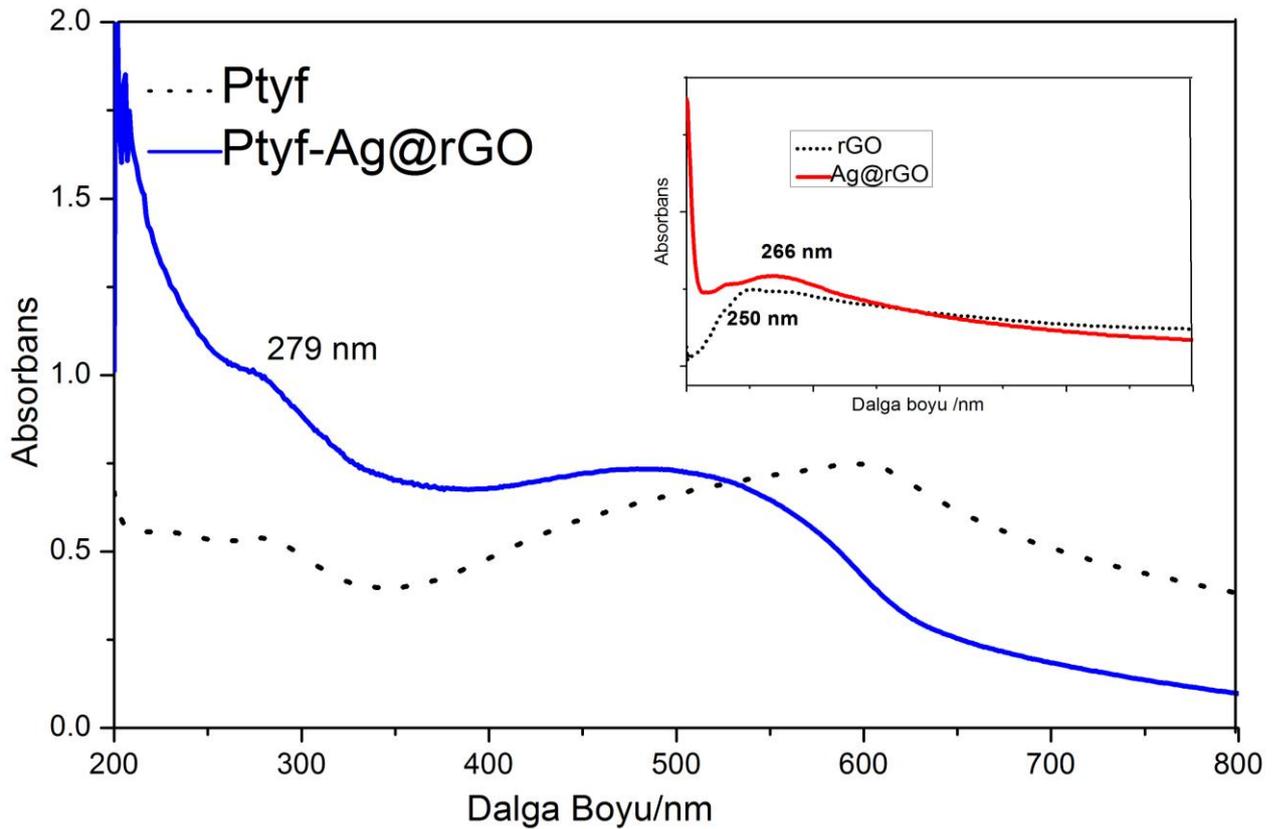
Şekil 4'te Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'ya ait XRD spektrumları verilmiştir. Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'ya ait spektrumda $2\theta=38^\circ$, 44° , $64,3^\circ$ ve $77,36^\circ$ 'de gözlenen keskin pikler gümüş metaline ait (111) (200) (220) (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir (Corsino ve Balela. 2017). Politiyofenin Ag@rGO katalizörüne katılanması sonucu elde edilen Ptyf-Ag@rGO'ya ait XRD spektrumunda $2\theta=25^\circ$ 'te gözlenen yayvan pik politiyofene ait olup polimerler için karakteristik bir piktir (Senthilkumar ve ark., 2011). Diğer taraftan politiyofen katkısı ile birlikte Ag partiküllerinin yanı sıra $2\theta= 27^\circ$ ve $32,3^\circ$ 'de düşük şiddette gözlenen pikler AgO'e ait (200) (121) düzlemlerine karşılık gelmektedir (Ziashahabi ve ark., 2019).



Şekil 4. Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'ya ait XRD spektrumları (x: Ag, *AgO)

3.3. UV-Vis Sonuçları

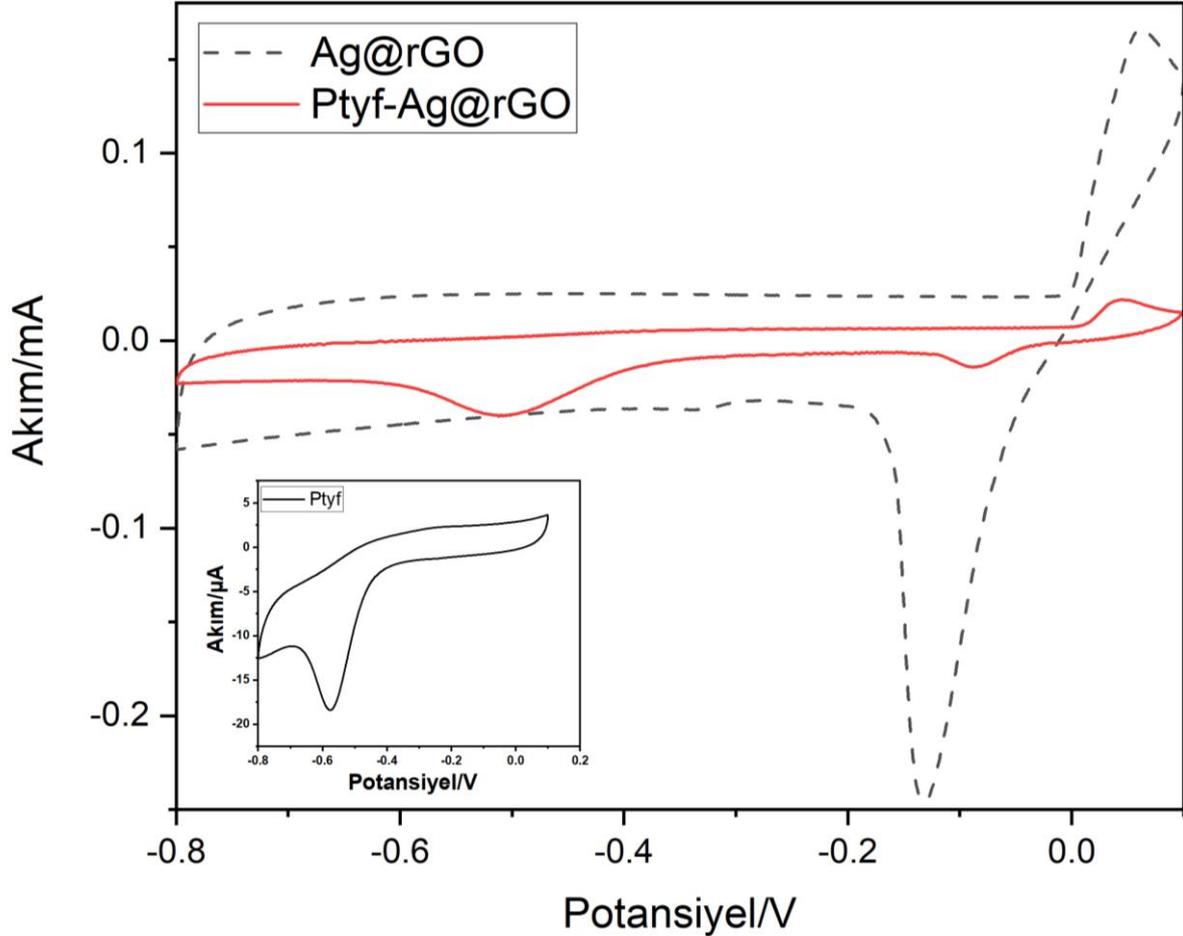
Şekil 5'te Ptyf, rGO, Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO katalizörlerinin 225-800 nm arasında kaydedilmiş UV spektrumları verilmiştir. 250 nm'de grafen oksitin indirgenmesi sonrası elde edilen rGO ait band karakteristik olup, Ag@rGO'da aynı pik daha yüksek dalga boylarına kaymıştır. Bu durum Ag nanopartiküllerinin grafen tabakasıyla etkileşime girdiğini göstermektedir. Politiyofen diğer iletken polimerler ile kıyaslandığında daha yüksek dalga boylarında absorptans değeri verdiği bildirilmiştir (Li ve ark., 2009). Politiyofene ait spektrumda 250-300 nm arasında gözlenen absorptans bandı polimer zincirindeki çift bağların $\pi-\pi^*$, 400-700 nm arasındaki geniş bandın da π -polaron geçişine ait olan bantlardır (Khan ve ark., 2017). Politiyofenin Ag-rGO'ye katkılanması ile politiyofene ait 400-700 nm arasındaki bandın daha düşük dalga boylarına kaydığı gözlenmiştir. Politiyofen zincirinde bipolaron yapılarının oluşumuna bağlı olarak bu kaymaların gözlenebileceği rapor edilmiştir (Bouabdallaoui ve ark., 2017). Politiyofenin Ag@rGO'ya katkılanması sonucu bu değişim, politiyofen yapısında bir yük değişimini ifade ederken grafen zinciri ile de etkileştiğini destekler niteliktedir.



Şekil 5. Ptyf ve Ptyf-Ag@rGO'nun UV-Vis spektrumları (iç şekil rGO ve Ag@rGO'nun UV-Vis spektrumları)

3.4. Elektrokimyasal Ölçümler

Şekil 6'da Ag@rGO, Ptyf ve Ptyf-Ag@rGO'nun N₂ gazı geçirilmiş 0,1 M PBS ortamında alınmış dönüşümlü voltamogramları (CV) verilmiştir. Katodik bölgede beklenildiği gibi düşük akımla karşılık veren Ptyf' nin aksine Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO katalizörleri için -0,5 V'da akımların daha yüksek ve akım değerlerinin neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Ptyf-Ag@rGO katalizörüne ait CV'nin Ag@rGO için elde edilen CV'den farklı olduğu gözlenmiştir. Bu durum polityofenin eklenmesi ile birlikte Ag@rGO katalizörünün aktivitesinde değişiklik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Ptyf için elde edilen CV' de -0,58 V'da gözlenen pikin Ptyf-Ag@rGO'ya ait CV incelendiğinde -0,5 V'a kaydığı gözlenmiştir. Bu durum Ag ile polityofen arasında bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan Ptyf-GCE' nin aksine diğer iki elektrot için kaydedilen CV'lerde 0,1 V ve -0,2 V arasında gözlenen anodik ve katodik piklerin metalik gümüşün sırasıyla yükseltgenmesi ve indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir (Shaban ve ark., 2019). Daha negatif potansiyelerde gözlenen eğriler her üç elektrodun da temel davranışlarını göstermektedir.

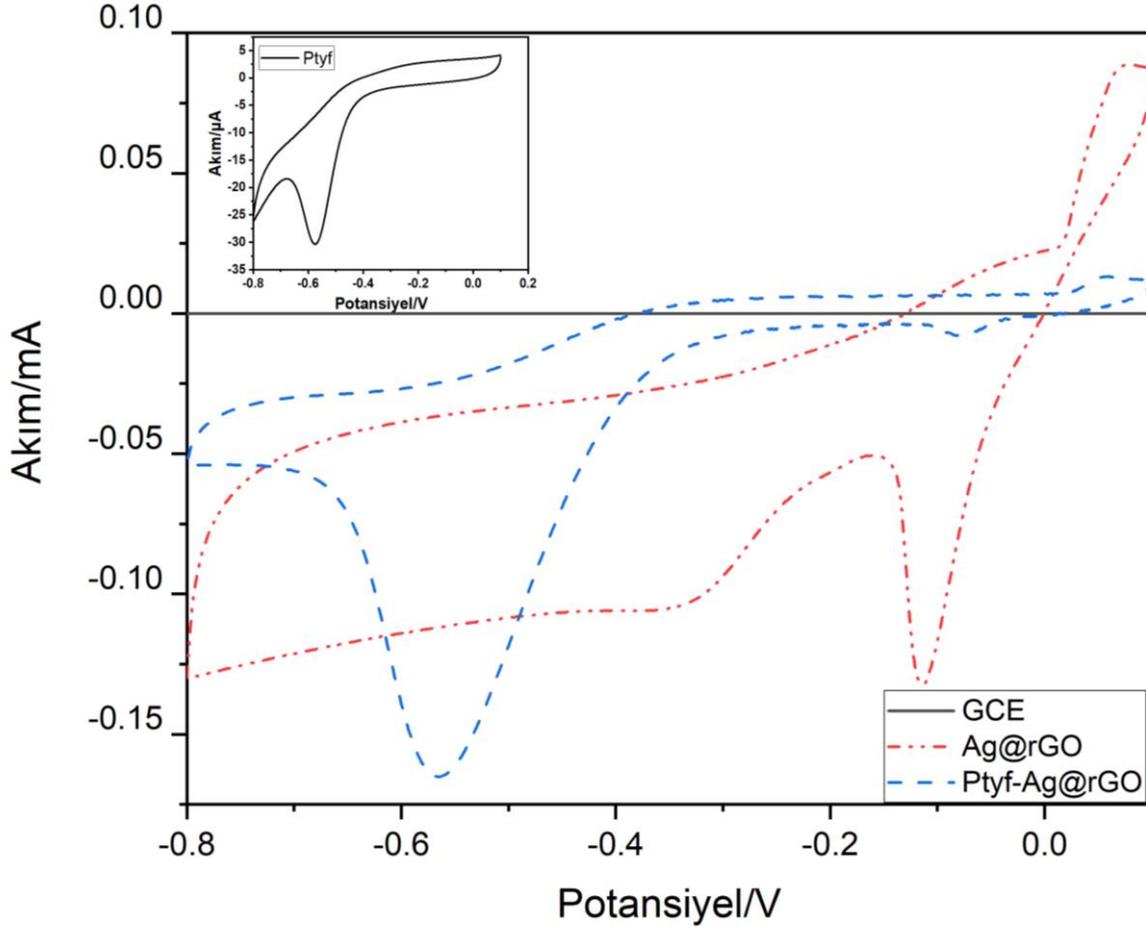


Şekil 6. Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'nun N₂ gazı geçirilmiş 0,1 M PBS ortamında alınmış dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 10 mVs⁻¹)

Şekil 7’de GCE, Ag@rGO-GCE ve Ptyf-Ag@rGO-GCE elektrotların 10 mM H₂O₂ içeren 0,1 M PBS ortamında kaydedilmiş dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. GCE elektrot, Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO elektrotları ile kıyaslandığında ortamda hidrojen peroksit olmasına rağmen katodik bölgede kayda değer bir akım değişiminin olmadığı gözlenmiştir. Aynı ortamda kaydedilmiş Ptyf ve Ptyf-Ag@rGO’ya ait CVler kıyaslandığında -0,58 V’da elde edilen pike ait akım değeri Ptyf için 32 µA iken Ptyf-Ag@rGO için 160 µA olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar Ag ile Ptyf arasındaki etkileşimin hidrojen peroksitin indirgenmesini Ag@rGO ve Ptyf ile kıyaslandığında daha fazla katalizlediği şeklinde yorumlanmıştır. Literatürde Ag katalizörü varlığında H₂O₂’nin indirgenme mekanizması; (deney şartlarına bağlı olarak pH=7’de Ag’ye ait Pourbaix diyagramı incelediğinde gümüşün bulunma formu Ag⁰’dır (Hans ve ark., 2016)

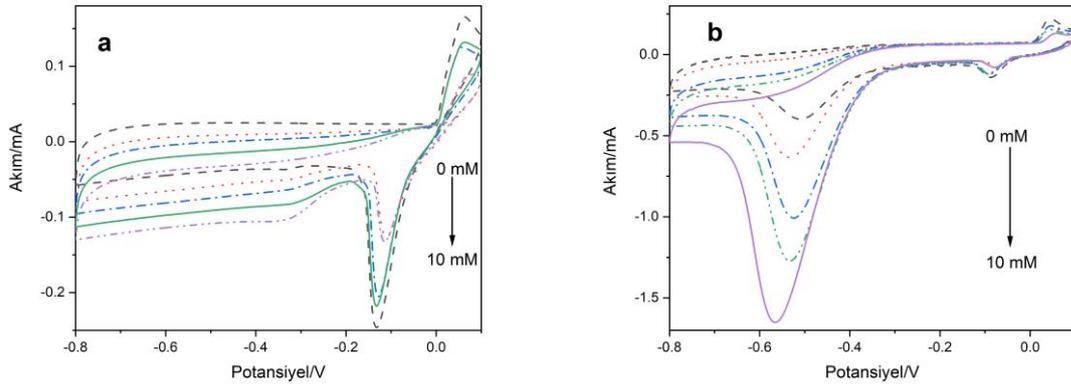


şeklindedir. H₂O₂’nin reaksiyon hızı H₂O₂’nin katalizöre adsorpsiyonuna ve katalizörden OH_{ads}’a elektron transferinin hızına bağlıdır (Kumar ve ark., 2018). Politiyofenin katkısı ile birlikte Ag@rGO elektrotta indirgenme akımının artmasının nedenlerinin polimerin hem elektron transferini hızlandırması hem de aktif geniş bir yüzey sağlaması olduğu düşünülmektedir.



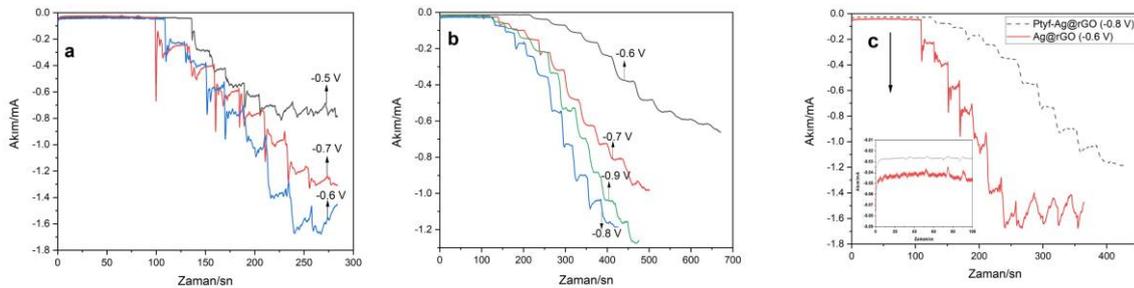
Şekil 7. GCE, Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'nun N₂ gazı geçirilmiş 10 mM H₂O₂ ihtiva eden 0,1 M PBS ortamında alınmış dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 10 mVs⁻¹)

Şekil 8a ve 8b' de Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO elektrotların N₂ ortamında farklı H₂O₂ derişimlerinde alınmış dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Her iki elektrodun artan hidrojen peroksit derişimine paralel olarak katodik bölgede akımın da arttığı gözlenmiştir. Ancak Ptyf-Ag@rGO elektrodunda bu değişim daha net gözlenmiştir. Bununla birlikte H₂O₂ ilavesi olmadığı durumda Ptyf-Ag@rGO'ya ait CV de -0,5 V'larda gözlenen pikin politiyofenin indirgenmesine ait olduğu düşünölmüştür. H₂O₂ ilavesi ile sözü edilen pik akımın derişime bağlı olarak artması, politiyofenin indirgenmesinin H₂O₂' nin OHads'a dönüşümünü katalizlediği şeklinde yorumlanmıştır.



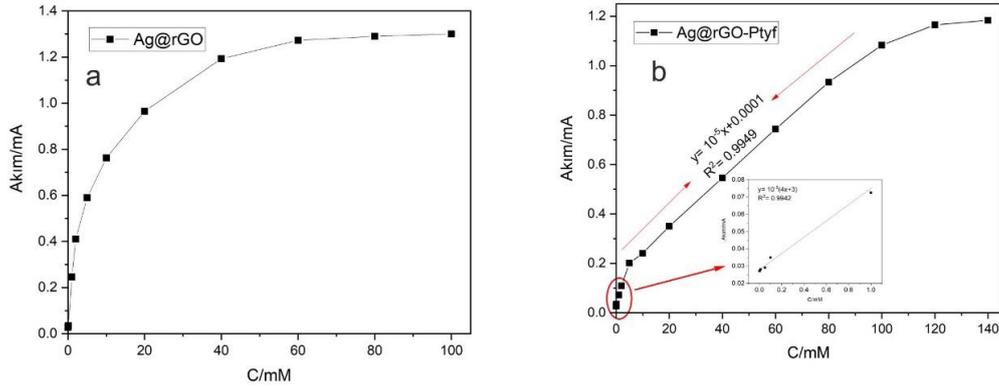
Şekil 8. a) Ag@rGO ve b) Ptyf-Ag@rGO'nun N_2 gazı geçirilmiş farklı derişimlerdeki (0; 2,5; 5; 7,5 ve 10 mM) H_2O_2 ihtiva eden 0.1M PBS ortamında alınmış dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 10 mVs^{-1})

Hazırlanan elektrotların sensör performanslarının belirlenmesinde akım-zaman grafikleri sıklıkla kullanılan bir metottur (Turunc ve ark., 2017; Suna ve ark., 2022). Bu metotta uygulanan potansiyel seçimi sensörün hassasiyetini belirlemede önemli yer tutmaktadır (Suna ve ark., 2022). Her iki elektrodun da H_2O_2 'ye karşı en yüksek hassasiyet gösterdiği potansiyeli belirlemek üzere hidrojen peroksit içermeyen 0,1 M PBS ortamına farklı derişimlerde H_2O_2 eklenerek akım zaman grafikleri elde edilmiştir. Şekil 9a ve 9b'de sırasıyla Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO elektrot için hidrojen peroksit karşı en yüksek hassasiyet gösteren potansiyeller -0,6 V ve -0,8 V olarak elde edilmiştir. Her ne kadar Ag@rGO katalizörüne politiyofen eklenmesi ile maksimum hassasiyet gösteren potansiyel daha yüksek negatif potansiyellere kaysa da, Ag@rGO için elde edilen akım zaman eğrilerinde gürültü sinyallerinin varlığı açıkça gözlenmiştir (Şekil 9c). Bu durum sensör uygulamalarında limit dedeksiyon değerini ölçmede yaşanacak hatalardan dolayı istenmeyen bir durumdur (Patel ve ark., 2020). Ancak politiyofen eklenmesi ile gürültü sinyallerinin kaybolduğunu ve elde edilen eğrilerin daha kararlı hale geldiği gözlenmiştir.



Şekil 9. a) Ag@rGO, b) Ptyf-Ag@rGO elektrodun farklı potansiyellerde kaydedilmiş akım-zaman eğrisi, c) Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO elektrodun hidrojen peroksit karşı en yüksek akım ile hassasiyet gösterdikleri potansiyellerde kaydedilmiş akım-zaman eğrilerinin kıyaslanmış hali (iç grafik: ilk 100 sn deki akım-zaman eğrisinin büyütülmüş gösterimi)

Diğer taraftan her iki elektrot için konsantrasyona bağlı akım değerlerinin çizildiği kalibrasyon grafikleri Şekil 10'da görülmektedir. Bu grafiklerde özellikle Ag@rGO elektrotta mikromolar düzeydeki H₂O₂ konsantrasyonlarının gürültü sinyallerinden dolayı okunamadığını ve yüksek konsantrasyonlarda sınır akıma ulaştığı gözlenmiştir. Buna karşın Ptyf-Ag@rGO elektrotta 1 µM -140 mM arasındaki derişimlere cevap verdiği ve bu cevabın iki bölgede lineer olduğu gözlenmiştir. Kalibrasyon grafiklerinin eğrilerinden limit dedeksiyon değeri (LOD) Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO için sırasıyla 0,15 mM ve 0,033 mM (S/N=3) olarak elde edilmiştir.



Şekil 10. a) Ag@rGO ve b) Ptyf-Ag@rGO elektrodun farklı H₂O₂ derişimine karşı kaydedilen akım değerinin grafiksel gösterimi

5. Sonuçlar

Bu çalışmada politiyofen katkılanmış ve katkılanmamış Ag@rGO katalizörleri sentezlenip, hidrojen peroksitin indirgenmesinde elektrokatalitik aktivitelerinin yanı sıra hidrojen peroksit'e karşı sensör olarak kullanılabilme performansları incelenmiştir. Her iki durumda hazırlanan elektrodun da H₂O₂'nin indirgenmesinde katalitik aktivitesinin olduğu belirlenmiştir. Politiyofen Ag@rGO'ya katkılı olduğunda elektrodun yüzey alanını arttırdığı ve H₂O₂'nin adsorpsiyonunu kolaylaştırarak indirgenme reaksiyonuna daha yüksek akımla cevap verdiği gözlenmiştir. Sensör performansını belirlemek üzere alınan amperometrik ölçümler sonucunda politiyofenin Ag@rGO katalizörüne kararlılık kazandırdığı ve daha geniş aralıktaki hidrojen peroksit derişimlerinde çalışma fırsatı verdiği gözlenmiştir. Ayrıca Ag@rGO katalizörüne politiyofen eklenmesi ile birlikte limit dedeksiyon değeri 0,15 mM dan 0,033 mM'a düşmüştür. Yapılan karakterizasyon ölçümleri sonrası metalik gümüş ve politiyofenin grafen tabakası üzerinde homojen depolandığı gözlenmiştir. Ek olarak, Ag ile birlikte kullanıldığında H₂O₂'ye karşı hassasiyet gösterecek metal veya metal oksitlerin Ptyf-Ag@rGO elektroduna katkılanması ile daha düşük LOD değerlerinin elde edilebileceği öngörülmektedir. Bu sayede H₂O₂ için son derece hassas ve seçici bir sensör geliştirilebileceği düşünülmektedir.

Yazar Katkı Beyanı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Etik Standartlar Beyanı

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar, bu makalede bildirilen çalışmayı etkilemiş gibi görünebilecek, bilinen rakip mali çıkarları veya kişisel ilişkileri olmadığını beyan ederler.

Kaynaklar

- Bouabdallaoui M., Aouzal Z., Ben JS., El Jaouhari A., Bazzaoui M., Lévi G., Aubard J., Bazzaoui EA. X-ray photoelectron and in situ and ex situ resonance Raman spectroscopic investigations of polythiophene overoxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2017; 21(12): 3519–3532.
- Corsino DC., Balela MDL. Room temperature sintering of printer silver nanoparticle conductive ink, *IOP Conference Series Material Science and Engineering* 2017; 264(1): 1-6.
- Hans M., Mathews S., Mücklich F., Solioz M. Physicochemical properties of copper important for its antibacterial activity and development of a unified model. *Biointerphases* 2016, 11(1): 018902-
- Hummers WS., Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *Journal of American Chemical Society* 1958, 80: 1339
- Khan M., Brunklaus G., Ahmad S. Probing the molecular orientation of chemically polymerized polythiophene-polyrotaxane via solid state NMR, *Arabian Journal of Chemistry* 2017; 10(5): 708–714.
- Kumar V., Gupta RK., Gundampati RK., Singh DK., Mohan S., Hasan SH., Malviya M. Enhanced electron transfer mediated detection of hydrogen peroxide using a silver nanoparticle-reduced graphene oxide-polyaniline fabricated electrochemical sensor. *RSC Advances* 2018; 8(2): 619–631.
- Li J., Liu CY. Ag/graphene heterostructures: Synthesis, characterization and optical properties. *European Journal Inorganic Chemistry* 2010; 1277-1248.
- Li S., Xiong J., Shen J., Qin Y., Li J., Chu F., Kong Y., Deng L. A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles decorated polyaniline/graphene composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2015; 132(37): 42409-42415.
- Li XG., Li J., Meng QK., Huang MR. Interfacial synthesis and widely controllable conductivity of polythiophene microparticles. *Journal of Physical Chemistry* 2009; 113(29): 9718-9727.

- Liu L., Zhou Y., Li, S., Xu M. The applications of metal–organic frameworks in electrochemical sensors. *Chem Electro Chem*. 2018; 5(1): 6-19.
- Mao Y., Bao Y., Gan S., Li F., Niu L. Electrochemical sensor for dopamine based on a novel graphene-molecular imprinted polymers composite recognition element. *Biosensor and Bioelectronics* 2011; 28(1): 291–297.
- Patel V., Kruse P., Selvaganapathy PR. Solid state sensors for hydrogen peroxide detection. *Biosensors* 2020; 11(9): 1-31.
- Rahmani F., Nouranian S., Chiew YC. 3D graphene as an unconventional support material for ionic liquid membranes: Computational insights into gas separations. *Cite This Industrial Engineering Chemistry Reserach* 2020; 59: 2203-2210.
- Senthilkumar B., Thenamirtham P., Kalai SR. Structural and electrochemical properties of polythiophene. *Applied Surface Science* 2011; 257(21): 9063–9067.
- Shaban M., Kholidy I., Ahmed GM., Negem M., Abd El-Salam HM. Cyclic voltammetry growth and characterization of Sn-Ag alloys of different nanomorphologies and compositions for efficient hydrogen evolution in alkaline solutions. *RSC Advance* 2019; 9(39): 22389–22400.
- Song XC., Wang X., Zheng YF. A hydrogen peroxide electrochemical sensor based on Ag nanoparticles grown on ITO substrate *Journal of Nanoparticle Research* 2011; 13: 5449-5455
- Stanković V., Đurđić S., Ognjanović M., Mutić J., Kalcher K, Stanković DM. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide amperometric sensor based on AgNp@GNR nanocomposites modified screen-printed carbon electrode *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2020; 876: 2-7
- Suna KR., Kaplan S., Ildan OS., Dudukcu MK. N-doped reduced graphene oxide/ZnO/nano-Pt composites for hydrogen peroxide sensing. *Material Chemistry and Physics* 2022; 280: 125792.
- Tuichai W., Karaphun A., Ruttanapun C. Ag nanomaterials deposited reduced graphene oxide nanocomposite as an advanced hybrid electrode material for asymmetric supercapacitor device. *Journal of Alloys Compdound* 2020; 849: 156516.
- Turunc E., Binzet R., Gumus I., Binzet G., Arslan H. Green synthesis of silver and palladium nanoparticles using *Lithodora hispidula* (Sm.) Griseb. (Boraginaceae) and application to the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide. *Materials Chemistry and Physics* 2017; 202: 310–319.
- Wang L. Wang E. A novel hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized on colloidal Au modified ITO electrode. *Electrochemistry Communications* 2004; 6(2): 225–229.
- Yu Y., Peng J., Pan M., Ming Y., Li Y., Yuan L., Liu Q., Han R., Hao Y., Yang Y., Hu D., Li H., Qian Z. A nonenzymatic hydrogen peroxide electrochemical sensing and application in cancer diagnosis. *Small Methods*. 2021; 5(5) :1–11.
- Yuvashree S., Balavijayalakshmi J. Graphene based nanocomposites for electrochemical detection of H₂O₂. *Materials Today Proceeding* 2019; 18: 1740–1745.

- Zhang T., Yuan R., Chai Y., Li W., Ling S. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on a polypyrrole nanowire-copper nanocomposite modified gold electrode. *Sensors* 2008; 8: 5141–5152.
- Zhang Y., Wang J., Qiu JX., Umair MM., Lu R., Zhang S., Tang B. Ag-graphene/PEG composite phase change materials for enhancing solar-thermal energy conversion and storage capacity. *Applied Energy*. 2019; 237: 83–90.
- Ziashahabi A., Prato M., Dang Z., Poursalehi R., Naseri N. The effect of silver oxidation on the photocatalytic activity of Ag/ZnO hybrid plasmonic/metal-oxide nanostructures under visible light and in the dark. *Science Report* 2019; 9: 1–13.
- Zong C., Wang M., Li B., Liu X., Zhao W., Zhang Q., Liang A., Yu Y. Sensing of hydrogen peroxide and glucose in human serum: Via quenching fluorescence of biomolecule-stabilized Au nanoclusters assisted by the Fenton reaction. *RSC Advance* 2017; 7: 26559–26565.



Implementing of Time Series Analysis Based Decision Support System for Traffic Density Monitoring

Ahmet YÜCEL^{1*}

¹Ankara Yıldırım Beyazıt University, Faculty of Applied Sciences, Department of Finance and Banking, 06650, Şereflikoçhisar/Ankara

¹<https://orcid.org/0000-0002-2364-9449>

* Corresponding author: ayucel@ybu.edu.tr

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 24.05.2022

Accepted: 10.10.2022

Published online 05.07.2023

Keywords:

LSTM

GRU

Time series analysis

Decision support systems

Artificial neural network

In direct proportion to developments in bandwidth technologies for Internet data transmission networks, the use of the internet in daily life is becoming more common. The concept of the Internet of Things (IoT) refers to the new technological ecosystem consisting of numerous objects that can be added to these technologies. One of the most important visions of the IoT is the concept of a smart city. This concept, which means that every component in cities, from communications to transportation, is connected to the internet and controlled and monitored by artificial intelligence-based computer algorithms, promises to ensure that increasingly crowded cities function in an orderly manner without descending into chaos. This study proposes a decision support system based on time series analysis that monitors traffic density in cities and makes future predictions. The proposed procedure is an Artificial Neural Network (ANN) based Time Series (TS) decision support technique. The study used the number of vehicles passing by three randomly selected junctions every hour as data. The relative effects of vehicle density at the junctions were calculated and traffic flow models were designed. The most appropriate traffic flow model is determined based on the accuracy of the forecast data provided by the models created. When the data are considered stable, predictions can be made with 93% accuracy for the ANN-based TS models J1 and J2 and 66% for J3. For the dynamic model, according to the design of the traffic flow, it was found that the model of serially connected traffic between the junctions has the highest accuracy with a joint mean value of 0.86.

Trafik Yoğunluğunun Takibi için Zaman Serileri Analizi Tabanlı Karar Destek Sisteminin Uygulanması

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 24.05.2022

Kabul tarihi: 10.10.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

LSTM

GRU

Zaman serileri analizi

Karar destek sistemleri

Yapay sinir ağları

ÖZ

İnternet veri aktarım ağ bant genişliği teknolojilerindeki gelişmelerle doğru orantılı olarak, internetin günlük hayatta kullanımı daha yaygın hale gelmektedir. Nesnelerin interneti (IoT) kavramı, bu teknolojilere eklenilebilecek sayısız nesnenin oluşturduğu yeni teknolojik ekosistemi ifade etmektedir. IoT kavramının en önemli vizyonlarının başında akıllı şehir konsepti gelmektedir. Şehirlerde, iletişimden ulaşımaya kadar her bir bileşenin internete bağlı şekilde, yapay zekaya dayalı bilgisayar algoritmalarıyla kontrol ve takip edilmesi anlamına gelen bu konsept, gittikçe daha kalabalık hale gelen şehirlerin, bir kaosa girmeden düzen içinde işlemlerini sağlamayı vaat etmektedir. Bu çalışmada, şehir trafik akış yoğunluğunu takip eden ve geleceğe

yönelik öngörüler sağlayan, zaman serisi analizine dayalı bir karar destek yöntemi önerilmektedir. Önerilen yaklaşım, yapay sinir ağı tabanlı bir zaman serisi karar destek yöntemidir. Çalışmada şehir trafiğinde belirlenen rastgele kavşaklardan, saatlik geçen araç sayıları veri olarak kullanılmıştır. Kavşakların sahip olduğu araç yoğunluğunun bağıl etkileri hesaplanmış ve trafik akışıyla ilgili modeller tasarlanmıştır. Oluşturulan modellerin sağladığı tahminsel verilerin doğruluk oranına göre en uygun trafik akış modeli belirlenmektedir. Veriler sabit kabul edildiğinde, yapay sinir ağı tabanlı zaman serisi modelleri J1 ve J2 için %93 ve J3 için %66 doğrulukla tahminler yapılabilmektedir. Dinamik veri modeli için, bağıl etkileşime sahip trafik akışı tasarımına göre, kavşaklar arasında seri bağlı trafik modelinin 0.86 ile en yüksek doğruluğa sahip olduğu bulunmuştur.

To Cite: Yücel A. Implementing of Time Series Analysis Based Decision Support System for Traffic Density Monitoring. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1137-1158.

Introduction

Urban problems resulting from inadequate infrastructure increase as the population living in cities increases (Kuddus et al., 2020). One of the biggest problems, especially in big cities, is traffic. Collecting and analyzing data is becoming more and more important to solve traffic problems in major cities. Control centers immediately analyze traffic data from thousands of camera systems distributed throughout the city in an attempt to manage urban traffic (Xing et al., 2022). In addition to information obtained from major junctions, data can also be obtained from vehicles' navigation devices and GPS (Espinosa et al., 2019). This type of continuously generated data needs to be collected and analyzed simultaneously. After the data are evaluated using various analysis tools, some solutions are developed and measures are taken to ensure that the traffic flows smoothly and that the passengers travel safely (Chen et al., 2021).

The traffic problem is not a new phenomenon. Local governments have been trying to develop different solutions in this regard for a long time. One of the most popular solutions was to build more roads, to reduce congestion and make it easier for people to move around the city (Karimi et al., 2022). However, these solutions have proven insufficient and ineffective (Nugmanova et al., 2019) as we have seen that the more roads are built, the more cars are on them.

The city is like a living organism that evolves and changes with the people living in it. Cities are becoming smarter and more connected with the development of technology. The idea of a smart city is so that it can use data to make decisions on how best to manage its resources and infrastructure, which in turn will reduce environmental impacts and energy usage.

Traffic monitoring is the process of collecting data on traffic flows and analyzing it with the help of artificial intelligence. In order to make the traffic of the city more efficient, smart cities are implementing technology that can be used to monitor traffic flow. One of these implementations is the use of traffic flow junctions. Junctions are a critical part of any city's traffic infrastructure. Traffic flow junctions are the intersections of two or more roads. These junctions are usually controlled by

traffic lights, roundabouts, or stop signs, but they can also be controlled by other devices like an automated system (Masduzzaman et al., 2022). They help to regulate the flow of traffic and in turn keep the city running smoothly (Ahmed et al., 2020). They also report how many vehicles have passed through that point of the city in a given period and predict when it will be busy or not (Ahmed et al., 2020).

The Internet of Things (IoT) is a new hub of integrated electronic devices and software that allows objects to collect and exchange data between the components of the hub. (Ponnusamy et al., 2021). The use of IoT devices has been on the rise in recent years. This is because more and more people are getting connected to the internet and they want to be able to control their appliances from a distance. IoT devices are also used in smart cities (Ponnusamy et al., 2021). They can be used for traffic data, numbers of vehicles per hour, parking spaces, water levels etc (Ponnusamy et al., 2021). This type of technology is important because it helps make sure that traffic flows smoothly, which makes the city more efficient and less stressful for drivers (Bearn et al., 2018). IoT devices also help monitor pollution levels by predicting when they will increase or decrease based on the number of cars going through a junction at any given time (Shahid et al., 2021). The process starts with collecting data on when and where the cars are traveling. Data collection is done using sensors or cameras installed in vehicles. The data collected by the tracking devices can then be stored and analyzed by artificial intelligence algorithms so that the city administration can take necessary actions to improve the quality of life in that area. Also the tracking data is used to optimize traffic flow, reduce emissions, and make the city greener (Shahid et al., 2021).

Data analysis is a very broad term that covers many different fields, from statistics to machine learning, from business intelligence to predictive analytics. Data analysts can work in any industry or company that relies on large amounts of data. TS analysis is a very common type of data analysis which involves looking at trends over a period of time. Traffic flow data analysis is a complex task, which requires a lot of time and technical support. An artificial neural network (ANN) is one of the most widely used machine learning algorithms inspired by the structure and function of the biological neural network (Dey, 2016). The first neural network was developed in 1943 by Warren McCulloch and Walter Pitts (McCulloch et al., 1943). It was an abstract mathematical model that could be used to solve logical problems. In the late 1940s, Donald Hebb came up with a learning rule for neural networks called Hebbian learning (Lim, 2021), which is still widely used today.

ANN are used to analyze traffic flow data in order to forecast future traffic flow. Neural networks are made up of nodes, which are like neurons in the human brain (He et al., 2021). The connections between nodes resemble synapses in our brains (Grosan et al., 2011). The connections can be either weighted or unweighted, depending on how the ANN was trained to work. The ANN use the past and present traffic flow data to predict future traffic patterns. Neural networks can be used for data analysis

and time series forecasting which is one of the most popular techniques for prediction in artificial intelligence.

This paper will discuss the use of ANN to predict traffic patterns in a city. The use of ANN based TS will help in understanding the traffic patterns and finding out the intersections that have high traffic volume. This is done by collecting data from junctions and intersections, then creating a model based on that data and predicting future results based on it.

Related work

Time series (TS) analysis is a statistical procedure that is used to analyze data that has been collected over time. TS can be used to detect the trends existing in data and forecast future data. The data collected in TS analysis can be anything from stock prices (Liang et al., 2013; Wu et al., 2022), to website services (Singh et al., 2020), or even patients who are diagnosed with a disease (Li et al., 2022). A TS is a sequence of data points in chronological order. ANN are a type of machine learning algorithm that can be used to analyze time series data. Withington et al. analyzed a TS of data on the dog's searching behavior when it pressed its nose against the sample cup to smell the contents, which were generated by pressure sensors to detect the dog's response to various diseases for which the dog was trained. The goal of this study was to determine whether ANN could be used to classify sensor generated data when sniffing samples. ANN MLP-based TS model performed best among the four different neural network architectures (Withington et al., 2021).

Decision support systems (DSS) are computerized tools that are designed to provide information and advice to help people make better decisions. They are used in a wide range of industries, including healthcare (Govindan et al., 2020), finance (Soni et al., 2022), and manufacturing (Mumali, 2022). DSS can be classified into two types; expert and interactive systems. ANN-based TS models are expert decision support systems.

Pattern recognition can be used to identify patterns in time series data (Jastrzebska, 2022), such as stock prices or weather data. This can be done by looking for repeating patterns in the data, such as peaks or troughs. Chhajer et al. proposes an outline of AI and ML as predictive instruments in the stock market. Also, they give some application of ANN, in the stock market prediction (Chhajer et al., 2022).

Time series can be used to predict future events, such as the next stock market crash (Wu et al., 2022) or the next flu epidemic, to analyze past events, such as how long it takes for a new product to reach its peak sales, to find patterns in data, such as when people are most likely to buy a certain product, to find trends in data, such as whether people are buying more or less of a certain product over time. Wu et al. analyzes the consequences of business digital transformation on stock price crash risk. They detected that the transformation can remarkably reduce market crash risk (Wu et al., 2022). Wang et

al. developed a TS prediction model of Covid-19 pandemic. This study highlights the significance of preventative steps to control and reduce the spread of the disease (Wang et al., 2020).

Huang et al. presents a new concept for traffic flow modeling anointed Time Series Decomposition (TSD). TSD functions as pattern recognition tool such that it extracts the systematic pattern of traffic flow and introduces a illustrated motivations for each pattern (Huang et al., 2022). Bijl et al. examine the significant consequences of the COVID-19 on the traffic flow rate and introduces a comparison of methods for the TS prediction of Traffic Flow Rate at hourly and daily intensity levels. In addition, Bijl et al. propose some models to eliminate the future consequences of the pandemic (Bijl et al., 2022). Lim et al. propose a TS model that forecasts future values for different types of shipment traffic based on a deep learning method (Lim et al., 2021).

The rest of the article is organized as follows. Chapter 3 provides details on the data and analysis methodology. In Chapter 4, the results of the proposed machine learning models are shared. Chapter 5 provides an overview of the results obtained and some suggestions for future work.

Material and Methods

The structured data used in this study were obtained from Kaggle.com, a subsidiary of Google LLC, a major statistical analysis platform that makes data available online worldwide, and where data scientists share machine learning ideas. The data contains the total number of vehicles passing 3 different junctions per hour (00:00 - 23:00) in an anonymous city between January 2015 and June 2017. It contains a total of 43,776 cases.

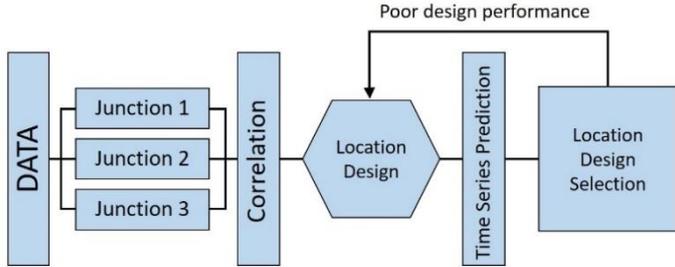


Figure 1. Methodology

Decision making is the process of selecting a course of path from among multiple alternatives. The best path is the one that minimizes the total cost of process. The decision making process can be broken down into three steps: problem identification, goal setting, and solution evaluation. The first step in the decision making process is to identify the problem or issue at hand. The second step is to set goals for what you want to achieve by solving this problem or issue. The third step in the decision making process is to evaluate possible solutions and choose one that best meets your goals. In this study, a novel decision-making methodology (as depicted in Figure 1) based on time series analysis is

proposed. This approach consists of three sequential steps. In the first step, data are collected and classified by junctions. In the second step, the correlation values between junctions are calculated. The correlation information was used to determine the extent to which vehicle traffic of one junction affects the vehicle traffic of other junctions. This can be expressed as the relative effect of the locations of the junctions. In the third stage, the first 27-month portion of the data covering a 30-month period was set as the training set and the last 3-month portion was set as the testing set. TS Models trained on the training set were applied to the testing set. The similarity ratio between the predicted and actual (observational) values indicates the performance of the models. Models with acceptable performance are used in location design selection. In cases where the performance of the models is not sufficient, the location designing step is repeated and new designs are created and the TS step is restarted.

Machine learning methods. Machine learning models (ML) are built through experimental iterations. Each iteration can be expressed as a trial-and-error experimental step. Therefore, the performance of the model largely depends on the quality of the data set. In this study, the TS algorithm was used as the ML method. TS is a probability distribution model of observations that has some characteristic features that repeat at fixed intervals. These intervals are generally expressed as trends or seasonality. The main goal of a TS model is to reveal these two time-based components. Trend refers to the periodic increase or decrease in observed values. Seasonality, daily, monthly, yearly, etc., can be expressed as a distinct distribution pattern that repeats at fixed time intervals.

The seasonality variables are Daily_D and Monthly_D. Daily_D shows the change in the number of vehicles passing through the junctions on consecutive days and at the same time of day. Monthly_D shows the change in the number of vehicles passing through the junctions in the same month of the year.

Results and Discussion

The dataset consists of a total of 43,776 cases evenly distributed among 3 junctions. There are 14,592 cases per junction, recorded every hour on a daily basis. The number of vehicles passing through the junctions is recorded under the variables V_J1, V_J2, and V_J3 for junction 1 (J1), junction 2 (J2), and junction 3 (J3), respectively. The average daily number of vehicles passing the junctions was 45.05, 14.25, and 13.69, respectively, for a total of 608 cases for each hour.

Table 1. Descriptive Statistics

*M: Multiple Mode

	Daily_D	N	Mean	Med.	Mode	Freq. of Mode	Min.	Max.	Var.	Std.Dev.	Skew.	Kurtosis
V_J1	00:00	608	45.74	44	35	20	13	92	331.28	18.20	0.26	-0.90
	01:00	608	39.16	37	28	19	12	81	242.07	15.56	0.30	-0.88
	02:00	608	33.91	32	18	22	5	69	187.44	13.69	0.25	-0.99
	03:00	608	29.43	27	22	26	6	57	146.12	12.09	0.29	-1.06
	04:00	608	25.65	23	18	40	8	48	108.36	10.41	0.31	-1.10
	05:00	608	24.07	23	17	36	6	47	95.54	9.77	0.25	-1.06
	06:00	608	26.08	25	17	29	7	53	123.18	11.10	0.33	-1.02
	07:00	608	29.53	27	27	24	7	59	157.77	12.56	0.36	-0.94
	08:00	608	32.74	31	31	25	8	67	192.44	13.87	0.33	-0.91
	09:00	608	39	37	36	18	8	78	240.76	15.52	0.37	-0.74
	10:00	608	49.53	47	50	18	11	107	402.79	20.07	0.51	-0.42
	11:00	608	56.19	53	M.	19	10	136	599.75	24.49	0.57	-0.28
	12:00	608	57.25	54.50	41	15	12	129	643.88	25.37	0.51	-0.49
	13:00	608	51.08	48	34	17	11	118	489	22.11	0.53	-0.48
	14:00	608	54.73	50	42	17	11	143	635.44	25.21	0.60	-0.30
	15:00	608	54.22	50	M.	15	11	134	621.12	24.92	0.56	-0.46
	16:00	608	51.91	49	50	15	10	134	552.14	23.50	0.60	-0.23
	17:00	608	51.85	49	M.	16	13	135	541.86	23.28	0.59	-0.12
	18:00	608	55.41	52	28	17	12	141	602.53	24.55	0.55	-0.22
	19:00	608	58.80	57	M.	17	13	156	623.63	24.97	0.53	-0.25
20:00	608	57.40	55	39	16	15	126	577.22	24.03	0.38	-0.76	
21:00	608	54.54	52	34	18	15	114	511.92	22.63	0.33	-0.89	
22:00	608	52.96	51	37	20	14	104	458.64	21.42	0.29	-0.97	
23:00	608	50.09	49	M.	16	14	99	398.59	19.96	0.26	-0.92	
ALL	14592	45.05	40	35	294	5	156	529.38	23.01	0.80	0.19	
V_J2	00:00	608	15.66	14	14	51	2	38	50.86	7.13	0.98	0.46
	01:00	608	14.12	13	12	52	1	35	43.48	6.59	0.83	0.03
	02:00	608	13	12	12	58	1	30	34.13	5.84	0.84	-0.05
	03:00	608	11.47	10	80	78	2	26	23.75	4.87	0.69	-0.24
	04:00	608	10	9	80	74	2	21	16.54	4.07	0.65	-0.33
	05:00	608	9.22	8	60	82	1	20	14.37	3.79	0.71	-0.03
	06:00	608	9.26	8	60	77	3	23	15.83	3.98	0.75	-0.04
	07:00	608	10.06	9	90	76	2	23	19.35	4.40	0.82	0.12
	08:00	608	10.75	10	M.	65	2	25	21.69	4.66	0.79	0.06
	09:00	608	11.61	11	90	65	2	26	25.09	5.01	0.80	0.10
	10:00	608	13.03	12	10	61	1	32	32.27	5.68	1	0.61
	11:00	608	14.62	14	14	53	1	36	46.58	6.82	1.06	0.84
	12:00	608	15.66	14.50	15	54	2	45	58.42	7.64	1.23	1.35
	13:00	608	14.66	13	11	48	2	39	51.97	7.21	1.17	1.06
	14:00	608	16.31	15	16	47	1	43	71.59	8.46	1.15	0.99
	15:00	608	16.80	15	14	40	1	47	74.05	8.61	1.09	0.83
	16:00	608	16.49	15	13	43	2	43	63.81	7.99	1.06	0.82
	17:00	608	16.43	15	14	50	3	47	61.09	7.82	1.05	0.92
	18:00	608	16.78	15	15	44	1	43	71.17	8.44	1.16	1.04
	19:00	608	17.88	16	17	48	2	48	77.33	8.79	1.23	1.29
20:00	608	18.06	16	17	40	3	48	74.46	8.63	1.10	0.76	
21:00	608	17.24	16	10	43	3	41	64.58	8.04	0.97	0.28	
22:00	608	16.82	15	M.	53	1	40	56.52	7.52	0.93	0.21	
23:00	608	16.17	15	11	44	1	41	53.58	7.32	0.95	0.38	
ALL	14592	14.25	13	10	1032	1	48	54.78	7.40	1.29	1.78	
V_J3	00:00	608	14.17	12	11	59	1	109	100.70	10.04	3.55	21.53
	01:00	608	9.86	9	10	61	1	51	25.48	5.05	1.84	8.60
	02:00	608	8.06	8	70	79	1	31	12.97	3.60	1.09	3.81
	03:00	608	6.78	7	70	88	1	19	8.77	2.96	0.64	0.78
	04:00	608	5.98	6	60	98	1	16	6.20	2.49	0.48	0.27
05:00	608	5.69	6	60	118	1	15	5.39	2.32	0.55	0.69	

06:00	608	6.24	6	50	110	1	19	7.63	2.76	0.88	1.74
07:00	608	7.55	7	70	84	1	26	12.52	3.54	1.21	3.12
08:00	608	9.06	9	90	66	1	36	19.95	4.47	1.30	4.04
09:00	608	11.43	10.50	90	57	1	53	38.10	6.17	1.89	7.21
10:00	608	15	14	12	47	1	61	65.25	8.08	1.49	4.29
11:00	608	17.19	16	17	46	1	57	76.75	8.76	1.10	2.26
12:00	608	17.71	17	13	37	2	54	76.50	8.75	0.85	1.20
13:00	608	16.05	15	13	46	2	57	61.71	7.86	0.82	1.32
14:00	608	17.57	16	15	38	1	162	108.92	10.44	4.82	60.18
15:00	608	17.37	16	15	38	1	83	79.15	8.90	1.26	5.53
16:00	608	16.88	16	15	44	2	71	76.42	8.74	1.59	6.63
17:00	608	16.90	16	20	37	1	62	74.87	8.65	1.10	2.37
18:00	608	17.93	16	13	41	1	132	156.09	12.49	3.76	23.99
19:00	608	19.13	16	14	32	2	180	218.53	14.78	3.80	27.99
20:00	608	20.20	15	14	40	1	173	360.14	18.98	3.35	15.29
21:00	608	18.72	15	10	35	2	125	246.13	15.69	2.91	11.59
22:00	608	17.39	15	12	38	2	111	135.44	11.64	2.57	12.96
23:00	608	15.80	14	12	46	1	77	87.38	9.35	1.66	5.08
ALL	14592	13.69	11	60	962	1	180	108.91	10.44	3.49	27.36

When the daily averages are examined, it is observed that the lowest daily density occurs at all junctions between 04:00 and 05:00. The average daily vehicle densities between these hours were 24.07, 9.22, and 5.69, respectively. Similarly, the highest daily vehicle density is observed between 19:00 and 20:00. The average number of vehicles between these hours were 58.80, 18.06, and 20.20, respectively. The aggregated results are presented in Table 1 and also summarized in Figure 2.

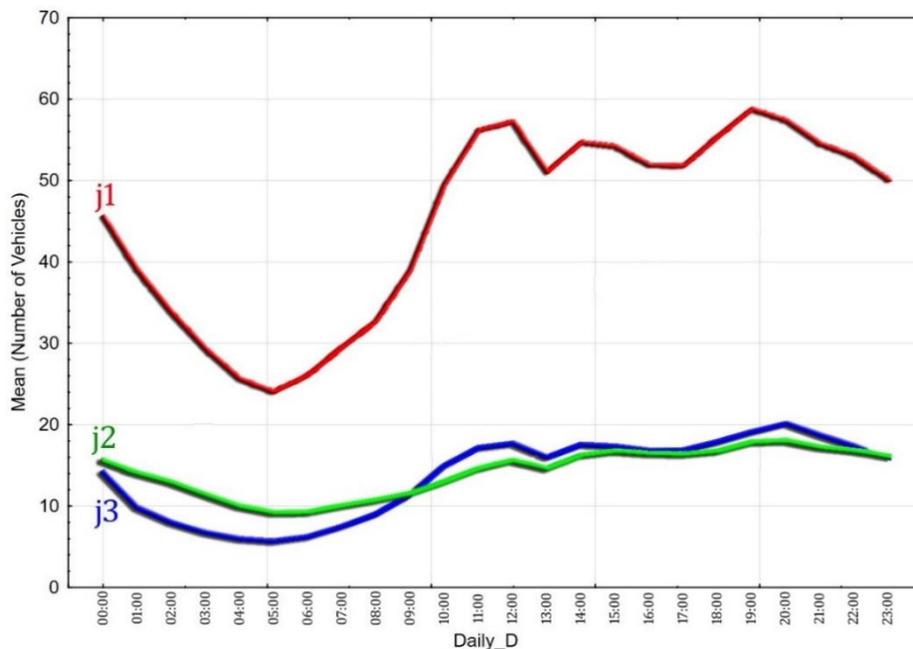


Figure 2. The average daily vehicle numbers per hour

A vehicle may pass through more than one junction during its journey. Some of them are successively located on the same route, while others are located on independent routes. By calculating the correlation values between the junctions, an attempt was made to understand the relative position of the junctions. A strong or high correlation means that there is a strong linear relationship between the

two variables. Table 2 shows the correlation values between variables V_J1, V_J2, and V_J3. The correlation values highlighted in red (at a confidence level of $\alpha = 0.05$) are correlations that were found to be statistically significant according to the correlation analysis. The results show that there is a statistically significant but not very strong correlation of 0.53 and 0.43 between V_J3 and V_J1 and V_J2, respectively. On the other hand, there is a statistically significant and strong correlation of 0.87 between V_J1 and V_J2. These results imply that a linear or non-linear model based on these two variables has a high accuracy.

Table 2. Correlation scores (all day)

	V_J2	V_J3
V_J1	0.87	0.53
V_J2		0.43

When the correlation between the junctions was calculated separately by specific times of day, it was found that the correlation between V_J1 and V_J2 ranged from 0.79 to 0.89. The correlation weakened between 04:00 and 05:00 when the traffic density decreased and strengthened in the hours when the traffic density increased. Especially, between 15:00 and 17:00, the correlation value reached the highest level. It was found that the correlation of V_J3 with V_J1 and V_J2 ranged from 0.25 –0.55 and 0.14 –0.51, respectively. It was observed that the correlation of V_J3 with V_J1 and V_J2 decreased to the lowest values between 19:00 and 21:00, when the daily traffic density was the highest. The aggregated results are presented in Table 3.

Table 3. Correlation scores (hourly)

Time (a.m)	V_J2	V_J3	Junction	V_J2	V_J3	Time (p.m)
00:00	0.87	0.32	V_J1	0.86	0.53	12:00
		0.25	V_J2		0.48	
01:00	0.87	0.45	V_J1	0.86	0.52	13:00
		0.39	V_J2		0.45	
02:00	0.84	0.47	V_J1	0.88	0.51	14:00
		0.39	V_J2		0.48	
03:00	0.82	0.51	V_J1	0.89	0.55	15:00
		0.41	V_J2		0.51	
04:00	0.79	0.49	V_J1	0.89	0.48	16:00
		0.39	V_J2		0.43	
05:00	0.79	0.48	V_J1	0.89	0.52	17:00
		0.36	V_J2		0.49	
06:00	0.81	0.47	V_J1	0.88	0.41	18:00
		0.41	V_J2		0.36	
07:00	0.84	0.46	V_J1	0.86	0.32	19:00
		0.40	V_J2		0.24	
08:00	0.84	0.47	V_J1	0.88	0.25	20:00
		0.40	V_J2		0.14	
09:00	0.83	0.40	V_J1	0.87	0.27	21:00
		0.34	V_J2		0.17	
10:00	0.84	0.43	V_J1	0.86	0.34	22:00
		0.41	V_J2		0.27	
11:00	0.85	0.48	V_J1	0.88	0.39	23:00
		0.43	V_J2		0.33	

It is a natural routine of city life that traffic density increases or decreases at certain times of the day for reasons such as work, education, health, etc. Also, traffic density increases or decreases at certain times of the year for reasons such as school, vacations, tourism, etc. The correlation between V_J1 and V_J2 ranged from 0.69 to 0.94 when calculated on a monthly basis. The correlations of V_J3 with V_J1 and V_J2 were found to vary between 0.30 – 0.78 and 0.20 – 0.74. respectively. It was found that the ranges calculated on a monthly basis are larger than the ranges of the correlation values obtained in the calculation on a daily basis. This indicates that the change in traffic density during certain periods of the year (consecutive months) is greater than the change at certain times of the day. While the correlation between V_J1 and V_J2 drops to its lowest value in August, it reaches its highest values in May - June. Similarly, the correlations of V_J3 with V_J1 and V_J2 decrease to their lowest value in July and reach their highest value in June. The aggregated results can be found in Table 4.

Table 4. Correlation scores (monthly)

Monthly D	V_J2	V_J3	Junction	V_J2	V_J3	Monthly D
January	0.88	0.55	V_J1	0.82	0.30	July
		0.50	V_J2		0.20	
February	0.87	0.47	V_J1	0.69	0.50	August
		0.41	V_J2		0.40	
March	0.92	0.54	V_J1	0.81	0.53	September
		0.44	V_J2		0.40	
April	0.92	0.55	V_J1	0.81	0.44	October
		0.44	V_J2		0.30	
May	0.93	0.50	V_J1	0.87	0.54	November
		0.43	V_J2		0.44	
June	0.94	0.78	V_J1	0.80	0.68	December
		0.74	V_J2		0.49	

The correlation analysis shows that there is a strong and linear relationship between V_J1 and V_J2. This indicates that J1 and J2 are affected by the same traffic flow. Furthermore, since it is known that J1 has more vehicles than J2, the following possible sequences for the locations of J1, J2, and J3 with respect to traffic flow are obtained (as shown in (a) and (b) of Figure 3 and (c), (d), (e), and (f) of Figure 4):

1. J1 and J2 are connected in series and J3, J1 and J2 are connected in parallel. The traffic flow is in the direction $J1 \rightarrow J2$. There is an outflow to the 4th junction between J1 and J2.
2. J1 and J2 are connected in series and J3, J1 and J2 are connected in parallel. The traffic flow is in the direction of $J2 \rightarrow J1$. There is an inflow from the 4th junction between J1 and J2.

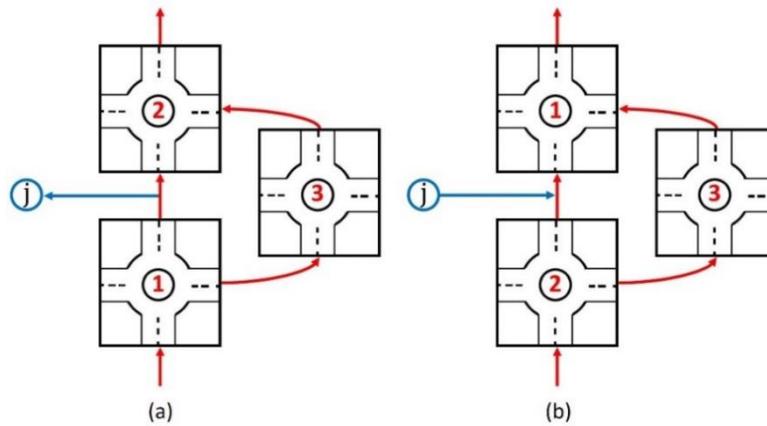


Figure 3. Parallel connected traffic flow models

3. J1, J2 and J3 are connected in series. The traffic flow is in the direction $J1 \rightarrow J2 \rightarrow J3$. There is an outflow to the 4th junction between J1 - J2 and J2 - J3.
4. J1, J2 and J3 are connected in series. The traffic flow is in the direction of $J2 \rightarrow J1 \rightarrow J3$. There is an inflow from the 4th junction between J2 and J1. There is an outflow toward the 4th junction between J1 and J3.
5. J1, J2 and J3 are connected in series. The traffic flow is in the direction of $J3 \rightarrow J1 \rightarrow J2$. There is an inflow from the 4th junction between J3 and J1. There is an outflow toward the 4th junction between J1 and J2.
6. J1, J2 and J3 are connected in series. The traffic flow is in the direction $J3 \rightarrow J2 \rightarrow J1$. There is an inflow from the 4th junction between J3 - J2 and J2 - J1.

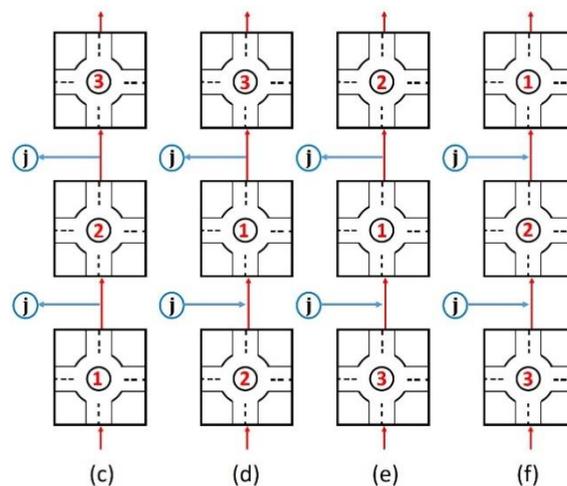


Figure 4. Serial connected traffic flow models

The artificial neural network (ANN) based TS algorithm used in this study predicts the number of vehicles for the three junctions. The ANN is trained on the input data and then it predicts the output values for new input data. The ANN learns from the training set and improves its prediction accuracy with each iteration. The performance of the models is measured using the correlation coefficient as a similarity measure. In addition to the above traffic flow models, decision making models based on TS were built for different variables and with different ANN network models. In the TS models, V_J1, V_J2, and V_J3 were assigned as dependent variables and other variables were assigned as independent variables. In all models, the first 27 months of data were used to train the models, and the trained models were applied to the last 3 months of data. The similarity between the observed data and the model-based predicted data shows the performance of the model. The most successful ANN-based TS network models for estimating V_J1, V_J2, and V_J3 are MLP 38-8-1, MLP 38-6-1, and MLP 38-7-1, respectively, and the performance of the models was calculated to be 0.93, 0.93, and 0.66, respectively. In the design of the models, V_J2, V_J3, Daily_D, Monthly_D; V_J1, V_J3, Daily_D, Monthly_D; and V_J1, V_J2, Daily_D, Monthly_D are used as independent variables. Aggregated results are presented in Table 5 and also summarized in Figure 6.

Table 5. ANN-based TS network models

Index	Net. name	Test perf.	Test error	Train. algor. BFGS	Err. funct.	Hidden activ.	Output activ.	Dep. Var.	Indep. Var.	MAE	MAPE
1	MLP 38-8-1	0.93	44.79	39	SOS	Tanh	Tanh	V_J1	V_J2, V_J3, Daily_D, Monthly_D	7.27	0.11
2	MLP 37-3-1	0.91	59.49	17	SOS	Logi.	Exp.	V_J1	V_J2, Daily_D, Monthly_D	7.61	0.11
3	MLP 37-4-1	0.79	437.17	26	SOS	Tanh	Iden.	V_J1	V_J3, Daily_D, Monthly_D	25.58	0.37
4	MLP 36-8-1	0.77	749.96	7	SOS	Logi.	Logi.	V_J1	Daily_D, Monthly_D	33.97	0.50
5	MLP 38-6-1	0.93	10.74	38	SOS	Logi.	Iden.	V_J2	V_J1, V_J3, Daily_D, Monthly_D	3.79	0.16
6	MLP 37-8-1	0.93	17.43	12	SOS	Exp.	Exp.	V_J2	V_J1, Daily_D, Monthly_D	3.90	0.16
7	MLP 37-7-1	0.72	85.46	37	SOS	Logi.	Tanh	V_J2	V_J3, Daily_D, Monthly_D	11.30	0.46
8	MLP 36-9-1	0.68	106	33	SOS	Exp.	Exp.	V_J2	Daily_D, Monthly_D	12.70	0.52
9	MLP 38-7-1	0.66	33.4	79	SOS	Tanh	Tanh	V_J3	V_J1, V_J2, Daily_D, Monthly_D	5.03	0.29
10	MLP 37-6-1	0.66	33.89	72	SOS	Logi.	Iden.	V_J3	V_J1, Daily_D, Monthly_D	4.98	0.28
11	MLP 37-4-1	0.64	36.31	21	SOS	Tanh	Logi.	V_J3	V_J2, Daily_D, Monthly_D	5.19	0.30
12	MLP 36-6-1	0.59	54.59	15	SOS	Exp.	Iden.	V_J3	Daily_D, Monthly_D	6.49	0.37
13	MLP 38-8-2	0.93	44.80	39	SOS	Tanh	Tanh	V_J1	V_J2, V_J3, Daily_D, Monthly_D	4.17	0.40

The observed values of variables V_J1, V_J2, and V_J3 for the last 3 months (test set) are presented in Figure 5. The recurrent seasonal effect for each variable is also shown in the graph. The success of a TS model is measured by its ability to produce predictions that correlate strongly with observed values and reveal the seasonality pattern in the distribution of the data. The correlation values (model performance) of the model predictions are given in Table 5. In addition, the Mean Absolute Error (MAE) and Mean Absolute Percentage Error (MAPE) values for each model are presented in Table 5. In order to observe the evolution of the accuracy rates produced by the hidden layers, different activation, and hidden layer functions are investigated. The convolutional neural network (CNN) based on several activation functions were applied for the same combination dependent/independent variables. The results are presented in Table 6.

Table 6. Convolutional neural network (CNN) based on several activation functions.

CNN MLP Net. name	Train. perf.	Test perf.	Valid. perf.	Train. err.	Test err.	Valid. err.	Train. Algor. BFGS	Err. Funct.	Hidden activ.	Output activ.	MAE	MAPE
62-13-1	0.88	0.88	0.87	59.13	63.14	64.36	50	SOS	Iden.	Exp.	8.81	0.19
62-14-1	0.95	0.95	0.95	24.34	26.66	26.85	254	SOS	Logi.	Logi.	5.48	0.12
62-17-1	0.93	0.94	0.93	35.47	34.04	36.55	59	SOS	Exp.	Iden.	6.34	0.14
62-11-1	0.88	0.88	0.87	60.74	63.61	65.89	34	SOS	Iden.	Exp.	9.06	0.20
62-19-1	0.93	0.94	0.93	35.44	34.20	36.35	56	SOS	Exp.	Iden.	6.33	0.14
62-18-1	0.88	0.88	0.87	60.00	62.89	64.66	36	SOS	Iden.	Exp.	8.97	0.19
62-8-1	0.93	0.94	0.93	35.14	33.93	35.82	57	SOS	Exp.	Tanh	6.28	0.14
62-8-1	0.88	0.88	0.87	59.20	63.00	64.34	51	SOS	Iden.	Exp.	8.84	0.19
62-10-1	0.91	0.92	0.91	45.33	45.62	46.42	32	SOS	Iden.	Logi.	7.53	0.16
62-17-1	0.93	0.94	0.93	36.16	34.27	37.09	51	SOS	Exp.	Iden.	6.31	0.14
62-11-1	0.93	0.94	0.93	33.18	33.81	34.72	76	SOS	Exp.	Tanh	6.23	0.13
62-12-1	0.93	0.94	0.93	35.62	34.42	36.61	59	SOS	Exp.	Iden.	6.35	0.14
62-18-1	0.95	0.95	0.94	26.32	29.68	29.22	269	SOS	Exp.	Logi.	5.82	0.13
62-10-1	0.95	0.95	0.95	24.83	27.33	26.78	341	SOS	Logi.	Logi.	5.49	0.12
62-20-1	0.95	0.95	0.95	24.28	27.59	27.05	194	SOS	Tanh	Logi.	5.53	0.12
62-18-1	0.95	0.95	0.95	24.62	27.32	27.64	275	SOS	Tanh	Iden.	5.56	0.12
62-14-1	0.94	0.95	0.95	27.88	30.01	28.40	141	SOS	Exp.	Exp.	5.85	0.13
62-16-1	0.95	0.95	0.95	24.33	27.40	27.25	361	SOS	Logi.	Tanh	5.53	0.12
62-13-1	0.91	0.92	0.91	45.33	45.62	46.45	52	SOS	Iden.	Logi.	7.53	0.16
62-15-1	0.93	0.94	0.93	35.42	34.23	36.86	63	SOS	Exp.	Iden.	6.34	0.14

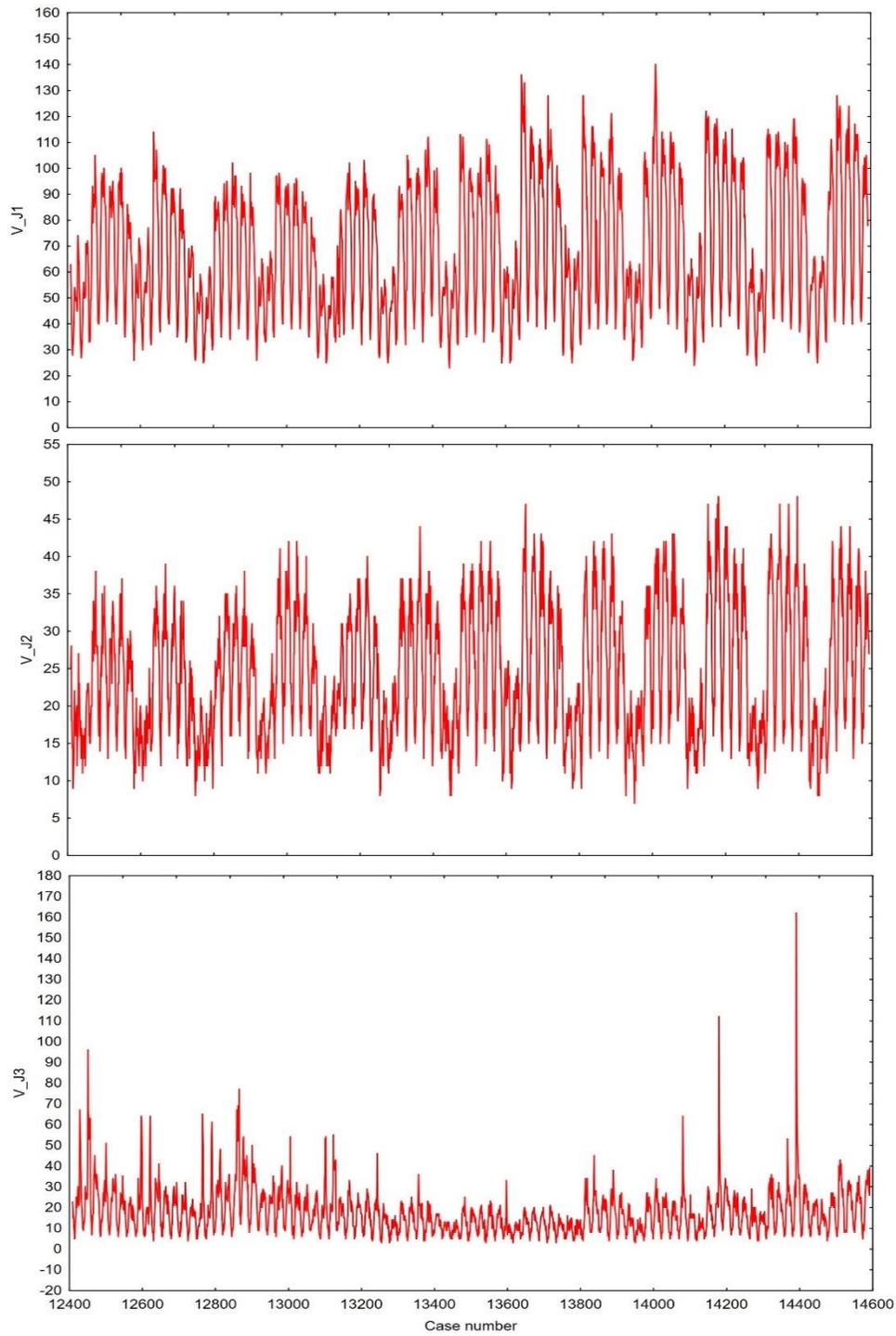


Figure 5. The observational values of V_J1, V_J2, and V_J3 in testing set

The visual results are also very useful to observe the seasonal effect. Figure 6 shows the plots generated based on the predicted data for each TS model. To observe the contributions of the continuous and categorical variables to the model, 4 different models were created with 4 different combinations of independent variables. These combinations are listed in the '*Indep. Var.*' column in Table 5. The TS models that provide the best predictions for V_J1, V_J2, and V_J3 are MLP 38-8-1, MLP 38-6-1, and MLP 38-7-1, respectively. It can be seen that the models largely provide the

distributions and seasonal patterns shown in Figure 5. For the later models, it is observed that although the model outputs are acceptable, they fail to detect the seasonal pattern.

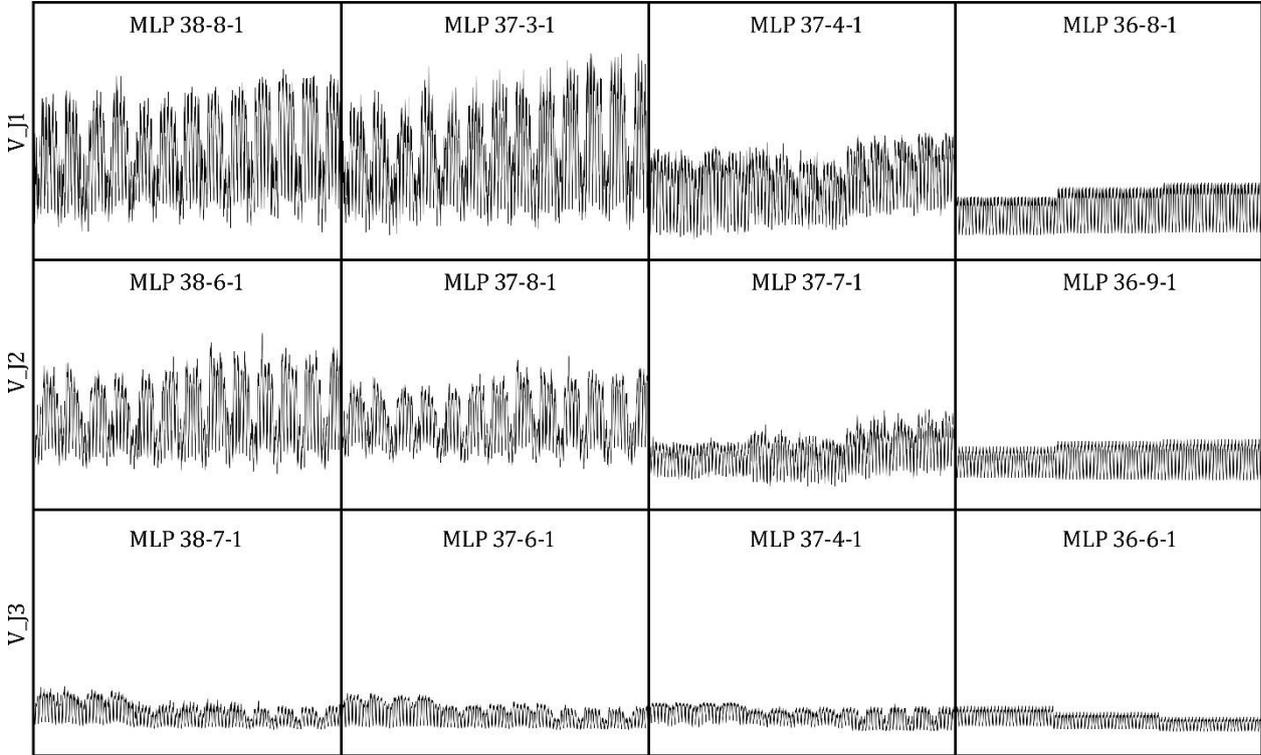


Figure 6. Line diagrams for the predictions of ANN-based TS network models

Assuming that the data are constant, predictions can be made with 93% accuracy for J1 and J2, and 66% for J3. However, if we consider that the data are accumulated in real time according to the traffic flow models shown in Figure 3 and Figure 4, we conclude that the models should be evaluated as connected nodes. In this case, the serially connected traffic model shown in Figure 4 (e) was found to have the highest accuracy with a joint mean of 0.86.

Also, in addition to CNN, other Recurrent-Neural-Networks (RNN) models; Gated Recurrent Unit (GRU), Long-Short-Term-Memory (LSTM), and bidirectional LSTM (bi-LSTM) are applied to predict the junction flow rates. In the proposed models, only the time variable was used as the independent variable, and the first 10,000 days of data were used as training and the remaining data as testing. For this purpose, models were created using Python codes written on Anaconda Jupyter Notebook. Results are presented in Tables 7, 8, and 9 for GRU, LSTM, and bi-LSTM, respectively.

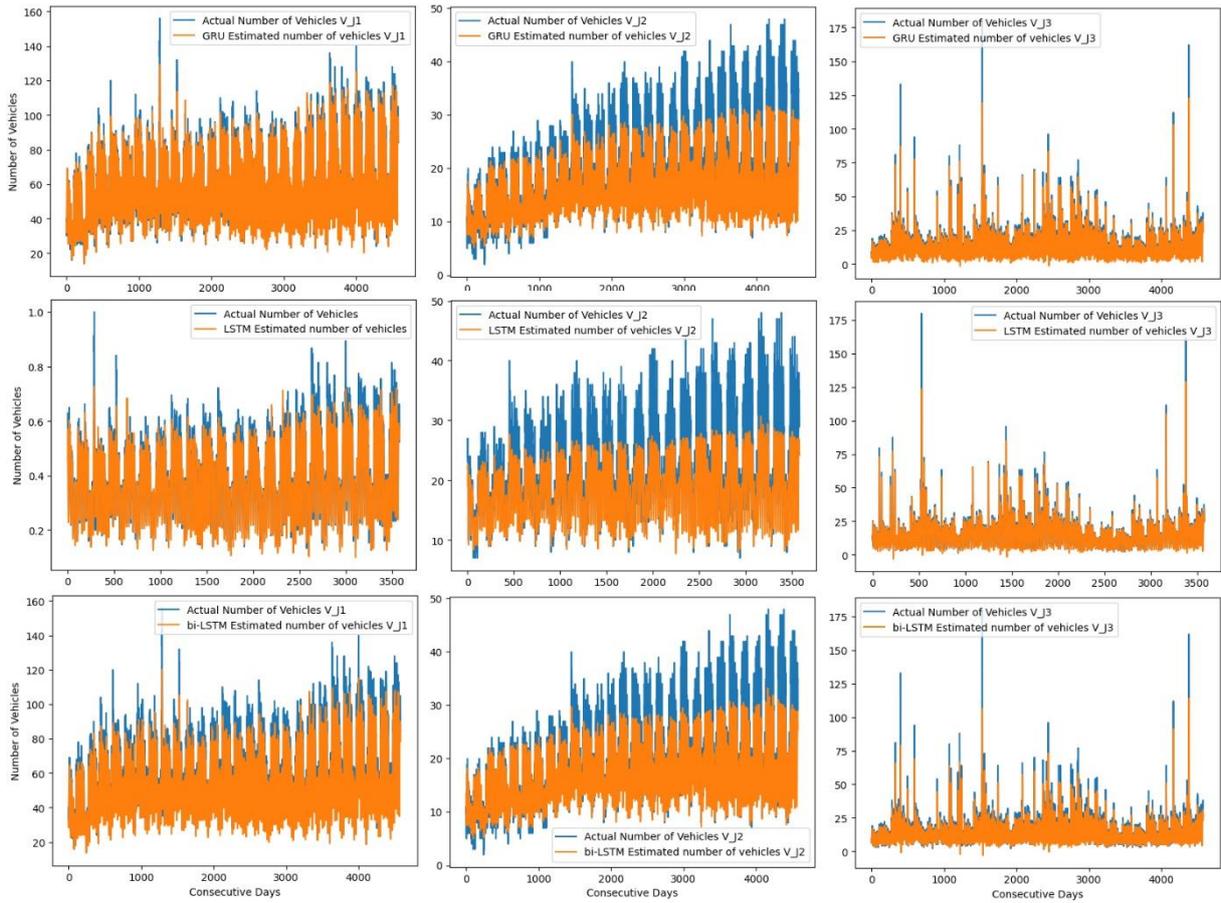


Figure 7. Plots of the TS based neural networks

In addition, the visuals showing the original and prediction data together are displayed in Figure 7 for all models. TS predictions based on the gated recurrent unit (GRU) models are presented in Table 7.

Table 7. TS predictions based on the gated recurrent unit models

Epoch	GRU - V_J1		GRU - V_J2		GRU - V_J3	
	Step Length	Loss	Step Length	Loss	Step Length	Loss
Epoch 1/23	39s 4ms/step	0.0016	43s 4ms/step	0.0033	4ms/step	0.0012
Epoch 2/23	36s 4ms/step	0.0013	36s 4ms/step	0.0028	4ms/step	9.62E+00
Epoch 3/23	36s 4ms/step	0.0011	36s 4ms/step	0.0028	4ms/step	9.31E+00
Epoch 4/23	38s 4ms/step	0.0011	36s 4ms/step	0.0028	4ms/step	9.27E+00
Epoch 5/23	41s 4ms/step	0.0010	35s 4ms/step	0.0028	4ms/step	8.96E+00
Epoch 6/23	35s 4ms/step	0.0010	35s 4ms/step	0.0028	4ms/step	8.81E+00
Epoch 7/23	37s 4ms/step	0.0010	35s 3ms/step	0.0028	5ms/step	8.79E+00
Epoch 8/23	42s 4ms/step	9.99E+00	35s 4ms/step	0.0028	5ms/step	8.65E+00
Epoch 9/23	37s 4ms/step	9.77E+00	35s 3ms/step	0.0027	5ms/step	8.66E+00
Epoch 10/23	42s 4ms/step	9.76E+00	35s 3ms/step	0.0027	5ms/step	8.64E+00
Epoch 11/23	42s 4ms/step	9.69E+00	36s 4ms/step	0.0027	5ms/step	8.56E+00
Epoch 12/23	47s 5ms/step	9.60E+00	35s 3ms/step	0.0027	5ms/step	8.63E+00
Epoch 13/23	44s 4ms/step	9.56E+00	35s 3ms/step	0.0027	6ms/step	8.62E+00
Epoch 14/23	43s 4ms/step	9.56E+00	35s 4ms/step	0.0027	5ms/step	8.64E+00
Epoch 15/23	43s 4ms/step	9.47E+00	35s 3ms/step	0.0027	5ms/step	8.55E+00
Epoch 16/23	38s 4ms/step	9.43E+00	35s 3ms/step	0.0027	5ms/step	8.56E+00
Epoch 17/23	42s 4ms/step	9.29E+00	35s 4ms/step	0.0027	5ms/step	8.52E+00
Epoch 18/23	43s 4ms/step	9.32E+00	35s 4ms/step	0.0027	5ms/step	8.41E+00
Epoch 19/23	44s 4ms/step	9.24E+00	35s 3ms/step	0.0027	5ms/step	8.38E+00

Epoch 20/23	43s 4ms/step	9.23E+00	35s 4ms/step	0.0027	5ms/step	8.42E+00
Epoch 21/23	42s 4ms/step	9.18E+00	35s 3ms/step	0.0027	5ms/step	8.43E+00
Epoch 22/23	38s 4ms/step	9.12E+00	35s 3ms/step	0.0027	5ms/step	8.47E+00
Epoch 23/23	39s 4ms/step	9.01E+00	35s 3ms/step	0.0027	5ms/step	8.39E+00

The results show that bi-LSTM models reduce the amount of loss in each iteration to lower levels than other models, with 8.83E+00, 0.0027, and 8.38E+00 for V_J1, V_J2, and V_J3, respectively. It shows that it has reached low loss values and is the most successful model. In Figure 7, the models' prediction values (Orange) and observational values (blue) are given together. The blue areas are reduced in Bi-LSTM. TS predictions based on the long-short-term-memory models are presented in Table 8.

Table 8. TS predictions based on the long-short-term-memory models

Epoch	LSTM - V_J1		LSTM - V_J2		LSTM - V_J3	
	Step Length	Loss	Step Length	Loss	Step Length	Loss
Epoch 1/23	65s 6ms/step	0.0017	58s 5ms/step	0.0033	55s 5ms/step	0.0011
Epoch 2/23	56s 5ms/step	0.0013	57s 5ms/step	0.0030	56s 5ms/step	9.69E+00
Epoch 3/23	62s 6ms/step	0.0012	57s 5ms/step	0.0029	57s 5ms/step	9.34E+00
Epoch 4/23	54s 5ms/step	0.0011	58s 5ms/step	0.0029	57s 5ms/step	9.03E+00
Epoch 5/23	52s 5ms/step	0.0011	58s 5ms/step	0.0029	56s 5ms/step	9.07E+00
Epoch 6/23	46s 4ms/step	0.0011	56s 5ms/step	0.0028	56s 5ms/step	8.82E+00
Epoch 7/23	59s 5ms/step	0.0011	59s 5ms/step	0.0028	55s 5ms/step	8.94E+00
Epoch 8/23	49s 4ms/step	0.0011	59s 5ms/step	0.0028	58s 5ms/step	8.92E+00
Epoch 9/23	48s 4ms/step	0.0010	56s 5ms/step	0.0028	56s 5ms/step	8.84E+00
Epoch 10/23	49s 4ms/step	0.0010	57s 5ms/step	0.0028	85s 8ms/step	8.84E+00
Epoch 11/23	42s 4ms/step	0.0010	57s 5ms/step	0.0028	67s 6ms/step	8.80E+00
Epoch 12/23	49s 4ms/step	0.0010	58s 5ms/step	0.0028	44s 4ms/step	8.79E+00
Epoch 13/23	44s 4ms/step	0.0010	56s 5ms/step	0.0028	41s 4ms/step	8.69E+00
Epoch 14/23	53s 5ms/step	9.84E+00	56s 5ms/step	0.0027	41s 4ms/step	8.62E+00
Epoch 15/23	57s 5ms/step	9.82E+00	56s 5ms/step	0.0027	41s 4ms/step	8.67E+00
Epoch 16/23	44s 4ms/step	9.83E+00	55s 5ms/step	0.0027	41s 4ms/step	8.63E+00
Epoch 17/23	46s 4ms/step	9.77E+00	66s 6ms/step	0.0027	41s 4ms/step	8.56E+00
Epoch 18/23	52s 5ms/step	9.69E+00	61s 6ms/step	0.0027	41s 4ms/step	8.57E+00
Epoch 19/23	46s 4ms/step	9.52E+00	58s 5ms/step	0.0027	41s 4ms/step	8.45E+00
Epoch 20/23	46s 4ms/step	9.56E+00	57s 5ms/step	0.0027	41s 4ms/step	8.58E+00
Epoch 21/23	49s 4ms/step	9.50E+00	57s 5ms/step	0.0027	41s 4ms/step	8.51E+00
Epoch 22/23	52s 5ms/step	9.46E+00	57s 5ms/step	0.0027	42s 4ms/step	8.51E+00
Epoch 23/23	63s 6ms/step	9.52E+00	61s 6ms/step	0.0027	41s 4ms/step	8.45E+00

Bi-LSTM provides less loss rates than LSTM. Also, bi-LSTM running time takes shorter than LSTM. TS predictions based on the bi-directional long-short-term-memory models are presented in Table 9.

Table 9. TS predictions based on the bi-directional long-short-term-memory models

Epoch	bi-LSTM - V_J1		bi-LSTM - V_J2		bi-LSTM - V_J3	
	Step Length	Loss	Step Length	Loss	Step Length	Loss
Epoch 1/23	56s 5ms/step	0.0016	57s 5ms/step	0.0032	54s 5ms/step	0.0011
Epoch 2/23	54s 5ms/step	0.0012	47s 5ms/step	0.0029	47s 5ms/step	9.54E+00
Epoch 3/23	53s 5ms/step	0.0011	48s 5ms/step	0.0029	48s 5ms/step	9.14E+00
Epoch 4/23	48s 5ms/step	0.0011	49s 5ms/step	0.0028	47s 5ms/step	8.80E+00
Epoch 5/23	54s 5ms/step	0.0010	49s 5ms/step	0.0028	48s 5ms/step	8.96E+00
Epoch 6/23	47s 5ms/step	0.0010	48s 5ms/step	0.0028	48s 5ms/step	8.71E+00
Epoch 7/23	49s 5ms/step	0.0010	48s 5ms/step	0.0028	48s 5ms/step	8.84E+00
Epoch 8/23	53s 5ms/step	9.88E+00	48s 5ms/step	0.0028	48s 5ms/step	8.62E+00
Epoch 9/23	50s 5ms/step	9.89E+00	48s 5ms/step	0.0027	48s 5ms/step	8.67E+00

Epoch 10/23	53s 5ms/step	9.61E+00	48s 5ms/step	0.0027	48s 5ms/step	8.63E+00
Epoch 11/23	50s 5ms/step	9.51E+00	48s 5ms/step	0.0027	48s 5ms/step	8.55E+00
Epoch 12/23	49s 5ms/step	9.44E+00	48s 5ms/step	0.0027	48s 5ms/step	8.57E+00
Epoch 13/23	47s 5ms/step	9.41E+00	49s 5ms/step	0.0027	49s 5ms/step	8.61E+00
Epoch 14/23	54s 5ms/step	9.29E+00	48s 5ms/step	0.0027	48s 5ms/step	8.52E+00
Epoch 15/23	47s 5ms/step	9.22E+00	48s 5ms/step	0.0027	50s 5ms/step	8.47E+00
Epoch 16/23	51s 5ms/step	9.21E+00	48s 5ms/step	0.0027	48s 5ms/step	8.56E+00
Epoch 17/23	53s 5ms/step	9.12E+00	49s 5ms/step	0.0027	48s 5ms/step	8.42E+00
Epoch 18/23	51s 5ms/step	9.02E+00	48s 5ms/step	0.0027	49s 5ms/step	8.43E+00
Epoch 19/23	49s 5ms/step	8.97E+00	48s 5ms/step	0.0027	48s 5ms/step	8.49E+00
Epoch 20/23	43s 4ms/step	8.96E+00	48s 5ms/step	0.0027	49s 5ms/step	8.44E+00
Epoch 21/23	44s 4ms/step	8.94E+00	48s 5ms/step	0.0027	49s 5ms/step	8.42E+00
Epoch 22/23	46s 5ms/step	8.85E+00	48s 5ms/step	0.0027	49s 5ms/step	8.44E+00
Epoch 23/23	46s 5ms/step	8.83E+00	49s 5ms/step	0.0027	49s 5ms/step	8.38E+00

Conclusion and future research recommendation

In this study, a novel estimation approach based on time series analysis is presented. In the study, the relationship between the number of vehicles passing through 3 random junctions in urban traffic every hour throughout the day was modeled. Accordingly, the relative effects of the traffic flow formed at the junctions were calculated and the corresponding models were designed. The proposed methodology is an ANN-based TS decision support approach. There are two seasonal variables in the data. One is Daily_D, which represents certain hours of the day, and the other is Monthly_D, which represents certain months (or periods) of the year. Using these variables, the correlation values between the traffic flows of Junctions were calculated. After the correlation analysis, it was found that there was a high correlation between J1 and J2 at any time of the day, with the correlation relationship being highest level, especially between 15:00 and 17:00. In addition, it was found that the correlation of traffic flows between the two junctions increased between March and June, reaching the value of 0.94, while the correlation decreased during the summer months, falling to the value of 0.69 in August. It was concluded that the urban locations of J1 and J2 are connected in series with each other. In addition, J3 was found to have relatively low correlation with other junctions and may be connected in parallel or in series.

Assuming that the data are stable, predictions can be made with 93% accuracy for the ANN-based TS models J1 and J2 and 66% for J3. According to the composition of traffic flow, it was found that the model of serially connected traffic between the junctions presented in Figure 4 (e) has the highest accuracy with a joint mean of 0.86 (Table 10).

Table 10. Joint mean performances

Model	Index	Perf.	Joint Mean Perf.
Figure 3 (a)	6	0.93	0.77
	10	0.66	
	7	0.72	
Figure 3 (b)	2	0.91	0.78
	11	0.64	
	3	0.79	
Figure 4 (c)	6	0.93	0.79
	11	0.64	

Figure 4 (d)	2	0.91	0.79
	10	0.66	
Figure 4 (e)	3	0.79	0.86
	6	0.93	
Figure 4 (f)	7	0.72	0.82
	2	0.91	

In this study, only the number of vehicles originating from only 3 junctions was investigated. However, this study can be considered as a pioneering work for a more comprehensive study considering pedestrian movements, transportation infrastructure capacity information, and environmental factors (workplace, school, hospital, etc.) in a larger urban traffic area. In addition, with the instantaneous flow of data made possible by Internet, camera, sensor, etc. technologies, dynamic use of the created models will be possible. This study, which shows that the algorithms of ML can be effectively used in decision support systems, will be an important basis for the development of the smart city concept, as it will provide highly accurate predictive data to governments and other policy makers.

Statement of Conflict of Interest

Author has declared no conflict of interest.

Author's Contributions

The contribution of the authors is 100%.

Appendix 1. Python Coding

Coding of the statistical procedures used in this article can be found online at

Python Codings - Implementing of Time Series Analysis Based Decision Support System for Traffic Density Monitoring

References

- Ahmed G., Hilmani A., Maizate A., Hassouni L. Automated real-time intelligent traffic control system for smart cities using wireless sensor networks. *Wireless Communications And Mobile Computing* 2020; DOI: 10.1155/2020/8841893
- Bearn C., Mingus C., Watkins K. An adaption of the level of traffic stress based on evidence from the literature and widely available data. *Research in Transportation Business Management* 2018; 29: 50-62. DOI: 10.1016/j.rtbm.2018.12.002
- Bijl BV., Gijsbertsen B., Loon SV., Reurich Y., Valk TD., Koch T., Dugundji E. A comparison of approaches for the time series forecasting of motorway traffic flow rate at hourly and daily aggregation levels. *Procedia Computer Science* 2022; 201: 213-222. DOI: 10.1016/j.procs.2022.03.030

- Chen YT., Sun EW., Chang MF., Lin YB. Pragmatic real-time logistics management with traffic IoT infrastructure: Big data predictive analytics of freight travel time for Logistics 4.0. *International Journal of Production Economics* 2021; 238. DOI: 10.1016/j.ijpe.2021.108157
- Chhajer P., Shah M., Kshirsagar A. The applications of artificial neural networks, support vector machines, and long–short term memory for stock market prediction. *Decision Analytics Journal* 2022; 2. DOI: 10.1016/j.dajour.2021.100015
- Dey A. Machine learning algorithms: a review. *International Journal of Computer Science and Information Technologies* 2016; 7(3): 1174-1179. <http://www.ijcsit.com/>
- Espinosa SI., Ynoue R., Giannotti M., Ropkins K., De Freitas ED. Generating traffic flow and speed regional model data using internet GPS vehicle records. *MethodsX* 2019; 6: 2065-2075. DOI: 10.1016/j.mex.2019.08.018
- Govindan K., Mina H., Alavi B. A decision support system for demand management in healthcare supply chains considering the epidemic outbreaks: A case study of coronavirus disease 2019 (COVID-19). *Transportation Research Part E: Logistics and Transportation Review* 2020; 138. DOI: 10.1016/j.tre.2020.101967
- Grosan C., Abraham A. Artificial neural networks. *Intelligent systems*. Intelligent Systems Reference Library. Berlin, Heidelberg: Springer; 2011; 7. DOI: 10.1007/978-3-642-21004-4_12
- He J., Yang H., He L., Zhao L. Neural networks based on vectorized neurons. *Neurocomputing* 2021; 465: 63-70. DOI: 10.1016/j.neucom.2021.09.006
- Huang H., Chen J., Sun R., Wang S. Short-term traffic prediction based on time series decomposition. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 2022; 585. DOI: 10.1016/j.physa.2021.126441
- Jastrzebska A. Time series classification through visual pattern recognition. *Journal of King Saud University - Computer and Information Sciences* 2022; 34(2): 134-142. DOI: 10.1016/j.jksuci.2019.12.012
- Karimi H., Ghadirifaraz B., Boushehri S., Hosseinasab SM., Rafiei N. Reducing traffic congestion and increasing sustainability in special urban areas through one-way traffic reconfiguration. *Transportation* 2022; 49. DOI: 10.1007/s11116-020-10162-4
- Kuddus MA., Tynan E., McBryde E. Urbanization: a problem for the rich and the poor? *Public Health Reviews* 2020; 41(1). DOI: 10.1186/s40985-019-0116-0
- Li W., Zuo M., Zhao H., Xu Q., Chen D. Prediction of coronary heart disease based on combined reinforcement multitask progressive time-series networks,. *Methods* 2022; 198: 96-106. DOI: 10.1016/j.ymeth.2021.12.009
- Liang X., Chen RC., He Y., Chen Y. Associating stock prices with web financial information time series based on support vector regression. *Neurocomputing* 2013; 115: 142-149. DOI: 10.1016/j.neucom.2013.01.011.

- Lim S. Hebbian learning revisited and its inference underlying cognitive function. *Current Opinion in Behavioral Sciences* 2021; 38: 96-102. DOI: 10.1016/j.cobeha.2021.02.006
- Lim S., Kim SJ., Park Y., Kwon N. A deep learning-based time series model with missing value handling techniques to predict various types of liquid cargo traffic. *Expert Systems with Applications* 2021; 184. DOI: 10.1016/j.eswa.2021.115532
- Masuduzzaman M., Islam A., Sadia K., Shin SY. UAV-based MEC-assisted automated traffic management scheme using blockchain. *Future Generation Computer Systems* 2022. DOI: 10.1016/j.future.2022.04.018
- McCulloch WS., Pitts W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *The bulletin of mathematical biophysics* 1943; 5(4), 115-133. DOI: 10.1007/BF02478259
- Mumali F. Artificial neural network-based decision support systems in manufacturing processes: A systematic literature review. *Computers Industrial Engineering* 2022; 165. DOI: 10.1016/j.cie.2022.107964
- Nugmanova A., Arndt WH., Hossain M., Kim JR. Effectiveness of ring roads in reducing traffic congestion in cities for long run: big almaty ring road case study. *Sustainability* 2019; 11(18). DOI: 10.3390/su11184973
- Ponnusamy M., Alagarsamy A. Traffic monitoring in smart cities using internet of things assisted robotics. *Materials Today: Proceedings* 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.03.192
- Shahid N., Shah MA., Khan A., Maple C., Jeon G. Towards greener smart cities and road traffic forecasting using air pollution data. *Sustainable Cities and Society* 2021; 72. DOI: 10.1016/j.scs.2021.103062
- Singh VP., Pandey MK., Singh PS., Karthikeyan S. Neural net time series forecasting framework for time-aware web services recommendation. *Procedia Computer Science* 2020; 171: 1313-1322. DOI: 10.1016/j.procs.2020.04.140
- Soni G., Kumar S., Mahto RV., Mangla SK., Mittal ML., Lim WM. A decision-making framework for Industry 4.0 technology implementation: The case of FinTech and sustainable supply chain finance for SMEs,. *Technological Forecasting and Social Change* 2022; 180. DOI: 10.1016/j.techfore.2022.121686
- Wang P., Zheng X., Ai G., Liu D., Zhu B. Time series prediction for the epidemic trends of COVID-19 using the improved LSTM deep learning method: Case studies in Russia, Peru and Iran. *Chaos, Solitons Fractals* 2020; 140. DOI: 10.1016/j.chaos.2020.110214
- Withington L., De Vera DD., Guest C., Mancini C., Piwek P. Artificial neural networks for classifying the time series sensor data generated by medical detection dogs. *Expert Systems with Applications* 2021; 184. DOI: 10.1016/j.eswa.2021.115564
- Wu J., Xu K., Chen X., Li S., Zhao J. Utilizing the structural information of financial time series for stock prediction. *Information Sciences* 2022; 588. 405-424. DOI: 10.1016/j.ins.2021.12.089

- Wu K., Fu Y., Kong D. Does the digital transformation of enterprises affect stock price crash risk? Finance Research Letters 2022; 48. DOI: 10.1016/j.frl.2022.102888
- Xing J., Wu W., Cheng Q., Liu R. Traffic state estimation of urban road networks by multi-source data fusion: Review and new insights. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 2022; 595. DOI: 10.1016/j.physa.2022.127079

Killi Kum Zeminlerin Dayanımı Üzerinde Yüksek Fırın Cürufunun Etkileri

Tacetin GEÇKİL¹, Talha SARICI^{2*}, Özge Nur ÇETKİN³

^{1,2,3}Inönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 44280, Malatya

¹<https://orcid.org/0000-0001-8070-6836>

²<https://orcid.org/0000-0001-8488-5851>

³<https://orcid.org/0000-0002-0515-0337>

*Sorumlu yazar: talha.sarici@inonu.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 28.07.2022

Kabul tarihi: 06.11.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Killi kum zemin

Yüksek fırın cürufu

Zemin stabilizasyonu

Serbest basınç dayanımı

Kaliforniya taşıma gücü oranı

ÖZ

Bu çalışmada, killi kum bir zeminin dayanımı üzerinde endüstriyel bir atık ürün olan yüksek fırın cürufunun (YFC) etkileri araştırılmıştır. Bu sebeple, kullanılacak zemin, öncelikle çeşitli laboratuvar deneylerine tabi tutularak geoteknik özellikleri tespit edilmiştir. Ardından, ağırlıkça %5 ile %30 aralığında değişen oranlarda YFC zemine katılarak deney numuneleri hazırlanmıştır. Hem katkısız (saf) hem de stabilize zemin numunelerine standart Proktor deneyi uygulanarak numunelerin optimum su içerikleri ve maksimum kuru birim hacim ağırlıkları tayin edilmiştir. Bu su içeriklerinde hazırlanmış olan saf ve stabilize zemin numuneleri 1, 7 ve 28 günlük kür sürelerini tamamladıktan sonra serbest basınç dayanımı ve Kaliforniya taşıma gücü oranı (CBR) deneylerine tabi tutulmuştur. Deney sonuçları dikkate alındığında, en efektif katkı oranı, 7 ve 28 günlük kür süresi sonunda %10 YFC katkılı numunelerden elde edilmiştir. Bu katkı oranında, 28 gün kür edilmiş numunelerin serbest basınç dayanımı ve CBR değerleri, saf zemine göre sırasıyla 1,26 ve 2,06 kat artış göstermiştir. Bu sonuçlara göre, killi kum zeminlerin taşıma gücü üzerinde %10 YFC katkısının önemli bir iyileştirici etkiye sahip olduğu öngörülmüştür.

Effects of Blast Furnace Slag on the Strength of Clayey Sand Soils

Research Article

Article History:

Received: 28.07.2022

Accepted: 06.11.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Clayey sand soil

Blast furnace slag

Soil stabilization

Unconfined compression test

California bearing ratio

ABSTRACT

In this study, the effects of blast furnace slag (BFS), an industrial waste product, on the strength of a clayey sand soil were investigated. For this purpose, firstly, various laboratory tests were carried out to determine the geotechnical properties of the soil. Then, test samples were prepared by adding BFS to the soil in varying proportions of 5% to 30% by the dry weight of the soil. Later, the optimum water contents and the maximum dry unit weights were determined by standard Proctor test to unstabilized and stabilized soil samples. After that, unstabilized and stabilized soil samples prepared at optimum water contents were subjected to unconfined compressive tests and California bearing ratio (CBR) tests after completing their 1, 7 and 28-days curing periods. As a result of the tests, the most effective additive ratio was obtained in the 10% BFS added samples after 7 and 28 days of curing. With this additive ratio, the unconfined compressive strength and CBR values of the samples cured for 28 days increased by 1.26 and 2.06 times, respectively, compared to the untreated soil. According to the results, it was predicted that 10% BFS additive has a significant improving effect on the bearing capacity of clayey sand soils.

To Cite: Geçkil T., Sarıcı T., Çetkin ÖN. Killi Kum Zeminlerin Dayanımı Üzerinde Yüksek Fırın Cürufunun Etkileri. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1159-1174.

1. Giriş

Zeminler, farklı özelliklere sahip olmaları nedeniyle yapı malzemesi veya yapı temeli olarak kullanıldıklarında her zaman arzu edilen mühendislik şartlarını sağlayamayabilirler. İstenilen mühendislik şartlarını sağlayamayan zeminlerin kullanılması, beraberinde birçok mühendislik problemlerini de getirmektedir. Bu sebeple, taşıma gücü ve oturma gibi sorunları gidermek, üzerine inşa edilecek yapının daha güvenli olmasını sağlamak vb. için zeminler stabilize edilerek güçlendirilmeye çalışılmaktadır. Her türlü zeminin fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilerek olumsuz özelliklerinin iyileştirilmesi, üzerine inşa edilecek yapıyı kullanan canlılar açısından büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla çeşitli fiziksel ve kimyasal stabilizasyon yöntemleri ile zeminler iyileştirilmeye çalışılmaktadır (Çetin, 2011; Geçkil ve ark., 2019).

Zemin stabilizasyonunda kullanılan geleneksel yöntemlerin maliyetli oluşu, zayıf zeminlerin ıslahında alternatif yöntemlerin ortaya çıkışına sebep olmaktadır (Çetin, 2011). Bu bağlamda stabilizasyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla uygulamada kullanılan ve daha çok tercih edilen yöntem, çeşitli katkı maddelerinin zemine ilave edilerek zemin dayanımını artırmaya çalışmaktır. Özellikle taşıma gücü zayıf olan killi zeminlerin kayma dayanımları düşük, geçirgenlik, şişme ve sıvılaşma potansiyelleri yüksek olduğundan, bu zeminler çeşitli katkı maddeleri ile stabilize edilerek güçlendirilmeye çalışılmaktadır (Geçkil ve ark., 2020).

Zemin stabilizasyonunda katkı malzemesi olarak, üretimi sürekli ve yüksek tonajlı geri dönüşüm malzemeleri tercih edilmektedir. Stabilizasyonda, atık malzemeler kullanılarak olumlu sonuçlar elde edildiğinde bu malzemeler atık durumundan katma değerli ürün durumuna geçebilmektedirler (Bilgen ve ark., 2012). Bu kapsamda yüksek fırın cürufu (YFC), uçucu kül (UK), kazan altı külü (KAK) ve silis dumanı (SD) vb. gibi atıklar genellikle tercih edilen katkı malzemeleridir. Bu katkı maddeleri kullanılarak yapılan çalışmalarda dayanım, geçirgenlik ve sıkışabilirlik gibi zemin özelliklerinde iyileşmeler olduğu belirlenmiştir. Kullanılan bu katkı maddelerinin kolay temin edilebilmesi ve maliyetlerinin düşük olması tercih edilme sebepleri arasındadır (Bilgen ve ark., 2010; Çetin, 2011; Bilgen ve ark., 2012; Geçkil ve ark., 2020). Atık ürünlerin açığa çıkması ve depolanması insan sağlığı ve çevre açısından büyük sorunlara yol açmaktadır. Bu sorunları bertaraf etmek ve sınırlı olan doğal malzemelerin kullanımını azaltmak amacıyla birçok alanda çalışmalar yapılmaktadır. Dünya'daki doğal kaynakların sınırlı oluşundan dolayı enerji tüketiminin ve kaynak kullanımının azaltılması tüm sektörlerde olduğu gibi inşaat sektöründe de büyük önem arz etmektedir. Bu yüzden, atık maddeler zemin stabilizasyonunda iyileştirici alternatif bir ürün olarak değerlendirilmeye çalışılmaktadır (Bilgen ve ark., 2012). Bu çalışma kapsamında ise, endüstriyel bir atık ürün olarak ortaya çıkan YFC ile dayanımı düşük killi kum bir zemin stabilize edilerek dayanımının artırılması amaçlanmıştır. Demir-çelik üretim sürecinde endüstriyel bir yan ürün olarak açığa çıkan YFC, zemin stabilizasyonu ile beton ve yol inşaatlarında bir dolgu malzemesi olarak çeşitli mühendislik uygulamalarında tercih edilmektedir. YFC bileşeninin %95 kadarı kalsiyum, silika, alüminyum ve oksijen gibi çeşitli elementlerden meydana gelmektedir. Yapılan çalışmalarda, bu özellikleri bünyesinde barındıran

YFC'nin zayıf zeminlerin dayanımının artırılması maksadıyla kullanılmasının ülke ekonomilerine ve çevreye katkı sağlayabileceği değerlendirilmektedir (Tokyay ve Erdoğan, 2002; Öner ve Yıldırım, 2005; Bilgen ve ark., 2010; Geçkil ve ark., 2020).

Lakkimsetti ve Nayak (2022), yaptıkları çalışmada granüle YFC katkılı kilin kayma mukavemeti parametrelerini, mikro yapısını ve taşıma gücünü belirlemişlerdir. Zemine, zeminin kuru ağırlığının %10 ile %45 arasında değişen oranlarda YFC ikame ederek deney numuneleri hazırlamışlar ve bu deney numuneleri üzerinde 0, 7 ve 28 günlük kür süreleri sonunda serbest basınç dayanımı deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Bu deneyler sonucunda en optimum katkı oranının %20 olduğunu ve serbest basınç dayanımının bu katkı oranında %287.9 arttığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte kür süresinin serbest basınç dayanımını artırdığını ve önemli bir etken olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, stabilize edilmemiş ve stabilize edilmiş zeminler üzerindeki şerit temellerin davranışını Plaxis paket programı kullanarak analiz etmişlerdir. Bu analizler sonucunda, kilin YFC ile stabilizasyonu ile taşıma gücünde önemli bir artış gösterdiğini belirlemişlerdir. Büyük miktarlarda YFC'nin doğada biriktirilmesinin çevre üzerinde ciddi olumsuzluk yaratabileceğini bu yüzden deneysel çalışmalarındaki gibi yüksek puzolanik aktiviteye sahip YFC'nin zeminlerin stabilizasyonu için kullanılmasının sürdürülebilir ve çevre dostu bir çözüm olacağını vurgulamışlardır. Safi ve Singh (2022), çalışmalarında hem ekonomik olan hem de killi zeminin mühendislik özelliklerini güçlendirmeye uygun birçok katkı maddesinin mevcut olduğunu belirtmişlerdir. Bu katkı maddeleri arasında yüksek fırın cürufunun da olduğunu bildirmişlerdir. Ancak zeminlerin farklı özelliklerinin olduğu ve farklı katkı maddelerinin zeminlerin farklı özelliklerini etkileyebileceğini söylemişlerdir. Özellikle kür periyotlarının serbest basınç dayanımına olumlu etki ettiğini bildirmişlerdir. Mujtaba ve ark., (2018), birleştirilmiş zemin sınıflandırma sistemine göre CH ve CL sınıfına giren iki farklı zemin örneğine %0 ile %55 arasında değişen oranlarda YFC ilave ederek oluşturdukları deney numunelerinin davranışlarını incelemişlerdir. %50 YFC katkısında belirledikleri CBR değeri, CH için %3,2'den %11,5'e yükselirken, CL için bu değer %2,4 ile %10,7 arasında değişmiştir. %30 YFC katkılı CH için şişme potansiyelini %8'den %2'ye, %20 YFC katkılı CL için ise %5'ten %2'ye düştüğünü bildirmişlerdir. 28 gün kür ettikleri %30 YFC katkılı deney numunelerinin serbest basınç dayanımının yaklaşık %35 arttığını belirlemişlerdir. Çalışmalarının sonucu olarak bu atıkların bu tarz zemin ıslahı çalışmalarında kullanılmasının bu atıkları bertaraf etmekte etkili ve çevre dostu bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. Preetham ve Nayak (2019), kil içerisine YFC katarak çeşitli deneysel çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Kilin kuru ağırlığına göre çeşitli yüzdelerde YFC (%10, %20, %30, %40 ve %50) ikame ederek deney numuneleri hazırlamışlardır. Deney numunelerinin özgül ağırlıklarını, kıvam limitlerini, kompaksiyon özelliklerini, serbest basınç dayanımlarını ve kayma dayanımı parametrelerini araştırmışlardır. 3, 7, 14 ve 28 günlük kür süreleri sonunda buldukları serbest basınç dayanımlarına göre %40 YFC katkılı zeminin optimum karışım olduğu sonucuna varmışlardır. Bu katkı oranındaki serbest basınç dayanımında, 28 günlük kür sonunda, yaklaşık 6 katlık bir artış olduğunu göstermişlerdir. Çalışmaları sonucunda, YFC'nin, inceledikleri kil için potansiyel bir stabilizatör olarak kullanılabileceği sonucuna

varmışlardır. Geçkil ve ark., (2020), yapmış oldukları çalışmada killi bir zemini YFC ile stabilize ederek stabilizasyon sonucu meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Bunun için kil zemine ağırlıkça %5 ile %20 aralığında değişen miktarlarda YFC eklenerek hazırlanan deney numuneleri serbest basınç dayanımı ve CBR deneylerine tabi tutulmuştur. Deney sonuçlarına göre en iyi dayanım %20 YFC ile elde edilmiştir. Bu içerikteki karışım numunelerinin 2,5 mm ve 5 mm'lik CBR değerlerinde katkısız zemine kıyasla sırasıyla 13 ve 11,96 kat artış meydana gelmiştir. Meydana gelen bu önemli artış YFC'nin zemin stabilizasyonunda kullanılabilirliğini göstermiştir. Yadu ve Tripathi (2013), YFC ile stabilize edilen bir zeminin geoteknik özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Bunun için zemin içine ağırlıkça %3, %6, %9 ve %12 oranlarında YFC ilave etmişlerdir. Çalışmalar sonucunda optimum YFC oranı %9 olarak belirlenmiş ve bu oranda zeminin serbest basınç dayanımının saf zemine kıyasla %28'lik bir artış gösterdiği belirlenmiştir. Bilici ve ark., (2020), killi bir zemine UK ve YFC ilave ederek zeminin serbest basınç dayanımını artırmaya çalışmışlardır. Bu amaçla zemine, %3 kireç oranını sabit tutarak %3, %6, %9, %12, %15 oranlarında UK ve %3, %6, %9, %12 oranlarında YFC ilave ederek deneyler yapmış ve elde ettikleri sonuçları değerlendirmişlerdir. Deney sonuçlarına göre en iyi zemin dayanımının kireç (%3) + uçucu kül (%12) ile kireç (%3) + yüksek fırın cürufu (%9) karışımları ile sağlandığını belirtmişlerdir. Sarıcı (2019), puzolan ve geogrid ile iyileştirilen inşaat ve yıkıntı atıklarının granüler dolgu olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. Atıklarının içerisine puzolan katkı maddesi olarak %5 ile %30 aralığında değişen miktarlarda UK ve YFC ilave etmiştir. Çalışmada, en efektif katkı oranını %20 YFC olarak belirlemiştir. %20 YFC katkılı deney numuneleri üzerinde, 7 ve 28 günlük kür sonucunda belirlediği serbest basınç dayanımlarının sırasıyla 14,7 ve 23,2; CBR değerlerinin ise sırasıyla 11,8 ve 25 kat artış gösterdiğini görmüştür. Uysal ve ark., (2020), atık ürün olan uçucu kül, yüksek fırın cürufu, silis dumanı ve cam tozunu kullanarak zemini stabilize edip, stabilizasyon sonucu meydana gelen değişimi incelemişlerdir. Çalışmada, ince taneli zemine ağırlıkça %10 ile %50 aralığında değişen oranlarda katkı maddesi ilave ederek zemini stabilize etmişlerdir. Çalışma neticesinde, YFC kullanılarak yapılmış olan iyileştirmede zeminin plastisite indisi değeri azalırken drenajsız kayma dayanımı artmıştır. Sharma ve Sivapullaiah (2016), UK ve YFC katkılarının zemin stabilizasyonu için kullanılma potansiyelini değerlendirmişlerdir. Stabilizasyon sonucunda, UK ve YFC katkılarının ilavesi ile zeminin likit limit ve plastisite indisi değerlerinin önemli ölçüde azaldığını, dayanımının ise arttığını belirlemişlerdir. Çalışmada ayrıca serbest basınç dayanımı deney sonuçlarına göre en efektif katkı oranı %20 YFC olarak belirlenmiştir. Bilge (2011), yapmış olduğu çalışmada killi zemini YFC, UK ve zeolit kullanarak stabilize etmeyi amaçlamıştır. Yaptığı çalışmada bentonit türü kile %10 oranında kireç ile %5, %10, %15 oranlarında UK, YFC ve zeolit ekleyerek deney numuneleri oluşturmuştur. Hazırladığı deney numunelerini özgül ağırlık, kıvam limitleri, hidrometre, kompaksiyon ve serbest basınç dayanımı deneylerine tabi tutmuştur. Sonuç olarak, CH sınıfı zeminlerde UK, YFC ve zeolit ile stabilizasyon yapılabileceğini önermiş ve 28 günlük kür sonunda %100 kil+%15 YFC+%15 zeolit ile en yüksek dayanım değeri elde etmiştir.

Literatür incelendiğinde katkı maddelerinin zemin ile etkileşimi üzerinde yapılan çalışmaların oldukça popüler olduğu ve son yıllarda bu çalışmaların giderek arttığı görülmüştür. Ancak incelenen çalışmalarda optimum katkı oranlarının ve dayanımı artırma miktarlarının birbirinden oldukça farklı olduğu görülmüştür. Bu sebeple farklı zeminlerde farklı katkıları kullanılarak, bu tarz çalışmaların artırılmasının gerekli olduğu düşünülmüştür. Çünkü bu tarz katkıların zemin iyileştirme uygulamalarında kullanımında hem zeminin hem de katkının özellikleri oldukça önem arz etmektedir. Bu çalışmada, deneysel çalışmalar için tercih ettiğimiz bölgesel bir zemin olan killi kum bir zeminin kompaksiyon parametreleri, serbest basınç dayanımı ve CBR değerleri üzerinde endüstriyel bir atık ürünü olan YFC'nin etkileri araştırılmıştır. Böylece YFC ile bölgesel bir zemin olan killi kum zemin arasındaki etkileşim incelenerek literatüre katkı sunulacağı düşünülmüştür.

2. Materyal ve Metot

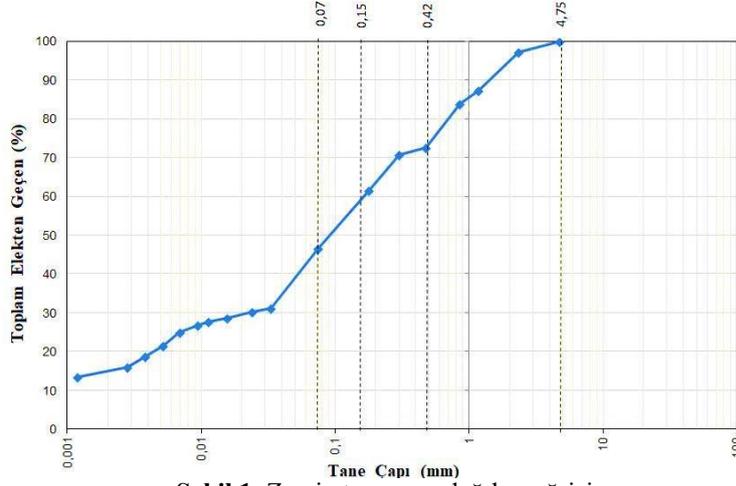
2.1. Materyal

2.1.1. Zemin Malzemesi

Bu çalışmada, stabilize edilen zemin numunesi İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi yerleşkesinden temin edilmiştir. Bu zeminin fiziksel özelliklerini tespit etmek için elek analizi, hidrometre, kıvam limitleri, piknometre ve standart Proktor deneyleri ilgili standartlara (ASTM C136M, ASTM D422-63, ASTM D4318 ve ASTM D854) uygun olarak yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 1'de, zemin tane çapı dağılım eğrisi ise Şekil 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. Zeminin fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Tane birim hacim ağırlığı, γ_s (kN/m ³)	27,14
Likit limit, w_L (%)	25,87
Plastik limit, w_p (%)	15,56
Optimum su içeriği, w_{opt} (%)	14,10
Maksimum kuru birim hacim ağırlığı, γ_{kmax} (kN/m ³)	19,48
UCSC'ye göre sınıflandırma	SC
AASHTO'ya göre sınıflandırma	A-6



Şekil 1. Zemin tane çapı dağılım eğrisi

2.1.2. Yüksek Fırın Cürufu

Yapılan bu çalışmada zeminin dayanımını iyileştirmek amacıyla yüksek fırın cürufu (YFC) kullanılmıştır. YFC demir-çelik üretimi esnasında yan ürün olarak açığa çıkmaktadır. Demir-çelik fabrikalarında 1 ton çelik üretimi esnasında yaklaşık 300 kg cüruf açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan bu miktar yüksek olduğu için depolanma açısından sorun teşkil etmektedir. Yeterli depolama alanı olmadığı durumda ise insan sağlığı ve çevre açısından büyük problemlere yol açmaktadır (İlıcılı, 1998). Çalışma esnasında kullanılan YFC, Karabük- Karçimsa firmasından temin edilmiş ve malzeme bileşenleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. YFC’nin bileşenleri

Özellik	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	S ⁻²	Mn ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	Cl ⁻
Bileşim (%)	32,47	32,45	1,25	9,94	9,31	0,82	0,33	3,51	0,85	1,16	0,31	0,015

2.2. Metot

Stabilizasyon için yapılan deneysel çalışmalar kapsamında ilk olarak zemin numunesi ve YFC katkısı 24 saat süreyle etüvde 105°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Ardından literatürde yapılmış olan çalışmalar dikkate alınarak (Bilgen ve ark., 2010; Bilgen ve ark., 2012; Mujtaba ve ark., 2018; Sarıcı, 2019; Lakkimsetti ve Nayak, 2022) zemin içerisine ağırlıkça %5, %10, %15, %20, %25 ve %30 miktarlarında YFC katılarak deney numuneleri hazırlanmıştır. Çalışmada, hazırlanmış katkısız (saf) ve katkılı (stabilize) deney numuneleri sırasıyla Saf Zemin, %5 YFC, %10 YFC, %15 YFC, %20 YFC, %25 YFC ve %30 YFC olarak isimlendirilmiştir. Saf ve YFC katkılı karışım numuneleri öncelikle standart Proktor (ASTM D698-12) deneyine daha sonra serbest basınç dayanımı (ASTM D2166/D2166M-16) ve CBR (ASTM D1883-21) deneylerine tabi tutularak mühendislik özellikleri belirlenmiştir.

2.2.1. Standart Proktor Deneyi

Bu çalışmada, katkısız ve YFC katkılı deney numunelerine öncelikle standart Proktor deneyi uygulanarak numunelerin optimum su içeriği (w_{opt}) ile maksimum kuru birim hacim ağırlığı (γ_{kmaks}) değerleri belirlenmiştir. Ardından, bu değerler kullanılarak serbest basınç dayanımı ve CBR deneyleri için katkısız ve YFC katkılı zemin numuneleri hazırlanmıştır. Standart Proktor deneyinde, hem katkısız hem de YFC katkılı deney numuneleri hazırlanarak ASTM D698-12'ye uygun olarak deneyler yapılmıştır. Şekil 2'de standart Proktor deneyinin yapım aşamaları görülmektedir.



Şekil 2. Standart proktor deneyi

2.2.2. Serbest Basınç Dayanımı Deneyi

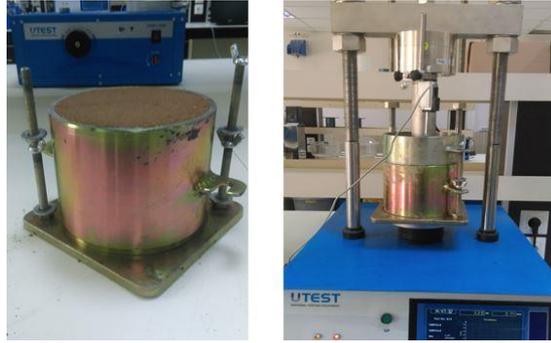
Standart Proktor deneyinden elde edilen w_{opt} ve γ_{kmaks} değerleri dikkate alınarak, katkısız ve YFC katkılı deney numuneleri ASTM D2166'ya uygun olarak hazırlanarak serbest basınç dayanımı deneylerine tabi tutulmuştur. Hazırlanan her bir deney numunesinin öncelikle boyutları ve kütlesi belirlenerek yoğunlukları kontrol edilmiş, ardından serbest basınç dayanımı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerden sonra ise su içerikleri belirlenerek deney numunelerinin arzu edilen su içeriğinde olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bununla birlikte, hazırlanan saf ve stabilize karışım deney numuneleri 1, 7 ve 28 günlük kür süreleri tamamlandıktan sonra serbest basınç dayanımı deneylerine maruz bırakılmıştır. Şekil 3'te serbest basınç dayanımı deney seti verilmiştir.



Şekil 3. Serbest basınç dayanımı deneyi seti

2.2.3. Kaliforniya Taşıma Oranı (CBR) Deneyi

CBR deneyleri için öncelikle w_{opt} ve γ_{kmaks} değerleri dikkate alınarak, katkısız ve YFC katkılı deney numuneleri hazırlanmıştır. CBR molduna yerleştirilip tabaka tabaka sıkıştırılan deney numuneleri üzerinde belirlenen kür süresi (1, 7 ve 28 gün) sonunda ASTM D1883-21'e göre CBR deneyi gerçekleştirilmiştir. CBR değeri, pistonun numuneye 2,5 mm ve 5 mm batması sonucu uygulanan yükün ASTM D1883-21'de belirtilen standart yüke yüzde olarak oranı şeklinde belirlenmiştir. Bu iki değer içinde elde edilen en yüksek değer CBR değeri olarak değerlendirilmiştir. CBR deney seti Şekil 4'te gösterilmiştir.

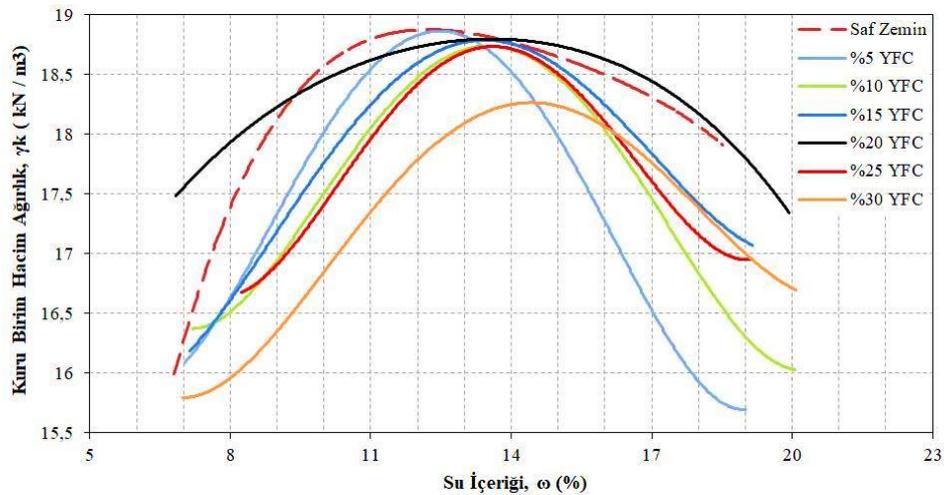


Şekil 4. CBR deney seti

3. Deney Bulguları

3.1. Standart Proktor Deney Sonuçları

Zemine ağırlıkça %5, %10, %15, %20, %25 ve %30 oranlarında YFC katılarak saf ve stabilize deney numuneleri elde edilmiştir. Hazırlanmış olan saf ve stabilize deney numuneleri standart Proktor deneyine tabi tutulup, su içeriğine karşılık kuru birim hacim ağırlıkları tespit edilmiş ve kompaksiyon eğrileri Şekil 5'te sunulmuştur. Deney sonucunda numunelerin tespit edilen w_{opt} ve γ_{kmaks} değerleri Tablo 3'te gösterilmiştir.



Şekil 5. Deney numunelerinin standart proktor deneyinden elde edilen kompaksiyon eğrileri

Tablo 3. Deneysel numunelerin standart proktor deneyinden belirlenen w_{opt} ve γ_{kmaks} değerleri

Deneysel Numunesi	Optimum Su İçeriği, Maksimum Kuru Birim Hacim Ağırlığı,	
	w_{opt} (%)	γ_{kmaks} (kN/m ³)
Saf Zemin	12,0	18,9
Saf Zemin+%5 YFC	12,6	18,8
Saf Zemin+%10 YFC	13,5	18,7
Saf Zemin+%15 YFC	13,4	18,8
Saf Zemin+%20 YFC	13,6	18,8
Saf Zemin+%25 YFC	13,6	18,7
Saf Zemin+%30 YFC	14,4	18,3

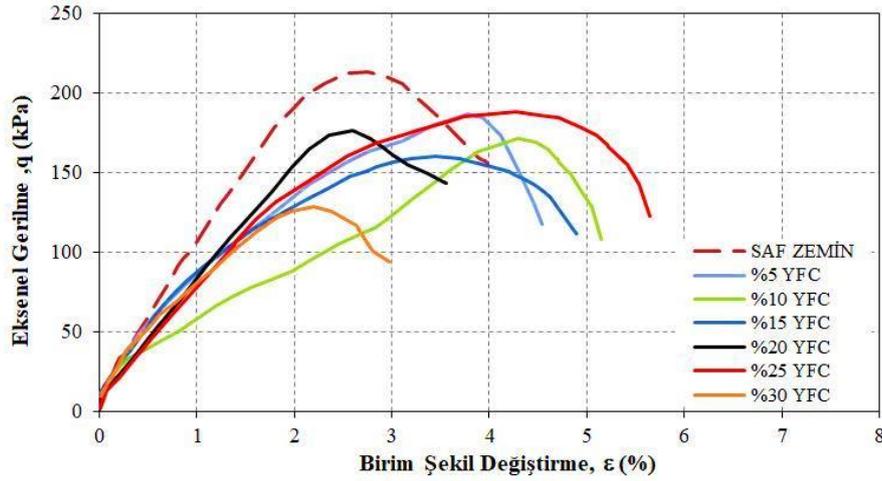
Şekil 5 ve Tablo 3'te sunulan standart Proktor deney sonuçları incelendiğinde, katkısız (saf) zemin içerisindeki YFC miktarı arttıça genel itibariyle optimum su içeriğinin arttığı ve maksimum kuru birim hacim ağırlığının azaldığı görülmektedir. Oluşan bu durum, YFC'nin su emme kapasitesinin yüksekliğinden ve zeminden daha ince taneli ve hafif oluşundan kaynaklandığı Şeklinde yorumlanmıştır (Geçkil ve ark., 2020). Thomas ve ark., (2018) tarafından yapılan çalışma bu sonuçları doğrulamaktadır. Daha ince taneli ve hafif olan YFC zemine eklendikçe kütleyi azalttığı, aynı zamanda daha çok su talep ettiği içinde optimum su içeriğini artırdığı ngrlmŐtr. Bununla birlikte YFC gibi katkılar zamanla dayanım kazandığından, deney sonuçlarının (kompaksiyon eğrileri ve parametreleri) etkilenmemesi için standart Proktor deney sürecinin olabildiğince çabuk tamamlanması gerektiği düşünülmüştür.

3.2. Serbest Basınç Dayanımı Deneyi Sonuçları

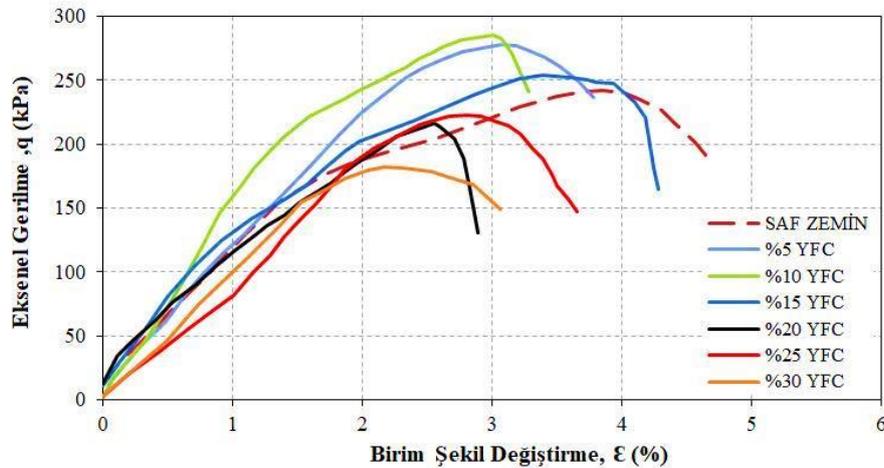
Standart Proktor deneyleriyle belirlenen γ_{kmaks} ve w_{opt} değerleri dikkate alınarak serbest basınç dayanımı deneyleri için deney numuneleri hazırlanmıştır. Serbest basınç dayanımı deneyinde her bir karışım oranı için üçer adet deney numunesi hazırlanmış daha sonra 1, 7 ve 28 günlük kür süresi tamamlandıktan sonra deneylere tabi tutulmuştur. Deney numunelerinin 1, 7 ve 28 günlük krleri sonucunda elde edilen gerilme (q) değerine karşılık Şekil değiştirme (ϵ) grafikleri sırasıyla Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'de görüldüğü gibidir. Ayrıca, elde edilen serbest basınç dayanımı (q_u) ile buna karşılık gelen birim Şekil değiştirme değerleri de Tablo 4'te verilmiştir.

Şekil 6'da görüldüğü gibi YFC katkılı zemin numunelerinin 1 günlük serbest basınç dayanım değerleri saf zemine kıyasla düşüktür. Ancak, Şekil 7 ve Şekil 8 incelendiğinde, hem 7 hem de 28 günlük kür sonucunda, saf zemine kıyasla, %10 YFC oranına kadar stabilize numunelerin serbest basınç dayanım değerlerinin önemli oranda (%10 YFC katkısında sırasıyla 1,18 ve 1,26 kat) arttığı görülmüştür. Serbest basınç dayanımlarındaki bu artışın, YFC'nin CaO değeri yüksek bir puzolanik malzeme oluşundan ve bu tür malzemelerin de zamanla dayanım kazanmasından meydana geldiği ngrlmŐtr. Ayrıca Tablo 4'te açıkça görüldüğü gibi, kr süresinin serbest basınç dayanım değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Örneğin, %10 YFC katkılı deney

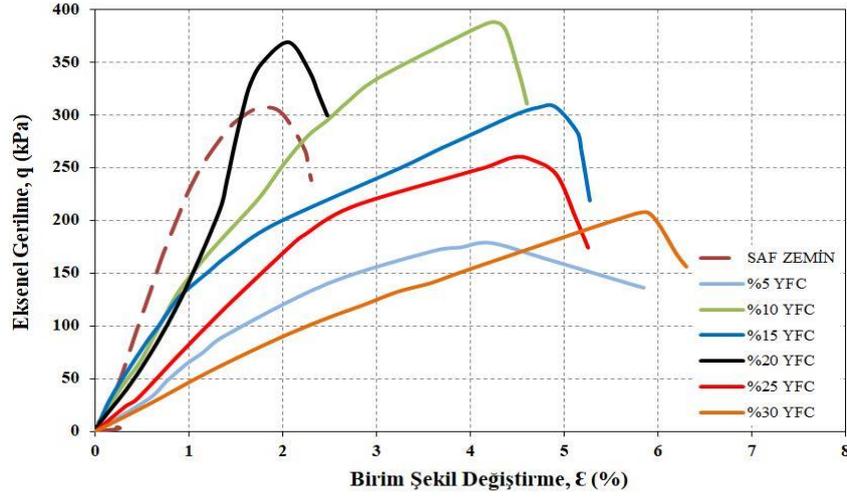
numunesinde 1 günlük kür süresine göre, 7 günde serbest basınç dayanımı 1,66 kat artarken 28 günde ise 2,26 kat artmıştır. Bununla birlikte 7 ve 28 günlük kür sürelerinde, %10'luk katkı orandan sonra (%15'ten %30'a kadar) serbest basınç dayanımının giderek azaldığı görülmüştür. Bu düşüşün, YFC'nin tepkimeye girmesi için gereken miktardan daha az su bulunmasından ve YFC'nin zeminden daha ince taneli oluşundan ileri geldiği tahmin edilmiştir. Elde edilen ve yorumlanan tüm bu sonuçları, literatürün de (Mujtaba ve ark., 2018; Preetham ve Nayak, 2019; Sarıcı, 2019; Geçkil ve ark., 2020; Lakkimsetti ve Nayak, 2022; Safi ve Singh, 2022) desteklediği görülmüştür. Tablo 4 incelendiğinde, hem 7 günlük hem de 28 günlük kür süresinde, optimum katkı oranının %10 YFC olduğu görülmekle birlikte en yüksek serbest basınç dayanım değerinin 28 günlük kür sonunda oluştuğu belirlenmiştir. Ancak, literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, en iyi dayanımı veren katkı oranının değişkenlik gösterebileceği tespit edilmiştir. Literatürdeki araştırmalarda (Çokça ve ark., 2009; Bilgen ve ark., 2012; Sivrikaya ve ark., 2014; Mujtaba ve ark., 2018; Preetham ve Nayak, 2019; Lakkimsetti ve Nayak, 2022) meydana gelen bu değişkenliğin kullanılan zeminin ve YFC'nin yapısal farklılıklarından kaynaklanabileceği şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 6. Deney numunelerinin q-ε grafiği (1 Günlük)



Şekil 7. Deney numunelerinin q-ε grafiği (7 Günlük)



Şekil 8. Deney numunelerinin q-ε grafiği (28 Günlük)

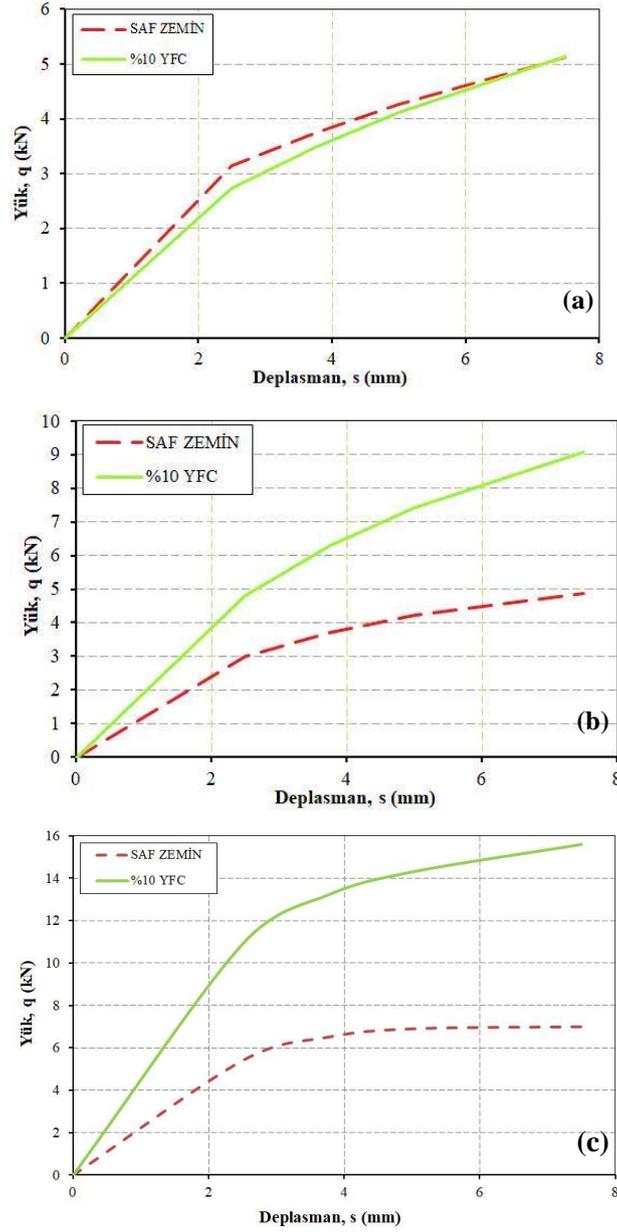
Tablo 4. Deney numunelerinin q_u değerine karşılık ϵ değerleri

Deney Numunesi	Serbest Basınç Dayanımı, q_u (kPa)			Birim Şekil Değiştirme, ϵ (%)		
	1 Günlük	7 Günlük	28 Günlük	1 Günlük	7 Günlük	28 Günlük
Saf Zemin	231,46	242,29	306,79	2,76	3,86	1,74
Saf Zemin+%5 YFC	186,65	278,23	178,65	3,78	3,07	4,21
Saf Zemin+%10 YFC	171,36	285,11	388,08	4,32	3,01	4,23
Saf Zemin+%15 YFC	160,29	253,80	307,67	3,45	3,39	4,90
Saf Zemin+%20 YFC	176,17	215,95	368,96	2,59	2,56	2,06
Saf Zemin+%25 YFC	188,50	222,83	260,00	4,27	2,82	4,46
Saf Zemin+%30 YFC	128,59	182,46	207,06	2,19	2,18	5,92

3.3. CBR Deney Sonuçları

Serbest basınç dayanımı deneyleri sonucunda elde edilen en efektif katkı oranı %10 YFC olarak belirlendikten sonra saf ve %10 YFC katkılı stabilize zemin numuneleri hazırlanarak, numuneler 1, 7 ve 28 günlük kür süreleri sonunda CBR deneyine maruz bırakılmıştır. CBR deneyi sonucunda 1, 7 ve 28 günlük kür süreleri için elde edilmiş olan yük-deplasman grafikleri Şekil 9’da, belirlenen CBR değerleri ise Tablo 5’te verilmiştir.

Şekil 9 ve Tablo 5’te açıkça görüldüğü gibi, 1 günlük kür sonunda saf zeminin CBR değerlerinin YFC katkılı numunelere göre daha yüksek iken, 7 ve 28 günlük kür sonunda ise saf zeminin CBR değerlerinin YFC katkılı numunelerin CBR değerlerinden daha düşüktür. Bu durumun serbest basınç dayanımı deneyinde sunulan yorumları desteklediği görülmüştür (Sarıcı, 2019; Geçkil ve ark., 2020; Safi ve Singh, 2022). Yapılan çalışmada 7 ve 28 günlük kür sonunda %10 YFC katkısı ile saf zemin CBR değerlerinin, sırasıyla, 1,69 ve 2,06 kat arttığı belirlenmiştir. Meydana gelen bu olumlu sonucun YFC’nin zeminlerin taşıma gücü üzerinde iyileştirici bir etkiye sahip olabileceğini gösterirken, daha önceden yapılan çalışmalar ile (Kuloğlu ve ark., 2006; Geçkil ve ark., 2020; Geçkil ve ark., 2021; Safi ve Singh, 2022; Lakkimsetti ve Nayak, 2022) uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 9. Saf ve %10 YFC katkıli numunelerin 1 (a), 7 (b) ve 28 (c) günlük yük-deplasman grafiği

Tablo 5. Saf ve %10 YFC katkıli deney numunelerinin CBR değerleri

Deney Numunesi	CBR Değeri (%)	
	2,5 mm oturma için	5 mm oturma için
Saf Zemin (1 Günlük)	6,08	5,48
Saf Zemin+%10 YFC (1 Günlük)	5,88	5,90
Saf Zemin (7 Günlük)	6,28	5,86
Saf Zemin+%10 YFC (7 Günlük)	10,39	10,63
Saf Zemin (28 Günlük)	6,87	6,51
Saf Zemin+%10 YFC (28 Günlük)	11,78	14,18

4. Sonuçlar

Killi kum zeminlerin dayanımı üzerinde YFC'nin etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada, yapılan standart Proktor, serbest basınc dayanımı ve CBR deneyleri neticesinde elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

- Killi kum zemin içerisindeki YFC oranının artışı ile genel itibariyle zeminin optimum su içeriğinde artış, maksimum kuru birim hacim ağırlığında ise azalış meydana gelmiştir. Ortaya çıkan bu durumun YFC'nin su emme kapasitesinin saf zemininkinden yüksek ve saf zemine göre daha ince taneli bir malzeme oluşundan kaynaklandığı dşnlmştir. Diğer bir deyişle, zemine artan miktarlarda YFC eklendikçe, YFC'nin zemine göre daha çok su talep etmesinden dolayı optimum su içeriği giderek artarken, YFC'nin zemine göre daha ince ve hafif olmasından dolayı da maksimum kuru birim hacim ağırlığı giderek azalmaktır.
- Serbest basınc dayanımı deneylerinden elde edilen sonuçlara göre en efektif katkı oranının, 7 ve 28 günlük kür süreleri sonunda, %10 YFC olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, en yüksek dayanım değerinin 28 günlük kür sonunda %10 YFC katkısı ile elde edildiği grlmştir. Bu karışım oranındaki ve kr sresindeki katkılı zeminin serbest basınc dayanımının, saf zemininkine göre 1,26 kat fazla olduğu belirlenmiştir.
- CBR deneyi sonuçlarına göre 28 günlük kür sonunda %10 YFC katkısı ile saf zeminin CBR değerinin 2,06 kat arttığı tespit edilmiştir.
- Kr süresinin, hem serbest basınc dayanımı hem de CBR değerlerini önemli oranda artırdığı grlmştir. Bu durum YFC'nin zamanla dayanım kazandırdığını göstermektedir. Örneğin, %10 YFC katkılı serbest basınc dayanımı deney numunesinde, 1 günlük kür süresine göre, 7 günde serbest basınc dayanımı 1,66 kat artarken 28 günde ise 2,26 kat artmıştır. Bununla birlikte %10 YFC katkılı CBR deney numunesinde, 1 günlük kür süresine göre, 7 günde CBR değeri 1,80 kat artarken 28 günde ise 2,40 kat artmıştır.
- Hem serbest basınc dayanımı hem de CBR değerlerinde gözlemlenen dayanım artışının, YFC'nin iyileştirici bir etkiye sahip olduğunu ifade etmektedir. Herhangi bir alkali aktivatör kullanmadan ve oda sıcaklığında gerçekleşen bu etkinin, YFC'nin yüksek oranda CaO içermesinden ve oda sıcaklığında dahi reaksiyona girebilmesinden dolayı oluştuğu dşnlmştir.
- Serbest basınc dayanımı değerlerinde, %10'dan daha fazla oranlarda YFC eklendikçe dayanım değerlerinin giderek düştüğü grlmştir. Yeteri kadar su bulunmayan bir ortamda YFC'nin tepkimeye girmemesi ve böylece tepkimeye girmeyen saf zeminden daha ince tane çapına sahip YFC'nin dayanımı giderek düşürmesi bu durumun nedeni olarak ngrlmştir.

Sonuç olarak, killi kum zeminlere YFC eklenerek yapılan stabilizasyonun zeminin taşıma gücü üzerinde iyileştirici bir etkiye sahip olabileceği ve endüstriyel bir atık ürünü olan YFC'nin kullanımı ile ekonomiye ve çevreye katkı sağlanabileceği öngörülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Biriminin İÜBAP FYL 2021/2800 numaralı projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı BAP Koordinasyon Birimine teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması Beyanı

Bu çalışmanın tüm yazarları, çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Araştırmanın konusu birinci ve ikinci yazar tarafından belirlenmiştir. Tüm yazarlar deneysel tasarımı planlayıp çalışmalarını birlikte yürütmüştür. Ayrıca, tüm yazarlar, makale yazımı ve görselleştirilmesine eşit oranda katkıda bulunmuştur.

Kaynakça

- ASTM C136M. Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2020.
- ASTM D1883-21. Standard Test Method for California Bearing Ratio (CBR) of Laboratory-Compacted Soils. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2021.
- ASTM D2166. Standard Test Method for Unconfined Compressive Strength of Cohesive Soil. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2016.
- ASTM D422-63. Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soil. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2016.
- ASTM D4318. Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2018.
- ASTM D698-12. Standard Test Methods for Laboratory Compaction Characteristic of Soil Using Standard Effort. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012.
- ASTM D854. Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2016.
- Bilge T. Yüksek fırın cürufu katkısının kil zeminlerin stabilizasyonuna etkisinin araştırılması. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, Türkiye, 2011.
- Bilgen G., Kavak A., Çapar ÖF. Düşük plastisiteli bir kilde katkı olarak çelikhane curufunun kullanılması ve kireç ile etkileşimi. Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi 2012; 2(2): 30-38.

- Bilgen G., Kavak A., Yıldırım ST., Çapar ÖF. Yüksek fırın cürufunun inşaat sektöründeki yeri ve önemi. 2'nci Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi Bildirileri, 2010, Cilt 1: 506-513, Mersin.
- Bilici H., Okur DV., Türköz M., Savaş H. Kil zeminin dayanımı üzerinde uçucu kül ve yüksek fırın cürufu katkılarının etkisi ve karşılaştırmalı analizi. Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 2020; 9(2): 910-919.
- Çetin AY. Yüksek plastisiteli kil zeminlerin alternatif malzemeler ile yüzeysel zemin stabilizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İstanbul, Türkiye, 2011.
- Çokça E., Yazıcı V., Özyayın, V. Granül yüksek fırın cürufu (GBFS) ve GBFS-çimento kullanılarak geniş killerin stabilizasyonu. Geoteknik ve Jeoloji Mühendisliği 2009; 27(4): 489-499.
- Geçkil T., Sarıcı T., Karabaş, B. Siyah karbon ile stabilize edilen taban zeminin yol esnek üst yapı maliyetine etkisi. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi 2021; 23: 222-235.
- Geçkil T., Sarıcı T., Yıldırım ES. Kireç katkısı ile kil bir zeminin dayanımının iyileştirilmesi. Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi 2019; 34(4): 171-180.
- Geçkil T., Tanyıldızı MM., Yıldırım, ES. Yüksek fırın cürufu ile stabilize edilmiş killi bir zeminin yol esnek üstyapı tabaka kalınlıklarına ve maliyetine etkileri. Fırat University Journal of Engineering 2020; 32(2): 509-520.
- İlhalı M. Karayolu üst yapısında erdemir cürufunun kullanılabilirliğinin araştırılması. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İstanbul, Türkiye, 1998.
- Kuloğlu M., Özden G., Kayalar A. Çelik cüruflarının dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliği üzerine bir araştırma. Zemin Mekaniği ve Temel Mühendisliği 11'inci Ulusal Kongresi, 7-8 Eylül 2006, Trabzon.
- Lakkimsetti B., Nayak S. Experimental investigation and performance evaluation of lithomargic clay stabilized with granulated blast furnace slag and calcium chloride. International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering 2022; 8(1): 1-16.
- Mujtaba H., Aziz T., Farooq K., Sivakugan N., Das BM. Improvement in engineering properties of expansive soils using ground granulated blast furnace slag. Journal of the Geological Society of India 2018; 92(3): 357-362.
- Öner A., Yıldırım T. Öğütülmüş yüksek fırın cürufu içeren ve içermeyen betonlarda kırmataş kumu içeriğinin beton özelliklerine etkisi. Deprem Sempozyumu, 2005, Kocaeli.
- Preetham HK., Nayak S. Geotechnical investigations on marine clay stabilized using granulated blast furnace slag and cement. International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering 2019; 5(4): 1-12.
- Sarıcı T. Puzolan ile güçlendirilmiş inşaat ve yıkıntı atıklarının granüler dolgu olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Malatya, Türkiye, 2019.
- Safi W., Singh S. Efficient & effective improvement and stabilization of clay soil with waste materials. Materials Today: Proceedings 2022; 51: 947-955.

- Sharma AK., Sivapullaiah PV. Ground granulated blast furnace slag amended fly ash as an expansive soil stabilizer. *Soils and Foundations* 2016; 56(2): 205-212.
- Sivrikaya O., Yavascan S., Cecen E. Effects of ground granulated blast-furnace slag on the index and compaction parameters of clayey soils. *Acta Geotechnica Slovenica* 2014; 11(1): 19-27.
- Thomas A., Tripathi RK., Yadu LK. A laboratory investigation of soil stabilization using enzyme and alkali-activated ground granulated blast-furnace slag. *Arabian Journal for Science and Engineering* 2018; 43(10): 5193-5202.
- Tokyay M., Erdoğdu K. Cürufklar ve cürufllu çimentolar. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Ankara, 2002.
- Uysal F., Yılmaz V., Topçu HM. Farklı atık malzemeler ile stabilize edilmiş ince daneli zeminin mühendislik özellikleri. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* 2020; 35(1): 19-26.
- Yadu L., Tripathi RK. Effects of granulated blast furnace slag in the engineering behaviour of stabilized soft soil. *Procedia Engineering* 2013; 51: 125-131.

Borlanmış AISI M2 Yüksek Hız Çeliğinde Tek Fazlı (Fe₂B) Borür Tabakası Oluşumu

Tuna AYDOĞMUŞ^{1*}, Bünyamin ÇİÇEK², Polat TOPUZ³, Özlem AYDIN⁴

^{1,2}Hitit Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Elektrik ve Enerji Bölümü, 19100, Çorum

^{3,4}Istanbul Gedik Üniversitesi, Gedik MYO, Kaynak Teknolojisi Bölümü, 34876, İstanbul

¹<https://orcid.org/0000-0002-8736-2949>

²<https://orcid.org/0000-0002-6603-7178>

³<https://orcid.org/0000-0001-9715-6682>

⁴<https://orcid.org/0000-0001-6395-4141>

*Sorumlu yazar: tunaaydogmus@hitit.edu.tr

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 27.04.2022

Kabul tarihi: 14.11.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

AISI M2

Kutu borlama

Ekabor 2

Borür tabakası

Fe₂B fazı

Bu çalışmada, yüksek hız çeliği sınıfında yer alan AISI M2'nin kutu-borlama yöntemi ile borlanma işlemi gerçekleştirilmiştir. 20x20x15 mm boyutundaki numuneler, atmosfer kontrollü fırında, 900, 1000 ve 1100°C'de, 2,4 ve 6 saat süre ile borlanmışlardır. Borlama ısıl işlemi için AISI 316 paslanmaz çelik pota ve borlama maddesi olarak ticari ismi EKABOR 2 olan toz karışımı kullanılmıştır. Borlama işlemi tamamlanan numuneler daha sonra metalografik etüt için hazırlanmıştır. Mikroyapı incelemeleri için, geri saçılan elektronlar yardımıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), kimyasal analiz için ise SEM'e entegre EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) ünitesi ve ayrıca XRD (X-ray diffraction) cihazı kullanılmıştır. Mikroyapı ve kimyasal analiz işlemleri sonrasında, borlanmış numunelerin yüzeylerinde oluşan borür tabakalarının, Vickers sertlik cihazı ile, 100 gr'lık ağırlık kullanılarak sertlikleri ölçülmüştür. Gerçekleştirilen analizler neticesinde, AISI M2 yüksek hız çeliğinin borlanabildiği belirlenmiş, yüzeyinde oluşan borür tabakasının, pek çok çelik türünün aksine tek fazlı olduğu ve bu fazın Fe₂B olduğu belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar literatür ile kıyaslanarak sonuçların doğruluğu teyit edilmiştir.

Single Phase (Fe₂B) Boride Layer Formation on Borided AISI M2 High-Speed Steel

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 27.04.2022

Accepted: 14.11.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

AISI M2

Pack Boriding

Ekabor 2

Boride Layer

Fe₂B phase

In this study, the boriding process of AISI M2, which is in the high-speed steel class, was carried out with the pack-boriding method. Samples of 20x20x15 mm were borided in an atmosphere-controlled furnace at 900, 1000, and 1100°C for 2, 4, and 6 hours. For the boriding heat treatment, AISI 316 stainless steel crucible and a powder mixture with the trade name EKABOR 2 as boriding agent were used. After the boriding process was completed, the samples were prepared for the metallographic study. Scanning electron microscope (SEM) with the help of backscattered electrons (BE) was used for microstructure investigations, and EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) unit integrated into SEM and also XRD (X-ray diffraction) device were used for chemical analysis. After the microstructure and chemical analysis processes, hardness measurements were carried out on the boride layers formed on the surface of the samples. After the microstructure and chemical analysis processes, the hardness of the boride layers formed on the surfaces of the boronized samples was measured with a Vickers hardness device, using a 100 g. weight. As a result of the analyzes carried out, it was determined that AISI M2 high-speed steel can be borided, and it was determined that the boride layer formed on the surface was single-phase, unlike many steel types, and this phase was Fe₂B. In addition, the results obtained were compared with the literature and the accuracy of the results was confirmed.

To Cite: Aydoğmuş T., Çiçek B., Topuz P., Aydın Ö. Single Phase (Fe₂B) Boride Layer Formation on Borided AISI M2 High-Speed Steel. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1175-1186.

1. Introduction

Boron is a light element obtained from compounds (Tinkal, Colemanite, Kernit, Ulexite, Pandermite, Borasite, etc.) extracted underground in the form of minerals. Boron is a harder element in terms of hardness as well as electrical conductivity than carbon (Adair, 2007). Because of these properties are used in many fields such as energy production, chemistry, and materials science (Yinghuai, 2022).

Boriding is a type of heat treatment applied to metals, their alloys, or non-metallic materials by diffusion methods to improve their surface properties (Tsipias and Tsipias, 2015). Boride layers formed on the surfaces of borided materials have particularly high hardness and wear resistance. Since they can form phases with many elements, they can also form polyphase boride structures on the surface of materials, depending on the composition of the material to which they are applied (Topuz, 2010). The boriding process, pack-boriding, paste boriding, plasma boriding, fluidized bed boriding, etc. can be applied in many ways (Sinha, 1999). The pack boriding method is based on the principle that the material embedded in the boriding agent is kept in the heat treatment furnace at the appropriate temperature and time using a heat treatment crucible and then cooling to room temperature. A schematic representation of the pack-boriding method is shown in Figure 1 below.

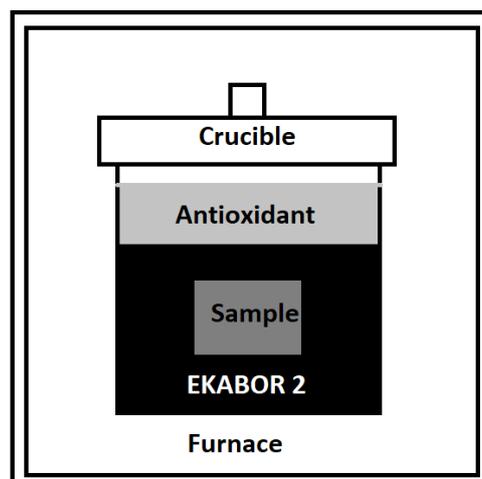


Figure 1. Schematic representation of the pack-boriding method

Today, the most commonly borided metallic materials are steels. There are many types of steel, and the alloying elements in it also affect the boriding process. But, as a result of the boriding process, a single-phase Fe_2B or a double-phased boride layer consisting of both FeB and Fe_2B is formed on their surfaces (Keddami and Chentouf, 2005). A schematic representation of boride layer formation is shown in Figure 2 below.

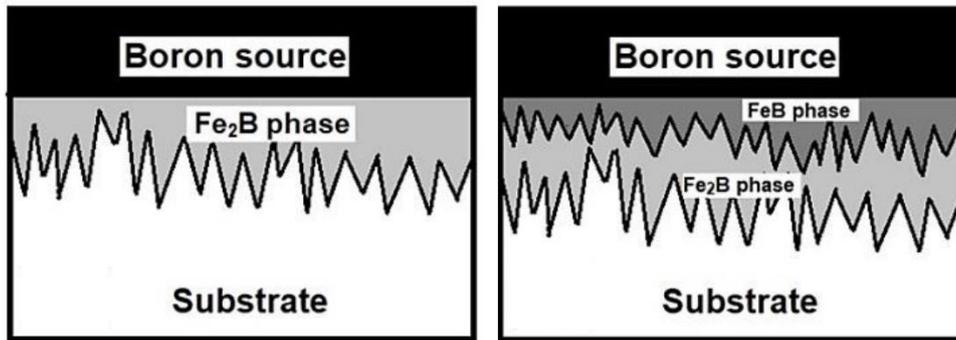


Figure 2. Schematic representation of single and double-layer boride phases (Velázquez et al., 2019)

The reason why the boride layer is single-phased or double-phased is related to the type and ratio of other alloying elements in the steel. The layer formed on the steel surface should be single-phased, because, in double-phased layers, undesirable situations such as cracking or separation between the phases may occur. The main reason for this is the tensile stress between these two phases because the coefficients of thermal expansion are different from each other (Sinha, 1999; Jain and Sundararajan, 2002). To prevent this situation, either the boriding temperature and time should be brought to optimal values or slow cooling treatment should be applied to the material after the boriding process (Dossett et al., 2013). The boride layers obtained by boriding of various steel types are given in Table 1 below.

Table 1. Boride layer formation of various steel types

Material	Boriding method	Temperature range (K)	Layer type	References
AISI D2 steel	Pack	1223-1273	Double layer	(Keddam and Kulka, 2020)
AISI 316 steel	Pack	1123-1273	Double layer	(Campos et al., 2010)
AISI M2 steel	Pack	1173- 1323	Double layer	(Zouzou and Keddam, 2019)
Mild steel	Spark Plasma Sintering (SPS)	973–1273	Double layer	(Yu et al., 2002)
AISI D3 AISI S1 AISI 6F7 AISI O2	Pack	1123–1323	Double layer	(Topuz et al., 2014)
AISI 1080	Pack	973-1373	Single-layer	(Mandiangu et al., 2013)
AISI M2	Paste	1223 – 1273	Single-layer	(Campos et al., 2007)
AISI M2	Ion implantation	873 – 1173	Single-layer	(Davis et al., 1998)

This study, it is aimed to determine whether a single-phased or double-phased layer will be formed on the surface of AISI M2 high-speed steel as a result of boriding treatment and to compare it with similar studies in the literature.

2. Experimental

The chemical analysis of AISI M2 high-speed steel of which used for the boriding treatments is shown in Table 2 below.

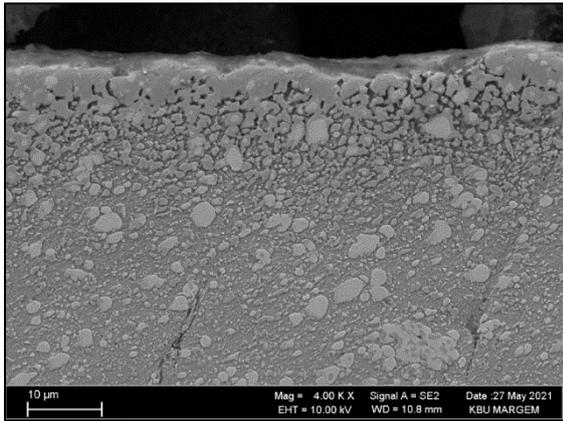
Table 2. Chemical composition of AISI M2 steel

Borided Material	Alloying Elements (wt.%)			
	C	Mn	Si	Mo
AISI M2	0.89	0.18	0.02	4.99
	Cr	V	W	Al
	4.12	1.95	6.58	0.02

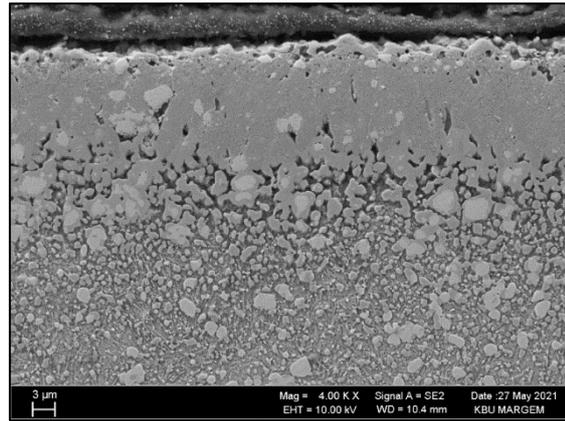
20x20x15 mm sized samples were prepared for boriding processes carried out in an atmosphere-controlled heat treatment furnace. The boriding experiments were carried out at 900, 1000, and 1100 °C for 2,4, and 6 hours, and a powder mixture with the trade name Ekabor 2 was used as a boriding agent. In the literature, it is stated that this boriding agent is composed of 5 wt.% B₄C, 5 wt.% KBF₄, and 90 wt.% SiC (Sinha, 1999). After the boriding processes were completed, the samples were then metallographically prepared. The samples were sanded using 80 to 1200 mesh sandpapers, then polished with a 1 µm grain size alumina paste. Nital 4 (vol.% 95 HNO₃ + vol. % 5 ethyl alcohol) reagent was used for the etching processes of the samples of which the polishing process was completed. By Carl Zeiss Ultra Plus branded Scanning Electron Microscope (SEM) was used for the microstructure investigations of the samples of which metallographic preparation processes were completed. While performing SEM microstructure investigations, point analyzes were also carried out to determine the elements on the boride layer of the samples using the EDX unit integrated into the SEM. In addition, XRD analysis of the borided sample was carried out at 1100 °C for 6 hours to determine the phases forming the boride layer. Rigaku Ultima IV branded device was used for XRD analysis. Finally, the hardness values of the boride layer formed on the surface of the samples, of which microstructure and chemical analyzes were completed, were measured with the Qness Q10 A+ Vickers hardness device using 100 g. weight.

3. Results and Discussion

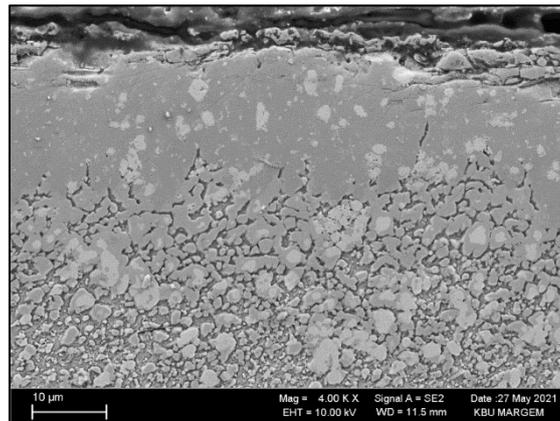
As a result of boriding experiments, it was understood from the images obtained by using backscattered electrons by SEM and also from the EDX and XRD analysis, that the boride layer has a single-phase (Fe₂B) structure. SEM (BE) images of the samples are shown in Figures 3 to 5 below separately.



(a)

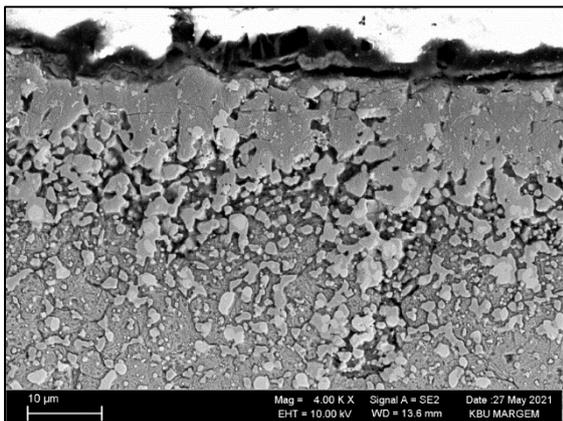


(b)

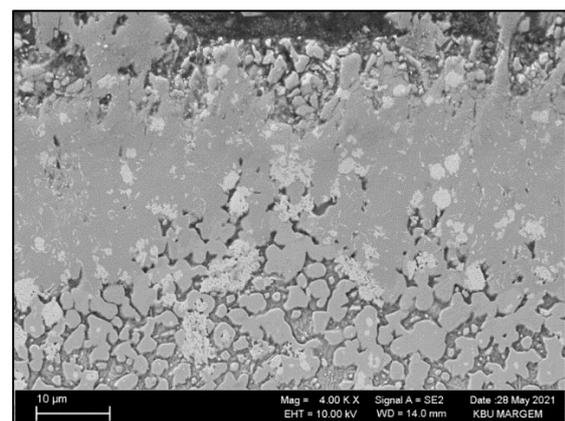


(c)

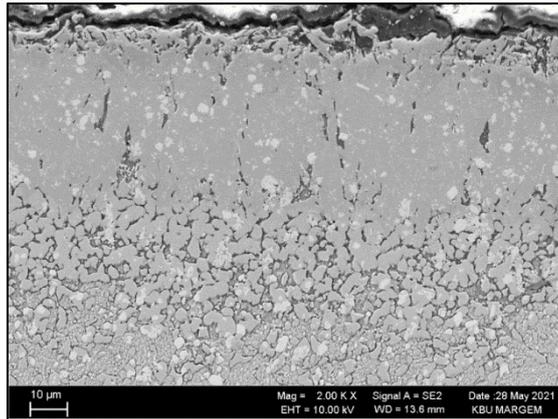
Figure 3. SEM (BE) image of AISI M2 borided at 900 C. a) 2h, b) 4h, c) 6h



(a)

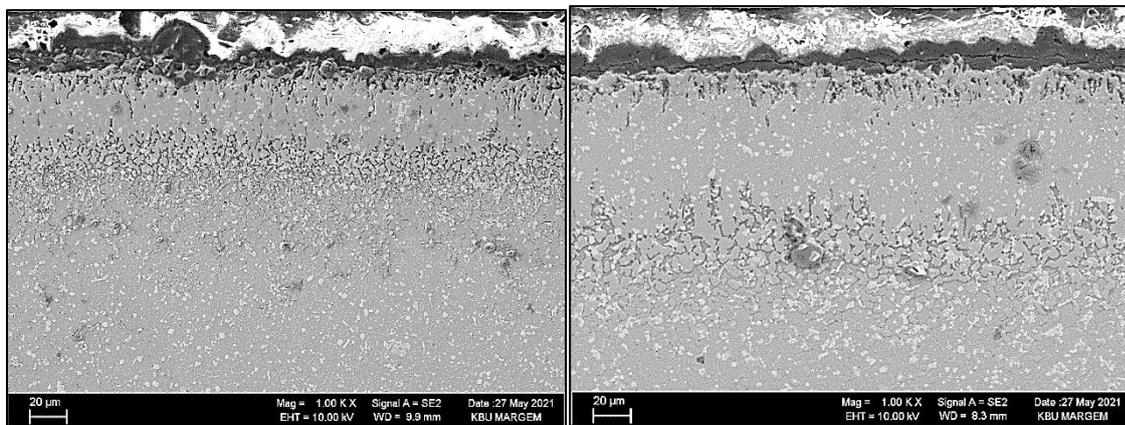


(b)



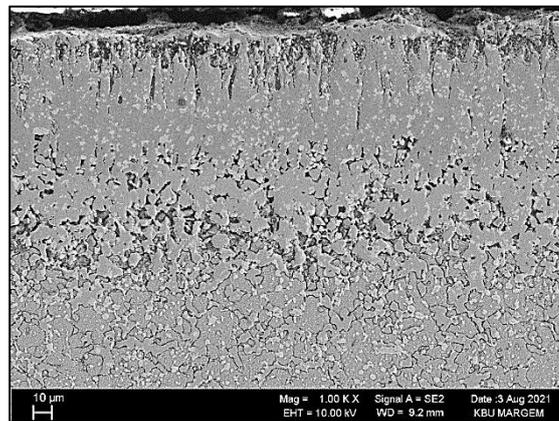
(c)

Figure 4. SEM (BE) image of AISI M2 borided at 1000 C. a) 2h, b) 4h, c) 6h



(a)

(b)



(c)

Figure 5. SEM (BE) image of AISI M2 borided at 1100 C. a) 2h, b) 4h, c) 6h

As can be seen from the images obtained with the help of backscattered electrons, the boride layers consist of a single layer. In addition, as a result of microstructural examinations, it was determined that the boride layer was in the form of a short sawtooth morphology. To show the formation of the single-phase layer more clearly, thermal image analysis was performed, and thus the approximate boundaries between the boride layer, the transition zone, and the matrix were determined. On the thermal image,

the boride layer can be distinguished from each other by the light blue region, the transition region by the coarse-grained green region, and the matrix by the green region with much smaller grains than the transition zone. The thermal image of the borided AISI M2 is shown in Figure 6 below.

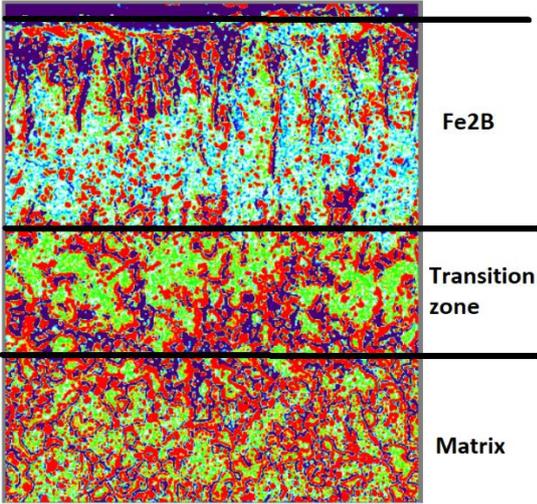


Figure 6. Thermal image of the borided AISI M2

As a result of the point EDX analysis performed on the images during SEM examinations, it was determined the ratio of boron element was between 4.3 wt.% and 6.27 wt.% and these values were compatible with the ratio of the Fe₂B phase on the iron - boron equilibrium diagram and literature (Krukovich et al., 2016). The point analysis regions with results on the SEM image and the iron-boron equilibrium diagram are shown in Figures 7 and 8 below respectively.

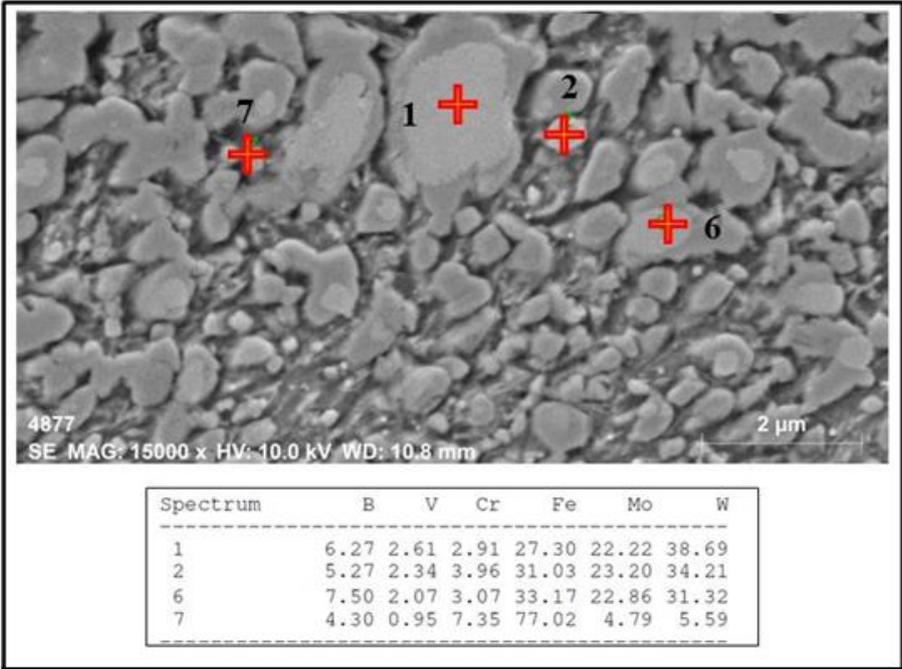


Figure 7. EDX point analysis regions and analysis results of the borided AISI M2

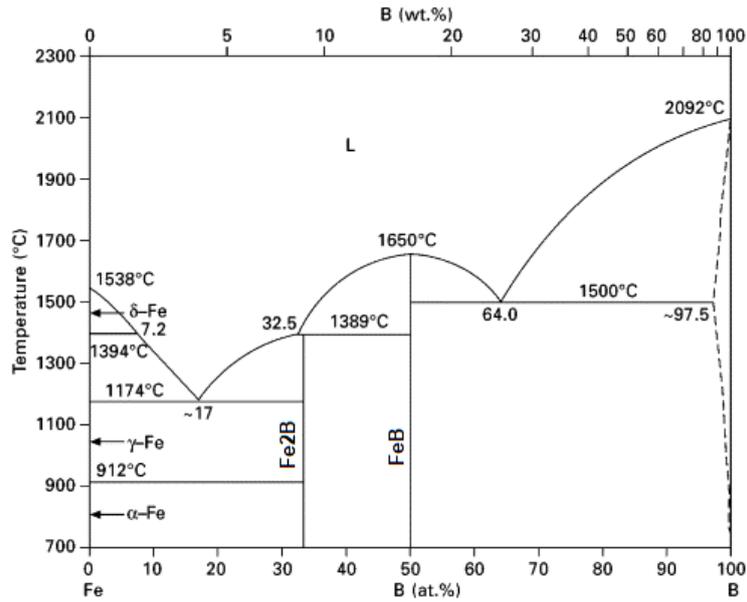


Figure 8. Iron-Boron equilibrium diagram (Massalsky, 1990)

If the iron-boron equilibrium diagram is examined, it can be seen that a double-phased (FeB+Fe₂B) boride layer is formed in the region containing approximately 8 wt.% to 16 wt.% boron, and a single-phased boride layer is formed in the region containing up to a maximum of 8 wt.% boron.

To confirm this situation, XRD analysis was performed on the borided sample at 1100 C for 6 hours. For the XRD analysis, only the compounds formed by the element Fe and element B were taken into account. XRD analysis result was shown in Figure 9 below.

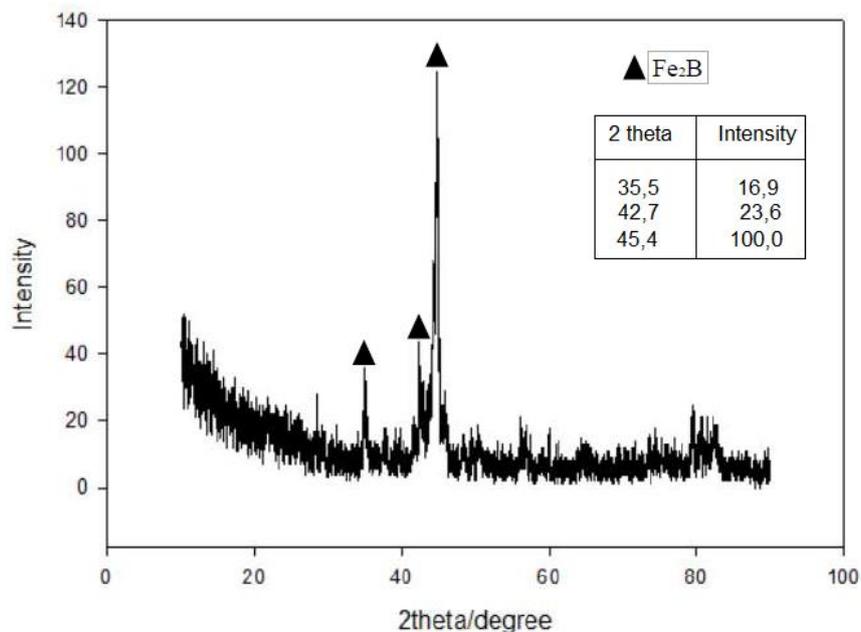


Figure 9. XRD analysis result of the boride layer formed on AISI M2

According to the XRD analysis result, after confirming that the boride layer formed on the surface of the samples was single-phase, layer thickness measurements were carried out on the SEM images. For

the measurement of boride layer thicknesses, 5 measurements were taken from each sample and the average results are given in Table 3 below.

Table 3. Average boride layer thicknesses of borided AISI M2 high-speed steel

Borided material	Boriding temperature (C)	Boriding time (h)	Average Layer thickness (μm)
AISI M2 High-speed steel	900	2	5 ± 2
		4	14 ± 3
		6	19 ± 5
	1000	2	10 ± 3
		4	19 ± 4
		6	44 ± 7
	1100	2	25 ± 5
		4	45 ± 8
		6	70 ± 11

As can be seen in Table 3, the increase in boriding temperature and time causes the boride layer to be thicker. This is related to the penetration of boron atoms into the material at longer distances from the surface as the boriding temperature and time increase.

Finally, to determine the change in terms of the hardness of the sample, measurements were taken from the surface to the matrix using 100 g. with the help of the Vickers indentation method. Hardness measurements were made at a depth of 3 μm from the surface of the specimens and at a distance of approximately 10 μm between them. Three measurements were taken from each sample and their average hardness values are given in Table 4 below.

Table 4. Microhardness measurements of borided AISI M2 high-speed steel

Borided material	Hardness measured area	Average Hardness (GPa)
AISI M2 High-speed steel	Matrix	2.5 ± 0.08
	Transition zone	7.98 ± 0.11
	Boride layer	12.21 ± 0.09

When the hardness results are examined, the average hardness value of the boride layer is 1245 kg/mm^2 (12.2 GPa), and this value proves that the layer is composed of Fe_2B to the literature (Shaoming et al., 2016; Jiang et al., 2011).

As it has been demonstrated by many studies that double or single-phased layers are formed as a result of boriding of steel types, some literature examples regarding this are given in Table 1. In addition, the

elements contained in the borided steel also affect the boriding process. As a result of these effects, the boride layer's morphology, thickness, and structure change (Davis, 2001; Goeuriot et al., 1982). Due to the high content of Cr, Mo, V, and W in the composition of AISI M2 high-speed steel used in this study, the morphology and thickness of the boride layer formed on the surface changed compared to the unalloyed steels.

When the microstructure images were examined, it was determined that the sawtooth morphology gradually shifted towards a columnar appearance and the saw teeth were formed in a rather short form. Likewise, if a comparison is made to the layer thickness measurements taken from the microstructure images, it has been determined that a thinner boride layer is formed than the borided, unalloyed, or low alloyed steels.

In addition, in many studies in the literature, it is stated that the average hardness value of the Fe_2B layer is 12 GPa, and it is seen that these results are compatible with the hardness value obtained in this study.

As a result, a single-phased boride layer was obtained on the surface of AISI M2 high-speed steel, unlike the double-phased boride layer formed on the surfaces of many steel types as a result of boriding treatment. Thus, in the introduction section, the negativities mentioned in detail (between phases or cracking) were prevented and a more stable boride layer was obtained.

4. Conclusion

It is possible to boriding of AISI M2 high-speed steel with the pack-boriding method. The boride layer formed on the surface, unlike many steel types, was formed as a single phase. Considering the SEM (BEI), EDX analysis, iron-boron equilibrium diagram, and hardness measurements, it was understood that this phase was Fe_2B . The formation of a single-phase boride layer instead of a double-phased boride layer is much more preferable in terms of mechanical properties, as stated in the literature. For this reason, it can be said that the single-phase boride layer formed on the surface of AISI M2 high-speed steel is much more useful than the two-phase boride layer formed in many other steel types.

Disclosure Statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

Contribution Statement

In the preparation of this study, the authors; Tuna at the stages of the experiment, writing, and proof, Bünyamin and Özlem in the experiment and report phase, Polat writing, proof, and linguistic stages have contributed.

This study was supported by Hitit University Scientific Research Support Unit (BAP) within the scope of the project numbered TBM Y19001.20.001.

References

- Adair R. Boron (Understanding the elements of the periodic table). Rosen Publishing Group, 2007; 29 East 21st St. New York, NY 10010, 19.
- Campos I., Ramírez G., Figueroa U., Martínez J., Morales O. Evaluation of boron mobility on the phases FeB, Fe₂B and diffusion zone in AISI 1045 and M2 steels. *Applied Surface Science* 2007; 253(7): 3469-3475.
- Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Bravo-Bárceñas O., Doñu-Ruiz MA., Bravo-Bárceñas D., Tapia-Quintero C., Jiménez-Reyes MY. Formation and kinetics of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels. *Surface and Coatings Technology* 2010; 205(2): 403–412.
- Davis JA., Wilbur PJ., Williamson DL., Wei R., Vajo JJ. Ion implantation boriding of iron and AISI M2 steel using a high-current density, low energy, broad-beam ion source. *Surface and Coatings Technology* 1998; 103–104: 52-57.
- Davis JR. Surface engineering for corrosion and wear resistance. ASM International, Materials Park, 2001; 119-120.
- Dossett Jon L. Totten, George E., eds. Boriding (boronizing) of metals. *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*. ASM International. 2013; 709–724.
- Goeriot P., Fillit R., Thevenot F., Driver J.H., Bruyas H. The influence of alloying element additions on the boriding of steels, *Materials Science and Engineering* 1982; 55(1): 9-19.
- Jain V., Sundararajan G. Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of the steel, *Surface & Coatings Technology*, 2002; 21-26.
- Jiang J., Wang Y., Zhong Q., Zhou Q., Zhang L. Preparation of Fe₂B boride coating on low-carbon steel surfaces and its evaluation of hardness and corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology*, 2011b; 206(2–3): 473-478.
- Julio C. Velázquez-Altamirano, Itzel P. Torres-Avila, Gerardo Teran-Méndez, Selene I. Capula-Colindres, Roman Cabrera-Sierra, Rafael Carrera-Espinoza and Enrique Hernández-Sánchez. A stochastic model and investigation into the probability distribution of the thickness of boride layers formed on low-carbon steel. *Coatings*, 2019; 9, 756.
- Kang S., Xu Z.F., Choi Y., Fujita K., Matsugi K., Yu J. Spark Sintering behavior of ubiquitously Fe-B and Fe powders and characterization of their hard composites. *Materials Transactions*. 2016; 57. 600-607.
- Keddam M., Kulka M. Boriding kinetics of AISI D2 steel by using two different approaches, *Metal Science and Heat Treatment*, 2020; 61(11-12): 756-763.
- Keddam M., Chentouf M. A diffusion model for describing the bilayer growth (FeB/Fe₂B) during the iron powder-pack boriding, *Applied Surface Science* 2005; 252(2): 393-399.
- Krukovich MG., Prusakov BA., Sizov IG. Plasticity of boronized layers. *The Equilibrium Diagram of 'Boron-Iron' Binary System*, Springer International Publishing, 2016.

- Mandiang Y., Pavlovskaya LF., Basalai IA., Koukhareva NG. obtaining and study of the properties of the single-phase boride layer on different steels. *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)* 2013; 3(4): 600-604.
- Massalsky TB., *Binary Alloy phase diagrams* Ed. H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, 2nd edition (1990), ASM International, USA.
- Sinha AK. Boriding (Boronizing). *ASM Handbook, Vol. 4: Heat Treating*, ASM International, Materials Park, 1990; 437-447.
- Topuz P. Development of boronizing parameters and boronizing of different steels in fluidized bed furnace, *Doctoral Thesis*, 2010; Marmara University, Turkey.
- Topuz P., Gündoğdu İE., Yılmaz E. Kinetic investigations of boronized cold work tool steels. *Materials Testing* 2014; 56(2): 104-110.
- Tsipas DN., Tsipas SA. Boronizing of iron-based alloys. *Encyclopedia of Iron, Steel and Their Alloys*, 2015; 376-400.
- Yu L., Khor K., Sundararajan G. Boriding of mild steel using the spark plasma sintering (SPS) technique, *Surface and Coatings Technology*, 2002; 157(2-3): 226–230.
- Zhu Y. *Fundamentals and applications of boron chemistry / developments in inorganic chemistry*. Elsevier, 2022; 2, 1-430.
- Zouzou C., Keddou M. Boriding kinetics of FeB and Fe₂B layers on AISI M2 steel by the integral diffusion model. *Ann. Chim-Sci. Mat*, 2019; 43(3): 159 – 164.

Sofralık Üzümde Salkım Seyreltme ve Yaprak Almanın Tane Özelliklerine Etkisi

İlknur KORKUTAL^{1*}, Elman BAHAR², Serhan AZSÖZ³

¹Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü Anabilim Dalı, Tekirdağ

²Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü Anabilim Dalı, Tekirdağ

³TÜRAME Tarım Lisesi Gümüşyaka Merkez Mahallesi, Silivri, İstanbul

¹<https://orcid.org/0000-0002-8016-9804>

²<https://orcid.org/0000-0002-8842-7695>

³<https://orcid.org/0000-0001-8960-035X>

*Sorumlu yazar: ikorkutal@nku.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 22.06.2022

Kabul tarihi: 19.11.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Tane özellikleri

Michele Palieri

Yaprak alma

Salkım seyreltme

Üzüm tanesi

ÖZ

Araştırmada üç farklı (i) Salkım Seyreltme, (ii) Yaprak Alma ve (iii) Yaprak Alma+Salkım Seyreltme ile birlikte Kontrol uygulamaları üç farklı fenolojik gelişme aşamasında (Tane Tutumu, İri Koruk, Ben Düşme) uygulanmış ve bu uygulamaların tane özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu araştırma; Tekirdağ ilinde bulunan bağda Michele Palieri üzüm çeşidinde, iki yıl süresince yürütülmüştür. Yapılan uygulamaların etkilerini belirlemek amacıyla; tane eni ve boyu (mm), tane yaş ve kuru ağırlığı (g), yüzde kuru ağırlık (%), tane hacmi (TH) (cm³), 100 tane ağırlığı (g), tane kabuk alanı (TKA) (cm²/tane), tane kabuk alanı/tane eti hacmi (TKA/TH) (cm²/cm³), tane özağırlığı (g/L) ve verim (kg/da) belirlenmiştir. Dönemler arasında Ben Düşme döneminin; tane yaş ağırlığı, tane hacmi, 100 tane ağırlığı ve tane özağırlığını önemli derecede; ayrıca TKA/TH ve verimi de diğer uygulama dönemlerinden daha olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. En çok verim alınan uygulama Kontrol ile birlikte (ii) uygulaması olmuştur. Ancak TKA/TH oranı dışındaki tüm tane kalite özelliklerini en olumsuz etkileyen uygulama (ii) olmuştur. En düşük verimin alındığı Yaprak Alma + Salkım Seyreltme uygulaması (iii) tane boyu, tane kuru ağırlığı ve TKA bakımından en yüksek değerleri vermiştir. Sofralık üzüm kalitesi açısından önemli olan; tane özelliklerine olumlu etkide bulunması nedeniyle; (iii) uygulamasının yapılabileceği düşünülmüştür.

The Influences of Leaf and Cluster Removal on Berry Characteristics of Table Grape

Research Article

Article History:

Received: 22.06.2022

Accepted: 19.11.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Berry characteristics

cv. Michele Palieri

Leaf removal

Cluster thinning

Grape berry

ABSTRACT

Three different applications of Leaf Removal and Cluster Removal in the study Control, (i) Cluster Removal, (ii) Leaf Removal and (iii) Leaf Removal+Cluster Removal; it was applied in three different phenological development stages (Berry Set, Bunch Closure, and Veraison) and the effects of these applications on berry characteristics were determined. This research was carried out for two years on the Michele Palieri grape variety which is planted in vineyard in Tekirdag conditions. In order to define the influences of these applications on berry properties; berry width and length (mm), berry fresh and dry weight (g), dry weight %, berry volume (cm³), 100 berry weights (g), berry skin area (cm²/berry), berry skin area/berry volume ratio (cm²/cm³), berry density (g/L) and yield (kg/da) were stated. Between the periods of the Veraison; berry fresh weight, berry volume, 100 berries weight and berry density; in addition, it was determined that berry skin area/berry volume ratio and yield were affected positively than other application periods. The application with the highest efficiency was (ii) application together with

Control. However, it was the application (ii) that most negatively affected all berry quality properties except for the berry skin area/berry volume ratio. Leaf Removal+Cluster Thinning application (iii), where the lowest yield was obtained, gave the highest values in terms of berry size, berry dry weight and berry skin area. Important in terms of table grape quality; due to its positive effect on berry properties; application (iii) is thought to be advisable.

To Cite: Korkutal İ., Bahar E., Azsöz S. Sofralık Üzümde Salkım Seyreltme ve Yaprak Alma'nın Tane Özelliklerine Etkisi. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1187-1204.

Giriş

Asmaları az salkımla yüklemek, özümlemeyi iyileştirerek üzüm kalitesini (Salazar ve ark., 2021) ve verimi (Carmona-Jimenez ve ark., 2021) düzenlemede etkili bir araç olarak kullanılmaktadır. Seyreltmenin dönemi veya seyreltme miktarı amaç doğrultusunda düzenlenebilir (Martins, 2007). Ayrıca çiçeklenme öncesi yaprak alma, asmanın sink-source dengesini önemli ölçüde etkileyerek salkım sayısını azaltır (Frioni ve ark., 2015). Yaprak alma ve salkım seyreltme istenilen kalitede üzüm olgunluğuna ulaşmak için uygulanan tekniklerdir (Fazekas ve ark., 2012; Ivanisevic ve ark., 2020). Değişik yaz budaması uygulamalarında, uygulamanın gerçekleştirildiği fenolojik dönem ve iklim özellikleri önemli bir unsurdur (Candar ve ark., 2019).

Kékfrankos ve Turán (*Vitis vinifera* L.) üzüm çeşitlerinde çiçeklenme döneminde yapılan yaprak alma uygulaması ile verim kaybına rastlanmıştır. Çiçeklenme zamanında yaprak alma ile Turán çeşidinde tane ağırlığı artışı görülmüştür (Fazekas ve ark., 2012). Çiçeklenmeden sonra yaprak alma uygulaması Merlot ve Sangiovese üzüm çeşitlerinde tane yaş ağırlığını değiştirmemiştir. Cabernet-Sauvignon üzüm çeşidinde ise tane iriliği ve verimi etkilememiş ancak tane yaş ağırlığını değiştirmiş; Sangiovese üzüm çeşidinde ise sınırlı bir etkide bulunduğu belirlenmiştir (Kotseridis ve ark., 2012). Syrah üzüm çeşidinde uygulanan koltuk yapraklarını alma uygulaması tane iriliği ile birlikte verimi azaltmış, ana yapraklar alındığında ise tane iriliği artmıştır (Korkutal ve ark., 2017). Yüksek rakımda Sauvignon Blanc çeşidinde saçma iriliği ve iri koruk döneminde gerçekleştirilen yaprak alma uygulamalarının vazgeçilmez bir taç yönetimi uygulaması olarak düşünülmesi gerektiği Würz ve ark. (2018) tarafından vurgulanmıştır. Cabernet-Sauvignon üzüm çeşidinde en yüksek tane özağırlığı değeri koltuk yapraklarının alınmasıyla elde edilmiştir (Bahar ve ark., 2018). Sauvignon Blanc üzüm çeşidinde yaprak almanın tane ağırlığına çok az etkisi olduğu belirlenmiştir. Çiçeklenmeden 72 gün sonra %50 yaprak alma uygulaması yapılmış omcalar, diğer uygulamalara göre daha yüksek tane ağırlığı değerine sahip bulunmuştur (Yue ve ark., 2019). Şili'de sıcak (Cabernet-Sauvignon ve Carmenere) ve soğuk (Cabernet-Sauvignon ve Pinot Noir) bölgede yetiştirilen çeşitlerde yapılan salkım seyreltme uygulamasının sadece vejetatif gelişim- üretim dengesinde ciddi bir dengesizlik meydana geldiğinde veya bağın mikroklima koşullarının iyileştirilmesi gerektiğinde uygulanması gerektiği belirlenmiştir (Canon ve ark., 2014). Viognier çeşidinde yapılan salkım seyreltmesinin verimi düşürdüğü saptanmıştır (Korkutal ve Kaymaz, 2016). Su stresi koşullarında yetiştirilen Verdejo beyaz üzüm çeşidinde, gerçekleştirilen %27 oranında salkım seyreltmesinin asma veriminde önemli düşüş; tane ağırlığında ise hafif artış yarattığı görülmüştür (Vicente ve Yuste, 2015). Teran çeşidinde kontrole

göre; erken yaprak alma (%22) ve salkım seyreltme (%37) uygulamalarının daha düşük verime neden olduğu saptanmıştır. Yaprak alma uygulamasının salkım seyreltmeye kıyasla daha yüksek verime yol açtığı tespit edilmiştir (Bubola ve ark., 2017). Foglia Tonda üzüm çeşidinde verimi azaltmak için salkım seyreltme gibi uğraşı gerektiren uygulama yerine erken dönem yaprak alma uygulaması tavsiye edilmiştir (Salvi ve ark., 2017). Cabernet-Sauvignon ve Ugni Blanc üzüm çeşitlerinde ben düşme döneminden önce yapılan yaprak alma ve salkım seyretmesinin üzüm kalitesini artırmak için uygulanabileceği sonucuna varılmıştır (Song ve ark., 2018). Cabernet-Sauvignon çeşidinde iri koruk ve ben düşme dönemlerinde %50 salkım seyreltme, verimi düşürmüştü ancak tane iriliğine etkide bulunmamıştır (Wang ve ark., 2018). Cabernet-Sauvignon ve Probus çeşitlerinde yaprak alma (ilk 6 yaprak) ve salkım seyreltme (çiçeklenmeden 7 gün, 30 gün ve ben düşmede) uygulamaları gerçekleştirilmiş bunun sonucunda yaprak alma uygulaması, üzüm kalitesini salkım seyreltmeden daha olumlu yönde etkilemiş, çeşitlerin salkım seyreltmeye farklı tepkiler verdiği bulunmuştur. Her iki çeşitte de erken yaprak almanın en etkili uygulama olduğu Ivanisevic ve ark. (2020) tarafından kaydedilmiştir. Ayrıca Nedelkovski ve ark. (2017) Vranec üzüm çeşidinde yaprak alma uygulaması ile verimin düzenlenebileceğini belirtmişlerdir.

Bu çalışmada T şekli verilmiş olan Michele Palieri sofralık üzüm çeşidi omcalarına farklı fenolojik gelişim dönemlerinde gerçekleştirilen yaprak alma ve salkım seyreltmenin tane özelliklerine etkisi ortaya konmuştur.

Materyal ve Metot

Deneme bağı Tekirdağ ilinde ve Michele Palieri/110R omcalarından oluşmuş ve 2018/2019 ve 2019/2020 olarak ardışık iki yıl sürdürülmüştür. Bağda dikim mesafesi 2,5 X 1,5m'dir. Omcalara T şekli uygulanmış ve T genişliği 170 cm olarak dizayn edilmiştir. Gövde yüksekliği de 160 cm olup omcalar 10 yaşlıdır. Vejetasyon periyodu içinde bağda sıra üzerinde ot çapası ile sıra arasındaki otlar biçilmiştir. Toprak işleme öncesi kış mevsiminde taban gübresi uygulanmıştır. Damla sulama sistemi içine N, P, K gübreleri verilmiş, ayrıca yaprak gübrelemesi de yapılmıştır. Bordo bulamacı yaprak dökümünden sonra ve gözler kabardığında uygulanmıştır. Sürgünler 15-20 cm uzunluğuna eriştikten sonra *Phomopsis viticola* ve gelişme mevsiminde *Plasmopara viticola* ilaçları atılmıştır. Tane tutumunu takiben *Uncinula necator*, ben düşmeyi takiben de *Lobesia botrana* ve *Botrytis sp.* ilaçlamaları gerçekleştirilmiştir. Damla sulama sistemi ile sadece gübreler verilmiş, asmaların su ihtiyacı sadece doğal yağışla karşılanmıştır.

Deneme planlaması esnasında her omcada bulunan yenileme ve ürün dalı sayısı kaydedilmiş, ilk on omca ve son on omca ile birlikte deneme sıralarının sağ ve solunda birer sıra deneme dışında bırakılmıştır. Sürgün ve salkım sayıları belirlenmiş buna göre deneme omcaları seçilmiştir. Seçilen omcaların sürgün ve salkım sayısının birbirine yakın olmasına özen gösterilmiştir. Homojen bir deneme kurmak amacıyla sürgün uzunluğu 100-120 cm'ye eriştiğinde; 22-24 adet sürgün ve 30-35 adet salkım sayısı bırakılmıştır. Ayrıca taneler bezelye iriliğinde iken sürgün uzunluğu 140-150 cm

olduğunda (14. boğum üzerinden) tepe alınarak tekrar koşullar eşitlenmiştir. Hasat her iki yılda da tüm uygulamalar ve kombinasyonları için Eylül ayının ilk haftasında gerçekleştirilmiştir.

Tesadüf Blokları deneme deseninde 3 tekrarlı ve her tekrarda 2 omca bulunan denemede her uygulama zamanı (3 zaman) bir parseli oluşturmuştur. Üç farklı uygulama ve Kontrol bulunduğundan denemeye konu olan 72 omca vardır.

Bağdaki kültürel işlemler deneme omcaları dahil bütün omcalara rutin olarak gerçekleştirilmiştir. Sonbahar aylarında taban gübresi verilmiştir. Vejetasyon periyodu içerisinde damla sulama ile temel gübreler uygulanmıştır. Ayrıca besin noksanlığı için gerek görüldüğünde yaprak gübreleri düzenli olarak verilmiştir. Sonbaharda yaprak dökümünü takiben ve ilkbahar döneminde bordo bulamacı ile omcalar yıkanmıştır. Ayrıca gelişme dönemi içinde düzenli ilaçlama işlemleri (ölü kol, mildiyö, külleme, salkım güvesi, vb.) gerçekleştirilmiştir. Bağın su ihtiyacı yağışlar ile karşılanmış, sulama yapılmamıştır.

Yapılan Uygulamalar

Asma yazlık sürgünlerinde bulunan ilk 3-4 yaprağın (salkıma kadar olan yapraklar) uzaklaştırılması ve koltuk sürgünlerinde ilk 3-4 yaprağın bırakılması (yani sürgün ucunun alınması) şeklinde yapılmıştır. Salkım seyreltme işlemi omcadaki toplam salkımların %50'sinin uzaklaştırılması ile gerçekleştirilmiştir.

Kontrol: Omcalara herhangi bir manipülasyon (yaprak alma ve salkım seyreltme) yapılmamıştır.

(i) Salkım Seyreltme: Tane tutumu, iri koruk ve ben düşme dönemlerinde, salkımların %50'si alınmış ve yaprak alma yapılmamıştır.

(ii) Yaprak Alma: Üç gelişme döneminde yaprak alma gerçekleştirilmiş; salkımlara bir işlem yapılmamıştır.

(iii) Yaprak Alma + Salkım Seyreltme: Tane tutumu, iri koruk ve ben düşme dönemlerinde yaprak alma ve salkım seyreltme işlemleri birlikte uygulanmıştır.

Uygulama dönemleri

Tane Tutumu (TT): Salkımdaki tanelerin %50'sinin çiçeklenmeyi tamamladığı aşamadır. Bu aşama 06.06.2018 ve 15.06.2019 tarihlerinde gerçekleşmiştir.

İri Koruk (İK): Salkımdaki tanelerin %50'sinin iri koruk halini aldığı aşama olup; 26.06.2018 ve 05.07.2019 tarihlerinde gerçekleşmiştir.

Ben Düşme (BD): Salkımdaki tanelerin %50'sinde ilk renk oluşumunun görüldüğü aşamadır ve 25.07.2018 ile 03.08.2019 tarihlerinde kaydedilmiştir.

Araştırmada incelenen kriterler

Tane eni ve boyu (mm); 6. ayın başlangıcı ile hasat zamanı arasında iki haftada bir örnek alınarak tanelerin en ve boy değişimi kaydedilmiştir.

Tane eni ve boyunun yapılan farklı uygulamalar ve dönemlerinden nasıl etkilendiğini belirlemek amacıyla hasat zamanında örnekleme yöntemi ile her omcadan 20 adet tane salkımın alt-üst ve ortasından tesadüfi olarak alınmış ve bunların en-boy ölçümleri dijital kumpasla (Leo çelik dijital kumpas 150 mm, Zhejiang Leo Co. Ltd., China) ölçülmüş ve mm olarak kaydedilmiştir. Bu tanelerin, tane yaş ve kuru ağırlığı (g) hassas terazide (Knmaster, MT 200 model, Karun Teknoloji, Türkiye) tartılmış ve kayıt altına alınmıştır. Bu 20 tanelerden tesadüfi olarak 10 adet alınıp 70°C’de 72 saat süre ile etüvde (Nüve, EN300 model, Nüve Sanayi Malz. İmalat ve Tic. A.Ş., Türkiye) kurutulduktan sonra tekrar tartılarak kaydedilmiştir.

$$\text{Kuru ağırlık (\%)} = (\text{Tane kuru ağırlığı} \times 100) / \text{Tane yaş ağırlığı}$$

formülü esas alınarak yapılmıştır (Bahar ve ark., 2011). Tane hacmi (cm³); hasatta örnekleme yöntemi kullanılarak her asmadan alınan 20 tane cam mezürde su taşıma yöntemi ile ölçülmüştür (OIV, 2009). Hasatta her uygulamadan 100 tane alınmış ve tartıldıktan sonra kayıt altına alınmıştır (OIV, 2009). Tane kabuk alanı (cm² tane-1); ortalama tane hacmi ve her tane küre şeklinde kabul edilerek;

$$\text{Tane hacmi (TH)} = 4/3\pi r^3$$

formülünden tane yarıçapı belirlenmiştir. Belirlenen yarıçapa bağlı olarak tane kabuk alanı (de Palma ve ark., 2007) hesaplanmıştır;

$$\text{Tane kabuk alanı (TKA) (cm}^2\text{)} = 4 \pi r^2$$

$$\text{Tane kabuk alanı (TKA)/Tane hacmi (TH); TKA} = 4\pi r^2, \text{ TH} = 4/3\pi r^3$$

formülleri temel alınarak

$$(4\pi r^2) / (4/3\pi r^3)$$

oranı hesaplanıp katsayı olarak ifade edilmiş (de Palma ve ark., 2007; Barbagallo ve ark., 2011).

$$\text{Tane öz ağırlığı (g L-1)} = \text{Tane yaş ağırlığı (g)} / \text{Tane hacmi (L)}$$

bulunmuştur (OIV, 2009). Verim (kg da-1) hasat edilen salkımlar tartılarak belirlenmiştir.

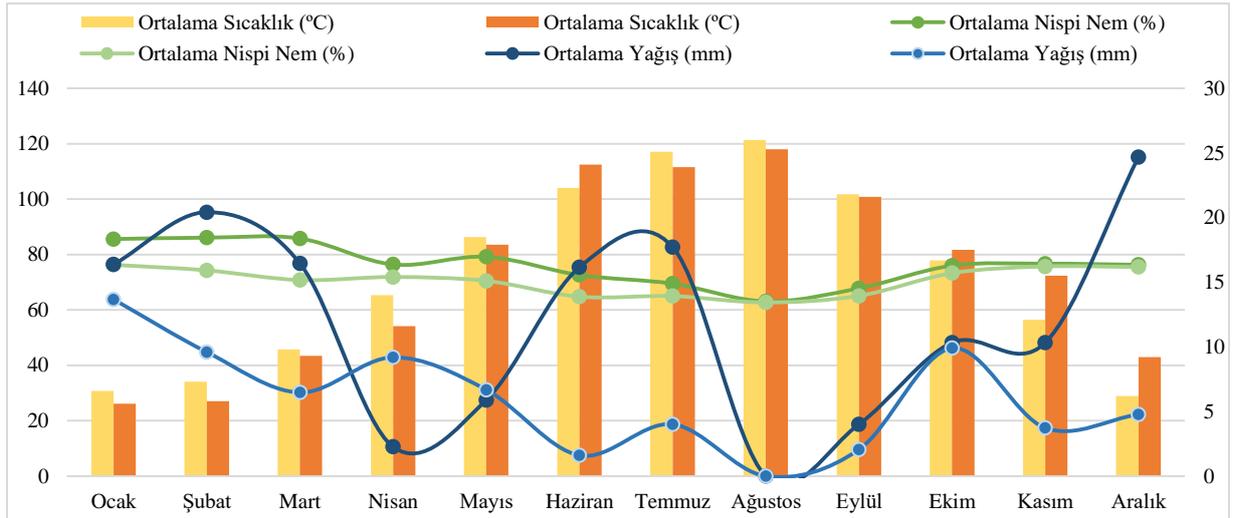
İstatistik analiz

İki yıllık veriler JUMP Software ile değerlendirilip, yapılan uygulamaların birbirinden farklı LSD testi ile belirlenmiştir.

Bulgular ve Tartışma

İklim verileri

Deneme başına ait iklimsel değerler deneme başına 15 km uzaklıktaki Süleymanpaşa Meteoroloji İstasyonu’ndan alınmış (TMM, 2020) ve Şekil 1’de sunulmuştur.

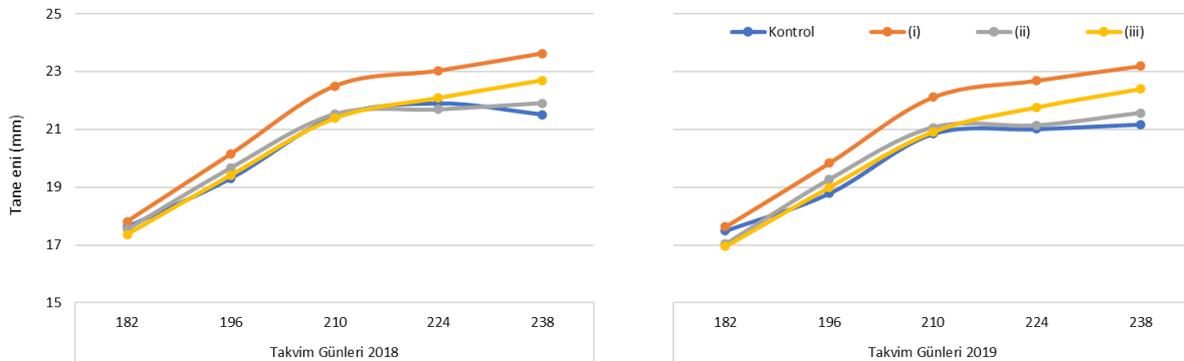


Şekil 1. Tekirdağ ilinde 2018 ve 2019 yılı vejetasyon periyodunda ölçülen iklim verileri (TMM, 2020)

Denemenin birinci ve ikinci yılında ortalama sıcaklık sırasıyla 15,53°C ve 15,61°C olmuştur. Bu iki sıcaklık verisinin uzun yıllar ortalamasından (14,08°C) yüksek olduğu görülmüştür. Her iki yılda da yılın en sıcak ayı Ağustos olmuştur. 2018 yılı toplam yağışı 675,00 mm ve 2019 yılı toplam yağışı da 334,60 mm olarak kaydedilmiştir. İle ait uzun yıllar yağış ortalaması 589,10 mm ile karşılaştırıldığında 2018 yılındaki yağışın yüksek, 2019 yılındaki yağışın ise düşük olduğu görülmüştür. 2018 yılı ortalama oransal nem değeri %76,26 ve 2019 değeri ise %70,49 olarak kaydedilmiştir (Korkutal ve ark., 2021).

Tane eni (mm)

2018 ve 2019 yıllarında 182. takvim günü fenolojik gelişme aşaması olarak iri koruk; 238. takvim günü ise fenolojik gelişme aşaması olarak hasat dönemine denk gelmektedir. Bu iki dönem arasında iki haftada bir kaydedilen tane eni değerleri; yapılan uygulamaların etkilerini de zamana bağlı olarak görebilme açısından önemli bir seyir izlemiştir. Her iki yılda da salkım seyreltme yapılan (i) Salkım Seyreltme uygulamasıyla Kontrol tanelerinden daha büyük zamana bağlı tane eni değeri artışı olduğu belirlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. 2018 ve 2019 vejetasyon periyodunda tane eni değerlerinin iri koruk-hasat arası değişimleri

Tablo 1. Uygulamalar ve dönemlerinin tane enine etkisi (2018-2019)

Dönemler	Yıllar	Kontrol	Uygulamalar			Ana Etkiler		
			(i)	(ii)	(iii)	DAET	YAET	
TT	2018	19,65	22,58	22,81	21,31	21,69	22,03 A (2018)	21,56 B (2019)
	2019	22,30	21,67	21,31	21,91			
	Yıl Ort.	20,98	22,13	22,06	21,61			
İK	2018	22,76	22,88	22,03	22,58	21,99	22,03 A (2018)	21,56 B (2019)
	2019	22,80	19,50	20,83	22,54			
	Yıl Ort.	22,78	21,19	21,43	22,56			
BD	2018	20,51	23,00	22,17	22,16	21,72		
	2019	21,25	22,38	20,31	21,99			
	Yıl Ort.	20,88	22,69	21,24	22,07			
UAET		21,55	22,00	21,58	22,08			

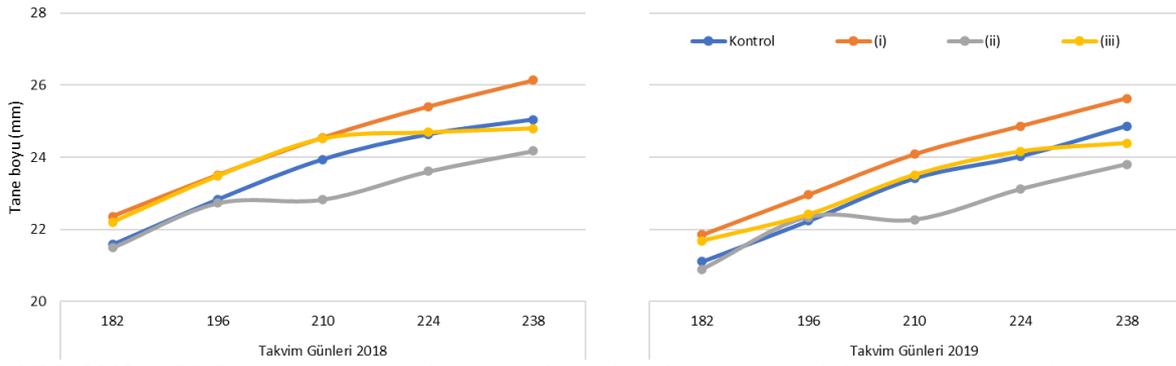
YAET LSD %5=0,437 TT: Tane Tutumu, İK: İri Koruk, BD: Ben Düşme, (i) Salkım Seyreltme, (ii) Yaprak Alma, (iii) Yaprak Alma + Salkım Seyreltme

Öte yandan hasat aşamasında ölçülen iki yıllık tane eni değerleri üzerine Yıl Ana Etkisi (YAET) istatistik olarak LSD %5 seviyesinde önemli bulunmuştur (Tablo 1). 2018 yılından elde edilen 22,03 mm tane eni değeri ilk önem grubunda; 2019 yılından elde edilen 21,56 mm tane eni değeri ile son önem grubunda yer almıştır. Tane eni üzerine Dönem Ana Etkisi (DAET) ve Uygulama Ana Etkisi (UAET) önemli bulunmamıştır.

Syrah üzüm çeşidinde yaprak almanın tane iriliğini artırdığı (Korkutal ve ark., 2017), Cabernet-Sauvignon çeşidinde etki yaratmadığı (Kotseridis ve ark., 2012); ayrıca salkım seyreltmenin tane iriliğinde önemli bir etki yapmadığı (Wang ve ark., 2014) araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Benzer şekilde sonuçlar Tosun (2019)'un salkım seyreltmenin tane enine önemli etkide bulunmadığı bulgusuyla uyum içindedir. Araştırmacılarla benzer şekilde yapılan uygulamaların tane enine önemli etkisinin olmadığı kaydedilmiştir.

Tane boyu (mm)

Zamana bağlı olarak tane boyu değerlerinin değişimi 182.-238. takvim günleri arasında incelendiğinde 2018 ve 2019 yıllarında benzer seyir izlediği görülmüştür. Tane boyuna etkisi bakımından yüksek değeri (i) Salkım Seyreltme uygulamasının verdiği kaydedilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. 2018 ve 2019 vejetasyon periyodunda tane boyu değerlerinin iri koruk-hasat arası değişimleri

Tane boyu üzerine Uygulama Ana Etkisi istatistik olarak LSD %5 seviyesinde önemli bulunmuştur (Tablo 2). İlk önem grubunda Yaprak Alma + Salkım Seyreltme (iii) uygulaması; en yüksek 25,46 mm tane boyu değeriyle yer almıştır. Bu değeri ikinci önem grubunda Salkım Seyreltme (i) uygulaması (25,09 mm), üçüncü önem grubunda Kontrol (24,61 mm) ve dördüncü önem grubunda Yaprak Alma (ii) uygulaması (24,40 mm) izlemiştir. Yıl Ana Etkisi de istatistik olarak LSD %5 seviyesinde önemlidir. 2018 yılının 25,45 mm ile ilk ve 2019 yılının 24,31 mm değeri ise son önem grubunda olduğu kaydedilmiştir.

Syrah üzüm çeşidinde yaprak alma uygulamalarının tane iriliğini artırdığı belirlenmiştir (Korkutal ve ark., 2017). Bu sonuç bulgularla uyum içindedir. Öte yandan alınan sonuçlar, Cabernet-Sauvignon üzüm çeşidinde Wang ve ark. (2014) ile Red Globe ve Sultani Çekirdeksiz çeşitlerinde Tosun (2019)'un salkım seyreltme uygulamasının tane iriliğinde önemli bir etki yapmadığı bulguları ile aynı yönde değildir. Bunun terroir, terbiye şekli, çeşit ve anaç kökenli olabileceği düşünülmüştür.

Tablo 2. Uygulamalar ve dönemlerinin tane boyuna etkisi (2018-2019)

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				Ana Etkiler		
		Kontrol	(i)	(ii)	(iii)	DAET	YAET	
TT	2018	22,69	26,68	26,58	25,65	25,01		
	2019	25,25	25,35	22,92	24,95			
	Yıl Ort.	23,97	26,02	24,75	25,30			
İK	2018	26,12	26,22	25,37	26,26	25,19	25,45 A (2018)	
	2019	25,40	22,32	23,99	25,85			24,31 B (2019)
	Yıl Ort.	25,76	24,27	24,68	26,06			
BD	2018	24,11	25,98	24,21	25,64	24,47		
	2019	24,07	23,99	23,31	24,42			
	Yıl Ort.	24,09	24,99	23,76	25,03			
UAET		24,61 bc	25,09 ab	24,40 c	25,46 a			

YAET LSD %5=5,42; UAET LSD %5=0,64; TT: Tane Tutumu, İK: İri Koruk, BD: Ben Düşme, (i) Salkım Seyreltme, (ii) Yaprak Alma, (iii) Yaprak Alma + Salkım Seyreltme

Tane yaş ağırlığı (g)

UAET ve DAET tane yaş ağırlığını LSD %5 seviyesinde önemli derecede etkilemiştir. YAET ise önemsiz bulunmuştur (Tablo 3). Tane yaş ağırlığı UAET açısından incelendiğinde Kontrol (8,82 g) birinci önem grubunda, (i) uygulaması (8,17 g) ikinci önem grubunda ve (iii) uygulaması (7,67 g) ve (ii) uygulaması da (7,60 g) son önem grubunda yer almıştır. DAET açısından BD döneminin (8,98 g) birinci önem grubunda olduğu ve TT dönemi (7,80 g) ve İK döneminin (7,41g) ikinci önem grubunda olduğu ortaya konmuştur. YAET'nin istatistik olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3. Uygulamalar ve dönemlerinin tane yaş ağırlığına etkisi (2018-2019)

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				Ana Etkiler		
		Kontrol	(i)	(ii)	(iii)	DAET	YAET	
TT	2018	7,34	8,14	6,23	8,30	7,8 B		
	2019	8,87	8,84	8,16	6,51			
	Yıl Ort.	8,11	8,49	7,20	7,40			
İK	2018	8,56	7,59	7,49	6,72	7,41 B	8,51	7,61
	2019	9,17	7,41	6,37	6,00			
	Yıl Ort.	8,86	7,50	6,93	6,36			
BD	2018	10,80	9,47	10,59	10,88	8,98 A		
	2019	8,16	7,58	6,73	7,59			
	Yıl Ort.	9,48	8,53	8,66	9,24			
UAET		8,82 a	8,17 ab	7,60 b	7,67 b			

DAET LSD %5=1,08; UAET LSD %5=0,78; TT: Tane Tutumu, İK: İri Koruk, BD: Ben Düşme, (i) Salkım Seyreltme, (ii) Yaprak Alma, (iii) Yaprak Alma + Salkım Seyreltme

Araştırma bulguları Kotseridis ve ark. (2012)'nin Merlot ve Cabernet-Sauvignon çeşitlerine tane tutumunda yapılan yaprak almanın tane yaş ağırlığına önemli etkide bulunmadığı bulgusu ile aynı yönde değildir. Ayrıca Schalkwyk ve ark. (1995)'nin Chardonnay çeşidinde ile tane tutumu ve ben düşme dönemlerinde yapılan salkım seyreltmenin tane yaş ağırlığını değiştirmediği bulgusuyla da benzer değildir. Öte yandan Tosun (2019)'un salkım seyreltmenin Red Globe ve Sultani Çekirdeksiz çeşitlerinde tane yaş ağırlığına önemli etkide bulunmadığı bulgusuyla araştırma bulguları çelişmektedir. Bunun çeşit, terbiye şekli ve terroir kökenli olduğu düşünülmüştür. Bunlara ilaveten yaprak alma uygulamasının Turan üzüm çeşidinde (Fazekas ve ark., 2012); salkım seyreltme uygulamasının Verdejo üzüm çeşidinde (Vicente ve Yuste, 2015) ve Barbera üzüm çeşidinde (Corino ve ark., 1991) tane yaş ağırlığını artırdığı bulgusuyla uyum içinde olduğu kaydedilmiştir.

Tane kuru ağırlığı (g)

Tane yaş ağırlığı bulgularıyla paralel şekilde tane kuru ağırlığı için de UAET ve DAET' nin istatistik açıdan (LSD %5) önemli olduğu belirlenmiştir (Tablo 4). UAET incelendiğinde birinci önem grubunda (i) uygulaması (1,18 g), (iii) uygulaması (1,18 g) ve Kontrol (1,14 g) yer almıştır. İkinci önem grubunda ise (ii) uygulaması (1,02 g) yer almıştır. DAET incelendiğinde birinci önem grubunda,

TT dönemi (1,21 g), ikinci önem grubunda BD dönemi (1,09 g) ve son önem grubunda ise İK (1,08 g) döneminin yer aldığı belirlenmiştir. Tane Tutumu döneminde çok hızlı bir irilik ve kütle artışı (çekirdek ve perikarp) görüldüğünden bu dönemde yapılan uygulamalar tane kuru ağırlığını artırma yönünde etkiye bulunmuştur. Erken dönemde salkım seyreltme yapılması nedeniyle, salkım ve dolayısıyla taneler diğer dönemlere oranla daha büyük olmaktadır. Tane tutumu ve bunu takip eden 10-15 gün içerisinde çok hızlı hücre bölünmesi ve büyümesi gerçekleşmektedir. Tanenin son iriliği de bu dönemde oluşan hücre sayısına bağlıdır. Ayrıca, tanelerin irileşmesine bağlı olarak bünyelerinde karbonhidrat ve mineral madde içerikleri de daha fazla olmaktadır. Özellikle ben düşme dönemine kadar tane floem ve ksilem yoluyla beslenirken, ben düşme sonrası floem ve kısmen (çok az) ksilem ile beslenebilmektedir. Yıl Ana Etkisi önemsiz bulunmuştur. Syrah çeşidinde farklı dönemlerde yapılan yaprak almanın tane kuru ağırlığını iyileştirdiği tespit edilmiştir (Korkutal ve ark., 2017). Araştırma sonuçlarına göre sadece (ii) uygulamasının tane kuru ağırlığını düşürdüğü görülmüştür.

Tablo 4. Uygulamalar ve dönemlerinin tane kuru ağırlığına etkisi (2018-2019)

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				Ana Etkiler		
		Kontrol	(i)	(ii)	(iii)	DAET	YAET	
TT	2018	1,24	1,33	1,08	1,24	1,21 A		
	2019	1,29	1,27	1,03	1,24			
	Yıl Ort.	1,26	1,30	1,06	1,24			
İK	2018	1,36	1,14	0,91	1,21	1,08 B	1,16 (2018)	1,10 (2019)
	2019	1,14	0,91	1,06	0,94			
	Yıl Ort.	1,25	1,02	0,98	1,07			
BD	2018	0,91	1,30	0,98	1,22	1,09 AB		
	2019	0,92	1,12	1,06	1,25			
	Yıl Ort.	0,91	1,21	1,02	1,24			
UAET		1,14 a	1,18 a	1,02 b	1,18 a			

DAET LSD %5= 0,11; UAET LSD %5=0,10; TT: Tane Tutumu, İK: İri Koruk, BD: Ben Düşme, (i) Salkım Seyreltme, (ii) Yaprak Alma, (iii) Yaprak Alma + Salkım Seyreltme

% Kuru ağırlık

Kuru ağırlık yüzdesine Yıl Ana Etkisi istatistik olarak (LSD %5) önemli etkiye bulunmuştur (Tablo 5). Diğer uygulamaların (UAET) ve dönemlerinin (DAET) etkisinin ise istatistik olarak önemli olmadığı görülmüştür. YAET incelendiğinde; 2019 yılı (%14,34) birinci önem grubunda ve 2018 yılı (%12,92) ikinci önem grubundadır. Bu sonuca göre 2018 yılının yağış oranının 2019 yılından yüksek olmasının, % kuru ağırlık değerini azalma yönünde etkilediği söylenebilir. UAET incelendiğinde istatistik olarak önemsiz olmakla beraber rakamsal olarak (i) uygulamasının (%13,92) yüksek değere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu da aslında salkım sayısının; seyreltme ile yarıya inmesinden kaynaklandığını göstermesi bakımından önemli bir çıkarım olarak değerlendirilmiştir. DAET açısından da TT döneminin (%14,15) yüksek değerde, BD dönemi ise (%13,50) düşük değere sahip

olduğu ancak bu değerlerin istatistik olarak önemli bulunmadığı belirlenmiştir. Bu sonuç Candar ve ark. (2019)'nın araştırma bulgularıyla paralellik içindedir.

Tablo 5. Uygulamalar ve dönemlerinin % kuru ağırlık üzerine etkisi (2018-2019)

Dönemler	Yıllar	Kontrol	Uygulamalar			Ana Etkiler		
			(i)	(ii)	(iii)	DAET	YAET	
TT	2018	13,98	13,67	12,14	13,47	14,15		
	2019	15,85	14,85	13,74	15,51			
	Yıl Ort.	14,92	14,26	12,94	14,49			
İK	2018	14,30	13,00	11,20	12,74	13,53	12,92 B	14,53 A
	2019	13,72	15,29	15,33	12,69		(2018)	(2019)
	Yıl Ort.	14,01	14,14	13,27	12,72			
BD	2018	11,93	12,99	12,80	12,83	13,50		
	2019	12,60	13,69	15,55	15,60			
	Yıl Ort.	12,27	13,34	14,17	14,22			
UAET		13,73	13,92	13,46	13,81			

YAET LSD %5=1,24; TT: Tane Tutumu, İK: İri Koruk, BD: Ben Düşme, (i) Salkım Seyreltme, (ii) Yaprak Alma, (iii) Yaprak Alma + Salkım Seyreltme

Tablo 6. Uygulamalar ve dönemlerinin tane hacmine etkisi (2018-2019)

Dönemler	Yıllar	Kontrol	Uygulamalar			Ana Etkiler		
			(i)	(ii)	(iii)	DAET	YAET	
TT	2018	6,66	6,23	5,36	7,58	6,82 b		
	2019	6,60	7,13	8,18	6,78			
	Yıl Ort.	6,63	6,68	6,77	7,18			
İK	2018	6,91	6,15	5,86	5,20	6,27 b	7,68 A	6,76 B
	2019	7,68	6,53	5,85	5,98		(2018)	(2019)
	Yıl Ort.	7,30	6,34	5,85	5,59			
BD	2018	13,95	7,01	11,49	9,79	8,59 a		
	2019	6,45	7,23	5,92	6,88			
	Yıl Ort.	10,20	7,12	8,70	8,34			
UAET		8,04 a	6,72 b	7,11 b	7,04 b			

YAET LSD %5=0,82; DAET LSD %5=1,01; UAET LSD %5=0,84; TT: Tane Tutumu, İK: İri Koruk, BD: Ben Düşme, (i) Salkım Seyreltme, (ii) Yaprak Alma, (iii) Yaprak Alma + Salkım Seyreltme

Tane hacmi (cm³)

Tane hacmine tüm uygulamalar önemli etkide (LSD %5) bulunmuştur (Tablo 6). YAET açısından 2018 yılının (7,68 cm³) ile birinci önem grubunda, 2019 yılının da (6,76 cm³) ikinci önem grubunda olduğu kaydedilmiştir.

UAET bakımından Kontrol uygulaması birinci önem grubunda (8.04 cm³) olup, sırasıyla (ii) (7,11 cm³), (iii) (7,04 cm³) ve (i) (6,72 cm³) uygulamalarının ikinci önem grubunda yer aldığı görülmüştür. DAET açısından BD dönemi (8,59 cm³) birinci önem grubunda; TT dönemi (6,82 cm³) ve İK dönemi (6,27 cm³) son önem grubunda yer aldığı ortaya çıkmıştır. Belal ve ark. (2016)'nın ben düşme

döneminde yapılan uygulamaların (yaprak alma, salkım seyreltme vb.) tane hacmini artırdığı bulgusuyla ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

100 tane ağırlığı (g)

Yüz tane ağırlığı incelendiğinde DAET ve UAET istatistik olarak LSD %5 seviyesinde önemli bulunmuştur. YAET istatistik olarak önemli olmadığı görülmüştür (Tablo 7). UAET incelendiğinde istatistik olarak önemli olup, birinci önem grubunda Kontrol (8816 g), uygulaması ve son önem grubunda ise (iii) (766,71 g) ile (ii) (760,49 g) uygulamalarının yer aldığı tespit edilmiştir. DAET bakımından istatistik olarak önemli olup BD döneminin (89769 g) en yüksek değerinde ve birinci önem seviyesinde yer aldığı görülmüştür. Son önem grubunda ise İK (741.41 g) döneminin olduğu ortaya çıkmıştır. TT döneminin (780,32 g) de bu iki önem grubu arasında olduğu kaydedilmiştir. Sonuçta salkım seyreltme uygulamasının Verdejo (Vicente ve Yuste, 2015) ve Barbera üzüm çeşidinde (Corino ve ark., 1991) tane yaş ağırlığını artırdığı bulgusuyla paralel doğrultuda olduğu saptanmıştır.

Tablo 7. Uygulamalar ve dönemlerinin 100 tane ağırlığına etkisi (2018-2019)

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				Ana Etkiler	
		Kontrol	(i)	(ii)	(iii)	DAET	YAET
TT	2018	734,09	814,34	623,45	829,80		
	2019	887,08	884,20	883,03	650,60	780,32	AB
	Yıl Ort.	810,59	849,27	753,24	740,20		
İK	2018	855,72	759,26	749,14	672,11		
	2019	917,15	740,70	637,05	600,13	741,41	B 851,05 (2018) 761,22 (2019)
	Yıl Ort.	886,43	749,98	693,10	636,12		
BD	2018	1079,88	947,30	1059,33	1088,27		
	2019	815,65	758,44	673,32	759,32	897,69	A
	Yıl Ort.	947,77	852,87	866,33	923,79		
UAET		881,6 a	817,37ab	760,49 b	766,71 b		

DAET LSD %5=117.17; UAET LSD %5=86.98; TT: Tane Tutumu, İK: İri Koruk, BD: Ben Düşme, (i) Salkım Seyreltme, (ii) Yaprak Alma, (iii) Yaprak Alma + Salkım Seyreltme

Tane kabuk alanı (TKA) (cm^2 tane⁻¹)

Tane kabuk alanına Yıl Ana Etkisi (LSD %5) önemlidir (Tablo 8). Birinci önem grubunda 2018 yılı ($17,75 cm^2$ tane⁻¹) ve son önem grubunda 2019 yılı ($16,56 cm^2$ tane⁻¹) olduğu kaydedilmiştir. UAET (LSD %5) de önemli bulunmuştur. (iii) uygulaması ($17,77 cm^2$ tane⁻¹) en yüksek değeri alarak birinci önem grubunu oluşturmuştur. (ii) uygulamasının ($16,63 cm^2$ tane⁻¹) ise en düşük değeri alıp son önem grubunda yer aldığı görülmüştür. YAET bakımından 2018 yılı ($17,75 cm^2$ tane⁻¹) ilk önem grubunu, 2019 yılı ($16,56 cm^2$ tane⁻¹) son önem grubunu oluşturmuştur. DAET istatistik açıdan önemsizdir.

Tablo 8. Uygulamalar ve dönemlerinin tane kabuk alanına etkisi (2018-2019)

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				Ana Etkiler		
		Kontrol	(i)	(ii)	(iii)	DAET	YAET	
TT	2018	14,11	19,05	19,14	17,30			
	2019	17,75	17,38	15,36	17,24	17,17		
	Yıl Ort.	15,93	18,22	17,25	17,27			
İK	2018	18,78	18,92	17,65	18,74			
	2019	18,24	13,73	15,77	18,39	17,53	17,75 A (2018)	16,56 B (2019)
	Yıl Ort.	18,51	16,33	16,71	18,56			
BD	2018	15,63	18,90	16,90	17,93			
	2019	16,12	16,89	14,95	16,99	16,79		
	Yıl Ort.	15,87	17,90	15,92	17,46			
UAET		16,77 bc	17,48 ab	16,63 c	17,77 a			

YAET LSD %5=0,828; UAET LSD %5=0,7878; TT: Tane Tutumu, İK: İri Koruk, BD: Ben Düşme, (i) Salkım Seyreltme, (ii) Yaprak Alma, (iii) Yaprak Alma + Salkım Seyreltme

Tane kabuk alanı (TKA) / Tane hacmi (TH) (cm² cm⁻³)

YAET ve UAET istatistik olarak (LSD %5) önemlidir (Tablo 9). DAET ise istatistik olarak önemli değildir. YAET açısından 2019 (2,62 cm² cm⁻³) yılı ilk ve 2018 yılının (2,53 cm² cm⁻³) son önem grubunda yer aldığı belirlenmiştir. UAET incelendiğinde (ii) uygulaması (2,62 cm² cm⁻³) ve Kontrol (2,61 cm² cm⁻³) uygulamaları birinci önem grubunda yer alırken, (i) uygulaması (2,56 cm² cm⁻³) ikinci ve (iii) uygulaması (2,53 cm² cm⁻³) son önem grubundadır. DAET bakımından rakamsal değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Yaprak alma uygulamalarının tane kabuk alanı/tane hacmi oranını artırdığı bulunmuştur (Korkutal ve ark., 2017). Yapılan çalışmada (i) uygulamasının TKA/TH üzerine olumlu etki yaptığı etkiyle paralel sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 9. Uygulamalar ve dönemlerinin TKA/TH üzerine etkisi (2018-2019)

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				Ana Etkiler		
		Kontrol	(i)	(ii)	(iii)	DAET	YAET	
TT	2018	2,84	2,44	2,43	2,56			
	2019	2,52	2,56	2,71	2,56	2,58		
	Yıl Ort.	2,68	2,5	2,57	2,56			
İK	2018	2,46	2,45	2,54	2,46			
	2019	2,49	2,87	2,68	2,48	2,55	2,53 B (2018)	2,62 A (2019)
	Yıl Ort.	2,47	2,66	2,61	2,47			
BD	2018	2,69	2,46	2,59	2,51			
	2019	2,65	2,59	2,75	2,60	2,61		
	Yıl Ort.	2,67	2,53	2,67	2,56			
UAET		2,61 a	2,56 ab	2,62 a	2,53 b			

YAET LSD %5=0,066; UAET LSD %5=0,058; TT: Tane Tutumu, İK: İri Koruk, BD: Ben Düşme, (i) Salkım Seyreltme, (ii) Yaprak Alma, (iii) Yaprak Alma + Salkım Seyreltme

Tane öz ağırlığı ($g L^{-1}$)

Tane öz ağırlığına DAET istatistik olarak önemli etkide bulunmuştur (LSD %5). Diğer ana etkilerin ise istatistik olarak önemli olmadığı belirlenmiştir (Tablo 10). DAET bakımından birinci önem grubunda Ben Düşme ($1,18 g L^{-1}$) ve Tane Tutumu ($1,06 g L^{-1}$) yer almıştır. İK döneminin ($1,09 g L^{-1}$) ise son önem grubunda olduğu kaydedilmiştir. Ben düşme döneminde yapılan her üç uygulamanın da etkisi diğerlerinden yüksek olmuştur.

Tablo 10. Uygulamalar ve dönemlerinin tane özağırlığına etkisi (2018-2019)

Dönemler	Yıllar	Kontrol	Uygulamalar			Ana Etkiler	
			(i)	(ii)	(iii)	DAET	YAET
TT	2018	0,92	1,11	0,82	1,01		
	2019	1,34	1,24	1,07	0,96	1,06 b	
	Yıl Ort.	1,13	1,17	0,94	0,99		
İK	2018	1,08	1,08	1,19	0,93		
	2019	1,22	1,13	1,08	1,01	1,09 ab	1,08 (2018)
	Yıl Ort.	1,15	1,10	1,14	0,97		1,13 (2019)
BD	2018	1,11	1,23	1,25	1,25		
	2019	1,28	1,06	1,14	1,11	1,18 a	
	Yıl Ort.	1,19	1,14	1,20	1,18		
UAET		1,16	1,14	1,09	1,05		

DAET LSD %5=0,09; TT: Tane Tutumu, İK: İri Koruk, BD: Ben Düşme, (i) Salkım Seyreltme, (ii) Yaprak Alma, (iii) Yaprak Alma + Salkım Seyreltme

Verim ($kg da^{-1}$)

Verime uygulamalar ve dönemlerinin etkileri YAET ve UAET açısından (LSD %5 seviyesinde) önemli bulunmuştur (Tablo sunulmamıştır). DAET istatistik olarak önemli olmadığı görülmüştür (Korkutal ve ark., 2021).

Farklı dönem ve uygulamaların YAET üzerine etkileri açısından, 2018 yılı ($4253,4 kg da^{-1}$) birinci önem grubunda ve 2019 yılının ($3682,7 kg da^{-1}$) ikinci önem grubunda olduğu belirlenmiştir. Verime etkisi bakımından uygulamalar sıralandığında; ilk önem grubunda Kontrol ($4989,4 kg da^{-1}$) ile (ii) uygulamasının ($4602,7 kg da^{-1}$) bulunduğu kaydedilmiştir. İkinci önem grubunda (i) uygulaması ($3642,7 kg da^{-1}$) ve son grupta ise (iii) uygulamasının ($2637,4 kg da^{-1}$) olduğu tespit edilmiştir (Korkutal ve ark., 2021).

Sonuç

Michele Palieri sofralık üzüm çeşidinde, denemenin yürütüldüğü iki yıl süresince Tane Tutumu, İri Koruk ve Ben Düşme fenolojik dönemlerinde; farklı yaprak alma ve salkım seyreltme uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Sofralık çeşitlerde verim ile birlikte üzüm kalitesi çok önemli olup, bilindiği üzere salkım seyreltme uygulamaları genel olarak verimi düşürmektedir. En çok verim alınan uygulama Kontrol ile birlikte Yaprak Alma (ii) uygulamasıdır. TKA/TH oranı dışındaki tane kalite kriterlerini en

olumsuz etkileyen uygulama Yaprak Alma (ii) olmuştur. En az verimin alındığı Yaprak Alma + Salkım Seyreltme uygulaması (iii) tane boyu, tane kuru ağırlığı ve TKA bakımından en yüksek değerleri vermiştir. Kontrol uygulamasında da tane yaş-kuru ağırlığı, tane hacmi, 100 tane ağırlığı ve TKA/TH değerlerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda kalite kriterleri açısından Yaprak Alma ve Salkım Seyreltme uygulamasının tek başına yapılmaması önerilmiştir. Öte yandan uygulama dönemleri açısından Ben Düşme döneminin; tane yaş ağırlığı, tane hacmi, 100 tane ağırlığı ve tane öz ağırlığını önemli derecede ayrıca TKA/TEH ve verimi de diğer uygulama dönemlerinden daha olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir.

Yıllar bazında da yağışlı geçen 2018 yılının tane eni, boyu, ağırlık, hacim, vb. kriterlerini olumlu etkilediği belirlenmiştir. Sonuç olarak Yaprak Alma + Salkım Seyreltme uygulamasının (iii) kaliteli sofralık üzüm elde edilmesi için Ben Düşme döneminde gerçekleştirilmesi önerilebilir bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder. Bu araştırma Serhan AZSÖZ'ün Yüksek Lisans Tezi'nin bir kısmından hazırlanmıştır.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- Bahar E., Carbonneau A., Korkutal I. The effect of extreme water stress on leaf drying limits and possibilities of recovering in three grapevine (*Vitis vinifera* L.) cultivars. African Journal of Agricultural Research 2011; 6(5): 1151-1160. DOI:10.5897/AJAR10.778
- Bahar E., Korkutal İ., Öner H. Cabernet-Sauvignon üzüm çeşidinde farklı kültürel işlemlerin şıra özellikleri üzerine etkileri. Selcuk Journal of Agricultural and Food Sciences 2018; 32(1): 1-7. DOI:10.15316/SJAFS.2018.56
- Barbagallo MG., Guidoni S., Hunter JJ. Berry size and qualitative characteristics of *Vitis vinifera* L. cv. Syrah. South African Journal of Enology and Viticulture 2011; 32(1): 129-136. DOI:10.21548/32-1-1372
- Bavaresco L., Gatti M., Pezzutto S., Fregoni M., Mattivi F. Effect of leaf removal on grape yield, berry composition, and stilbene concentration. American Journal of Enology and Viticulture 2008; 59(3): 292-298.
- Belal BE., El-Kenawy MA., Abada MAM. Using some technical operations for improvement of quality of King Ruby grapes. Egyptian Journal of Horticulture 2016; 43(1): 63-76. DOI:10.21608/EJOH.2016.2826

- Bubola M., Sivilotti P., Janjanin D., Poni S. Early leaf removal has a larger effect than cluster thinning on grape phenolic composition in cv. Teran. *American Journal of Enology and Viticulture* 2017; 68(2): 234-242. DOI:10.5344/ajev.2016.16071
- Candar S., Bahar E., Korkutal İ., Alço T., Gülcü M. Farklı yeşil budama uygulamalarının Merlot (*Vitis vinifera* L.) üzüm çeşidinde tane olgunluğu üzerine etkileri. *Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 2019; 16(1): 53-61. DOI:10.25308/aduziraat.520923
- Canon PM., Gonzales ÁS., Alcalde JA., Bordeu E. Red wine phenolic composition: the effects of summer pruning and cluster thinning. *Ciencia e Investigación Agraria* 2014; 41(2): 235-248. DOI:10.4067/S0718-16202014000200010
- Carmona-Jimenez Y., Palma M., Guillen-Sanchez DA. Garcia-Moreno MV. Study of the cluster thinning grape as a source of phenolic compounds and evaluation of its antioxidant potential. *Biomolecules* 2021; 11: 227. DOI:10.3390/biom11020227
- Corino L., Ruaro P., Renosio G., Rabino M., Malerba G. The effects of cluster thinning on Barbera vines under Monferrato conditions. *Viticultural aspects. Vignevini* 1991; 18(7-8): 51-55.
- de Palma L., Novello V., Tarricone L., Frabboni L., Lopriore G., Soleti F. Grape and wine quality as influenced by the agronomical soil protection in a viticultural system of southern Italy. *Quaderni Di Scienze Viticole Ed Enologiche* 2007; 29: 83-111.
- Fazekas I., Göblyös J., Bisztray G.D., Zanathy G. The effect of cluster thinning, cluster tipping, cluster shredding and defoliation at the flowering on the vegetative and generative vine performance from Kékfrankos cv. *International Journal of Horticultural Science* 2012; 18(1): 63-68. DOI:10.31421/IJHS/18/1/995
- Frioni T., Acimovic D., Vanderweide J., Tombesi S., Palliotti A., Gatti M., Sabbatini P. Whole-canopy source-sink balance at bloom dictates fruit set in cv. Pinot noir subjected to early leaf removal source. *American Journal of Enology and Viticulture* 2015; 70(4): 411-419. DOI:10.5344/ajev.2019.19004
- Ivanisevic D., Kalajdzic M., Drenjancevic M., Puskas V. Korac N. The impact of cluster thinning and leaf removal timing on the grape quality and concentration of monomeric anthocyanins in Cabernet-Sauvignon and Probus (*Vitis vinifera* L.) wines. *Oeno-One* 2020; 54(1): 63-74. DOI:10.20870/oeno-one.2020.54.1.2505
- Korkutal İ., Kaymaz Ö. Viognier (*Vitis vinifera* L.) Üzüm çeşidinde farklı sıra yönleri ve salkım seyreltme uygulamalarının kalite ve verim özellikleri üzerine etkileri. *Bahçe*, 2016; 45(Özel Sayı): 599-606.
- Korkutal İ., Bahar E., Bayram S. Farklı toprak işleme ve yaprak alma uygulamalarının Syrah üzüm çeşidinde su stresi, salkım ve tane özellikleri üzerine etkileri. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 2017; 54(4): 397-407. DOI:10.20289/zfdergi.386422
- Korkutal İ., Bahar E., Azsöz S. Michele Palieri üzüm çeşidinde farklı zamanlarda yapılan yaprak alma ve salkım seyreltme uygulamalarının salkım özellikleri üzerine etkilerinin belirlenmesi. *Mustafa*

- Kemal Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi 2021; 26(2): 376-386.
DOI:10.37908/mkutbd.908853
- Kotseridis Y., Georgiadou A., Tikos P., Kallithraka S., Koundouras S. Effects of severity of post-flowering leaf removal on berry growth and composition of three red *Vitis vinifera* L. cultivars grown under semiarid conditions. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2012; 60(23): 6000-6010. DOI:10.1021/jf300605j
- Martins S. Monda de Cachos na Casta Touriga Nacional. Efeitos no Rendimento e Qualidade. Universidade Técnica de Lisboa e Universidade do Porto, Tese de Mestrado Porto, Portugal, 2007.
- Nedelkovski D., Roychev V., Beleski K., Mokreva T. The effects of the summer pruning operations on the winter buds productivity of cv. Vranec (*Vitis vinifera* L.). Agro-knowledge Journal 2017; 18(3): 155-166. DOI:10.7251/AGREN1703155N
- OIV. 2nd Edition of the OIV Descriptor List for Grape Varieties and Vitis Species. 2009.
- Salazar D.M., Velazquez-Marti B. Lopez-Cortes I. Vine architecture and production control measures to improve the quality of the wine from Shiraz variety (*Vitis vinifera* L.). Spanish Journal of Agricultural Research 2021; 19(4): e0908. DOI:10.5424/sjar/2021194-18313
- Salvi L., Cataldo E., Mattii G.B. Leaf removal and cluster thinning trials in Foglia Tonda grapevine. Acta Horticulturae 2017; 1188: 105-111. DOI:10.17660/ActaHortic.2017.1188.14
- Schalkwyk van D., Hunter J.J., Venter J.J. Effect of bunch removal on grape composition and wine quality of *Vitis vinifera* L. cv. Chardonnay. South African Journal of Enology and Viticulture 1995; 16(2): 16-25. DOI:10.21548/16-2-2268
- Song C., Wang C., Xie S., Zhang Z. Effects of leaf removal and cluster thinning on berry quality of *Vitis vinifera* cultivars in the region of Weibei Dryland in China. Journal of Integrative Agriculture 2018; 17(7): 1620-1630. DOI:10.1016/S2095-3119(18)61990-2
- TMM. Tekirdağ İl Meteoroloji Müdürlüğü 2018 ve 2019 kayıtları. Altınova, Barbaros Cad., Süleymanpaşa – Tekirdağ 2020.
- Tosun U. Sofralık üzüm çeşitlerinde salkım seyreltme uygulamalarının verim ve kalite üzerine etkileri. Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, Yüksek Lisans Tezi 2019.
- Vicente A., Yuste J. Cluster thinning in cv. Verdejo rainfed grown: Physiologic, agronomic and qualitative effects, in the D.O. Rueda (Spain). BIO Web of Conferences 2015; 5: 01020. DOI:10.1051/bioconf/20150501020
- Wang Y., He YN., Chen WK., He F., Chen W., Cai XD., Duan CQ., Wang J. Effects of cluster thinning on vine photosynthesis, berry ripeness and flavonoid composition of Cabernet Sauvignon. Food Chemistry 2018; 248: 101-110. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.12.021
- Würz DA., Allebrandt R., Marcon Filho JL., Bem BPD., Brighenti AF., Rufato L., Kretschmar AA. Leaf removal timing and its influence on wine grape performance Sauvignon Blanc in high

altitude region. *Revista de Ciencias Agroveterinarias* 2018; 17(1): 91-99. DOI: 10.5965/223811711712018091

Yue X., Ju Y., Tang Z., Zhao Y., Jiao X., Zhang Z. Effects of the severity and timing of basal leaf removal on the amino acids profiles of Sauvignon Blanc grapes and wines. *Journal of Integrative Agriculture* 2019; 18(9): 2052-2062. DOI:10.1016/S2095-3119(19)62666-3



Patates (*Solanum Tuberosum*) Bitkisindeki Aromatik Amino Asit Metabolik Yolağının Biyoinformatik Yaklaşımlarla İncelenmesi

Fırat KURT¹, Barış KURT², Nurettin BARAN^{3*}, Ertuğrul FİLİZ⁴, İhsan TUĞAL⁵, Yaşar KARADAĞ⁶, Fuat YETİŞİN⁷

^{1,3,6}Bitkisel Üretim ve Teknolojileri Bölümü, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Muş Alparslan Üniversitesi, 49000, Muş

²Matematik Bölümü, Eğitim Fakültesi, Muş Alparslan Üniversitesi, 49000, Muş

⁴Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Çilimli Meslek Yüksek Okulu, Düzce Üniversitesi, Çilimli, 81750, Düzce

⁵Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Muş Alparslan Üniversitesi, 49000, Muş

⁷Organik Tarım Bölümü, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Muş Alparslan Üniversitesi, 49000, Muş

¹<https://orcid.org/0000-0003-0172-1953>

²<https://orcid.org/0000-0002-1406-0915>

³<https://orcid.org/0000-0003-2212-3274>

⁴<https://orcid.org/0000-0001-9636-6389>

⁵<https://orcid.org/0000-0003-1898-9438>

⁶<https://orcid.org/0000-0002-0523-9470>

⁷<https://orcid.org/0000-0001-6085-7610>

*Sorumlu yazar: n.baran@alparslan.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 20.06.2022

Kabul tarihi: 03.12.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Aromatik amino asit yolağı

Patates

Biyoinformatik

ÖZ

Aromatik amino asitler (AAA) şikimat metabolik yolu ile elde edilirler ve protein sentezinden sonra çeşitli ikincil metabolitler olan pigmentler, alkaloidler, hormonlar ve hücre duvarı parçaları gibi öncü maddelerin sentezinde kullanılmaktadırlar. AAA olan L-Trp, L-Phe ve L-Tyr amino asitleri korizmatan şikimat metabolik yolunun sonunda meydana gelmektedirler. Bu amino asitler özellikle K1 ve B9 vitaminleri ile bitki savunma sisteminin önemli bir parçası olan salisilik asitin öncü maddeleridirler. AAA'ler hayvan hücrelerinde sentezlenemediğinden bitkisel kaynaklı yiyeceklerden karşılınması gerekmektedir. AAA ve türevlerinin bu önemli fonksiyonlarına rağmen, mikrobiyal çalışmalar dışında AAA metabolik yolu ve bu amino asitlerin bitkilerdeki düzenlenme mekanizması üzerine son derece sınırlı çalışmalar yapılmıştır. Bu nedenle bu çalışmada patates (*Solanum tuberosum*) bitkisinde AAA'lerin sentez mekanizmasında yer alan bazı genlerin hangi genlerle ilişkili olduğu dolayısıyla nasıl düzenlendiği biyoinformatik yaklaşımlarla incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda AAA yolağındaki en önemli gen olan korizmat geni ile patates bitkisinde yer alan yaklaşık 39000 gen arasındaki ilişki ko-ekspresyon ağı ile belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma sonuçları şikimat yolağının anlaşılmasına katkı sunmaktadır.

The Investigation of Aromatic Amino Acid Pathway in Potato (*Solanum tuberosum*) Using Bioinformatics Approaches

Research Article

Article History:

Received: 20.06.2022

Accepted: 03.12.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Aromatic amino acid pathway

ABSTRACT

AAA is produced by shikimate metabolic pathway and is used in the synthesis of various proteins, secondary metabolites, such as pigments, alkaloids, hormones and cell wall fragments. The amino acids L-Trp, L-Phe and L-Tyr AAA are synthesized from chorismate, a protein at the end of shikimate metabolic pathway. These amino acids are specific K1 and B9 vitamins and precursors of salicylic acid, an

important part of the plant defense system. AAA's cannot be synthesized in animal cells; therefore, they have to be taken from plant-derived foods. Despite these important functions of AAA and its derivatives, other than microbial studies, very few studies have been conducted on AAA metabolic pathway, and their regulation mechanism in the plants. Therefore, in this study, genes interacting with chorismate in AAA pathway was identified by correlating all genes within the genome. The results are of importance to contribute for understanding of shikimate pathway in potato.

To Cite: Kurt F., Kurt B., Baran N., Filiz E., Tuğal İ., Karadağ Y., Yetişsin F. Patates (*Solanum Tuberosum*) Bitkisindeki Aromatik Amino Asit Metabolik Yolağının Biyoinformatik Yaklaşımlarla İncelenmesi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1205-1220.

Giriş

Patates bitkisi patlıcangiller (*Solanaceae*) familyasına ait tek yıllık, heterozigot tetraploid ($2n=4x=48$)'dir. Bu bitki ilk olarak süs bitkisi sınıfından değerlendirilmiş olup daha sonrasında insanların temel beslenmesinde oldukça önemli bir yer edinmiştir (Çakır, 2005; Öztürk, 2010; Er ve ark., 2018; Oğuz ve Yücel, 2020; Dumanoglu ve Öztürk, 2021). Patates, dünya genelinde buğday, çeltik ve mısırdan sonra en fazla üretimi yapılan bitkidir (Arvas ve ark., 2018).

Patates yetiştiriciliği yapan üreticiler ilk olarak verim, taze pazar temini, kalite yükseltme, koruma ve depolama özelliklerine yoğunlaşmışlardır. Bu özellikler yapılmasının yanı sıra patates bitkisinde oluşan hastalıklara çözüm bulmak için çalışmalarda bulunmuşlardır. Bu bitkinin fazla sayıda yabancı türü bulunmasından dolayı kültürü yapılan çeşitlerde genetik çeşitlilik ve dayanıklılık ıslah çalışmaları ile karşılanmaktadır. Bu durum sonucunda fazla kaynak olmasıyla birlikte hastalık direnci ve yumru kalitesini artırmak gibi alanlarda olumlu yönde ilerlemeler kaydedilmiştir (Jansky, 2000).

Patates genomu 2011 yılında International Potato Genome Sequencing Consortium (PGSC) tarafından genom dizilemesi yapılarak kullanıma sunulmuştur. Bu çalışmanın bir sonucu olarak 39.031 genin tanımı yapılmış ve genomun %86'sı haritalanmıştır (SpudDB, 2018).

Bitkilerde amino asit metabolizması karbonhidrat metabolizması, amonyum ve ikincil metabolitlerle sıkı bir şekilde ilişkilidir (Zandalidas ve ark., 2018). Amino asit biyosentezinde karbonhidrat metabolizmasında ve amino asitlerin parçalanmasından elde edilen bileşikler sitrik asit döngüsünde enerji kaynağı olarak kullanılacak çeşitli metabolitlerin oluşmasına neden olur (Zandalidas ve ark., 2018). Genel olarak glutamin (Glu-Q) sentezi inorganik azotun organik moleküller haline çevrildiği tek reaksiyondur. Bu bağlamda Glu ve onun muadili sayılabilecek glutamik asit (Glu-E) bütün azotlu bileşiklerin asimilasyonunda karşılaşılan ortak maddelerdir (Wykes ve ark., 1992). Baklagil olmayan bitkilerde azot asimilasyonu inorganik azotun, nitrat veya amonyum formunda topraktan alınmasıyla başlar. Nitrat şeklindeki azot alımı daha sonra amonyuma (NH_4^+) indirgenir. İndirgenme işleminde genellikle nitrat redüktaz ve nitrit redüktaz enzimleri görev alırlar. Meydana gelen amonyum, daha sonra glutamat veya glutamine şeklinde organik forma çevrilir. Glutamin amino asiti veya glutamin tuzu olan glutamat bitki bünyesinde bütün amino asitlerin sentezinde azot kaynağı olarak kullanılırlar (Oliveira ve ark., 2001).

Amino asit sentezinde kullanılan substratlar glikoliz, sitrik asit döngüsü ve pentoz fosfat metabolik yollarında ortaya çıkan ara ürünlerden sentezlenirler. Bu bağlamda, fosforibozilpirofosfat ve eritroz 4 fosfat, pentoz fosfat metabolik yolundan elde edilirler ve histidin (His, H) ile aromatik amino asitlerin (AAA) sentezinde (Fenilalanin-Phe-F, Tirozin-Tyr-Y ve Tiroptofan-Trp-W) kullanılırlar. Glikolizden elde edilen fosfoenol pürivat, aromatik amino asit sentezinde; pürivat, dallı-amino asit sentezinde (Valin-Val-V, Lösin-Leu-L) ve alanin (Ala-A) sentezinde kullanılırlar. Glikolizden elde edilen 3 fosfogliserat glisin, sistein ve serin (sırasıyla Gly-G, CyC, Ser-S) sentezinde kullanılırken; aspartik asitten (Asp-D) elde edilen asparjin, lizin, teronin, metionin ve izolisin (Asn-N, Lys-K, Thr-T, Met-M, and Ile-I) sentezinde kullanılmaktadır (Reeds, 2000). AAA olan L-Trp, L-Phe ve L-Tyr amino asitleri korizmattan şikimat metabolik yolunun sonunda meydana gelmektedirler. Hayvanlar (tek mideli çiftlik hayvanları ve insanlar dahil) AAA'ları sentezleyemez çünkü şikimate yolu metabolizmalarının bir parçası olmadığı için ama mantarlar, bakteri ve bitkiler AAA üretmektedir (Tohge ve ark., 2013). AAA'ların üretiminin ilk aşaması olan şikimat yolu, merkezi karbon metabolizmasını AAA'ların biyogenerasyonu ile ilişkilendirip yedi aşamalı bir reaksiyon yoluyla gerçekleşmektedir (Tzin ve Galili, 2010; Tohge ve ark., 2013; Filiz ve ark., 2019). AAA asitler ve türevleri çeşitli bitki türlerinin varlığını sürdürmeleri için antioksidant, böcek çekiciler ve savunma bileşikler olarak kullanılmaktadır (Rice-Evans ve ark., 1997). Bu bileşikler aynı zamanda endüstriyel ve eczacılık (izoquinolin, tropan aloloidleri) ürün üretiminde, besin elementleri olarak (E vitamini) sıklıkla kullanılmaktadır (Kutchan, 1995). AAA sentezi şikimat reaksiyonlarının bir sonucu olarak meydana gelir (Kaplan ve ark., 2004). Bu metabolik yolda fosfoenolpürivat (PEP) ve D-eritroz 4-fosfat (E4P) ve bunların glikolizdeki ara ürünleri pentoz fosfat metabolik yoluyla birlikte korizmata çevrilir. Korizmat, AAA'ların öncü maddesi olarak saptanmıştır (Bentley, 1990). Şikimat reaksiyonu ismin ilk tespit edildiği bitki olan *Illicium religiosum* (Japon yıldızı anasonu)'ndan almaktadır (Crone ve ark., 2005). 3-deoksi-D-arabino-heptülozanat 7-fosfat (DAHP) şikimat metabolik yolunda görev alır ve PEP ve E4P'ın DAHP'a çevrilmesi ile başlatır. Bu olayda görev yapan DAHP enzimeri Mn^{+2} veya Co^{+2} metal katyonlarına sahiptirler (Lightfoot ve ark., 1988). Bütün DAHP enzimleri β/α fiçı monomer yapısına sahiptirler (Hughes ve ark., 2004). Çevresel küçük domainlerinde geniş bir çeşitlilik gösterirler ve bu küçük domainler, AAA'lerin allosterik regülasyon ile düzenlenmesinden sorumludurlar. DAHP sentetazlar iki farklı grup altında (tip1 ve tip2) sınıflandırılmaktadırlar. Bu sınıfların sekans kimlikleri %10'dan daha azdır (Bentley, 1990). Bu iki farklı grup DAHP enzimleri farklı olarak AAA bağlanma domainleri ve merkezi fiçı yapısı içerirler (Webby ve ark., 2005).

AAA meydana gelme sürecindeki Şikimat metabolik yolundaki üçüncü ve dördüncü enzimatik reaksiyonlar 3- dehidrokinatın 3-dehidroşikimat dehidrasyonudur. Bu reaksiyon sonucunda NADPH kullanılarak 3-dehidroşikimatın tersinebilir indirgenmesi ve ilk çift bağın meydana gelmesi sağlanır. Böylece şikimat meydana gelir (Sieber ve ark., 2005). Şikimat kinaz (ŞK), şikimatın C3 hidroksil grubundaki fosforilasyonu kontrol etmektedir. Bu olay esnasında ATP kullanarak şikimat 3-fosfatı meydana getirmek için ayrıca ortak substrat olarak görev almaktadır. Şikimat kinazın aktif olabilmesi

için Mg²⁺ veya Mn²⁺'ye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu divalent iyonlar merkez, kapak, şikimat bağlanma ve nükleotid bağlanma domainlerinden meydana gelmektedir. Bahsi geçen bu domainler sayesinde şikimat ve ATP bağlanması, önemli konformasyonel değişikliklere neden olmaktadır (Doong ve ark., 1992). Şikimat kinaz genellikle enerji gerektiren şikimat metabolik yolunda ve hücrel enerji balanslarının bitkilerde sürdürülmesinde düzenleyici bağlantılar olarak görev almaktadırlar. Şikimat metabolik yolundaki sondan bir önceki basamak olan 5-enolpürivilşikimat 3-fosfat (EPSP)'in meydana gelmesi, EPSP sentaz enzimine bağlıdır. Bu reaksiyonda PEP'in enolpürivil fonksiyonel grubu, şikimat 3-fosfatın 5- hidroksil pozisyonuna transfer edilir. Sonunda C3 enolpürivil birimi, Phe ve Tyr amino asitlerinin yan zincirleri haline gelir ve Trp'in biyosentezi sürecinde bu amino asitlerden ayrılır. (Schönbrunn ve ark., 2001). Şikimat 3-fosfat'ın EPSP'ye bağlanması sonucu bu enzimin konformasyonu değişir ve domainler arasında enzimin aktif bölgesi oluşur. Bu bölge genellikle geniş spektrumlu bir yabancı ot öldürücüsü olan ve ticari olarak Roundup denen glifosatın hedefidir (Schönbrunn ve ark., 2001).

Korizmat sentaz (CS) şikimat metabolik yolunun son reaksiyonudur. Bu metabolik yol, özellikle Trp, Phe, Tyr, salsilat, filokinon ve folat sentezleri için gereklidir. Bununla birlikte antralinat sentaz, izokorizmat sentaz, aminodeoksikorizmat sentaz ve korizmat mutaz belirtilen amino asit ve maddelerin üretiminde görev alırlar (Radwanski ve Last, 1995; Razal ve ark., 1996; Rippert ve Matringe, 2002). Bu amino asitler özellikle K1 ve B9 vitaminleri ile bitki savunma sisteminin önemli bir parçası olan salisilik asitin öncü maddeleridirler ve protein sentezinden çeşitli ikincil metabolitler olan pigmentler, alkaloidler, hormonlar ve hücre duvarı parçaları gibi öncü maddelerin sentezinde kullanılmaktadırlar. Ayrıca, AAA'ler hayvan hücrelerinde sentezlenemediğinden bitki kaynaklı yiyeceklerden karşılanması gerekmektedir. AAA ve türevlerinin bu önemli fonksiyonlarına rağmen, mikrobiyal çalışmalar dışında AAA metabolik yolu ve bu amino asitlerin bitkilerdeki düzenlenme mekanizması üzerine son derece sınırlı çalışmalar yapılmıştır. Mevcut çalışma ile patates (*Solanum tuberosum*) bitkisinde AAA'lerin sentez mekanizmasının düzenlenmesindeki en önemli gen olan korizmatın genom içerisindeki etkileşimi biyoinformatik yöntemlerle belirlenmiştir.

Materyal ve Metot

AAA yolağındaki dizilerin bulunması ve dizi analizleri

Aromatik amino asit yolağında bulunan antralinat sentaz, arogenat dehidrataz, arogenat dehidrogenaz, aromatik aminotransferaz, korizmat mutaz, korizmat sentaz ve triptofan sentaz genleri uniprot (<https://www.uniprot.org>) (Consortium, 2019) sitesinde aranmış ve *Arabidopsis* bitkisindeki karşılıkları bulunmuştur. Daha sonra karşılıkları bulunan bu genler Phytozome veritabanında bulunan patates bitkisindeki genlere karşı Blast edilmiştir (Goodstein ve ark., 2012). Ayrıca bu veritabanından enzimlerin hangi kromozom üzerinde yer aldıkları, dizi uzunlukları ve ekzon sayıları belirlenmiştir. Daha sonra bulunan dizilerin protein domainleri Pfam veritabanında (Sonnhammer ve ark., 1997) analiz edilerek protein domainleri bulunmuştur. Bunun yanısıra çalışmada kullanılacak genlerin

izoelektrik noktaları ve moleküler ağırlıkları tespit edilmiştir (Gasteiger ve ark., 2005). Hücre içerisinde AAA proteinlerinin lokalizasyonu WolfPsort sunucusu ile belirlenmiştir (Horton ve ark., 2007).

Protein modellerinin yapılması ve model kalitelerinin saptanması

AAA yolağında belirlenen genlerin modellenmesi MODELLER (Webb ve Sali, 2016) yazılımında yapılmıştır. Ancak bu işlemde HHPred server kullanılarak gerekli dosyalar oluşturulmuştur (Zimmerman ve ark., 2018). Daha sonra model kalitelerinin saptanması için Ramachandran çizelgeleri oluşturulmuş ve bu çizelgelere bağlı olarak peptid zincirindeki ikincil yapıların yüzdesel oranları VADAR (Willard ve ark., 2003) sunucusu üzerinde hesaplanmıştır.

Aromatik amino asit yolağı üzerindeki genlerin ko-ekspresyon haritalarının oluşturulması

Bu işlemin yapılabilmesi için Gene Expression Omnibus (GEO Datasets, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/gds>) adı verilen sitede dünyadaki bütün araştırmacıların kullanımına açılmış Patates Genom Dizilime Kosorsiyumu tarafından üretilen RNA-Seq verisi (Xu ve ark., 2011) kullanılmıştır. Patates genomunda yer alan 39000 genin analizi excel veya benzer bir programda mümkün olmadığından yazılım dili kullanılarak korelasyon matrisleri genomdaki her bir gen için ayrı ayrı oluşturulmuştur. Bu bağlamda genler Python (Piton) programında analiz edilmiştir (Rossum ve ark., 1995). Proje çerçevesinde satın alınan Workstation'da (192 RAM) bütün ilgililen genleri görüntülemek mümkün değildir. Belirtilen RAM değerinde bile yalnızca 1000-1500 genin görüntülenmesi ve analizi yapılabilmektedir. Bu nedenle analiz sonuçları içerisinde izlenen her bir gene ait data excel dosyasına aktarılmış ve daha sonra Cytoscape programı kullanılarak görselleştirilmesi sağlanmıştır (Shannon ve ark. 2003).

Protein KEGG yolaklarının bulunması

Amino asit yolağı üzerinde bulunan proteinlerin anotasyonları Ensembl-Biomart sunucusu kullanılarak yapılmıştır (Kinsella ve ark., 2011). Her bir gen patates bitkisinde yer alan genlerle eşleştirilmiş ve elde edilen sonuçlara göre gen kodları, gen tanımları ve varsa yer aldıkları KEGG yolakları belirlenmiştir.

Bulgular ve Tartışma

AAA yolağındaki dizilerin özellikleri

AAA yolağında yer alan genlerin belirlenmesinde son derece katı olan E=0 değeri kullanılmıştır. Bunun sonucu olarak antralinat sentaz (StAS), arogenat dehidrat az (StADT), arogenat dehidrogenaz (StTYRA), aromatik amino transferaz (StISS1), korizmat sentaz (StCS), korizmat mutaz (StCM) ve triptofan sentaz (StTS) proteinlerinin ortologları bulunmuştur.

İlgili proteinleri kodlayan genlerin genel olarak dördüncü, altıncı, yedinci ve 10. Kromozomların üzerinde yer aldıkları belirlenmiştir. AAA genlerinin ekzon sayıları büyük bir varyasyon göstermekte ve 1, 5, 6, 11, 13 ve 15 farklı ekzondan meydana geldikleri bulunmuştur. Peptit zinciri uzunluklarının ise 401-587 arasında değiştiği ve genel olarak izoelektrik özelliklerinin hafif asidik bir karakterde olduğu saptanmıştır. Bu bağlamda hafif alkali bir yapıya sahip olan korizmat sentazın diğer proteinlerden ayrıldığı gözlemlenmiştir. Hücre içerisindeki lokalizasyonları açısından AAA proteinleri sitoplazma, kloroplast veya mitokondri de yer almaktadırlar. Proteinlerin moleküler ağırlıklarının da peptit dizilerinin uzunluklarına paralel olarak 44717.94-65506.91 da arasında değişmektedir (Tablo 1). Elde edilen bu sonuçlara göre proteinlerin AAA metabolik yolağında yer aldıkları hücrel lokalizasyona ve etkileştikleri proteinlerin yer aldıkları spesifik yollarına göre farklı özelliklere sahip oldukları gözlenmiştir.

Tablo 1. Aromatik amino asit yolağında bulunan genlerinin özellikleri

UniProt Kodu	Patates Orthologları	Koromozom Numarası	AA	Ekon Sayısı	İzoelektrik Noktası	Moleküler Ağırlık (da)	Lokalizasyon	Pfam Kodu
P32068	PGSC0003DMT400010634 Anthranilate synthase alpha subunit	6	587	11	6.41	65506.91	Kloroplast	PF00425 PF04715
P32069	PGSC0003DMT400051367 Feedback-insensitive anthranilate synthase alpha-2 chain	6	535	9	6.02	60372.94	Kloroplast	PF00425 PF04716
Q9ZUY3	PGSC0003DMT400018339 Arogenate dehydratase	6	433	1	6.71	47245.75	Kloroplast	PF00800
P57720	PGSC0003DMT400062680 Chorismate synthase 1, chloroplastic	4	441	13	6.84	47759.08	Kloroplast	PF01264
	PGSC0003DMT400041351 Chorismate synthase 2, chloroplastic	4	435	13	7.59	47231.58	Kloroplast	PF01264
P14671	PGSC0003DMT400002722 (İz-1) Tryptophan synthase beta subunit	7	456	5	6.47	49617.61	Mitokondri	PF00291
	PGSC0003DMT400037303 (İz-2) Tryptophan synthase beta subunit	10	410	5	5.94	44717.94	Sitoplazma	PF00291
	PGSC0003DMT400002721 (İz-3) Tryptophan synthase beta subunit	7	401	5	6.02	43594.46	Mitokondri	PF00291
	PGSC0003DMT400029363 Tryptophan synthase beta chain	10	459	6	6.63	50013.3	Kloroplast	PF00291

*İz=İzomer

Aromatik amino asit yolağındaki genlerin tersiyer yapılarının oluşturulması ve model kalitelerinin belirlenmesi

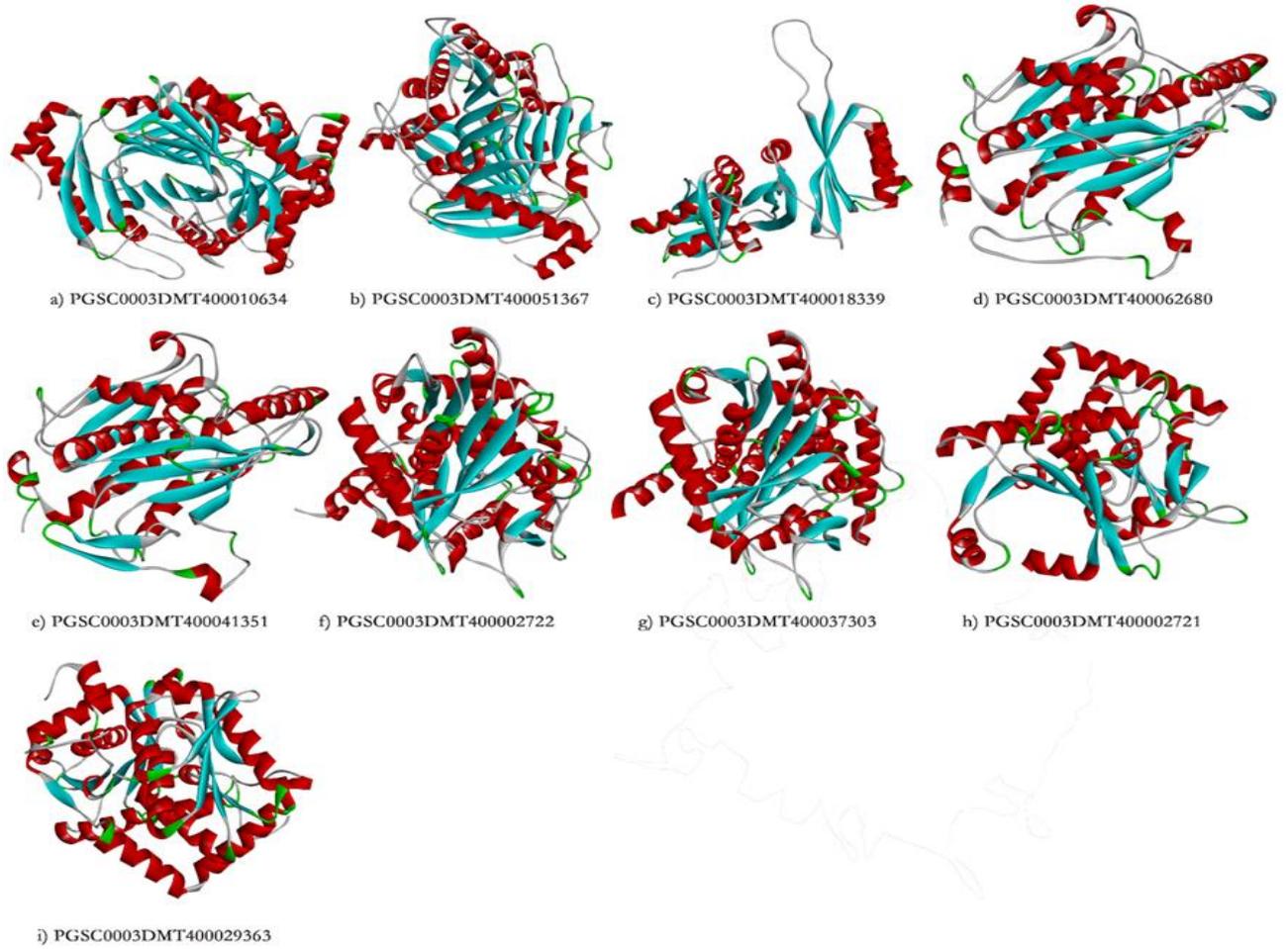
AAA yolağında belirlenen genlerin faşta formatı şeklindeki amino asit kodları modeller programı kullanılarak PIR dosyaları oluşturulmuş ve daha sonra bu dosyalar, PDB database (Webb ve Sali, 2016; Zimmerman ve ark., 2018) yer alan ve her bir gen ile maksimum blast skoru veren 3 boyutlu proteinler referans alınarak modellenmiştir. Modelleme işlemi bitirildikten sonra VADAR server kullanılarak proteinlerin ikincil yapılarında yer alan “ikincil elementler” yüzde olarak hesaplanmış ve model kaliteleri yüzde olarak belirlenmiştir. Buna göre AAA yolağındaki seçilmiş genlerin model kaliteleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. AAA proteinlerinin ikincil elementlerinin özellikleri ve tersiyer model kaliteleri

	Heliks	Beta Tabaka	Büküm	Dönüş	Ramachandran
PGSC0003DMT400002721	44	24	31	72	98
PGSC0003DMT400002722	42	24	32	21	97
PGSC0003DMT400010634	31	37	30	10	96
PGSC0003DMT400018339	28	41	29	10	97
PGSC0003DMT400029363	44	25	30	14	98
PGSC0003DMT400037303	46	24	29	19	98
PGSC0003DMT400041351	30	27	42	17	95
PGSC0003DMT400051367	27	40	31	11	94
PGSC0003DMT400062680	28	27	43	16	98

Araştırma kapsamında incelenen aromatik amino asitlerin ikincil yapıları alfa heliks yapısı için 27-44 %, beta tabakalar için %24-40, bükümler için %29-43 ve dönüşler için % 10-72 arasında değiştiği görülmüştür. İkincil elementlerde görülen farklılıklar proteinlerin farklı metabolik işlevlerde görev aldığı göstermektedir.

Şekil 1’de AAA yolağında yer alan proteinlerin modelleri görülmektedir. Modeller yazılımı kullanılarak oluşturulan modellerin model kaliteleri Ramachandran çizelgesine göre ilgili proteinlerin üçüncül yapılarının kaliteleri %94-98 arasında değişmektedir. Bu durum protein model kalitelerinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. AAA yolağında bulunan genlerin 3D modelleri. Antranilat sintaz alfa, antranilat sintaz alfa alt zincir 2, Arogenat dehidrogenaz, korizmat sintaz 1, korizmat sintaz 2, triptofan sintaz izoform 1, triptofan sintaz izoform 2, triptofan sintaz izoform 3, triptofan sintaz beta zinciri sırasıyla a, b, c, d, e, f, g, h ve i harfleriyle gösterilmiştir.

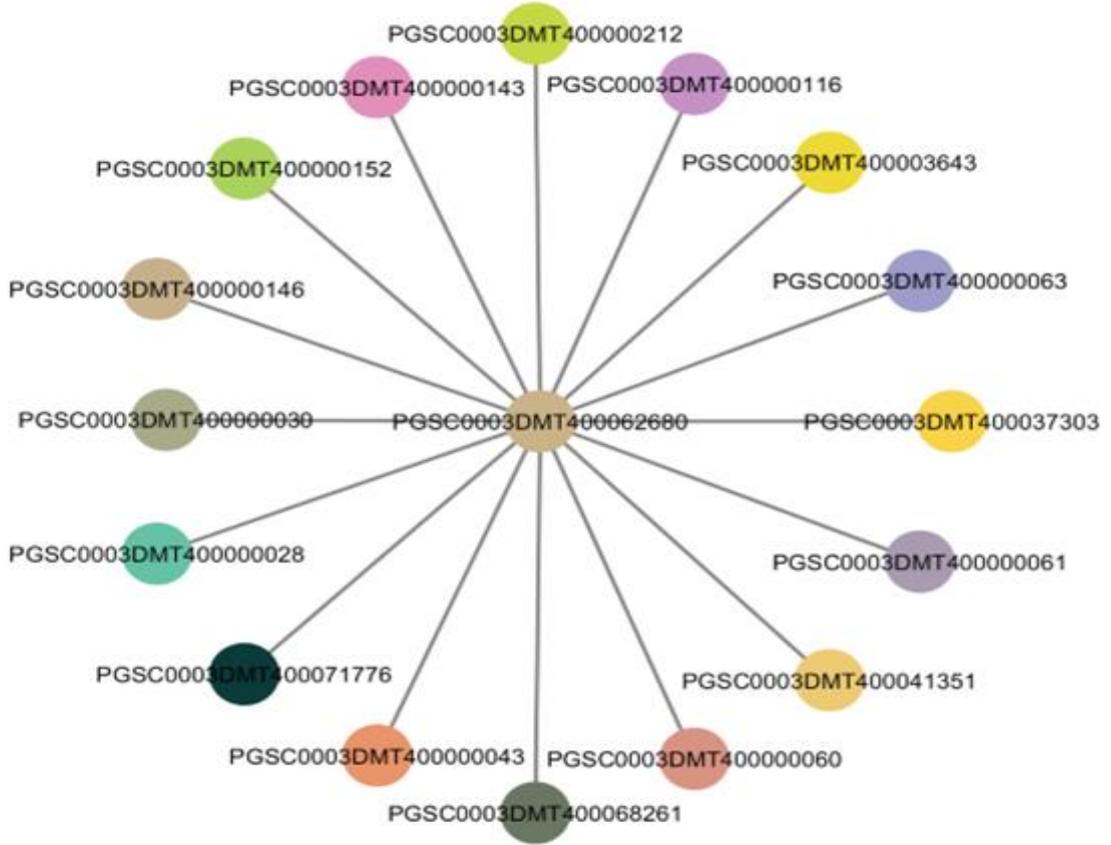
Korizmat genine ait ko-ekspresyon ağlarının oluşturulması

Bu işlemin yapılabilmesi için Gene Expression Omnibus (GEO Datasets. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/gds>) adı verilen sitede dünyadaki bütün araştırmacıların kullanımına açılmış Patates Genom Dizilime Kosorsiyumu tarafından üretilen RNA-Seq verisi (Xu ve ark., 2011) kullanılmıştır. Belirtilen data 3 farklı bölümden oluşmaktadır: Hormon uygulamaları (İndol Asetik Asit veya IAA, Giberellik Asit veya GA3, Absisik Asit veya ABA, 6-Benzil amino pürin veya BAP), abiyotik stres (kuraklık, tuzluluk ve sıcaklık stresi) ve son olarak β -aminobutrik asit veya BABA ve asibenzolar-s-methyl veya BTH). Mevcut datanın sadece hormon uygulaması ile ilgili olan kısmı araştırmada kullanılmıştır. Hormon uygulamasına tepki vermeyen 12.856 gen değerlendirmeye alınmamıştır. Geri kalan 26.145 gen Piton yazılımı kullanılarak korelasyon analizine tabi tutulmuştur (Rossum ve ark., 1995). Elde edilen sonuçlar, ilgilenilen genler için %99 düzeyinde seçilerek excel dosyası olarak kaydedilmiş ve Cytoscape programı kullanılarak görselleştirilmiştir (Shannon ve ark., 2003). Hormonlara bağlı olarak regüle olan genler araştırmanın kapsamında olmadığı için araştırmaya dahil edilmemiştir. Bu bağlamda korelasyon katsayısına bağlı olarak (%99) bulunan bütün genlerden

en yüksek korelasyon gösteren 15 genin AAA yolağı üzerinde seçilmiş olan genlerle korelasyonuna göre değerlendirme yapılmıştır.

Korizmat Sentaz 1 (PGSC0003DMT400062680)

Korizmat sentaz geni %90 düzeyinde 15097 gen ile pozitif etkileşimde bulunmaktadır. %99 düzeyinde 4391 genle ilişkili bulunmuştur. Bu gen kümesinde hedef gen ile en fazla korelasyon skoru gösteren 15 gene ait ekspresyon verisi ve korelasyon verisi kullanılarak Şekil 2'deki gibi aşağıda görülen ko-ekspresyon haritası çizilmiştir.



Şekil 2. Korizmat Sentaz 1 geninin ko-ekspresyon ağı

Korizmat Sentaz 1 geni ile etkileşen genlerin tanımları ve yer aldıkları olası enzim yolları Tablo 3'te görüldüğü gibi belirlenmiştir. Korizmat Sentaz 1 geninin AAA yolağında yer alan "giriş" geni olduğundan özellikle bu grup içerisinde yer alan genlerin enzim tanımlarının da diğer gruplara göre daha fazla yapıldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, ilgili genin en yüksek korelasyon skoru ile eşleştiği ilk üç genin yine AAA yolağındaki anahtar genler oldukları gözlenmektedir. Diğer ilginç bir ayrıntı ise söz konusu genin çeşitli transkripsiyon faktörü niteliğindeki genleri aktive edici göstermesidir. Bu durum muhtemelen AAA yolağında yer alan ve yolaktaki diğer genlerle etkileşimde bulunan genlerle eşgüdüm içerisinde çalışacak olan genlerdir. Spesifik olarak transkripsiyon faktörü olarak görev yapan bu genlerin gen susturma yöntemi ile susturulması bu genlerin olası hedefleri hakkında bilgi

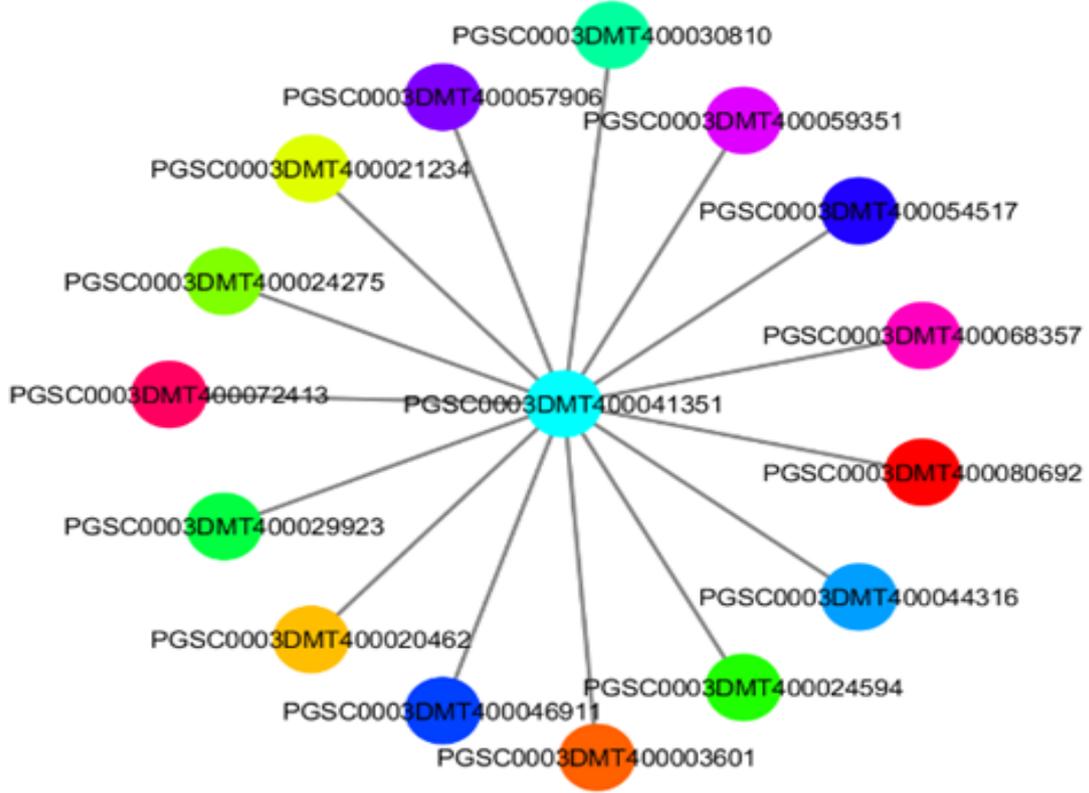
verecektir. Korizmat mutaz, triptofan sentaz beta alt ünite, korizmat sentaz 2 ve arogenat dehidrataz genlerinin hepsi fenilalanin, tirozin ve triptofan biyosentezi üzerinde yer almaktadır.

Tablo 3. Korizmat Sentaz 1 genin etkileştiği genler ve yolları

Gen Kodu	Gen Tanımı	KEGG Yolağı Tanımı
PGSC0003DMT400003643	Chorismate mutase 1	Phenylalanine, tyrosine and tryptophan biosynthesis
PGSC0003DMT400037303	Tryptophan synthase beta subunit	Phenylalanine, tyrosine and tryptophan biosynthesis; Glycine, serine and threonine metabolism
PGSC0003DMT400041351	Chorismate synthase 2,	Phenylalanine, tyrosine and tryptophan biosynthesis
PGSC0003DMT400068261	Arogenate dehydratase 3	Phenylalanine, tyrosine and tryptophan biosynthesis
PGSC0003DMT400071776	Aspartate aminotransferase	
PGSC0003DMT400000028	Transcription factor	
PGSC0003DMT400000030	Transcription factor	
PGSC0003DMT400000043	Enoyl-CoA-hydratase	
PGSC0003DMT400000060	Mosaic virus helicase domain-binding protein	
PGSC0003DMT400000061	Mosaic virus helicase domain-binding protein	
PGSC0003DMT400000063	Conserved gene of unknown function	
PGSC0003DMT400000116	Ulp1 protease family, C-terminal catalytic domain containing protein	
PGSC0003DMT400000143	RNA binding protein	
PGSC0003DMT400000146	Protein kinase; U box	
PGSC0003DMT400000152	GPAT	

Korizmat Sentaz 2 (PGSC0003DMT400041351)

Korizmat sentaz 2 geni %90 düzeyinde 14852 gen ile ilişkili bulunmuştur. %99 düzeyinde ise 4049 gen ile ilişkili bulunmuştur. Korizmat sentaz 2, korizmat mutaz gibi AAA yolağının anahtar genlerinden biridir. İlgili gen ile en yüksek pozitif korelasyon değerine sahip olan genler Şekil 3'te görüldüğü gibi Cytoscape programında korelasyon ağ haritası kurularak görselleştirilmiştir.



Şekil 3. Korizmat Sentaz 2 genin ko-ekspresyon ağı

Korizmat sentaz geni 2 geni ile etkileşen genlerin gen kodları ve tanımları, yer aldıkları enzim yolları ile birlikte Tablo 4’te verilmiştir. Korizmat sentaz 2 geni, belirtilen yolda en fazla kendisinin izomeri olan Korizmat sentaz 1 geni ile etkileşim göstermektedir. İlgili yolda karşılaşılan diğer önemli nokta ise özellikle bitkinin sıcak yaz aylarında yükselen kanopy sıcaklığına bağlı olarak hücrenin osmotik potansiyelin korunmasına yardımcı olan “heat shock” proteinlerinin korizmat sentaz ile ilişkili olmasıdır. Bunun yansısı A13 geni özellikle protein işaretlenmesi olan protein etiketlenmesinde görev alan bir proteindir (Walley ve ark., 2007). TAFII21 protein heterodimerizasyon olayında, transkripsiyon bağlanma faktörü olarak transkripsiyon olayında ve DNA’nın transkripsiyon olayını sağlayan ilgili sekansa bağlanma olayında yer almaktadır (Lawit ve ark., 2007).

Tablo 4. Korizmat sentaz genin etkileştiği genler ve yolakları

Gen Kodu	Gen Tanımı	KEGG Yolağı Tanımı
PGSC0003DMT400041351	Chorismate synthase 1	
PGSC0003DMT400029923	TAFII21	
PGSC0003DMT400072413	ATPP2-A13	
PGSC0003DMT400046911	Emsy N terminus domain-containing protein	
PGSC0003DMT400024594	Heat shock protein 83	
PGSC0003DMT400080692	Metal ion binding protein	
PGSC0003DMT400054517	Lupus la ribonucleoprotein	
PGSC0003DMT400030810	Nucleotide binding protein	
PGSC0003DMT400021234	Heat shock factor protein HSF30	
PGSC0003DMT400024275	Conserved gene of unknown function	
PGSC0003DMT400057906	Protein FRIGIDA	
PGSC0003DMT400059351	Ribulose-phosphate 3-epimerase, cytoplasmic isoform	Carbon fixation in photosynthetic organisms; Pentose and glucuronate interconversions; Pentose phosphate pathway
PGSC0003DMT400068357	Conserved gene of unknown function	
PGSC0003DMT400044316	Translation initiation factor 2B beta subunit	Cysteine and methionine metabolism
PGSC0003DMT400003601	60S ribosomal protein L34	
PGSC0003DMT400020462	Signal recognition particle receptor alpha subunit	

Sonuç

Bu çalışmanın sonunda elde edilen ilk çıktı patates yolağı üzerinde yer alan bütün genlerin istatistiksel olarak belirlenmiş olması ve istenilen genin ko-ekspresyon ağ haritalarının oluşturabilir olmasıdır. Bu bağlamda çalışmada AAA yolağı üzerinde yer alan genlerin sadece bazıları için ilgili ko-ekspresyon ağları oluşturulmuştur. Çalışma patates genomundaki bütün genleri içine alacak şekilde yapıldığından, çalışma sonuçları AAA yolağı hakkında bilgiler sunmaktadır. Bildiğimiz kadarıyla patates bitkisinde bugüne dek bu şekilde bir çalışma yapılmamıştır. Ayrıca, elde edilen veriler ilk defa farklı hormon gruplarına bağlı olarak AAA yolağındaki genlerin ekspresyon seviyeleri hakkında bilgi sunmaktadır. Her ne kadar bu çalışmanın amacı olmasa bile, bitki hormonları ve bu hormonların AAA yolağı üzerindeki genlerle etkileşimleri net bir şekilde ortaya konmuştur. Ayrıca bu çalışma sadece AAA yolağındaki genler değil, patates bitkisinde yer alan herhangi bir genin etkileştiği genler net olarak belirlenmiştir. Ancak çalışmanın hedefi gereği sadece AAA yolağında seçilmiş genlerin birincil komşuları belirlenmiş ve gen tanımları yapılmıştır. Çalışmada konu ile ilgili yöntemin geliştirilmesi başarıldığından her bir bitki için benzer çalışmalar büyük bir başarıyla uygulanabilecektir.

Bunun dışında çalışma özellikle diğer bitkilerde yer alan AAA metabolizmasındaki ortholog genlerin belirlenmesine katkı sunacaktır. Patates bitkisinde yapılan bu çalışma ile AAA yolağında yer alan her bir anahtar genin ko-ekspresyon haritalarında henüz fonksiyonu tam olarak belirlenmemiş çok sayıda gen bulunmuştur. İlgili genlerin AAA yolağı üzerinde yer almalarının bu çalışma ile saptanması bu genlerin ekspresyonu olan proteinlerin fonksiyonlarının belirlenmesi ve bu proteinlerin hangi biyolojik süreçlerde yer aldıklarının tahminin yapılmasına yardımcı olacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma Muş Alparslan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından (Proje Numarası: BAP-18-UBF-4903-01) desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar, herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynakça

- Arvas YE., Aksoy HM., Kaya Y. Patates bitkisinde biyoteknolojik çalışmalar. *Life Science and Biotechnology*. 2018; 1(1): 37-47.
- Bentley R. The shikimate pathway—ametabolic tree with many branches. *Crit. Rev. Biochem.Mol. Biol.* 1990; 25: 307–384.
- Consortium TU. UniProt: a worldwide hub of protein knowledge. *Nucleic Acids Res.* 2019; 47, D506–D515. <https://doi.org/10.1093/nar/gky1049>.
- Crone MR., Van Spronsen FJ., Oudshoorn K., Bekhof J., Van Rijn G., Verkerk PH. Behavioural factors related to metabolic control in patients with phenylketonuria. *J. Inherit. Metab. Dis.* 2005; 28, 627–637.
- Çakır E. First report of potato wart disease in Turkey. *Plant Pathology*. 2005; 54: 584.
- Doong R., Gander J., Ganson R., Jensen R. The cytosolic isoenzyme of 3-deoxy-o-arabino-heptulosonate 7-phosphate synthase in *Spinacia oleracea* and other higher plants: Extreme substrate ambiguity and other properties. *Plant Physiol.* 1992; 84: 351-360.
- Dumanoğlu Z., Öztürk G. A research on improving seed quality (Pelleting) in true potato of 101 (Nif) genotype. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2021; 30(09): 10983-10968.
- Er C., Uranbey S., Başalma D. Nişasta ve şeker bitkileri. Ankara Üniversitesi Ziraat Fak. 2018; Yayınları. Yayın No: 1646, Ankara.

- Filiz E., Cetin D., Akbudak MA. Aromatic amino acids biosynthesis genes identification and expression analysis under salt and drought stresses in *Solanum lycopersicum* L. *Sci Horti* (Amsterdam) 2019; 250, 127–137. <https://doi.org/10.1016/j.scienta>.
- Gasteiger E., Hoogland C., Gattiker A., Duvaud S., Wilkins MR., Appel RD. Protein identification and analysis tools on the ExPASy server. In: Walker JM (ed) *The proteomics protocols handbook*. Humana, Louisville. 2005; 571–607.
- Goodstein DM., Shu S., Howson R., Neupane R., Hayes RD., Fazo J., Rokhsar DS. Phytozome: a comparative platform for green plant genomics. *Nucleic Acids Res.* 2012; 40: 1178–1186.
- Hughes EH., Hong SB., Gibson SI., Shanks JV., San KY. Metabolic engineering of the indole pathway in *Catharanthus roseus* hairy roots and increased accumulation of tryptamine and serpentine. *Metab. Eng.* 2000; 6, 268–276.
- Horton P., Park KJ., Obayashi T., Nakai K. Protein subcellular localization prediction with WoLF PSORT. In Jiang T., Yang UC., Chen YPP. (eds), *Proceedings of the 4th Annual Asia Pacific Bioinformatics Conference, APBC06*, Imperial College Press, London. 2007; pp. 39–48.
- Jansky S. Breeding for disease resistance in potato. *Plant Breeding Reviews*. 2000; vol. 19.
- Kaplan F., Kopka J., Haskell DW., Zhao W., Schiller KC., Gazke N., Yul-Sung D., Guy C. Exploring the temperature-stress metabolome of arabidopsis. *Plant Physiology*. 2004; 136, 4159–4168.
- Kinsella RJ., Kähäri A., Haider S., Zamora J., Proctor G., Spudich G., Almeida-King J., Staines D., Derwent P., Kerhornou A., Kersey P., Flicek PJ. A hub for data retrieval across taxonomic space. *Ensembl BioMarts. Database* (Oxford). Vol. 2011.
- Kutchan TM. Alkaloid biosynthesis—the basis for metabolic engineering of medicinal plants. *Plant Cell*. 1995; 7: 1059–1070.
- Lawit SJ., OGrady K., Gurley WB., Czarnecka-Verner E. Yeast two-hybrid map of Arabidopsis TFIID. *Plant Mol Biol*. 2007; 64(1-2): 73-87.
- Lightfoot DA. Green NK., Cullimore JV. The chloroplast located glutamine synthetase of *Phaseolus vulgaris* L. Nucleotide sequence, expression in different organs and uptake into isolated chloroplasts. *Plant Molecular Biology*. 1988; 11: 191-202.
- Oğuz Hİ., Yücel D. Nevşehir ilinde patates (*Solanum tuberosum* L.) yetiştiriciliğinin ekolojik ve sosyo ekonomik bakımdan araştırılması. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi* 2020; 7(4): 1159-1170.
- Oliveira IC., Brenner E., Chiu J., Hsieh M.H., Kouranov A., Lam HM., Shin MJ., Coruzzi G. Metabolite and light regulation of metabolism in plants: lessons from the study of a single biochemical pathway. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*. 2001; 34: 567-575.
- Öztürk G. Tohumluk patates üretiminde kullanılan mini ve mikro yumruların tarla performanslarının karşılaştırılması. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Doktora Tezi, İzmir. 2010.

- Radwanski ER., Last RL. Tryptophan biosynthesis and metabolism: biochemical and molecular genetics. *Plant Cell*. 1995; 7: 921–934.
- Razal RA., Ellis S., Singh S., Lewis NG., Towers GHN. Nitrogen recycling in phenylpropanoid metabolism. *Phytochemistry* 1996; 41: 31–35.
- Reeds PJ. Dispensable and indispensable amino acids for humans. *Journal of Nutrition*. 2000; 130, 1835S–1840S.
- Rice-Evans C., Miller N., Paganga G. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends Plant*. 1997; 2: 152–159.
- Rippert P., Matringe M. Purification and kinetic analysis of the two recombinant arogenate dehydrogenase isoforms of *Arabidopsis thaliana*. *Eur. J. Biochem*. 2002; 269: 4753–4761.
- Rossum GV., Tutorial P. Centrum voor Wiskunde en Informatica (CWI), Amsterdam Technical Report. 1995; CS-R9526.
- Schönbrunn E., Eschenburg S., Shuttleworth WA., Schloss JV., Amrhein N. Interaction of the herbicide glyphosate with its target enzyme 5-enolpyruvylshikimate 3-phosphate synthase in atomic detail. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2001; 98: 1376–1380.
- Shannon P., Markiel A., Ozier O., Baliga NS., Wang JT., Ramage D., Amin N., Schwikowski B., Ideker T. A software environment for integrated models of biomolecular interaction networks. *Genome Research*. 2003; 13(11): 2498-2504.
- Sieber SA., Marahiel MA. Molecular mechanisms underlying nonribosomal peptide synthesis: Approaches to new antibiotics. *Chem Rev*. 2005; 105: 715–738. doi:10.1021/cr0301191.
- Sonnhammer EL, Eddy SR, Durbin R. Pfam: a comprehensive database of protein domain families based on seed alignments. *Proteins*. 1997; 28:405–420.
- Spud DB, Potato genomics resource, <http://solanaceae.plantbiology.msu.edu>. 2018.
- Tohge T., Watanabe M., Hoefgen R., Fernie AR. Shikimate and phenylalanine biosynthesis in the green lineage. *Front. Plant Sci*. 2013; 4, 1–13. <https://doi.org/10.3389/fpls.2013.00062>.
- Tzin V., Galili G. New Insights into the shikimate and aromatic amino acids biosynthesis pathways in plants. *Mol. Plant*. 2010; 3, 956–972. <https://doi.org/10.1093/mp/ssq048>.
- Walley JW., Coughlan S., Hudson ME., Covington MF., Kaspi R., Banu G., Harmer SL., Dehesh K. Mechanical stress induces biotic and abiotic stress responses via a novel cis-element. *PLoS Genet*. 2007; 3(10): 1800-1812.
- Webb (y HARFÌ VAR MI KONT) B., Sali A. Comparative protein structure modeling using modeller. *Curr Protoc Protein Sci*. 2016; 54: 561-567. doi: 10.1002/cpbi.3.
- Webby CJ., Baker HM., Lott JS., Baker EN., Parker EJ. The structure of 3-deoxy-D-arabinoheptulosonate 7-phosphate synthase from *Mycobacterium tuberculosis* reveals a common catalytic scaffold and ancestry for type I and type II enzymes. *J. Mol. Biol*. 2005; 354: 927–939.

- Willard L., Ranjan A., Zhang H., Monzavi H., Boyko RF., Sykes BD., Wishart DS. VADAR: a web server for quantitative evaluation of protein structure quality. *Nucleic Acids Res.* 2003; 31(13): 3316–3319.
- Wykes LJ., Ball RO., Menendez CE., Ginther DM., Pencharz, PB. Glycine, leucine, and phenylalanine flux in low-birth-weight infants during parenteral and enteral feeding. *Am. J. Clin. Nutr.* 1992; 55: 971-975.
- Xu X., Pan S., Cheng S. Genome sequence and analysis of the tuber crop potato. *Nature.* 2011; 475: 189–195. <https://doi.org/10.1038/nature10158>.
- Zandalidas SI., Mittler R., Balfagon D., Arbona V., Gomez-Cadenas A. Plant adaptations to the combination of drought and high temperatures. *Physiologia Plantarum.* 2018; 162: 2–12.
- Zimmermann L., Stephens A., Nam SZ., Rau D., Kübler J., Lozajic M., Gabler F., Söding J., Lupas AN., Alva V. A completely reimplemented MPI bioinformatics toolkit with a new hhpred server at its core. *J. Mol Biol.* 2018; Jul 20. S0022-2836(17)30587-9.

Melasın Mor Kükürtsüz Bakteriler Tarafından Dekolorizasyonda Kullanılması

Elif YÜRÜMEZ CANPOLAT^{1*}

¹Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, 51240, Niğde

¹<https://orcid.org/0000-0003-1470-1169>

*Sorumlu yazar: elif.yurumez@ohu.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 03.07.2022

Kabul tarihi: 03.12.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Tekstil boyası
Reactive black 5
Dekolorizasyon
Fotosentetik bakteriler
Mor kükürtsüz bakteriler

ÖZ

Toksik özelliklere sahip tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin deşarj sularının çevre kirliliğine neden olduğu bilinmektedir. Bu bağlamda boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim süreçleri ekolojik açıdan büyük önem kazanmaktadır. Reactive Black 5 (RB5) boyası, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyalardan biri olup diazo bir boyadır. Bu çalışmada, mor kükürtsüz fotosentetik bakteriler olan *Rhodopseudomonas palustris*, *Rhodobacter sphaeroides* ve *Rhodoplanes piscinae* suşlarının RB5 boyasını dekolorezasyon yeteneği, şeker atığı olan melas yardımcı substratı varlığında araştırılmıştır. Boya konsantrasyonu 100 mg/L olacak şekilde besiyerlerine ilave edilmiştir. Yardımcı substratın kullanıldığı ortamda boyanın dekolorezasyonu, spektrofotometrik olarak takip edilmiştir. FTIR analizleri ile boya gideriminin tespiti desteklenmiştir. 100 mg/L RB5 boyasını içeren besiyerinde *R. piscinae* 51ATA suşunun %86,80 oranında, *R. palustris* DSMZ127 suşunun %82,37 oranında ve *R. sphaeroides* DSMZ 5864 suşunun ise %84,06 oranında dekolorezasyon gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. FT-IR analizinde, bakteri yüzeyinde boyanın aromatik halkalarının görülmemesi boyanın bakteri tarafından kullanıldığını düşündürmüştür. Boyanın FT-IR spektrumlarından, diğer pikler gibi azo bağlarındaki azotun da dahil olduğu azo piklerinin uzaklaştığı, boyanın bakteri tarafından tamamen mineralize edildiği tespit edilmiştir.

The Use of Molasses in Decolorization by Purple Non-Sulfur Bacteria

Research Article

Article History:

Received: 03.07.2022

Accepted: 03.12.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Textile dye
Reactive black 5
Decolorization
Photosynthetic bacteria
Purple non-sulphur bacteria

ABSTRACT

It is well known that wastewater discharged from textile industry which contains dyestuff causes environmental pollution. In these aspects, decolorization processes of the textile waste water possess much importance. Reactive Black 5 (RB5), which is widely used in textile industry, is a diazo reactive dye. In this study, the decolorization ability of purple non-sulphur bacteria strains *Rhodopseudomonas palustris*, *Rhodobacter sphaeroides* and *Rhodoplanes piscinae* in the presence of RB5 and sugar beet molasses as a co-substrate, which is a by-product of sugar production, is investigated. The dye concentration was adjusted to 100 mg/L in culture media. The dye decolorization in media containing molasses as co-substrate was measured spectrophotometrically. The dye degradation was supported by FT-IR analysis. The decolorization percentages in media containing 100 mg/L RB5 were determined as 86.80, 82.37 and 84.06 % by *R. piscinae* 51ATA, *R. palustris* DSMZ127 and *R. sphaeroides* DSMZ 5864, respectively. It was considered that the bacteria used the dye since the aromatic rings of the dye could not be determined by FT-IR analysis on the surface of the bacteria. It was also determined from FT-IR analysis that the peaks belonging to the nitrogen in the azo bond were removed as well as the other peaks of the dye

resulting in the complete mineralization of the dye by the bacteria.

To Cite: Canpolat EY. Melasın Mor Kükürtsüz Bakteriler Tarafından Dekolorizasyonda Kullanılması. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1221-1229.

1. Giriş

Sanayileşme, gelişmekte olan ülkeler için ekonomik açıdan kritik bir faktör olarak görülmektedir. Modern sanayileşme hızı, tekstil, kozmetik, baskı, ilaç ve gıda endüstrilerinde kullanılan sentetik boyaların her yıl artan üretimini teşvik etmektedir (Jamee ve Siddique, 2019). Boyama proseslerinin düşük verimliliği nedeniyle, kimyasal olarak değişmemiş boyaların büyük bir kısmı endüstriyel atık su bırakılmakta ve çevre kirliliğine neden olmaktadır (Mourid ve ark., 2017). Çevresel riskleri en aza indirmek için, sentetik boyaların biyolojik olarak giderilmesinde yeni yöntemlerin araştırılması ve geliştirilmesi üzerinde durulmaktadır (Rai ve ark., 2005; Jadhav ve ark., 2010).

Her yıl tüm dünyada çok miktarda tekstil boyası üretilmektedir. Tekstil boyaları içinde azo boyalar, bu endüstrisinde kullanılan en büyük ve en yaygın kullanılan sentetik boya sınıfıdır (Samir Ali ve ark., 2019; Srivastava ve ark., 2021). Boyalar suya bırakıldığında daha basit moleküler yapıları nedeniyle daha kararlı hale gelir. Ayrıca bir veya daha fazla azo bağının varlığı, mutajenik ve kanserojen yapıları nedeniyle canlılar için zararlıdır (Droguett ve ark., 2020). Üretilen boyaların %60'ı azo boyalardır ve bu nedenle çoğu yapılan araştırmalar bu özel grubun atık sulardan giderilmesiyle ilgilidir (Guo ve ark., 2014). Boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması için membran ayırma, elektrokoagülasyon, adsorpsiyon, oksidasyon, ozonlama gibi bir dizi yöntem kullanılmaktadır. Atık su arıtma yöntemlerinin maliyetli, düşük verimli, sınırlı yönlülüğü ve diğer atık su bileşenleriyle etkileşime girmeleri nedeniyle atık sudan sentetik boyaların uzaklaştırılması büyük ölçüde yetersizdir (Lops ve ark., 2019). Bu nedenle araştırmalar çevre dostu ve uygun maliyetli oldukları için biyolojik arıtma yöntemlerine doğru ilerlemektedir. Mantarlar, bakteriler, mayalar ve algler dahil olmak üzere çeşitli mikroorganizmalar, çeşitli reaktif boyaların bozunması ve renklerinin giderilmesi için kullanılır, çünkü bunlar çoğunlukla reaktif azo boyaları değişen çevresel koşullar altında gidermektedir (Bhatia ve ark., 2017; Eslami ve ark., 2019). Bunların arasında, çeşitli metabolik potansiyelleri, yüksek stres toleransları, spor ve kist gibi yapıların oluşumuyla elverişsiz koşullar altında hayatta kalma yetenekleri nedeniyle saha uygulamaları için en çok tercih edilen mikroorganizmalar bakterilerdir.

Birçok azo boyanın mineralizasyonu için ön koşul, indirgeyici ve oksidatif adımların bir kombinasyonudur. İlk adım, renksiz bileşikler üreten anaerobik ortamda azo bağının indirgenmesi ile azo boyalarının renksizleştirilmesidir. İkinci adım, aromatik aminlerin aerobik koşullar altında tamamen parçalanmasıdır. Bu nedenle, azo boyaları mineralize etmek için entegre anaerobik/aerobik işlemler kullanılmaktadır (Tan ve ark., 1999).

Mor kükürtsüz fototrofik bakteriler, anaerobik veya aerobik koşullar altında gelişebilir ve çeşitli katabolik yollardan organik maddeleri parçalayabilirler. Bu da onları azo boyaların biyolojik bozunma işlemi için avantajlı hale getirmektedir. Bu çalışmanın amacı, mor kükürtsüz bakterilerden olan,

Akkaya barajından izole edilen *Rhodoplanes piscinae* 51ATA suşunun RB5 boyasının dekolorizasyon özelliklerinin belirlenmesi ve *Rhodopseudomonas palustris* DSMZ 127 ve *Rhodobacter sphaeroides* DSMZ 5864 ile dekolorizasyon özelliklerinin kıyaslanmasıdır.

2. Materyal ve Metot

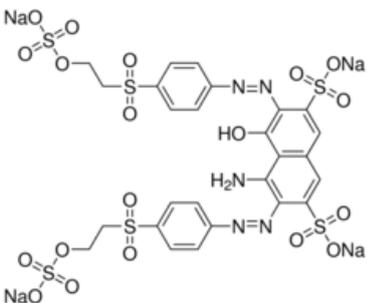
2.1. Mor kükürtsüz bakterilerin kültür koşulları

Mor kükürtsüz bakteriler mineral besiyerinde geliştirilmiştir. Besiyeri (g/L) olarak şu içeriğe sahiptir: NaHCO₃ 3,0 g; (NH₄)₂SO₄ 1,0 g; CaCl₂.H₂O 0,1 g; NaCl 1,0 g; KH₂PO₄ 1,0 g; MgCl₂.6H₂O 0,5 g; Sodyum asetat 1,0 g; maya özütü (yeast extract) 0,1 g; iz element ve vitamin karışımından 1,0 mL. Besiyeri için gerekli maddeler ayrı çözeltiler halinde hazırlanmış ve otoklavda 121 °C’de 15 dakika sterilize edilmiştir. Kullanılacağı zaman bütün besiyeri içeriği aseptik koşullar altında birleştirilerek hazırlanmıştır. Besiyeri pH’ı 8,0 olarak ayarlanmıştır. Geliştirilmiş kültürlerden %10’luk inokülasyonu yapılmış besiyerleri 3000 lüks’lük ışık kaynağı karşısında 30 °C’de inkübasyona bırakılmıştır (Çelik ve ark., 2012). Dekolorizasyon çalışmalarında mineral besiyerinde bulunan sodyum asetat çıkarılıp melasın 1,0 g /L konsantrasyonu kullanılmıştır. Mor kükürtsüz bakteriler ile yapılan dekolorizasyon çalışmalarında boya gideriminde optimum pH’ın 8,0 olarak belirlenmesinden dolayı bu çalışmada da aynı pH değeri kullanılmıştır (Öztürk vd.,2020).

2.2. Dekolorizasyon verimliliğinin belirlenmesi

‘Reactive Black 5’ azo boyası tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir boyadır. Özellikleri Tablo 1’de gösterilmektedir.

Tablo 1. Dekolorizasyon deneylerinde kullanılan ‘Reactive black 5’ boyası

Boya	Açık formülü	Kapalı formülü	Moleküler ağırlığı (g/mol)	λ _{max} (nm)
RB5		C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆	991,8	597

Şeker fabrikası atık ürünü olan melasın boya dekolorizasyonunda yardımcı substrat olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Özellikle melasın karbon kaynağı olarak kullanılabilir olması büyük ölçekli kullanımı açısından ekonomik avantaj sağlayabilir. Bu amaçla

bakterinin boyayı ne kadar dekolorize ettiğini ortaya koyabilmek için yardımcı substrat olarak (1,0 g/L) melasın kullanıldığı mineral sıvı besiyeri içeren 100 ml'lik şişelere hazırlanmıştır. Boya konsantrasyonu 100 mg/L olacak şekilde ilave edilmiştir. Mineral besiyerine mor kükürtsüz (PNS) bakterilerinden %10'luk ekim yapılmış, dekolorizasyon ortamlarına ise bu geliştirilmiş bakteri kültürlerinden bakteri konsantrasyonu 1,0 g/L (yaş ağırlık) (OD_{600} 1,5) olacak şekilde eklenmiştir. Test ortamları paraleller halinde hazırlanmıştır. Dekolorizasyon ortamları sürekli ışık karşısında (3000 lüx), statik koşullarda 30°C'de etüvde inkübe edilmiştir. Spektrofotometrede dekolorizasyon takibi, boyanın maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyu olan 597 nm'de gerçekleştirilmiştir (Shimadzu, UV-1800 UV-Vis Spectrophotometer). Pozitif kontrol olarak boya içermeyen, yardımcı substrat içeren besiyeriyi, negatif kontrol olarak sadece boyanın olduğu, bakterinin olmadığı besiyeriyi kullanılmıştır. Dekolorizasyon oranı hesaplanırken aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır (Chen ve ark., 2011).

$$\% \text{ Dekolorizasyon} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

A₀ : Başlangıçtaki Absorbans değeri; A_t : Son Absorbans değeri

2.3. FT-IR analizi

Infra Red (IR) spektroskopisi; farklı fonksiyonel grupları ve molekülleri tanımlamak için hızlı, ucuz ve reaktif olmayan bir yöntem olarak kullanılabilirliği belirtilmiştir (Baker ve ark., 2008). Kızılötesi ışınların örneğe gönderilmesi ile kimyasal bağların gerilme ve eğilme gibi farklı titreşim hareketleri sonucu absorbe olan ışın miktarının ölçülmesi ile elektromanyetik spektrum grafiği elde edilir (Wenning ve ark., 2014). Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi, bir interferogram elde etmek için iki ışın arasındaki girişimin ölçülmesi esasına dayanmaktadır (Başyigit Kılıç ve Karahan, 2010). FT-IR Spektroskopisi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Boya içeren besiyerlerinden alınan kültürler, 5 dakika 10.000 rpm'de santrifüjlenmiş, üst faz atıldıktan sonra kurutulmuştur. FT-IR analizleri için kurutulmuş örnek kullanılmıştır. Numuneler tutucuya sabitlenerek analizler yapılmıştır. FT-IR spektrumları Bruker Vertex 70 üzerinde kaydedilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

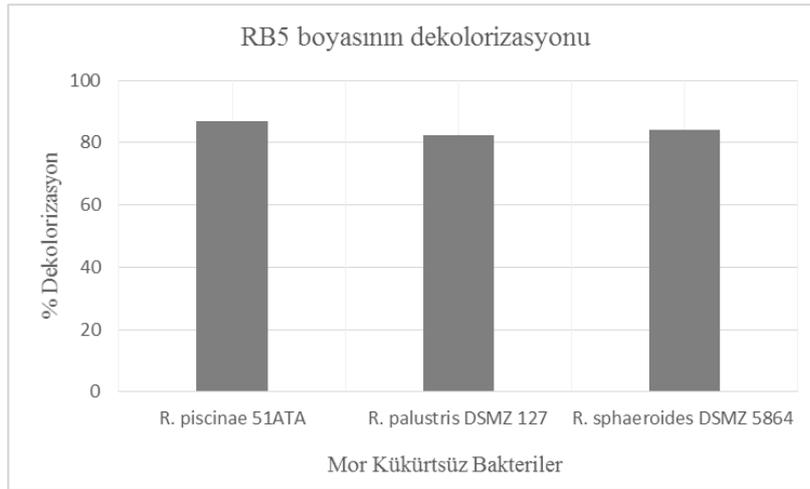
3.1. Mor kükürtsüz bakterilerin dekolorizasyon yeteneğinin araştırılması

RB5 boyasının spektrofotometrede vermiş olduğu pik değeri 597 nm olarak belirlenerek standart eğri oluşturulmuştur. Yüzde (%) dekolorizasyon sonuçları bu eğrilerden elde edilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. Üç farklı fotosentetik bakterinin RB5 boyasını dekolorizasyonu incelenmiştir. Bu boya ile hazırlanan ortamlar toplam 14 gün boyunca sürekli ışık karşısında statik koşullarda takip edilmiştir. Şekil 1'de deneye ait düzenek görülmektedir.



Şekil 1. Dekolorizasyon deney düzeneği

Çalışmada boya varlığında yardımcı substrat olarak melasın (1,0 g/L) kullanıldığı besiyerinin dekolorizasyonda etkili olduğu tespit edilmiştir. Şekil 2’de görüldüğü gibi *R. piscinae* 51ATA suşu, 100 mg/L RB5 boyasını içeren melaslı besiortamında $86,80 \pm 1,11$ oranında, *R. palustris* DSMZ 127 suşu $82,40 \pm 2,28$ oranında ve *R. sphaeroides* DSMZ 5864 suşu ise $84,06 \pm 0,34$ oranında dekolorizasyon gerçekleştirmiştir.



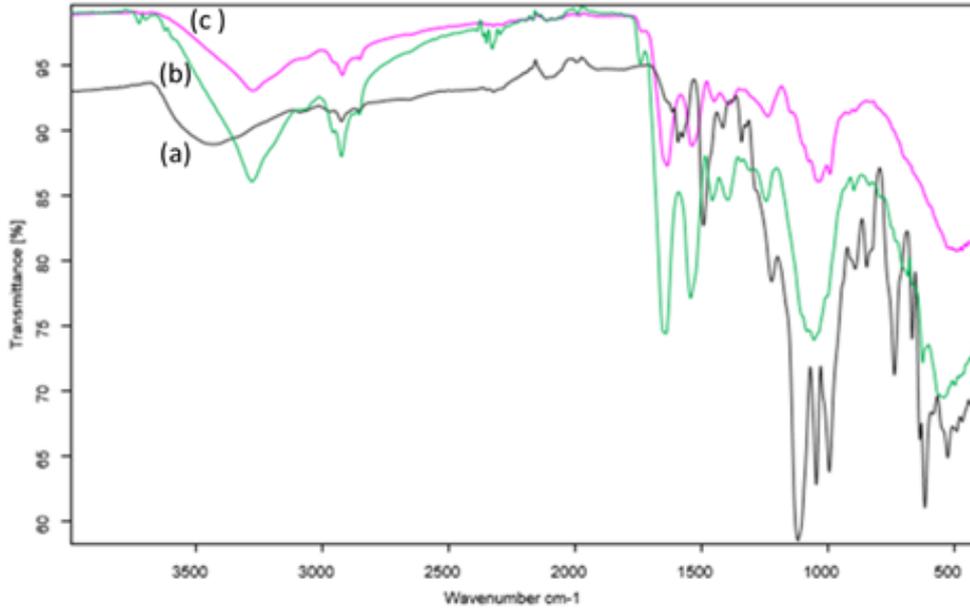
Şekil 2. Farklı PNSB’ler tarafından RB5 boyasının dekolorizasyonunun karşılaştırılması

Substrat olarak melas içermeyen sadece boya olan ortamda ise *R. piscinae* 51ATA suşu, $44,87 \pm 0,35$ oranında dekolorizasyon gerçekleştirirken, *R. palustris* DSMZ 127 suşu $40,71 \pm 1,14$ oranında ve *R. sphaeroides* DSMZ 5864 suşu ise $41,55 \pm 0,74$ oranında dekolorizasyon gerçekleştirmiştir. Yapılan bir çalışmada, tekstil endüstrisinden izole edilen *Aeromonas hydrophila*’nın 100 mg/L konsantrasyondaki RB5 boyasını optimize edilmiş koşullar altında 24 saatte %76 oranında dekolorize ettiği tespit edilmiştir (El-Bouraie ve Din, 2016). Mevcut başka bir çalışmada, tekstil atık suyundan izole edilen üç adet *Halomonas* sp. izolatından oluşan konsorsiyumun RB5 (% 87) ve “Reactive red 152” (% 85) boya türlerini iyi bir oranda dekolorize ettiği görülmüştür (Seyedi ve ark., 2020). RB5’i dekolorize etme ve parçalama potansiyeline sahip bir bakteri olan ve tekstil atık suyundan izole edilen *Bacillus albus* DD1 suşunun, optimum koşullar olan pH 7.0 ve sıcaklık 40 °C’de yardımcı substrat olarak %1,0 oranında maya özütü ve %25 inokulum varlığında, 50 mg/L konsantrasyondaki RB5

boyasını 38 saat içinde % 98 oranında dekolorize ettiği tespit edilmiştir (Srivastava ve ark., 2022). Denenen bu optimum koşullarda (pH 8.0 ve 30 °C) RB5 boyasının mor kükürtsüz bakteriler tarafından yüksek oranda dekolorize edildiği görülmektedir.

3.2. FTIR Analizi sonuçları

R. piscinae 51ATA suşunun RB5 FTIR analizi Şekil 3'de gösterilmektedir. Azo boyanın IR spektrumlarından, O-H, N-H ve aromatik C-H gerilimleri için her biri 3432 cm⁻¹'de ana fonksiyonel grup absorpsiyon pikleri gözlenmektedir. Zayıf azo piki Azo (-N=N-) zirvesi 1491 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. RB5 boyası için karakteristik 3432 cm⁻¹ ile 3437 cm⁻¹ titreşim pikleri alkoldeki -OH ve aminlerdeki -NH'dan kaynaklanmaktadır. 2925 cm⁻¹ ile 2854 cm⁻¹ karakteristik pikleri, -CH₃ için simetrik ve asimetrik titreşimsel gerilim ve -CH₂ için asimetrik titreşimsel gerilim pikleri olarak görülmektedir. Boya dekolorizasyonundan sonra elde edilen bakteri yüzeyinde de benzer bir tablo görülmektedir.



Şekil 3. (a) RB5 boyası, (b) *R. piscinae* 51ATA suşu ve (c) dekolorizasyon ortamından alınan *R. piscinae* 51 ATA'ya ait FTIR spektrumları

Boyaya ait karakteristik piklerin bakterinin yüzeylerinde gözükmemesi boyanın bakteri tarafından tüketildiğini göstermektedir. Bakteri yüzeyinde boyaya ait benzenden gelen karakteristik 1614 cm⁻¹ C-C gerilim piki ve N=N'den gelen 1491 cm⁻¹ gerilim piklerinin kaybolduğu belirlenmiştir. Bakteri yüzeyinde boyanın aromatik halkalarının görülmemesi boyanın bakteriler tarafından kullanıldığını düşündürmektedir. Boyanın IR spektrumlarından, diğer pikler gibi azo bağlarındaki azo piklerinin uzaklaştığı, boyanın bakteri tarafından tamamen mineralize edildiği açıkça görülmüştür. Sadece sülfonil grubundan kaynaklanan 1000-1200 cm⁻¹ de civarında -S=O- titreşim pikine benzer bölgede 2000- 2100 cm⁻¹ civarında da gerilim piki görülmektedir. Bu bakterilerin kükürdü kullanmadığı

düşünüldüğünde bu pikin bakteri yüzeyinde görülmesi diğer literatürlerde de belirtildiği gibi normal bulunmuştur (Neoh ve ark., 2015, Bilal ve ark., 2018).

4. Sonuç

Boya atıklarının çevreye deşarjı tüm yaşam formlarını etkilediği için tekstil atık sularından azo boyaların uzaklaştırılmasında en iyi seçeneğin tespit edilmesi gerekmektedir. Mor kükürtsüz bakteriler, çeşitli enerji metabolizmaları ve çeşitli uygulama özellikleri ile bilinmektedir. Bu bakterilerin zengin hücre kütlesi oluşturma ve yenilenebilir enerji stratejisi için H₂ üretme kapasitesi gibi çeşitli özellikleri bulunmaktadır. Çalışmada denenen fotosentetik bakterilerin 100 mg/L RB5 boya konsantrasyonunu tolere edebildiği gibi literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında bazı aerobik bakteri türlerinden daha yüksek aktivite gösterdikleri bulunmuştur. Bakterilerin boya giderimini pH 8’de gerçekleştirmesi, genellikle alkali özellik gösteren tekstil atıksularına uyumunun kolay olacağını göstermektedir. Tekrarlanan dekolorizasyon deneylerinde bu bakterilerin kararlı ve kalıcı olması boya atıksularının arıtımında kullanılabileceğini göstermektedir. FT-IR sonuçları da ‘Reactive Black 5’ boyasının suşlar tarafından mineralize edildiğini göstermiştir. Bu özellikleri ile denenen fotosentetik bakterilerin kirlenici olarak boya içeren atıksuların biyolojik arıtımında etkili olarak kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca substratın seçimi de önemlidir. Bu nedenle kolay ve bol miktarda bulunabilen, düşük maliyetli, işlemler sırasında kolayca parçalanabilen melas gibi atık materyal seçimine dikkat edilmelidir. Sonuçlar, dekolorizasyon aktivitesinin izolatlar tarafından değıştiğini göstermektedir. Bu nedenle, saf bir suş yerine bir suş karışımı, boya içeren atık su arıtma amacı için iyi bir seçim olabilir. Dekolorizasyon aktivitesini optimize etmek için daha ileri çalışmalara ihtiyaç vardır.

Teşekkür

Bu çalışma süresince yardımcı olan Prof. Dr. Ayten ÖZTÜRK’e teşekkürlerimi sunarım.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazar makaleye %100 oranında katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

Bhatia D., Sharma NR., Singh J., Kanwar RS. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2017; 47(19): 1836-1876.

- Bilal M., Rasheed T., Iqbal H., Hu H., Wang W., Zhang X. Toxicological assessment and UV/TiO₂-based induced degradation profile of reactive black 5 dye. *Environmental Management* 2018; 61(1): 171-180.
- Chen G., Huang MH., Chen L., Chen DH. A batch decolorization and kinetic study of Reactive Black 5 by a bacterial strain *Enterobacter* sp. GY-1. *International Biodeterioration and Biodegradation* 2011; 65: 790-796.
- Çelik L., Öztürk A., Abdullah MI. Biodegradation of reactive red 195 azo dye by the bacterium *Rhodospseudomonas palustris* 51ATA. *Afr. J. Microbiol. Res.* 2012; 6(1): 120-126.
- Droguett T., Mora-Gomez J., García-Gabaldon M., Ortega E., Mestre S., Cifuentes G., Perez-Herranz V. Electrochemical Degradation of Reactive Black 5 using twodifferent reactor configuration. *Scientific Reports* 2020; 10(1): 1-11.
- El Bouraie M. El Din WS. Biodegradation of reactive black 5 by *Aeromonas hydrophila* strain isolated from dye-contaminated textile wastewater. *Sustainable Environment Research*, 2016; 26(5): 209-216.
- Eslami H., Shariatifar A., Rafiee E., Shiranian M., Salehi F., Hosseini SS. Ebrahimi AA. Decolorization and biodegradation of reactive Red 198 Azo dye by a new *Enterococcus faecalis*-*Klebsiella variicola* bacterial consortium isolated from textile wastewater sludge. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2019; 35(3): 1-10.
- Guo JZ., Li B., Liu L., Lv K. Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo. *Chemosphere* 2014; 111: 225-231.
- Jadhav JP., Kalyani DC., Telke AA., Phugare SS., Govindwar SP. Evaluation of the efficacy of a bacterial consortium for the removal of color, reduction of heavy metals, and toxicity from textile dye effluent. *Bioresour Technol.* 2010; 101: 165–173.
- Jamee R., Siddique R. Biodegradation of synthetic dyes of textile effluent by microorganisms: an environmentally and economically sustainable approach. *Eur. J Microbiol. Immunol.* 2019; 9: 114–118.
- Lops C., Ancona A., Di Cesare K., Dumontel B., Garino N., Canavese G., Cauda V. Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro-and nano-particles of ZnO. *Applied Catalysis B: Environmental* 2019; 243: 629-640.
- Mourid E., Lakraimi M., Khattabi E., El Benaziz L., Berraho M. Removal of remazol brilliant blue R from aqueous solution by adsorption using a calcined layered double hydroxide [Zn₂-Al-CO₃]. *J. Mater. Environ. Sci.* 2017; 8: 921–930.
- Neoh CH., Lam CY., Lim CK., Yahya A., Bay HH., Ibrahim Z., Noor ZZ. Biodecolorization of recalcitrant dye as the sole source of nutrition using *Curvularia clavata* NZ2 and decolorization ability of its crude enzymes. *Environmental Science and Pollution Research* 2015; 22(15): 11669–11678.

- Ozturk A., Bayol E., Abdullah MI. Characterization of the biosorption of fast black azo dye K salt by the bacterium *Rhodopseudomonas palustris* 51ATA strain. *Electronic Journal of Biotechnology* 2020; 46: 22-29.
- Rai HS., Bhattacharya MS., Singh J., Bansal TK., Vats P., Banerjee UC. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2005; 35: 219–238.
- Samir Ali S., Al-Tohamy R., Sun J., Wu J., Huizi L. Screening and construction of a novel microbial consortium SSA-6 enriched from the gut symbionts of wood-feeding termite, *Coptotermes formosanus* and its biomass-based biorefineries. *Fuel* 2019; 236: 1128-1145.
- Seyedi ZS., Zahraei Z., Jookar Kashi F. Decolorization of reactive black 5 and reactive red 152 Azo dyes by new haloalkaliphilic bacteria isolated from the textile wastewater. *Current Microbiology* 2020; 77(9): 2084-2092.
- Tan NCG., Prenafeta-Boldu FX., Opsteeg JL., Lettinga G., Field JA. Biodegradation of azo dyes in cocultures of anaerobic granular sludge with aerobic aromatic amine degrading enrichment cultures. *Applied Microbiology and Biotechnology* 1999; 51(6): 865-871.
- Wenning M., Breitenwieser F., Konrad R., Huber I., Busch U., Scherer S. Identification and differentiation of food-related bacteria: A comparison of FTIR spectroscopy and MALDI-TOF mass spectrometry. *Journal of Microbiological Methods* 2014; 103: 44–52.

Esnek Uzunlu Bir Manipülatörde Yapay Arı Kolonisi Algoritması ile Optimize Edilen Kontrolcü Parametreleri Etkilerinin İncelenmesi

Sevda TELLİ ÇETİN¹, Sezgin ESER^{2*}

¹Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 16059, Bursa

²Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 70200, Karaman

¹<https://orcid.org/0000-0002-3281-9112>

²<https://orcid.org/0000-0001-7906-2324>

*Sorumlu yazar: sezgineser88@gmail.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 30.06.2022

Kabul tarihi: 21.11.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Esnek Manipülatör

Optimizasyon

Yapay Arı Kolonisi

Kontrol

ÖZ

Bu çalışmanın temel amacı, esnek uzunlu manipülatörün kontrol torqu ifadesinde yer alan parametrelerin etkilerinin incelenmesidir. Çalışmada ilk olarak, esnek uzun varsayılan modlar metodu ile modellenmiştir. Ardından, kontrol torqu ifadesi sistem enerjisine bağlı olarak elde edilmiştir. Esnek manipülatör için gerçekleştirilen kontrolde amaç, uzun istenen konuma ulaşması ve hareket sırasındaki salınımların sönümlenmesi olarak belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, torqu ifadesinde yer alan katsayı parametrelerinin belirlenmesinde Yapay Arı Kolonisi (ABC) Algoritması kullanılmıştır. MATLAB ortamında gerçekleştirilen simülasyonlar literatürde ilgili torqu ifadesini kullanan bir çalışma ile karşılaştırılmıştır. Son olarak torqu ifadesinde yer alan tüm katsayı parametreleri için simülasyonlar tekrarlanarak ilgili parametrelerin optimizasyona dahil edilme gerekliliği incelenmiştir.

Investigation of the Controller Parameters Effects Optimized by Artificial Bee Colony Algorithm for a Flexible Manipulator

Research Article

Article History:

Received: 30.06.2022

Accepted: 21.11.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Flexible manipulator

Optimization

Artificial bee colony

Control

ABSTRACT

The main objective of this study is to examine the effects of the parameters in the control torque expression of the flexible manipulator. First, the flexible manipulator is modelled based on assumed mode method. Then, the control torque expression is obtained depending on the system energy. In the control performed for the flexible manipulator, the aim is determined as achieving the position objective of the flexible manipulator and damping the oscillations during the movement. For this purpose, Artificial Bee Colony (ABC) Algorithm is performed to determine the parameters in the torque expression. The simulations performed in MATLAB are compared with a study in the literature using the related torque expression. Finally, the simulations are repeated for all coefficient parameters in the torque expression and the necessity of including the relevant parameters in the optimization was examined.

To Cite: Telli Çetin S., Eser S. Esnek Uzunlu Bir Manipülatörde Yapay Arı Kolonisi Algoritması ile Optimize Edilen Kontrolcü Parametreleri Etkilerinin İncelenmesi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1230-1242.

Giriş

Geleneksel endüstriyel manipülatörler, esnek manipülatörler ile karşılaştırıldıklarında daha rijit ama aynı zamanda daha ağır bir yapıya sahiptir. Bu türden bir tercihin altında yatan temel sebepler, titreşim hareketlerinden kaçınmak ve daha başarılı bir konum kontrolü gerçekleştirmektir. Buna karşılık, taşınabilirliğin, enerji verimliliğinin, yüksek çalışma hızlarının ve daha güvenli bir çalışma operasyonu gerçekleştirmenin amaç edinilmesi, araştırmacıları esnek uzuvlu manipülatörler üzerine çalışmaya yönlendirmiştir. Hareket esnasında meydana gelen titreşimler ise, esnek uzuvlu manipülatörlerin kontrolünde karşılaşılan ve çözülmesi gereken önemli bir sorundur. Bu nedenle, esnek uzuvlu manipülatörlerin konum ve titreşim kontrolü üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir.

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, esnek uzuv modellemesinde genellikle Euler-Bernoulli veya Timoshenko kiriş teorisinden faydalandığı görülmektedir. Eğilme momenti etkilerinin dikkate alındığı, kirişte meydana gelen kayma ve dönme hareketi ile oluşan eylemsizlik momenti etkilerinin ise ihmal edildiği durumlarda Euler-Bernoulli kiriş teorisi kullanılmaktadır. Uzuv boyunun kesitine oranla kısa olduğu durumlarda ise Timoshenko kiriş teorisi tercih edilmektedir (Dwivedy ve Eberhard, 2006).

Esnek uzuvlu manipülatör, sonsuz sayıda serbestlik derecesine sahiptir. İndirgenmiş parametreler metodu, varsayılan modlar metodu ve sonlu elemanlar metodu, esnek uzuvlu manipülatörü sonlu sayıda denklem ile ifade etmek için yaygın olarak kullanılan metotlardır. Bu metotların yanı sıra, deneysel verilerden faydalanılarak modellemenin gerçekleştirildiği çalışmalar da literatürde yer almaktadır (Alam ve Tokhi, 2007; Supriyono ve Tokhi, 2012).

Esnek uzuvlu manipülatörler üzerine uzun yıllardır çalışmalar yürütülmektedir (Sakawa ve ark., 1985). Kontrol çalışmaları, günümüzde de güncelliğini koruyarak araştırmalara konu olmaya devam etmektedir.

He ve Ge (2015), Euler-Bernoulli kirişinin titreşim kontrolü için yeni bir bariyer Lyapunov fonksiyonu önermiştir. Ardından, ilgili fonksiyon sistem parametrelerinin bilinmediği durumlarda da kullanılabilir şekilde geliştirilmiştir. Simülasyonlar sonucunda kirişte meydana gelen titreşimlerin başarılı şekilde sönümlendiği sonucuna ulaşılmıştır. Liu ve ark.(2018), Euler-Bernoulli kirişinde meydana gelen titreşimleri sönümlemek için geri adım atma yöntemi ile bir kontrolcü tasarlamıştır. He ve Sun (2016), yayılı bozucu giriş altında esnek manipülatörün kontrolü için, manipülatörün gerçek modeli üzerinden bir kontrolcü tasarlamıştır. Simülasyonlar sonucunda manipülatörün hedeflenen konuma ulaştığı ve titreşim hareketinin de başarılı şekilde sönümlendiği görülmüştür. Liu ve ark. (2016), çalışmalarında parametrik belirsizliklerin ve dış bozucuların etkisindeki esnek uzuvlu manipülatör için pertürbasyon yaklaşımı ile bir kontrolcü oluşturmuştur. Sonuçlar ise katsayıları uygun değerlerde seçilen PD kontrolcü ile karşılaştırılmıştır. İlgili kontrolcü ile bozucu giriş ve parametre belirsizlikleri etkisinde bile başarılı bir kontrol sağlandığı sonucuna ulaşılmıştır. Yang ve Liu (2016), esnek uzuvlu manipülatör için gözlemci temelli bir kontrolcü tasarlamıştır. Çalışmanın sonucunda, esnek uzuvlu manipülatörün istenen konuma ulaşma ve titreşim sönümleme amaçlarını

gerçekleştirdiği belirtilmiştir. Buna karşılık, ilgili yöntemin parametre belirsizlikleri ve bozucu giriş etkileri ile baş edemediği vurgulanmıştır. Zhao ve ark.(2019), esnek uzuvlu manipülatör için bozucu giriş gözlemcisine dayalı bir kontrolcü geliştirmiştir. Böylece esnek uzuv amaçlanan konuma ulaşırken, bozucu giriş etkilerinin de elimine edildiği ve titreşimin sönümlendiği sonuçlarına ulaşılmıştır.

Yapay sinir ağları, esnek uzuvlu manipülatörlerin kontrolünde faydalanılan yöntemler arasında yer almaktadır. Sun ve ark. (2017), esnek manipülatör kontrolü için adaptif yapay sinir ağları ile kontrolcü oluşturmuştur. Çalışma kapsamında ilk olarak uzvun açısız konum ve hız değerlerinin bilindiği kabulü ile tam durum geri beslemesi kontrolü gerçekleştirilmiştir. Ardından, açısız hız değerinin ölçülemediği durum göz önüne alınarak gözlemci tasarlanmış ve kontrol gerçekleştirilmiştir. Yang ve Tan (2018), çalışmalarında yapay sinir ağlarına dayanan kayan kipli kontrol yöntemi tasarlamıştır. Bu sayede kesin olmayan sistem parametreleri ve bozucu giriş durumundaki esnek manipülatörün kontrolü sağlanmıştır. Ancak, yöntemin giriş doygunluğu problemi ile baş edemediği de belirtilmiştir. Xu (2018), yapay sinir ağları ve bozucu giriş gözlemcisi tasarlayarak iki uzuvlu esnek bir manipülatörün kontrolünü gerçekleştirmiştir. Sun ve ark.(2018), bulanık mantık ve yapay sinir ağları ile kontrolcü oluşturmuş, başarılı bir yörünge kontrolü ve titreşim sönümlenme gerçekleştirmiştir.

Esnek manipülatörler için farklı yöntemler ile elde edilen kontrolcü ifadelerinde yer alan kazanç katsayılarının, deneme yanılma yöntemi ile belirlendiği çalışmaların yanı sıra, ilgili katsayıların çeşitli optimizasyon yöntemleri ile optimize edildiği çalışmalar da literatürde yer almaktadır. Loudini (2013), çalışmasında esnek uzuvlu bir manipülatörün kontrolünde bulanık mantık tipi PD kontrolcü kullanmıştır. Kontrolcü kazanç katsayıları ilk aşamada deneme yanılma yöntemi ile belirlenmiş, ikinci aşamada ise Genetik Algoritma (GA) ile kazanç katsayıları optimize edilmiştir. Meng ve ark. (2018), esnek manipülatör için sistemin toplam enerji ifadesinden faydalanarak bir kontrol torku tanımlamıştır. Kontrol torku değerinin belirlenmesinde bulanık mantık destekli GA kullanılmıştır. Bulanık mantık, optimizasyon amaç fonksiyonunda yer alan ağırlık katsayısının simülasyon esnasında uygun değerlere güncellenmesi için kullanılmıştır. GA ise kontrol torkunda yer alan üç parametreden birinin kontrol amacına uygun şekilde optimize edilmesi için kullanılmıştır. Diğer iki parametre ise uygun sabit değerlerde seçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı; Meng ve ark. (2018) tarafından sistem enerjisinden faydalanılarak oluşturulan kontrol torku için, farklı bir optimizasyon yöntemi ve amaç fonksiyonu geliştirilerek sonuçların iyileştirilmesi ve referans çalışmada sabit tutulan parametrelerin de farklı kombinasyonlar ile online optimizasyon sürecine dahil edildiği alternatif simülasyonlar ile tork ifadesinde yer alan bağımsız parametrelerin etkilerinin incelenmesidir.

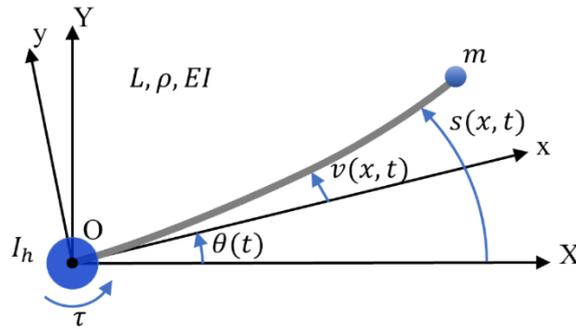
Bu amaçla, ilk olarak, bulanık mantık destekli GA optimizasyonu yerine Karaboğa (2005) tarafından oluşturulan Yapay Arı Kolonisi (ABC) Algoritması'na dayanan bir kontrolcü geliştirilmiştir. Amaç fonksiyonu güncellenmiş ve içerdiği ağırlık katsayısı için uygun sabit bir değer atanmıştır. Geliştirilen kontrolcü ile elde edilen sonuçlar, referans çalışma sonuçları ile karşılaştırılmıştır. İkinci adımda ise,

kontrolcüde yer alan ve referans çalışmada sabit değerlerde alınan tork parametrelerin de optimize edildiği simülasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, tork ifadesinde yer alan üç parametrenin mevcut tüm kombinasyonları ile tekrarlanmıştır. Simülasyon sonuçları; amaçlanan açısal konumda meydana gelen aşma, son konuma ulaşma süreleri, hareket esnasında uç noktada meydana gelen maksimum salınım ve ihtiyaç duyulan maksimum tork değeri üzerinden karşılaştırılmıştır.

Dinamik Model ve Kontrolcü

Dinamik Model

Esnek uzuvlu manipülatörün geometrik modeli Şekil 1 ile gösterilmiştir. Burada, mutlak koordinat takımı XOY , yerel koordinat takımı xOy , esnek uzvun birim uzunluğunun kütlesi ρ , esnek uzuv uzunluğu L , esnek uzuv eğilme rijitliği EI , uç kütle m , bağlantı göbeği ataleti I_h , kontrol torku τ , esnek uzvun mutlak koordinat takımına göre açısal konumu $\theta(t)$, esnek uzuv üzerinde bir noktanın eğilmesi $v(x, t)$, son olarak esnek uzuv üzerinde bir noktanın mutlak koordinat takımına göre konumu $s(x, t)$ ile gösterilmiştir.



Şekil 1. Esnek uzuvlu manipülatörün geometrik modeli

Çalışmaya konu olan esnek uzuvlu manipülatör yalnızca yatay ekseninde hareket edebilmektedir. Esnek uzva ve uç kütleyle etki eden yer çekiminin ihmal edilebilir olduğu kabulü yapılmıştır. Ayrıca, esnek uzuv uzunluğunun kesitine göre yeterli boyutta olduğu kabul edilerek kesit dönme atalet etkileri ve kesme kuvveti etkileri de ihmal edilmiştir. Bu kabuller altında esnek uzuv Euler-Bernoulli modeli ile ifade edilmiştir. Son olarak, uç kütle için noktasal kütle kabulü yapılmıştır.

Uzuv üzerinde herhangi bir noktanın mutlak koordinat takımına göre pozisyonu Denklem 1 ile ifade edilmiştir.

$$s(x, t) = x\theta(t) + v(x, t) \quad (1)$$

Varsayılan modlar metodu kullanılarak esnek uzuvlu manipülatör sisteminin dinamik ifadesi Denklem 2 ile gösterilen yapıda elde edilmiştir (Eser ve Çetin, 2021).

$$M\ddot{X} + KX = T \quad (2)$$

Denklem 2’de yer alan \mathbf{X} , bağımsız parametreleri ve türevlerini içermektedir. Matris elemanları Denklem 3 ile verilmiştir.

$$\mathbf{X} = [\theta(t) \quad q_1(t) \quad \dots \quad q_n(t) \quad \dot{\theta}(t) \quad \dot{q}_1(t) \quad \dots \quad \dot{q}_n(t)]^T \quad (3)$$

Denklem 4-7 ile \mathbf{M} atalet matrisinin elemanları ifade edilmiştir. Matriste yer alan diğer terimler ise sıfırdır.

$$\mathbf{M}_{(1, 1)} = I_h + \rho \frac{L^3}{3} + mL^2 \quad (4)$$

$$\mathbf{M}_{(1, i+1)} = \rho \int_0^L x \phi_i(x) dx + mL \phi_i(L) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

$$\mathbf{M}_{(i+1, 1)} = \mathbf{M}_{(1, i+1)} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

$$\mathbf{M}_{(i+1, i+1)} = \rho \int_0^L \phi_i^2(x) dx + m \phi_i^2(L) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (7)$$

Katılık matrisi \mathbf{K} köşegen matris yapısına sahiptir ve elemanları Denklem 8 ve 9 ile ifade edilmiştir.

$$\mathbf{K}_{(1, 1)} = 0 \quad (8)$$

$$\mathbf{K}_{(i+1, i+1)} = EI \int_0^L \phi_i''^2(x) dx \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (9)$$

Sağ taraf matrisi ise Denklem 10 ile gösterilmiştir.

$$\mathbf{T} = [\tau \quad 0 \quad \dots \quad 0]^T \quad (10)$$

Kontrolcü

Kontrolcü, sistemin toplam enerji ifadesinden faydalanılarak oluşturulmuştur. Esnek uzuvlu manipülatörün sahip olduğu toplam enerji, kinetik ve potansiyel enerjiler toplamı olarak Denklem 11 ile ifade edilmiştir.

$$E = E_K + E_P \quad (11)$$

Sistemin kinetik ve potansiyel enerjisinin ifade edilmesinde Denklem 2 ile verilen dinamik ifadeden yararlanılmıştır. Kinetik enerji ifadesi, atalet matrisi üzerinden Denklem 12 ile, potansiyel enerji ifadesi ise katılık matrisi üzerinden Denklem 13 ile gösterilmiştir.

$$E_K = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}} \quad (12)$$

$$E_P = \frac{1}{2} \mathbf{X}^T \mathbf{K} \mathbf{X} \quad (13)$$

Sistemin sahip olduğu toplam enerjinin zamana göre türevi alındığında elde edilen

$$\dot{E} = \dot{\theta}(t)\tau(t) \quad (14)$$

ifadesi incelendiğinde, enerjinin zamanla değişiminin uzvun açısal hızına ve sisteme ilgili anda etki eden tork değerine bağlı olduğu görülmektedir.

Meng ve ark. (2018), Denklem 11 ile verilen sistemin toplam enerji ifadesini içerecek şekilde

$$V(t) = E + \frac{1}{2}r_1(\theta(t) - \theta_d) + \frac{1}{2}r_2\dot{\theta}^2(t) \quad (15)$$

Lyapunov fonksiyonu önerisinde bulunmuştur. İlgili fonksiyondan yola çıkarak ve Denklem 14 ile verilen enerjinin zaman türevi ifadesini de dikkate alarak kontrol torkunu

$$\tau(t) = \frac{r_1}{1 + r_2m_{11}}(\theta_d - \theta(t)) + \frac{r_2}{1 + r_2m_{11}}k + \frac{-r_3}{1 + r_2m_{11}}\dot{\theta}(t) \quad (16)$$

şeklinde tanımlamıştır. Denklem 16 'de yer alan m_{11} ve k terimleri ise Denklem 17 ve 18 ile ifade edilmiştir.

$$m_{11} = \mathbf{M}_{(1,1)} \quad (17)$$

$$k = (\mathbf{M}^{-1}\mathbf{K}\mathbf{X})_{(1,1)} \quad (18)$$

Bu çalışmada Meng ve ark. (2018) tarafından oluşturulan tork ifadesi kontrol torku olarak kullanılmıştır. Tork ifadesinde, Denklem 16'da görüldüğü üzere üç farklı kazanç katsayısı yer almaktadır. r_1 parametresi uzvun açısal konum farkına ilişkin kazanç katsayısı içinde yer almaktadır ve PID kontrolcüde yer alan oransal etki benzeri etki göstermektedir. r_3 parametresi ise açısal hız terimine ilişkin kazanç katsayısı içinde yer almakta ve PID kontrolcüde yer alan türev etki benzeri bir etki göstermektedir. r_2 parametresi ise sistemin potansiyel enerjisi ile ilintili olan k teriminin kazanç katsayısının yanı sıra konum farkı ve açısal hız kazanç katsayılarında da yer almaktadır. Denklem 17 ile ifade edilen m_{11} daima pozitif değer alacağı için r_2 parametresi ile k terimine ilişkin katsayı ters orantılıdır. Artan r_2 değerleri ile sistemin salınım hareketine ilişkin değerleri içeren k terimi katsayısının değeri azalmaktadır. Benzer şekilde, artan r_2 değerleri diğer terimlerin katsayı

değerlerinde de azalmaya neden olmaktadır. Dolayısı ile r_2 parametresindeki değişim tüm kazanç katsayılarını etkilemektedir.

Referans çalışmada r_1 ve r_2 katsayıları uygun değerlerde alınmış ve yalnızca r_3 değeri optimize edilmiştir. Bu çalışmada öncelikle farklı bir amaç fonksiyonu ve ABC Algoritması kullanılarak r_3 parametresi optimize edilmiş ve sonuçlar referans çalışma ile karşılaştırılmıştır. Sonraki adımda diğer parametrelerin optimizasyonunu da barındıran mümkün olan tüm kombinasyonlar için sonuçlar elde edilmiş ve performans karşılaştırmaları gerçekleştirilmiştir.

Optimizasyon

Optimizasyon işlemi için seçilen amaç fonksiyonu Denklem 19 ile verilmiştir. Amaç fonksiyonu esnek uzun amaçlanan konuma ulaşması ve sistemin toplam enerjisinin minimize edilmesi amaçlarının eşit oranda etkisi ile oluşturulmuştur.

$$f_a = 0,5(\theta - \theta_a)^2 + 0,5E \quad (19)$$

Optimizasyon işlemi, simülasyon süresince $\Delta t = 0,5 s$ zaman aralıklarında tekrarlanmıştır ve tork parametreleri güncellenmiştir. ABC Algoritması'na ilişkin parametreler deneme yanılma yöntemi sonucunda, kaynak sayısı 5, kolonide yer alan arı sayısı 10, geliştirilemeyen kaynağı bırakma döngü sayısı 10 ve maksimum döngü sayısı 5 olarak seçilmiştir. Algoritma adımları ise aşağıda ifade edilmiştir. Adımlarda kaynak olarak bahsedilen optimize edilecek parametrenin sayısal değer adaylarıdır. 3. adımdan 6. adıma kadar olan süreç maksimum döngü sayısına ulaşılan kadar devam ettirilmiş ve maksimum döngü sonucunda elde edilen en iyi kaynak değeri, ilgili Δt zaman aralığı için parametre değeri olarak seçilmiştir.

Optimize edilecek parametre için en düşük ve en yüksek değerler belirlenmiş, böylece

1. Adım: arama uzayı oluşturulmuştur. Bu çalışmada arama uzayı alt sınırı 0, üst sınırı ise 5 olarak seçilmiştir.
2. Adım: Kâşif arılar ile arama uzayı içinde rastgele kaynaklar belirlenmiştir.

Döngü Başlangıcı

3. Adım: İşçi arılar ile belirlenen parametre yakınlarında yeni kaynak araması gerçekleştirilmiştir.
4. Adım: İşçi arıların belirlediği parametrelerin, amaç fonksiyonu doğrultusunda belirlenen ağırlık oranlarına göre gözcü arılar kaynak bölgelerine dağıtılmıştır.
5. Adım: Gözcü arılar da tıpkı işçi arılar gibi buldukları kaynak çevresinde yeni kaynak araması gerçekleştirmiştir.
6. Adım: Geliştirilmeye çalışılan kaynaklar arasında kaynak bırakma döngüsünü aşanlar

belirlenmiş ve ilgili kaynak yerine kâşif arı tarafından yeniden rastgele kaynak değeri oluşturulmuştur.

Döngü Sonu

Bulgular ve Tartışma

Çalışmada ilk olarak r_3 parametresi optimizasyonuna ilişkin sonuçlar referans çalışma ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma açısız konum, uç nokta salınımları, açısız hız ve kontrol torku grafikleri üzerinden gerçekleştirilmiştir. Diğer adımda ise, kontrol torku ifadesinde yer alan parametrelerin optimizasyonları üzerinden karşılaştırma gerçekleştirilmiştir. Parametre etkileri, açısız konum aşma değerleri, uç noktada meydana gelen maksimum salınım değerleri, son konuma ulaşma süreleri ve gerek duyulan maksimum tork değerleri üzerinden incelenmiştir. Referans çalışma ile karşılaştırma gerçekleştirildiği için referans çalışma ile aynı değerlerde seçilen esnek uzuvlu manipülatöre ilişkin değerler Tablo 1 ile verilmiştir. Hedeflenen açısız konum, referans çalışmada olduğu gibi $\theta_d = 0,5 \text{ rad}$ seçilmiştir.

Tablo 1. Esnek uzuvlu manipülatör parametreleri

Parametreler	Tanım	Değer	Birim
L	Uzuv uzunluğu	1	m
EI	Eğilme rijitliği	3	Nm^2
ρ	Esnek uzvun birim uzunluk kütlesi	1	kgm^{-1}
I_h	Bağlantı göbeği ataleti	0,04	kgm^2
m	Uç kütle	0,2	kg

Referans Çalışma ile Karşılaştırma

Bu çalışmada kullanılan kontrol yönteminin referans alınan Meng ve ark. 2018 çalışması ile performans karşılaştırması için, referans çalışmada olduğu gibi yalnızca r_3 parametresi optimize edilmiştir. Tork ifadesindeki diğer parametrelerin değerleri ise referans çalışmada olduğu gibi $r_1 = 4,2$ ve $r_2 = 0,9$ olarak seçilmiştir. Karşılaştırma sonuçları Şekil 2 ile gösterilmiştir. Lejantta yer alan “ABC r3”, bu çalışmada önerilen kontrolcü ile elde edilen sonuçları, “Referans Kontrolcü” ise Meng ve ark., 2018 çalışmasında elde edilen sonuçları ifade etmektedir.

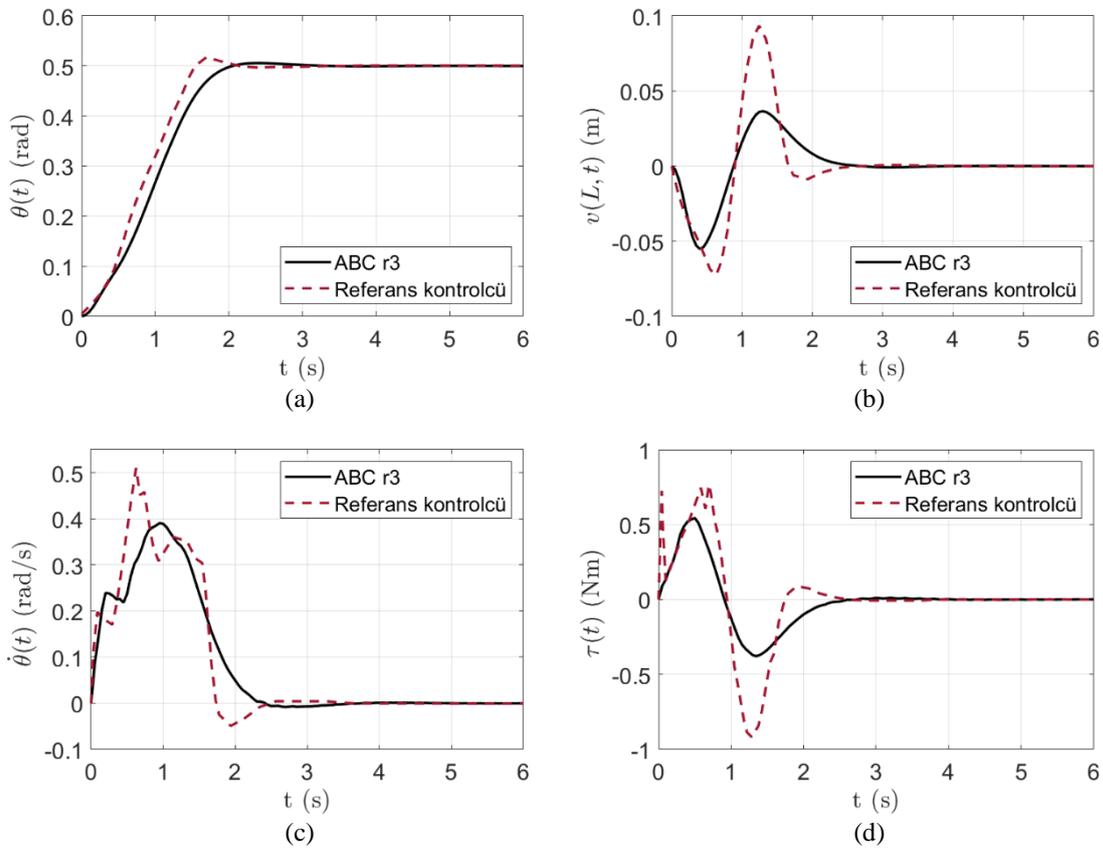
Şekil 2(a) ile gösterilen, açısız konum grafikleri incelendiğinde, referans çalışma ile %3 civarında aşma görülürken, bu çalışmada önerilen yöntem sonucunda bu değer %0,8 civarına düşürülmüştür. Referans çalışmaya benzer olarak önerilen yöntem ile de yaklaşık 2 s sonunda hedeflenen açısız konuma ulaşılmış, böylece aşma azaltılırken hedeflenen açısız konuma ulaşma süresinde artışa sebep olunmamıştır.

Şekil 2(b) ile hareket sırasında uç noktada meydana gelen salınım hareketleri incelendiğinde ise bu çalışmada önerilen yöntem ile daha düşük değerlerde salınım meydana geldiği görülmüştür. Referans çalışmada meydana gelen maksimum salınım değeri 0,1 m değerine yaklaşırken bu çalışma ile elde edilen uç nokta salınımı için maksimum değer 0,05 m civarında olmuştur. Sonuç olarak hareket

sırasında meydana gelen salınım hareketinde yaklaşık %50 azaltılmıştır. Ek olarak, iki yöntemde de salınımın 3,5 s sonunda tamamen sönümlendiği görülmüştür.

Simülasyonlar sırasında elde edilen açısal hız değerleri ise Şekil 2(c) ile gösterilmiştir. Açısal hızlar incelendiğinde ise önerilen yöntem ile açısal hızın daha yumuşak bir değişim gösterdiği, referans çalışmanın aksine ani artış ve azalışların daha az olduğu görülmüştür.

Son olarak, kontrol torku değerinde meydana gelen değişimler Şekil 2(d) ile gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, bu çalışmada önerilen yöntem ile gerek duyulan maksimum tork değeri 0,5 Nm yakınlarında olurken, referans çalışmada bu değer 1 Nm değerine yaklaşmaktadır. Böylelikle, bu çalışmada önerilen yöntemin kullanılması durumunda ihtiyaç duyulan tork değerinde yaklaşık %50 azalma olacağı sonucuna ulaşılmıştır.



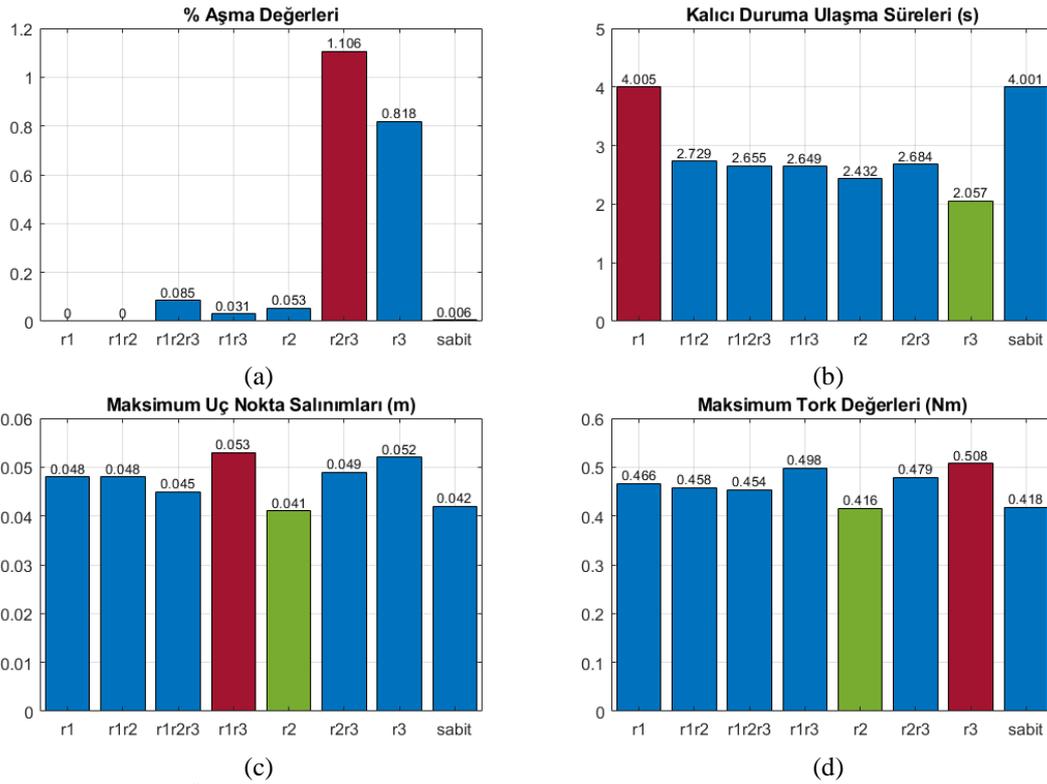
Şekil 2. Önerilen kontrol yöntemi sonuçları ile referans çalışma sonuçlarının karşılaştırması, **(a)** açısal konum, **(b)** uç nokta salınımı, **(c)** açısal hız, **(d)** tork

Tork Parametreleri Performans Karşılaştırması

Denklem 16 ile verilen kontrol torkunda yer alan parametrelerin simülasyon sonuçlarına etkisinin incelenmesi için farklı parametre kombinasyonları ile simülasyonlar gerçekleştirilmiştir. Simülasyon sonuçları, esnek uzvun kalıcı duruma ulaşma süreleri, açısal konumda meydana gelen aşmalar, hareket sırasında görülen maksimum salınım değerleri ve ihtiyaç duyulan maksimum tork değerleri üzerinden Şekil 3 ile verilmiştir. Şekil 3(a) ile $\theta(t)$ için % aşma değerleri, Şekil 3(b) ile $s(L,t)$ konumunun kalıcı duruma ulaşma süreleri, Şekil 3(c) ile $v(L,t)$ salınımları ve Şekil 3(d) ile simülasyonlar

sırasında gerek duyulan $\tau(t)$ değerleri verilmiştir. Grafiklerin yatay ekseninde yer alan parametreler, simülasyonlarda optimize edilen parametreleri göstermektedir. Parametrelerin ilgili simülasyonlarda sabit değerler alması durumunda ise, uygun sabit değerler olan $r_1 = 4,9$, $r_2 = 0,9$ ve $r_3 = 4,9$ değerleri kullanılmıştır. En iyi ve en kötü, grafik üzerinde farklı renklerde gösterilmiştir.

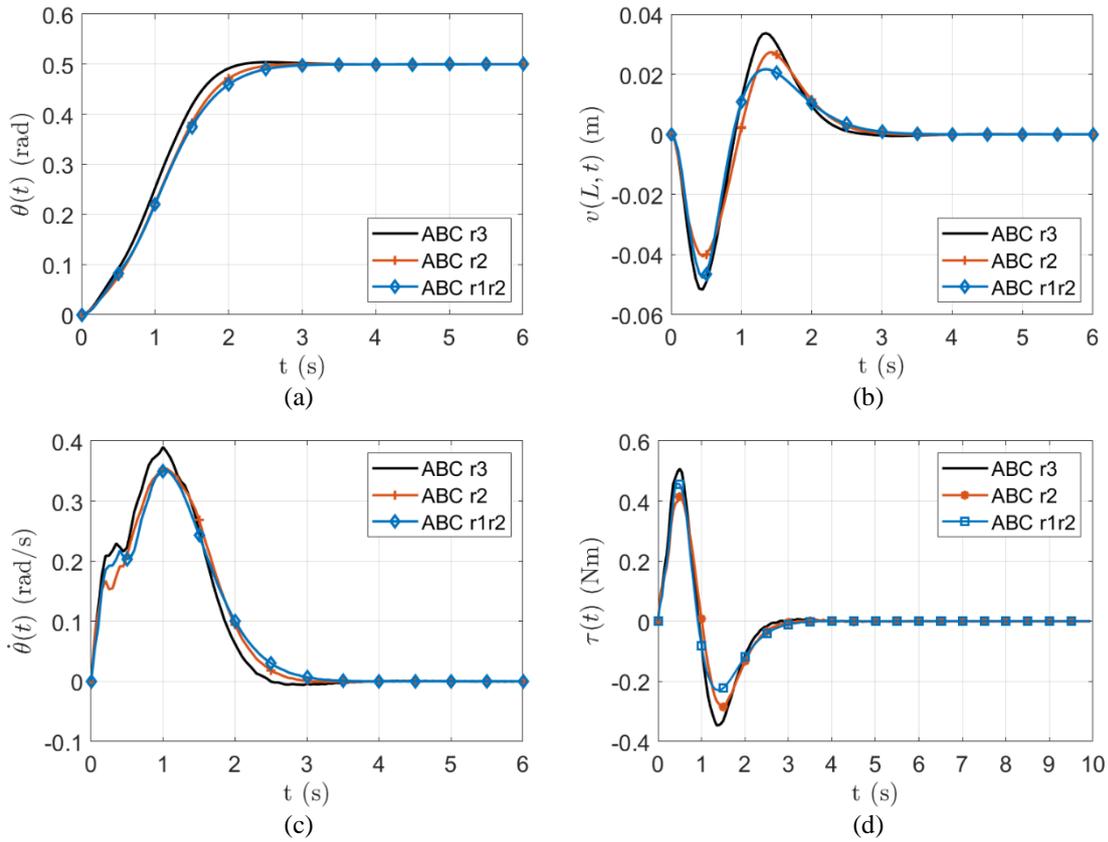
Şekil 3(a) ile gösterilen aşma değerleri incelendiğinde, r_2 ve r_3 parametrelerinin bir arada optimizasyonun kötü sonuç, r_3 parametresinin tek başına optimizasyonu ise ikinci en kötü sonuç olmuştur. Şekil 3(b) ile gösterilen kalıcı duruma ulaşma süreleri incelendiğinde, r_1 parametresinin optimizasyonunda ve tüm parametrelerin uygun sabit değerler aldığı simülasyonda en kötü sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 3(c) incelendiğinde, en yüksek uç nokta salınım değerinin, r_1 ve r_3 parametrelerinin bir arada optimizasyonu ile, ikinci en yüksek uç nokta salınım değerinin ise r_3 parametresinin optimizasyonunda elde edildiği görülmüştür. Şekil 3(d)'de görüleceği üzere, r_3 parametresinin optimizasyonu sonucunda en yüksek tork gereksinimini oluşturmuştur. r_1 ve r_3 parametrelerinin birlikte optimizasyonu ve r_2 ve r_3 parametrelerinin birlikte optimizasyonu ise en yüksek tork gereksinimi duyulan sırasıyla ikinci ve üçüncü simülasyon olmuştur.



Şekil 3. Önerilen kontrol yöntemi ile farklı optimizasyon sonuçları karşılaştırması

r_2 teriminin tek başına optimize edilmesi, tüm kazanç katsayılarında ortak olarak bulunmasının sonucunda tüm sonuçlarda ortalama veya ortalamanın altında değerler ile karşılaşılmamasını sağlamıştır. Grafiklerde görüleceği üzere en düşük maksimum salınım ve en düşük maksimum tork değerleri r_2 optimizasyonu ile elde edilmiştir. Bunlara ek olarak, düşük aşma değeri ve düşük kalıcı duruma ulaşma süresi de r_2 optimizasyonu ile elde edilmiştir.

Eğer sistemde aşma durumunun gerçekleşmesi istenmiyor ve buna ek olarak hızlı son konuma ulaşma ve düşük maksimum salınım değeri bir arada isteniyor ise r_1 ve r_2 optimizasyonu en uygun seçenek olacaktır. Hareket sırasında meydana gelen uç nokta salınımlarının minimize edilmesinin daha önemli olduğu durumlarda ise tek başına r_2 optimizasyonunun seçilmesi daha uygun bir tercih olacaktır. İlgili iki optimizasyon sonuçları ile, referans çalışmadan daha iyi bir performans gösterdiği Şekil 2 ile aktarılan r_3 optimizasyonu karşılaştırılması ise Şekil 4 ile gösterilmiştir. Görüldüğü üzere tek parametre optimizasyonu seçilmesi durumunda r_3 yerine r_2 parametresinin tercih edilmesi ile daha başarılı bir kontrol elde edilmiştir.



Şekil 4. ABC ile optimize edilmiş r_3 , r_2 , r_1 ve r_2 parametreleri sonuç karşılaştırması, (a) açılmal konum, (b) uç nokta salınımları, (c) açılmal hız, (d) tork

Sonuç

Bu çalışmada, literatürde yer alan bir kontrolcünün kontrol parametreleri Yapay Arı Kolonisi Algoritması ile farklı kombinasyonlarda optimize edilmiş ve performansları incelenmiştir.

Kontrolcüde yer alan tek parametrenin optimizasyonuna ilişkin sonuçlar, aynı parametrenin optimize edildiği Meng ve ark., 2018 referans çalışması ile karşılaştırılmıştır. Simülasyon sonuçları incelendiğinde, Yapay Arı Kolonisi Algoritması ile optimizasyon sonucunda özellikle esnek uzun uç nokta salınımlarında ve ihtiyaç duyulacak maksimum tork değerlerinde referans çalışmaya göre daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Üzüm açılmal konumunda meydana gelen aşmanın da referans çalışmaya oranla daha düşük seviyelerde kaldığı simülasyonlar sonucunda gözlemlenmiştir.

Kontrolcüde yer alan tüm parametrelerin mümkün olan tüm kombinasyonları ile simülasyonlar gerçekleştirilerek kontrol performansına etkileri incelenmiştir. Sonuçların yorumlanması, aşma değerleri, kalıcı duruma ulaşma süreleri, uç nokta salınım değerleri ve ihtiyaç duyulan tork değerleri üzerinden gerçekleştirilmiştir. Böylece, mevcut parametrelerin hangilerinin optimizasyon sürecine dahil edildiği durumda daha başarılı bir kontrol gerçekleştirildiği belirlenmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynakça

- Alam MS., Tokhi MO. Dynamic modelling of a single-link flexible manipulator system: A particle swarm optimisation approach. *Journal of Low Frequency Noise Vibration and Active Control* 2007; 26(1): 57–72. doi:10.1260/026309207781487466
- Dwivedy SK., Eberhard P. Dynamic analysis of flexible manipulators, a literature review. *Mechanism and Machine Theory* 2006; 41(7): 749-777. doi:10.1016/j.mechmachtheory.2006.01.014
- Eser S., Çetin ST. Optimum control of a flexible single link manipulator with artificial bee colony algorithm. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science* 2022; 236(7): 3731-3742. doi:10.1177/09544062211045480
- He W., Ge SS. Vibration control of a flexible beam with output constraint. *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 2015; 62(8): 5023–5030. doi:10.1109/TIE.2015.2400427
- He W., Sun C. Boundary feedback stabilisation of a flexible robotic manipulator with constraint. *International Journal of Control* 2016; 89(3): 635–651. doi:10.1080/00207179.2015.1088966
- Karaboğa D. An idea based on honey bee swarm for numerical optimisation. *Technical Report-TR06* 2005.
- Liu Z., Liu J., He W. Adaptive boundary control of a flexible manipulator with input saturation. *International Journal of Control* 2016; 89(6): 1191–1202. doi:10.1080/00207179.2015.1125022
- Liu Z., Liu J., He W. Boundary control of an Euler–Bernoulli beam with input and output restrictions. *Nonlinear Dynamics* 2018; 92(2): 531–541. doi:10.1007/s11071-018-4073-9
- Loudini M. Modelling and intelligent control of an elastic link robot manipulator. *International Journal of Advanced Robotic Systems* 2013; doi:10.5772/51102
- Meng QX., Lai XZ., Wang YW., Wu M. A fast stable control strategy based on system energy for a planar single-link flexible manipulator. *Nonlinear Dynamics* 2018; 94(1): 615–626. doi:10.1007/s11071-018-4380-1

- Sakawa Y., Matsuno F., Fukushima S. Modeling and feedback control of a flexible arm. *Journal of Robotic Systems* 1985; 2(4): 453–472. doi:10.1002/rob.4620020409
- Sun C., Gao H., He W., Yu Y. Fuzzy neural network control of a flexible robotic manipulator using assumed mode method. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems* 2018; 29(11): 5214–5227. doi:10.1109/TNNLS.2017.2743103
- Sun C., He W., Hong J. Neural network control of a flexible robotic manipulator using the lumped spring-mass model. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics: Systems* 2017; 47(8): 1863–1874. doi:10.1109/TSMC.2016.2562506
- Supriyono H., Tokhi MO. Parametric modelling approach using bacterial foraging algorithms for modelling of flexible manipulator systems. *Engineering Applications of Artificial Intelligence* 2012; 25(5): 898–916. doi:10.1016/j.engappai.2012.03.004
- Xu B. Composite learning control of flexible-link manipulator using NN and DOB. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics: Systems* 2018; 48(11): 1979–1985. doi:10.1109/TSMC.2017.2700433
- Yang HJ., Tan M. Sliding mode control for flexible-link manipulators based on adaptive neural networks. *International Journal of Automation and Computing* 2018; 15(2): 239–248. doi:10.1007/s11633-018-1122-2
- Yang H., Liu J. Distributed piezoelectric vibration control for a flexible-link manipulator based on an observer in the form of partial differential equations. *Journal of Sound and Vibration* 2016; 363: 77–96. doi:10.1016/j.jsv.2015.11.001
- Zhao Z., He X., Ahn CK. Boundary disturbance observer-based control of a vibrating single-link flexible manipulator. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics: Systems* 2019; 51(4): 2382–2390. doi:10.1109/tsmc.2019.2912900

Sentinel-2 Uydu Görüntülerinde Destek Vektör Makinesi ve Rastgele Orman Algoritmaları Kullanılarak Piksel Tabanlı Arazi Sınıflandırması

Duygu ARIKAN^{1*}, Ferruh YILDIZ²

^{1,2}Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, 42000, Konya

¹<https://orcid.org/0000-0001-9976-7479>

²<https://orcid.org/0000-0003-1248-8923>

*Sorumlu yazar: darikan@ktun.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihçesi:

Geliş tarihi: 30.05.2022

Kabul tarihi: 20.11.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Destek vektör makineleri

Piksel tabanlı sınıflandırma

Rastgele orman

Sentinel-2 uydu verileri

ÖZ

Son yıllarda, uydu teknolojisinde hızlı gelişmeler yaşanmaktadır. Bu gelişmeler doğrultusunda uzaktan algılama alanında yapay zekâ, makine öğrenmesi gibi yeni ve farklı araştırma konularının ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Yeryüzüne ait bilgilerin toplanmasında sınıflandırma yöntemleri sıkça kullanılmaktadır. Çünkü göl, nehir gibi sulak alanlar veya kentsel bölgeler, ekolojik denge için önemlidir. Uzaktan algılama sayesinde yeryüzündeki mevcut durumun tespiti, zamanla olan değişimin izlenmesi gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmanın amacı Sentinel-2 MSI uydu verileri kullanılarak Konya ili merkezinde yer alan tarım arazilerinin bir kısmı sınıflandırılmıştır. Piksel tabanlı sınıflandırma yöntemi ve destek vektör makinesi (DVM) ve rastgele orman (RO) algoritmaları kullanılmıştır. Python dilinde kodlanmış algoritmalarından elde edilmiş sonuç ürünlerin genel doğrulukları karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda DVM algoritmasından elde edilen genel doğruluk değeri %96,7 iken, RO'da %86,67 ve kappa değerleri DVM ve RO algoritmaları için sırasıyla 0,9535 ve 0,8148 bulunmuştur.

Pixel-Based Land Classification Using Support Vector Machine and Random Forest Algorithms in Sentinel-2 Satellite Images

Research Article

Article History:

Received: 30.05.2022

Accepted: 20.11.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Support vector machine

Pixel based classification

Random forest

Sentinel-2 satellite data

ABSTRACT

In recent years, there have been rapid advances in satellite technology. In line with these developments, new and different research topics such as artificial intelligence and machine learning have emerged in the field of remote sensing. Classification methods are frequently used in collecting Earth information because wetlands such as lakes, rivers or urban areas are essential for the environment and ecological balance. It is possible to detect the current situation on the Earth with remote sensing and monitor change in time. The purpose of this study is to classify some of the agricultural lands in the city center of Konya using Sentinel-2 MSI satellite data. Pixel-based classification method and support vector machine (SVM) and random forest (RF) algorithms are used. The general accuracy of the resulting products obtained from algorithms coded in Python language was compared and interpreted. As a result of the study, the overall accuracy value obtained from the SVM algorithm was 96.7%, while the RF was 86.67% and the kappa values were 0.9535 and 0.8148 for the SVM and RF algorithms, respectively.

To Cite: Arıkan D., Yıldız F. Sentinel-2 Uydu Görüntülerinde Destek Vektör Makinesi ve Rastgele Orman Algoritmaları Kullanılarak Piksel Tabanlı Arazi Sınıflandırması. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1243-1260.

1. Giriş

Uzaktan algılama uydularının kullanım alanlarının artması ve gelişen yapay zeka teknolojisiyle birlikte uydu görüntülerinde de önemli değişiklikler meydana getirmiştir. Uydular ilk olarak askeri amaçla kullanılmaya başlanmış ve daha sonraları meteorolojik bilgiler almak veya arazi örtüsü belirlemek gibi amaçlarla kullanılmıştır. Uydu teknolojisinin gelişmesiyle birlikte uzaktan algılamanın kullanımı ve uygulama alanı da artmıştır (Kaynak, 2017). Uzaktan algılamanın temelinde, nesnelere fiziksel temas olmadan, özel algılayıcı sistemler vasıtasıyla yeryüzü hakkında bilgileri toplama, inceleme ve yorumlama tekniği olarak ifade edilebilir (Çelik, 2015). Uzaktan algılama çalışmalarında yüksek konumsal çözünürlük olması, düşük maliyetli olması, hızlı ve güncel olması çalışmalara büyük oranda fayda sağlamaktadır. Bu nedenle çok fazla uygulama alanı mevcuttur. Ama özellikle arazi örtüsü veya arazinin kullanımı, bitkisel ürün harita üretimi, tarımsal planlama gibi çalışmalar uzaktan algılamanın önemli konularından biri olup, sınıflandırma konusu araştırmacıların üzerinde çalıştığı konulardandır (Barret ve Curtis, 1992; Shanahan ve ark., 2001; Conrad ve ark., 2010, Friedl ve ark., 2010; Gumma ve ark., 2011; Algancı ve ark., 2013; Mialhea ve ark., 2015; Kaynak, 2017).

Literatüre göre uyduların kullanıldığı ve tarımsal amaçlı çalışmalar 1970'li yıllarda başlamış olup ilk olarak Bauer ve ark. (1973) tarafından gerçekleştirilmiştir (Rodriguez-Galiano ve ark., 2012; Dizdaroğlu, 2019). Bauer çalışmasında Landsat 1 uydu görüntüsünü kullanarak, ABD'nin orta batı kısımlarındaki tarlalarında mısır ve soya ürünlerini sınıflandırmıştır (Chappelle ve ark., 1991; Dizdaroğlu, 2019). Özellikle son 10 yıldır uydu sistemlerinin artması ve gelişmiş sınıflandırma algoritmalarının kullanılmasıyla, bilgilerin doğruluğu ve güvenilirliği artmış ve giderek de daha iyi duruma gelmektedir. Pikel ve nesne tabanlı sınıflandırma için literatürde farklı algoritmalar yer almakta ve kullanılmaktadır. Bunlar; Destek Vektör Makineleri (DVM), Rastgele Orman (RO), En Yakın Komşuluk (EYK), Yapay Sinir Ağları (YSA), Karar Ağaçları (KA)'dır.

Uzaktan algılama çalışmaları sayesinde büyük alanların haritalanması kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir. Bu alanların arazi örtüsü, tarım yapısı-türü, hızlı ve güncel şekilde yapılmalıdır (Köseoğlu ve Gündoğdu, 2004; Tosun, 2009; Taşcı, 2018). Bu problemde ötürü yapay zekâ algoritmaları ile hızlı bir çözüm yolu önerilmiştir (Saralıoğlu ve Güngör, 2022).

Pal ve Mather (2005), Doğu İngiltere ve Orta İspanya olarak seçtikleri iki bölge için, çok bantlı Landsat-7 ve hiperspektal DAIS uydu görüntülerinden yararlanarak DVM, YSA ve EÇB sınıflandırma yöntemlerini, Dixon ve Candede (2008), Landsat TM 5 uydu görüntüsünü kullanarak Güney Batı Florida bölgesinin arazi kullanımı belirlemek amacıyla YSA, DVM ve EYK sınıflandırma algoritmalarını, Kavzoğlu ve Çölkesen (2009), Landsat ETM+ ve Terra ASTER uydu görüntülerini kullanarak Türkiye'nin Gebze ilçesinin arazi örtüsünü tespiti için çalışma kapsamında DVM ve EYK sınıflandırma yöntemlerini tercih etmişlerdir. Akar ve Görmüş (2019), arazi sınıfı tespiti için, Göktürk-2 ve Hyperion EO-1 uydu görüntülerini kullanarak, rastgele orman ve destek vektör makinesi algoritmalarını, Efe ve Algancı (2023) ücretsiz erişim imkânı sunan Google Earth Engine platformundan yararlanarak, rastgele orman ve regresyon analizi esas alınarak 4 farklı makine

öğrenme algoritmasının sonuçlarını incelemişlerdir. Apaydın ve Abdikan (2021), yapmış oldukları çalışmada, Sentinel-2 uydu görüntüsünden faydalanarak fındık bahçelerinin belirlenmesinde piksel tabanlı yöntemi kullanmışlardır. Bu amaçla 3 farklı makine öğrenme algoritmasının (rastgele orman, K en yakın komşu ve destek vektör makineleri) sonuçlarını değerlendirmişlerdir. Ahady ve Kaplan (2022)' de yapmış oldukları çalışmada ise farklı uydu görüntülerinin sınıflandırmaya etkisinin ne olacağı araştırılmıştır.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde sınıflandırmayı etkileyen bazı faktörlerin mevcut olduğu anlaşılmıştır. Misal, kullanılan uydu görüntüsü veya buna bağlı olarak uydunun bant kombinasyonu, kullanılan algoritmaların performansı ile birlikte uygun parametre seçimi ya da çalışmada kullanılan eğitim verisine bağlıdır (Üstüner, 2013).

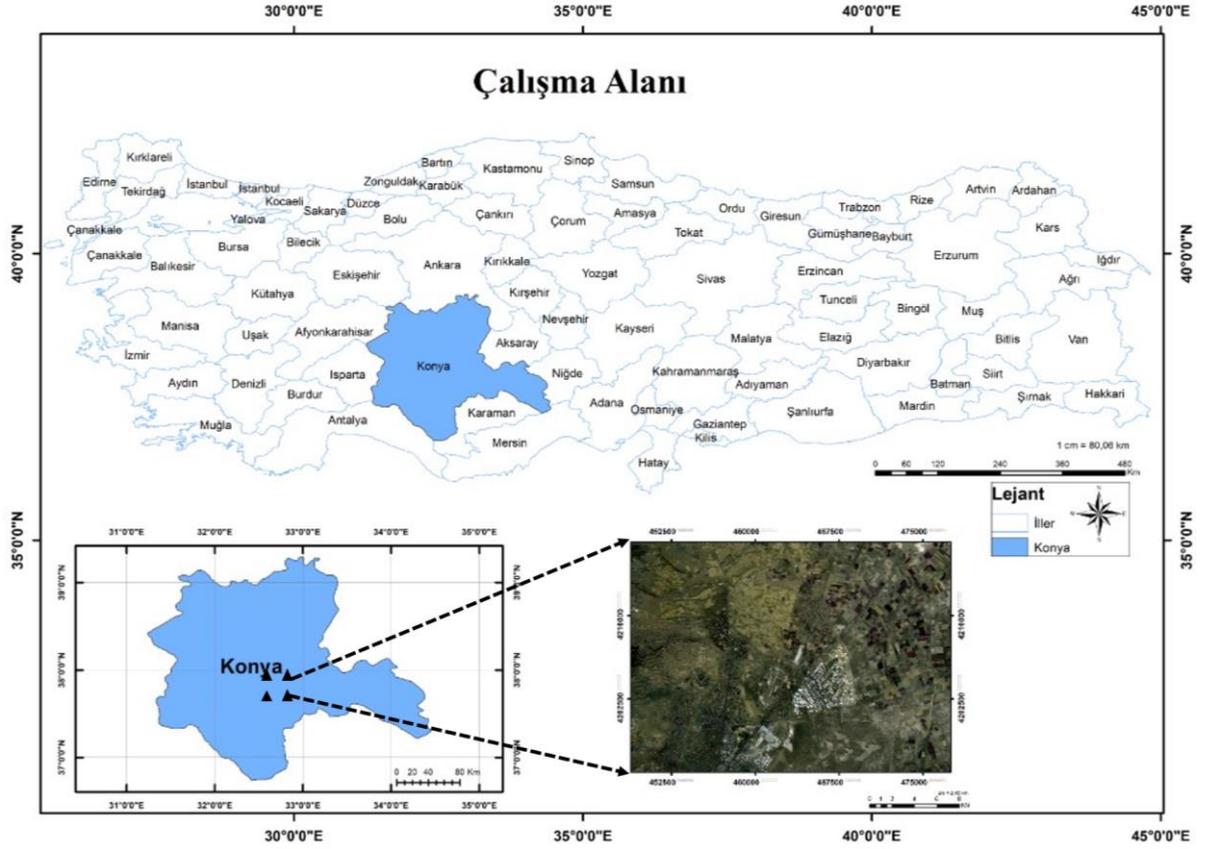
Literatür tarandığında son zamanlarda uydu görüntüsü olarak Avrupa Uzay Ajansı tarafından ücretsiz olarak erişim sağlanan Sentinel-2 (S-2) tercih edilmektedir. Sentinel uydu misyonu, 2015 yılından itibaren radar ve optik verileri sunarken, 2017 yılından itibaren de iklim değişikliklerini tespit etmek ve atmosferde bulunan gazları incelemek amacıyla Sentinel-5P TROPOMI uydusu aracılığıyla verileri sunmaktadır. Örneğin; Sentinel-1 (S-1) radar verileri ile Sayısal Yükseklik Modeli (DEM) araştırmaları (Karabörk ve ark., 2021) ve deformasyon analizi (Orhan, 2021) çalışmaları yapılırken, S-2 optik verileri ile sınıflandırma (Apaydın ve Abdikan, 2021), segmentasyon (Knopp ve ark., 2020) ve su kalitesi (Toming, 2016) gibi çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca bitki türü ya da tarımsal ürünlerin belirlenmesi ve tespiti, kıyı çizgi belirlenmesi, hasar tespiti gibi daha birçok çalışmada Sentinel uydu görüntüsü kullanılmaktadır (Altun ve Türker, 2021; Karagöl ve ark., 2021; Polat ve Kaya, 2021; Tunca ve Köksal, 2021).

Bu araştırma kapsamında kontrollü piksel tabanlı sınıflandırma yöntemlerinden olan destek vektör makinesi ve rastgele orman algoritmalarının sınıflandırma sonuçlarının karşılaştırılması amaçlanmıştır. Sınıflandırma işleminde kontrollü piksel tabanlı sınıflandırma yöntemi kullanılmıştır. Çünkü bu yöntemin temeli; sadece bir piksel üzerinden işlem yapmak ve her bir pikselin spektral bilgisini esas alarak sınıflandırma işlemini gerçekleştirmektir. Çalışma bölgesi seçilirken de bu durum göz önünde bulundurulmuştur. Detayların sık olduğu kısımlar (bina, yol, yeşillik alan vb.) ve detayların seyrek olduğu alanlar (tarla veya arsa) şeklinde seçim yapılmıştır. Çalışmada 5 sınıf (kurak alan, su alanı, yol, yapı, yeşil bölge) belirlenmiş ve Python v3. ile gerekli kodlamalar yapılarak sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmada uydu görüntüsünün ön işleme aşamasında SNAP uygulaması kullanılmış ve eğitim verisinin oluşturulmasında da 'Qgis' v3.16'den yararlanılmıştır. Bu çalışmada her iki yöntem (DVM ve RO) göre sınıflandırma işlemi gerçekleştirilerek, elde edilen sonuçların doğrulukları karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışma bölgesi olarak Konya ilinin 37°59'29.58"K-32°34'45.47"D kısmında yer almakta ve yaklaşık olarak 600 km² bir alanı kaplamaktadır. Şekil 1'de çalışma alanı verilmiştir.

Yeryüzünün görüntülenmesinde aktif olarak kullanılan uzaktan algılamanın asıl amacı yeryüzü hakkında çeşitli bilgilerin toplanmasına yardımcı olmaktır. Bu amaçla sınıflandırma yöntemi yaygın olarak kullanılmakta ve iki grupta ele alınmaktadır. Bunlar; piksel tabanlı sınıflandırma ve nesne tabanlı sınıflandırma yöntemleridir. Bu çalışmada görüntü sınıflandırma tekniği olan piksel tabanlı sınıflandırma yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 1. Çalışma Alanı

2.1. Piksel (Hücre) Tabanlı Sınıflandırma

Görüntüler satır ve sütunlardan oluşmaktadır ve en temel birimi pikseldir. Görüntüdeki bir piksel hem konumsal hem de spektral bilgileri barındırır. Örneğin; S-2 uydu görüntüsünde 1 piksel içerisinde X ve Y konum bilgisi ile 13 banda ait spektral bilgi bulunmaktadır. Nesne tabanlı sınıflandırma yönteminden sonra piksel tabanlı sınıflandırma yöntemi geliştirilmiştir. Nesne tabanlı yöntemden farklı olarak segmentasyon işlemi bu yöntemde kullanılmamaktadır.

Piksel tabanlı sınıflandırma yaklaşımlarında, görüntü pikselleri, içerdikleri farklı nesnelere spektral özelliklerinde bulunan bilgiye göre analiz edilir ve çeşitli algoritmalar yardımıyla da sınıflara atanır (Campbell ve Wynne, 2011).

Piksel tabanlı sınıflandırmanın bazı negatif yönleri bulunmaktadır. Misal düşük çözünürlüklü uydu görüntüleri kullanılmışsa, bir piksel birden fazla detayı (birden çok arsa, tarla, yapı) ifade edebilir. Bu sebepten ötürü bir piksel içerisindeki detayların ayırt edilmesi problem oluşturmaktadır (Ge ve ark.,

2016). Bu amaçla çalışmamızda 10m konumsal çözünürlüğe sahip S-2 uydu görüntüsünde sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiş olup, sonuçları incelenmiştir. Literatürde piksel tabanlı sınıflandırma işlemi temel olarak iki kısma ayrılmaktadır (Şekil 2). Bunlar; kontrollü sınıflandırma ve kontrolsüz sınıflandırmadır.



Şekil 2. Piksel tabanlı sınıflandırma temel işlem adımları

2.1.1. Kontrollü Sınıflandırma

Kontrollü sınıflandırma yönteminde, eğitim verisi oluşturma ve sınıflandırma olmak üzere iki aşamadan oluşur. İlk aşama da kullanılan veriler (uydu görüntüsü veya hava fotoğrafı) üzerinden, çalışmanın amacına bağlı olarak eğitim verisi yani örneklem alanları tanımlanır. Örneklem verilerinin seçilmesi sınıflandırma doğruluğunu etkileyen bir faktördür. Bu nedenle analizi yapan kişinin çalışma bölgesi hakkında gerekli bilgi ve donanıma sahip olması gerekir (Kaynak, 2017).

İkinci aşama olan sınıflandırma işleminde oluşturulan eğitim verisi ve kullanılan algoritmalara bağlı olarak her bir piksel, çevresinde bulunan en yakın pikselin benzerlik gösterdiği örnek sınıfına atanır (Kaynak, 2017). Sınıflandırma sonucunda tespit edilen sınıfların, ayrıntılı olarak tanımlanması önemli bir durumdur.

Uydu görüntüleri kullanılarak sınıflandırma işlemi yapılması durumunda her iki yöntem kıyaslandığında, kontrollü sınıflandırmanın kontrolsüz sınıflandırmaya göre daha çok tercih edilmektedir. Çünkü kontrollü sınıflandırma da güvenirliliğin ve doğruluğun yüksek olmasındandır (Üstüner, 2013)

Eğitim verisinin istatistiksel dağılımının kabul durumuna göre kontrollü sınıflandırma parametrik ve parametrik olmayan şekilde ikiye ayrılmaktadır (Şekil 3). Parametrik sınıflandırmada eğitim verisinin istatistiksel dağılımı üzerine bir kabul varken, parametrik olmayan durumda böyle bir kabul söz konusu değildir (Üstüner, 2013).



Şekil 3. Kontrollü Sınıflandırma Bileşenleri

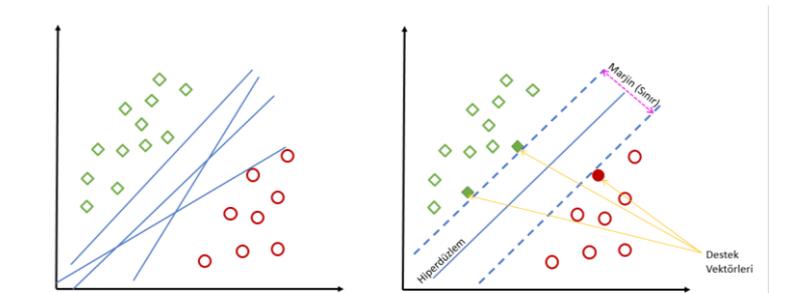
2.1.1.1. Destek Vektör Makinesi Algoritması

Destek vektör makineleri Rus Bilim adamları Vladimir Vapnik ve Alexey Ya tarafından 1970'li yılların sonlarına doğru bulunmuş ve geliştirilmiştir. İlk olarak sınıflandırma problemlerini çözmek için tasarlanmış yöntem, daha sonraki aşamalarda regresyon yöntemine de uyarlanmıştır. Bu yöntem 1970'li yıllarda ortaya çıkmasına rağmen uzaktan algılama alanındaki ilk çalışmalar 1990'lı yıllarda yapılmıştır. DVM yöntemiyle uzaktan algılama alanında yapılan ilk çalışma hiperspektral uydu görüntüleri kullanarak, kontrollü bir sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir (Gualtieri ve Cromp, 1998). Son yıllarda da uzaktan algılama çalışmalarında sıklıkla DVM'ler kullanılmaktadır (Foody ve Mathur, 2004; Melgani ve Bruzzone, 2004; Karakuş, 2017; Apaydın ve Abdikan, 2021; Saralıoğlu, 2021; Tunca ve Köksal, 2021).

Destek vektör makineleri (DVM) optimum düzeyde sınıfları birbirinden ayırabilecek, parametrik olmayan istatistiksel bir öğrenme yöntemidir (Vapnik, 1996). Bu yöntemin amacı, sınıfları ayırt edebilecek ve marjinin maksimum olmasını sağlayacak hiperdüzlemi bulmaktır (Dizdaroğlu, 2019). Bir hiperdüzlem,

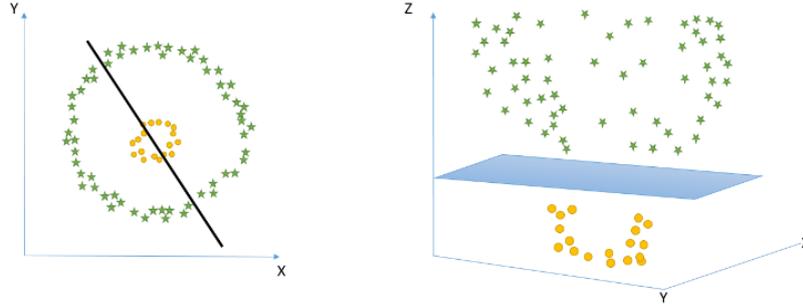
$$w \cdot x_i + b = 0$$

ile ifade edilir. Denkleminde gösterilen x_i hiperdüzlem üzerinde bulunan noktayı, w hiperdüzlemin ait doğrusallığı ve b ise hiperdüzlemin merkezden olan uzaklığı yani eğilim değerini temsil eder. Hiperdüzlem iki ya da üç boyutlu doğruyu ifade ederken, marjin de hiperdüzlem ile en yakın veri noktası arasındaki kısmı ifade eden alandır. Şekil 4' de iki boyutlu ayrılabilir iki sınıfa ait sınıflandırma probleminin doğrusal DVM algoritmasıyla çözüm senaryosu ifade edilmiştir.



Şekil 4. İki boyutlu doğrusal destek vektör makinelerinin çözüm senaryosu

Şekil 4’ de görüldüğü üzere sınırın kenar kısmında yer alan noktalar destek vektörleri olarak isimlendirilir. Uygulamada, veriler çok boyutlu olduğu için doğrusal ayırım yapmak yüksek doğruluklu bir sınıflandırma için yeterli olmamaktadır. Böyle durumlarda doğrusal olmayan DVM algoritmasından bahsedilebilir (Şekil 5). Yumuşak sınır veya zor sınır yöntemlerine ek olarak kernel numarası gibi çözümler geliştirilmiştir. Bu geliştirilen teknikler sınıflandırma probleminin çözerek en uygun şekli almasında ve haritalamada kullanılır (Dizdaroglu, 2019).



Şekil 5. Üç boyutlu doğrusal olmayan destek vektör makinelerinin çözüm senaryosu

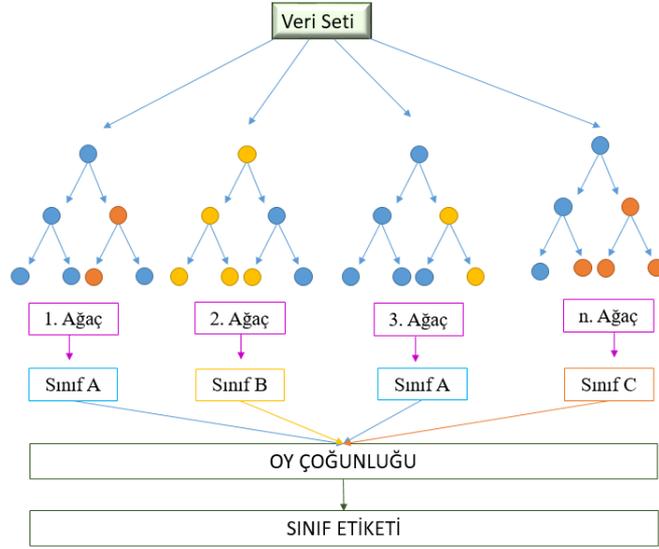
DVM algoritmaların faydaları olduğu kadar, yöntemi uygulayabilmek için gerekli kernellerin seçiminin zor olması dezavantaj olarak ifade etmek mümkündür. Çünkü kernel çeşitlerinin bazıları uzaktan algılama uygulamaları için uygun modeli sağlamayabilir. Literatür incelendiğinde bu alandaki çalışmalarda piksel tabanlı sınıflandırma için, daha çok kullanılan ve doğru sonuçlar verdiği tespit edilen kernel türü Radyal Tabanlı Fonksiyon’dur (Ge ve ark., 2008; Karakuş, 2017). DVM’de yaygın olarak kullanılan kernel çeşitleri, matematiksel ifadeleri ve parametreleri Tablo 1’de verilmiştir. Tabloda geçen C düzenleme (hata) parametresini, d polinomun derecesini, b kayıklık parametresini, γ gamma parametresini ifade etmektedir.

Tablo 1. DVM’de kullanılan kernel çeşitleri ve matematiksel ifadeleri

Kernel Çeşidi	Matematiksel İfadeleri	Parametre Türü
Lineer (Doğrusal)	$K(x_i, x_j) = x_i \cdot x_j$	C
Polinom	$K(x_i, x_j) = (\gamma(x_i \cdot x_j) + b)^d, \gamma > 0, \delta > 0$	d, b, γ , C
Sigmoid	$K(x_i, x_j) = \tanh(-\gamma \ x_i \cdot x_j\ ^2), \gamma > 0, \delta > 0$	b, γ , C
Radyal Tabanlı Fonksiyon	$K(x_i, x_j) = \exp(\gamma(x_i \cdot x_j) - b), \gamma > 0$	γ , C

2.1.1.2. Rastgele Orman Algoritması

Bu teknik Bagging yöntemi (Breiman, 1996) ve Random Subspace yönteminin birleşimiyle oluşmuştur. Yöntemin temelinde, birden çok karar ağacının ürettiği tahminler bir araya getirilerek değerlendirilmesi temeline dayanır (Breiman, 2001). Kısacası, her ağaç bir sınıf tahmin etmekte ve bu sınıflardan en çok oyu alan model tahmini olmaktadır. n adet ağaçtan oluşan rastgele orman algoritması Şekil 6’da verilmiştir.



Şekil 6. n adet ağaçtan oluşan rastgele orman algoritması

Kontrollü sınıflandırma tekniğinde doğruluk, ağaç sayısı, düğüm, dal ve yaprak ile doğru orantılı olarak değişmektedir (Özlem ve Görmüş, 2019). Yani, yöntemde kullanılan ağaç sayısı veya diğer etkenler arttıkça yöntemin doğruluğu da artmaktadır ya da tam tersi durumda geçerli olabilmektedir. Rasgele orman ile karar ağacı yöntem olarak birbirlerine benzese de temel fark rasgele orman da düğümlerin ve dalların oluşması rastgele olarak gerçekleşmektedir.

Diğer makine öğrenme algoritmalarında olduğu gibi bu yöntemin uygulanması için bazı parametrelerin önceden belirlenmesi gerekmektedir. Bu parametreler, oluşturulacak ağaç sayısı, her ağaç sayısı için düğümde kullanılacak örneklem sayılarıdır (Atasever, 2011).

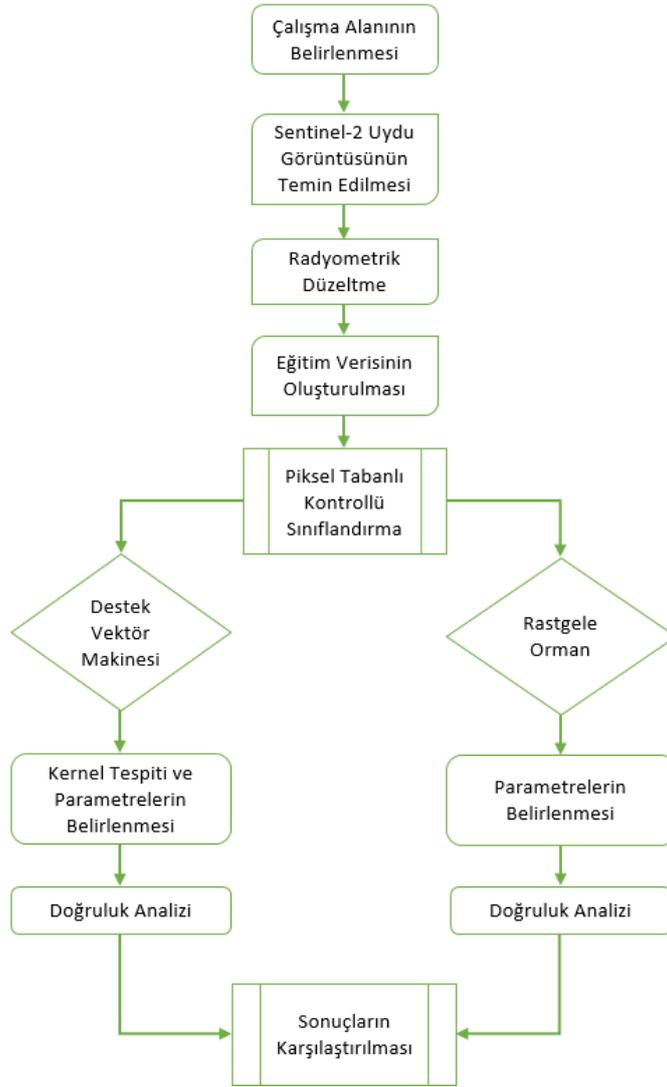
Uygulamada bu yöntem kullanılırken öncelikle rastgele oluşturulacak orman sayısı ve değişken sayısını belirlenmiştir. Yazılan kod ile en iyi parametreler tespit edilmiştir. Bu parametreler; 'Ağacın maksimum derinliği (max_depth)': 10, 'Maksimum özelliklerin sayısı (max_features)': 5, 'Bir düğümü bölebilmek için gereken minimum örnek sayısı (min_samples_split)': 2, 'Ormandaki ağaç sayısı (n_estimators)': 1000' olarak bulunmuştur.

2.1.2. Kontrolsüz (Eğitimsiz) Sınıflandırma

Kontrollü sınıflandırma yönteminde sınıflara ait öncül değer bulunurken, kontrolsüz sınıflandırma yönteminde herhangi bir öncül değeri bulunmamaktadır. Bu yöntemde ilk olarak piksellere ait spektral özellikler ile gruplar belirlenir. Bunun için farklı istatistiksel yöntemler ile doğal olarak oluşturduğu gruplar ile yapılır. Bu grupları oluştururken çeşitli algoritmalarından yararlanır ve bu algoritmalar kümeleme algoritmaları olarak isimlendirilmektedir (Mather ve Koch, 2011; Üstüner, 2013). Ya da kümeleme olarak da ifade edilir. Küme sayısı da algoritma içerisinde yer alan parametrelerden bir tanesi olarak ifade edilir. Kümeleme işleminden sonraki aşamada analiz edilir. Yani belirlenen her küme analiz edilerek etiketlenir ve böylece temsil ettiği sınıfa atanır.

3. Uygulama

Çalışmada 17.11.2020 tarihine ait S-2 uydu görüntüsü kullanılmıştır. Bu uydu görüntüsünün tercih edilmesinin sebebi, ücretsiz olması, yüksek ve orta çözünürlükte görüntülere sahip olmasının yanı sıra literatürdeki çalışmalarda çokça kullanılmasından dolayıdır. Çalışmaya ait iş akışı Şekil 7’de sunulmuştur.



Şekil 7. İş – Akış Çizelgesi

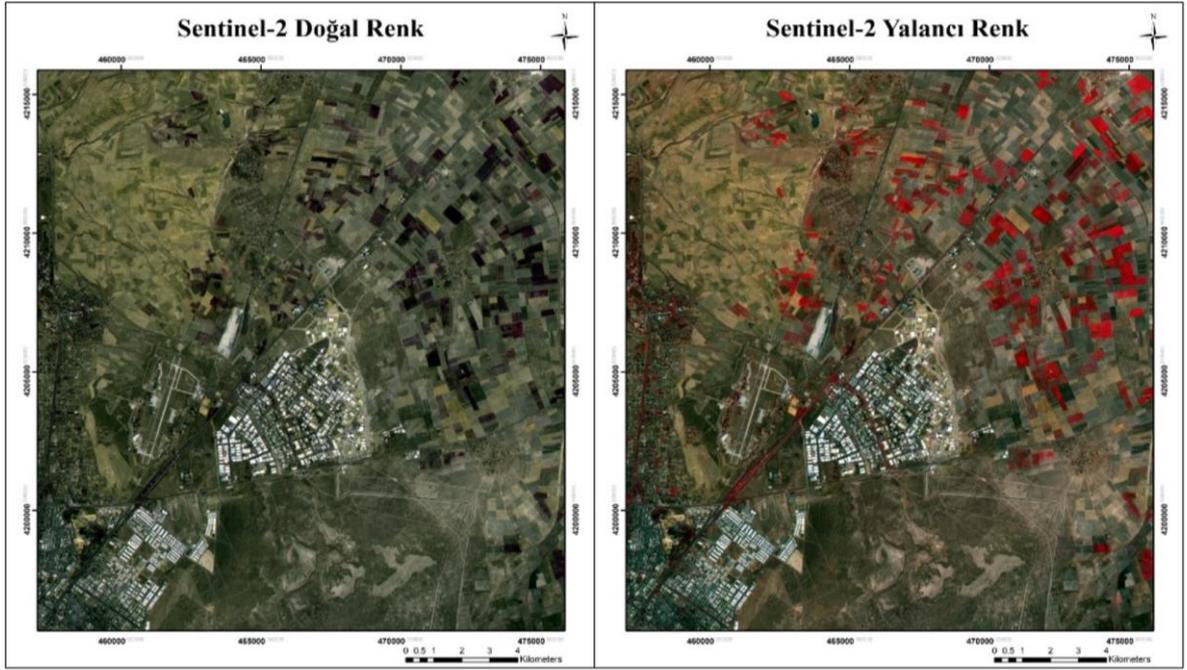
Avrupa Uzay Ajansı (ESA) tarafından Copernicus programı kapsamında S-2A ve S-2B olmak üzere iki eş uydu sisteminden oluşmuştur. 23 Haziran 2015 tarihinde S-2A ve 7 Mart 2017 tarihinde S-2B fırlatılmıştır (ESA, 2021). Uydular yüzey değişikliklerinin izlenmesi, arazinin analiz edilmesi ve acil durum ve yardımlarda bilgi vermek amacıyla gönderilmiş olup, görev süreleri 7 yıl olarak belirlenmiştir. 2018 yılı Mart itibarıyla de kullanıcılara açık hale getirilmiştir. Konumsal çözünürlükleri 10 m, 20 m, 30 m arasında ve radyometrik çözünürlüğü 12 bittir. Toplamda 13 bant içeren uydulara ait spektral bilgiler Tablo 2’de verilmiştir.

Sentinel-2 verileri ESA tarafından sağlanan ve ücretsiz olan SNAP v.8.0 uygulamasında radyometrik çözünürlüğü için ön işleme tabi tutulmuştur. Çalışmada 10 m konumsal çözünürlüğe sahip olan

kırmızı, yeşil, mavi ve yakın kızıl ötesi 4 adet bant kullanılmıştır. Şekil 8’de doğal renk ve yalancı renk görüntüleri sunulmuştur.

Tablo 2. Sentinel-2 uydusuna ait spektral bilgiler (ESA, 2021)

Bant No	Bant İsmi	Konumsal Çözünürlük (m)	Sentinel-2A		Sentinel-2B	
			Dalga Boyu (nm)	Bant Genişliği (nm)	Dalga Boyu (nm)	Bant Genişliği (nm)
1	Kıyı aerosol	60	443,9	27	442,3	45
2	Mavi	10	496,6	98	492,1	98
3	Yeşil	10	560,0	45	559	46
4	Kırmızı	10	664,5	38	665	39
5	Bitki Örtüsü	20	703,9	19	703,8	20
6	Bitki Örtüsü	20	740,2	18	739,1	18
7	Bitki Örtüsü	20	782,5	28	779,7	28
8	Yakın Kızıl Ötesi	10	835,1	145	833	133
8A	Bitki Sıcak Nokta	20	864,8	33	864	32
9	Su Buharı	60	945,0	26	442,3	27
10	Kısa Dalga Kızılötesi (Cirrus)	60	1373,5	75	1376,9	76
11	Kısa Dalga Kızılötesi	20	1613,7	143	1610,4	141
12	Kısa Dalga Kızılötesi	20	2202,4	242	2185,7	238



Şekil 8. Çalışma bölgesine ait Doğal Renk ve Yalancı Renk

Qgis yazılımı da eğitim verisi oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. Yeşillik, yol, yapı, kurak alan ve su alanı olarak 5 sınıf belirlenmiştir. Bu sınıfların içerisinde su alanı haricinde hepsinde örneklem sayısı 100 piksel olarak belirlenmiştir. Toplamda 450 piksel eğitim verisi, 135 piksel ise test verisi olarak seçilmiştir. Sınıflandırma için DVM ve RO algoritmasını kullanmak amacıyla Python v3'de uygulamaya yönelik gerekli kodlar yazılmıştır.

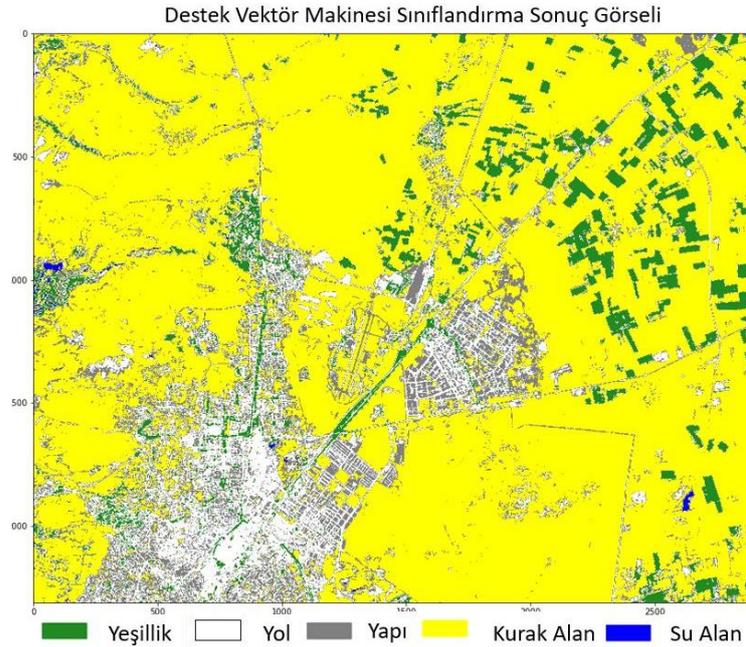
Python, 1980'lerin sonlarına doğru Guido van Rossum tarafından tasarlanan açık kaynak kodlu bir programlama dilidir. Linux, macOS ve Windows işletim sisteminde rahatlıkla kullanılan bir yazılımdır. Çalışma kapsamında arazi örtüsünün tespitini belirlemek amacıyla 5 sınıf belirlenmiştir. Ayrıca numpy, matplotlib, pandas, geopandas, rasterio, scikit-learn kütüphanelerinden yararlanılmıştır. Python'ın temel kütüphanesi olan numpy çok boyutlu diziler ve matrisler için matematiksel işlevleri gerçekleştirmek, matplotlib verileri görselleştirmek ve istatistiksel grafikleri oluşturmak, pandas analiz ve veri işlemek için kullanılmıştır. Geopandas ve rasterio kütüphaneleri ise harita çizmek ve coğrafi referanslı koordinatlar için dizileri içermektedir. Sınıflandırma yapmak amacıyla kullanılan makine öğrenmesi algoritmaları scikit-learn kütüphanesi aracılığıyla içeri aktarılmıştır. Ayrıca çalışmada kullanılan destek vektör makine algoritmasının kernel seçiminde radyal tabanlı fonksiyon tercih edilmiştir. Düzenleme (hata) parametresi ve γ gamma parametresi için birden fazla değer denenmiş olup, en iyi parametre değeri seçilmiştir. Rastgele orman sınıflandırıcısı için, parametre seçiminde, ağacın maksimum derinliği, maksimum özelliklerin sayısı, ormandaki ağaç sayısı gibi değişkenler belirlenmiştir.

Gerekli kodlar yazılarak DVM ve RO sonuç ürünü Şekil 9 ve Şekil 10’da sunulmuştur. DVM ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde, genel doğruluk değeri %96,7 ve kappa değeri 0.9535 olarak elde edilmiştir. RO ise, genel doğruluk değeri %86.67 ve kappa değeri 0.8148 olarak hesaplanmıştır.

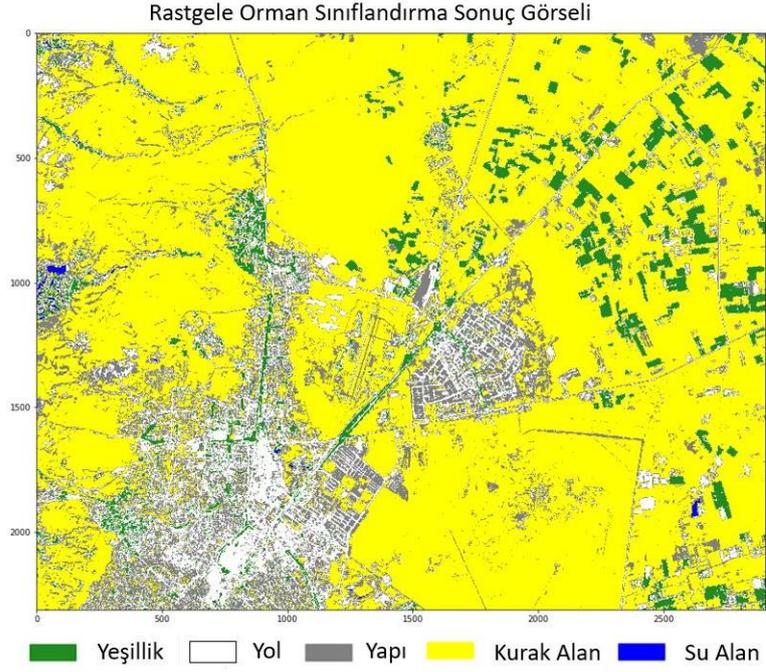
Sonuç görselleri incelendiğinde Şekil 9’daki yapılar ve sulak alanları başarılı bir şekilde sınıflandırılmıştır. Fakat rastgele orman algoritmasında, Şekil 10’un sağ alt köşesindeki yapılar düzgün olarak belirlenememiştir. Çünkü rastgele orman algoritmasında tahmin çoğunluğuna bağlı olarak bir sınıfa atama işlemi gerçekleştirilir. Yine aynı bölge içerisinde tek bir yapı detayı da sulak alan olarak yanlış bir sınıflandırma işlemi olmuştur. Yöntemin sonucunu negatif yönde etkilemektedir. Ayrıca her iki yöntemde de yolların sınıflandırılması işlemi görüntünün bazı bölgelerde doğru bir şekilde gerçekleştirilememiştir. Bunun sebebi bu kısımlardaki yapı ve yol detayların birbirine yakın olması ve sık olmasından kaynaklıdır. Çünkü bir piksel içerisine birden fazla detay girmektedir.

Yeşillik alanları incelediğinde, tarım alanları ve şehir merkezi içerisinde yeşil dokudaki canlılar doğru bir şekilde sınıflandırılmıştır. Bölgenin coğrafi yapısından dolayı büyük bir kısmı kurak arazi olmuştur.

S-2 uydu görüntüsü verileri kullanılarak RO ve DVM algoritmaları ile sınıflandırma performansı değerlendirilmiştir. Sınıflandırmadaki genel doğruluklara elde edilen sonuçlara bakıldığında başarılı bir işlem gerçekleştiği görülmektedir.

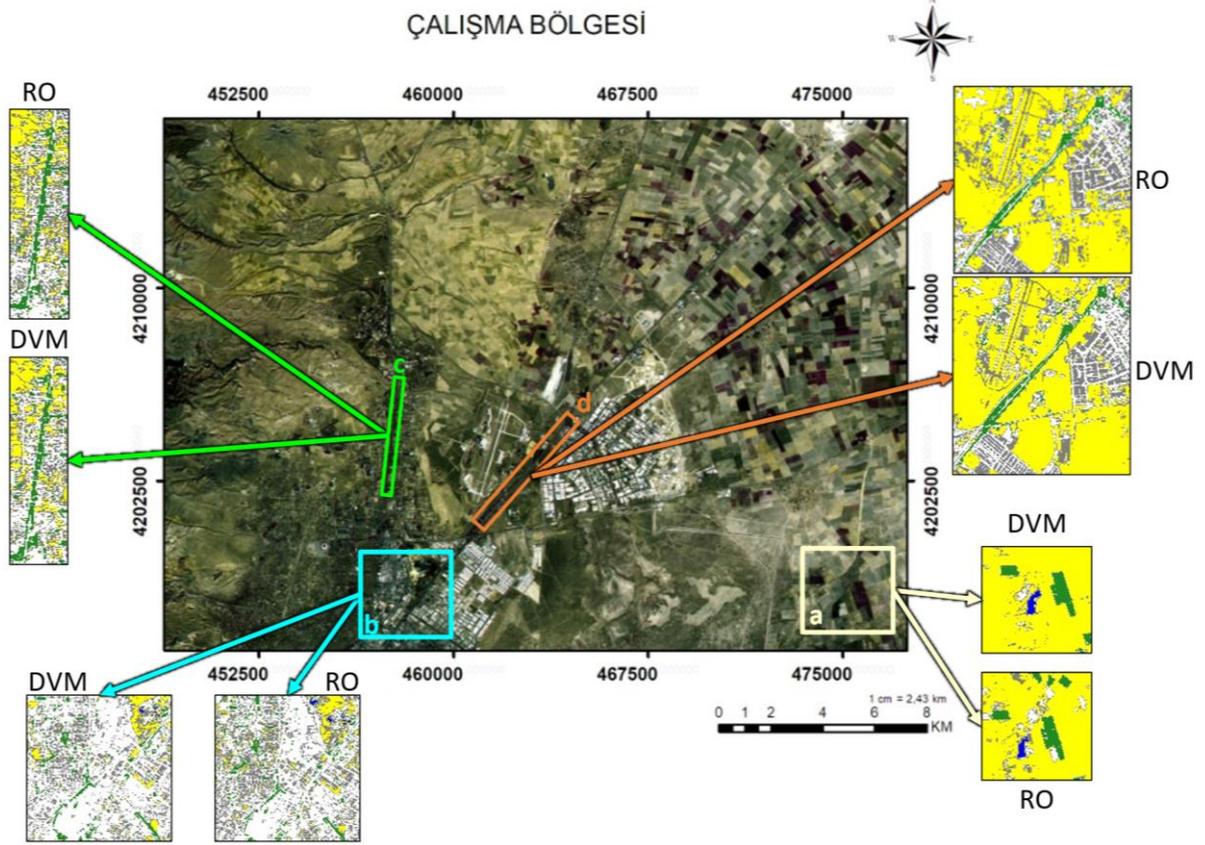


Şekil 9. DVM sonucu



Şekil 10. RO sonucu

Şekil 11’de her iki algoritma tarafından yanlış tespit edilen kısımlar ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. Şekil11.a’da yaklaşık 450m²’lik yeşil alan su alanı olarak tespit edilmiştir. Şekil 11.b’de gösterilen alan içerisindeki yapıların çoğu yol olarak algılanmıştır. Çünkü uydunun konumsal çözünürlüğünden ötürü bu kısımda bulunan yeşil alanlar, yapılar ve yollar ayırt edilememiştir. Yine aynı sebepten Şekil11.c ve Şekil 11.d’de yol ağı iyi tespit edilememiştir. Bunun da temel sebebi bir piksel içerisinde yol kenarında bulunan ağaçların girmesidir.



Şekil 11. Uygulama sonucu yanlış sınıflandırma görseli

Elde edilen sonuçlar daha önce yapılmış birçok çalışma ile uyumlu olduğu görülmektedir. Örneğin; Kesthar ve ark. (2017) çalışmasında arazi değişimini analiz etmek için Landsat uydu görüntüsünü kullanmışlardır ve DVM algoritmasının RO göre sınıflandırma doğruluğunun daha iyi olduğunu öne sürmüşlerdir. Aguilera (2020) ve Apaydın ve Abdikan (2021) yapmış oldukları çalışmada farklı makine öğrenme algoritmalarını kullanmışlar ve DVM daha iyi sonuç verdiğini tespit etmişlerdir. Buna karşılık, Rodriguez-Galiano ve ark. (2012), makine öğrenme algoritmasından karar ağaçları, yapay sinir ağları, DVM ve RO sınıflandırmasını yapmış ve RO'nın doğruluğunun diğerlerine göre daha iyi geldiğini tespit etmiştir. DVM algoritması kullanırken sadece sigmoid ve polinomal kernel çeşidini kullanmıştır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde anlaşılıyor ki, kullanılan algoritmalarındaki parametrelerin seçimi oldukça önemlidir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, S-2 uydu görüntüsü kullanılarak piksel tabanlı sınıflandırma yöntemiyle, makine öğrenme algoritması olan DVM ve RO algoritmaları kıyaslanmıştır. Çalışma kapsamında eğitim verisi olarak 5 sınıf (kurak alan, su alanı, yol, yapı, yeşil bölge) için toplamda 450 piksel seçilmiştir. Elde edilen doğruluk sonuçlarına göre DVM'nin RO'a göre kıyasla daha iyi olduğu tespit edilmiştir. DVM'nin doğruluk sonucu %96,7 iken, RO'da %86,67 olarak bulunmuştur.

Sonuç ürünleri değerlendirildiğinde, alt kısımlardaki yolların ve yapıların çok iyi tespit edilmediği anlaşılmıştır. Bunun sebebi uydunun konumsal çözünürlüğünün düşük olması ve bir piksel içerisine düşen detayların ayırt edilmemesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü Ge ve ark. (2016), yaptıkları çalışmada bu durumu dile getirmişlerdir.

Ayrıca çalışmadaki eğitimi verisi miktarının da sonucu etkileyebileceği düşünülmektedir. Sonraki çalışmalarda farklı zamanlarda, konumsal çözünürlüğü daha iyi olan uydu görüntüleri kullanılabilir ve eğitim verisinin sayısı çoğaltılıp sonuçlar incelenebilir.

Sonuç olarak, makine öğrenme algoritmalarından RO ve DVM ile S-2 uydu görüntüsü sınıflandırılmasında oldukça tatmin edici bir performans sergilediği görülmüştür.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynakça

- Akar Ö., Tunç Görmüş E. Göktürk-2 ve Hyperion EO-1 uydu görüntülerinden rastgele orman sınıflandırıcısı ve destek vektör makineleri ile arazi kullanım haritalarının üretilmesi. *Geomatik* 2019; 4(1): 68-81.
- Aguilera MAZ. Classification of land-cover through machine learning algorithms for fusion of Sentinel-2a and planetscope imagery. In 2020 IEEE Latin American GRSS & ISPRS Remote Sensing Conference 2020; 246-253.
- Ahady AB., Kaplan G. Classification comparison of Landsat-8 and Sentinel-2 data in Google Earth Engine, study case of the city of Kabul. *International Journal of Engineering and Geosciences* 2022; 7(1): 24-31.
- Algancı U., Sertel E., Ozdogan M., Ormeci C. Parcel-Level identification of crop types using different classification algorithms and multi-resolution imagery in southeastern Turkey. *Photogrammetric Engineering & Remote Sensing* 2013; 79(11): 1053-1065.
- Altun M., Türker M. Çoklu zamanlı sentinel-2 görüntülerinden tarımsal ürün tespiti: Mardin – Kızıltepe örneği. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 2021; 21(4): 881-899.
- Apaydın C., Abdikan S. Fındık bahçelerinin Sentinel-2 verileri kullanılarak piksel tabanlı sınıflandırma yöntemleriyle belirlenmesi. *Geomatik* 2021; 6(2): 107-114.

- Atasever ÜH. Uydu görüntülerinin sınıflandırılmasında hızlandırma (boosting), destek vektör makineleri, rastgele orman (random forest) ve regresyon ağaçları yöntemlerinin kullanılması. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no:86, Kayseri, Türkiye, 2011.
- Barret EC., Curtis LE. Introduction to environmental remote sensing. Third ed. Chapman ve Hall: London; 1992.
- Breiman L. Bagging predictors. Machine Learning 1996; 24(2): 123-140.
- Breiman L. Random forests. Machine Learning 2001; 45(1): 5-32.
- Campbell JB., Wynne RH. Introduction to remote sensing. 5th ed. NewYork, USA: The Guilford Press; 2011.
- Chappelle EW., Kim MS., McMurtrey JE. Ratio analysis of reflectance spectra (rars): an algorithm for the remote estimation of the concentrations of chlorophyll a, chlorophyll b, and carotenoids in soybean leaves. Remote Sensing of Environment 1991; 39: 239–247.
- Conrad C., Fritsch S., Zeidler J., Rucker G., Dech S. Per-Field irrigated crop classification in arid Central Asia using spot and aster data. Remote Sensing 2010; 2(4): 1035 – 1056.
- Çelik YB. Mısır ve pamuk ekili alanların çok zamanlı uydu görüntüleri ve obje tabanlı sınıflandırma yöntemi ile tespiti. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no:71 İstanbul, Türkiye, 2015.
- Dixon B., Candade N. Multispectral landuse classification using neural networks and support vector machines: one or the other or both. International Journal of Remote Sensing 2008; 29(4): 1185-1206.
- Dizdaroğlu T. Sentinel-1 ve Sentinel-2 verilerinden tarımsal ürün sınıflandırması için makine öğrenme algoritmalarının karşılaştırılması. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no:131, Ankara, Türkiye, 2019.
- ESA. URL: <https://sentinel.esa.int/web/sentinel/missions/sentinel-2> Erişim Tarihi: 11.01.2021.
- Efe E., Alganci U. Çok zamanlı Sentinel 2 uydu görüntüleri ve makine öğrenmesi tabanlı algoritmalar ile arazi örtüsü değişiminin belirlenmesi. Geomatik 2023; 8(1): 27-34.
- Foody GM., Mathur A. A relative evaluation of multiclass image classification by support vector machines. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing 2004; 42(6): 1335-1343.
- Friedl MA., Sulla-Menashe D., Tan B., Schneider A., Ramankutty N., Sibley A., Huang XM. Modis collection 5 global land cover: 46 algorithm refinements and characterization of new datasets. Remote Sensing of Environment 2010; 114(1): 168-182.
- Ge QZ., Ling ZC., Qiong L., Hui XX., Zhang G. High efficient classification on remote sensing images based on Svm. Remote Sensing and Spatial Information Sciences 2008; 37(B2).

- Ge Y., Chen Y., Stein A., Li S., Hu J. Enhanced subpixel mapping with spatial distribution patterns of geographical objects. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 2016; 54(4): 2356-2370.
- Gualtieri JA., Cromp RF. Support vector machines for hyperspectral remote sensing classification. *Proceedings SPIE* 1998; 3584: 221- 232.
- Gumma MK., Nelson A., Thenkabail PS., Singh AN. Mapping rice areas of South Asia using Modis multitemporal data. *Journal Application Remote Sensing* 2011; 5: 95–113.
- Karabörk H., Makineci HB., Orhan O., Karakus P. Accuracy assessment of dems derived from multiple sar data using the Insar technique. *Arabian Journal for Science and Engineering* 2021; 46(6): 5755-5765.
- Karagöl S., Bayram B., Erdem F., Bakirman T. Aktarımlı öğrenme ile Sentinel-2 görüntülerinden kıyı çizgisi bölütlemesi. *Türkiye Uzaktan Algılama Dergisi* 2021; 3(1): 1-7.
- Karakuş P. Çok zamanlı uydu görüntü verileri ile tarımsal ürünlerin belirlenmesi ve verim tahmini. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, sayfa no:124, Konya, Türkiye, 2017.
- Kavzoglu T., Çölkesen I. A kernel functions analysis for support vector machines for land cover classification. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation* 2009; 11(5): 352-359.
- Kaynak T. Nesne tabanlı sınıflandırma yöntemlerinin karşılaştırılması. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no:144, Kayseri, Türkiye, 2017.
- Keshtkar H., Voigt W., Alizadeh E. Land-cover classification and analysis of change using machine-learning classifiers and multi-temporal remote sensing imagery. *Arabian Journal of Geosciences* 2017; 10(6): 1-15.
- Knopp L., Wieland M., Rättich M., Martinis S. A deep learning approach for burned area segmentation with Sentinel-2 data. *Remote Sensing* 2020; 12(15): 2422.
- Köseoğlu M., Gündoğdu KS. Arazi toplulaştırma planlama çalışmalarında uzaktan algılama tekniklerinden yararlanma olanakları. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 2004; 18(1): 45-56.
- Mather PM., Koch M. Computer processing of remotely - Sensed images: An. Introduction. Fourth Edition. Wiley-Blackwell Copernicus Open Access Hub; ESA, 2011.
- Melgani F., Bruzzone L. Classification of hyperspectral remote sensing images with support vector machines. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 2004; 42(8): 1778-1790.
- Mialhea F., Gunnell Y., Ignacio JAF., Delbart N., Oganía JL., Henry S. Monitoring land-use change by combining participatory land-use maps with standard remote sensing techniques: showcase from a remote forest catchment on Mindanao Philippines. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation* 2015; 36: 69–82.

- Orhan O. Monitoring of land subsidence due to excessive groundwater extraction using small baseline subset technique in Konya, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment* 2021; 193(4):1-17
- Özlem A., Görmüş ET. Göktürk-2 ve Hyperion EO-1 uydu görüntülerinden rastgele orman sınıflandırıcısı ve destek vektör makineleri ile arazi kullanım haritalarının üretilmesi. *Geomatik* 2019; 4(1): 68-81.
- Pal M., Mather PM. Support vector machines for classification in remote sensing. *International Journal of Remote Sensing* 2005; 26(5): 1007-1011.
- Polat N., Kaya Y. Çok bantlı uydu görüntüleriyle orman yangınlarında hasar tespiti. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi* 2021; 23(1): 172-181.
- Rodriguez-Galiano VF, Ghimire B., Rogan J., Chica-Olmo M., RigolSanchez JP. An assessment of the effectiveness of a random forest classifier for landcover classification. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing* 2012; 67: 93–104.
- Saralioğlu E. Pankromatik bandın piksel tabanlı sınıflandırmaya etkisi. *Turkish Journal of Remote Sensing and GIS* 2021; 2(1): 32-40.
- Saralioğlu E., Güngör O. Yüksek çözünürlüklü uydu görüntülerinden daha hızlı bölge tabanlı derin öğrenme modeli ile bina tespiti. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 2022; 12(2): 550-563.
- Shanahan JF., Schepers JS., Francis DD., Varvel GE., Wilhelm WW., Tringe JM., Schlemmer MR., Major DJ. Use of 47 remote-sensing imagery to estimate corn grain yield. *Agronomy Journal* 2001; 93(3): 583-589.
- Taşcı I. Orta çözünürlüklü uydu görüntüleri kullanarak yanmış orman alanlarının farklı sınıflandırma yöntemleri ile haritalanması. *Anadolu Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*, sayfa no:110, Turkey, 2018.
- Toming K., Kutser T., Laas A., Sepp M., Paavel B., Nõges T. First experiences in mapping lake water quality parameters with Sentinel-2 MSI imagery. *Remote Sensing* 2016; 8(8): 640
- Tosun AG. Hayrabolu sulama sisteminde ürün dağılımının uydu görüntüleri yardımı ile belirlenmesi. *Namık Kemal Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*, sayfa no:45, Tekirdağ, Türkiye, 2009.
- Tunca E., Köksal E. Sentinel-2 uydu görüntülerinden bitki türlerinin makine öğrenmesi ile belirlenmesi. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi* 2021; 9(1): 189-200.
- Üstüner M. Destek vektör makineleri yöntemi ile arazi kullanımı sınıflandırılmasında kernel fonksiyonlarına ait karşılaştırmalı parametre duyarlık analizi: rapideye ve spot örneği. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, sayfa no:74, İstanbul, Türkiye, 2013.
- Vapnik VN. The nature of statistical learning theory. New York: Springer-Verlag; 1996.

Prunus divaricata var (Yonuz erik) Metanol Ekstraktının Toplam Fenolik Bileşik ve Toplam Antioksidan/Oksidan Kapasitesinin Araştırılması

Hacı Ahmet DEVECİ^{1*}, Şenay GÖRÜCÜ YILMAZ², Ayla DEVECİ³

^{1,2}Gaziantep Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Gaziantep, Türkiye.

³Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kilis, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0002-3862-1991>

²<https://orcid.org/0000-0003-1031-8314>

³<https://orcid.org/0000-0003-2574-0251>

*Sorumlu yazar: h_ahmet_deveci@gantep.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 10.08.2022

Kabul tarihi: 14.12.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Yonuz eriği

Total fenolik bileşik

Total antioksidan/oksidan kapasite

ÖZ

Doğal olarak yetişen bitkilerin antioksidan kapasitesini belirleyen biyoaktif bileşiklerin tespiti, oksidatif strese bağlı hastalıkların tedavisinde kullanımlarını sağlayabilir. *Prunus divaricata* var (yerel olarak yonuz eriği, yabani erik, yunus eriği ve ekşi erik olarak da bilinir) gibi yüksek rakımlarda yetiştirilen bitkiler, besin değeri yüksek, hastalıkları azaltıcı ve tedavi edici potansiyele sahiptir. Bu çalışmada; metanol ekstraktının toplam antioksidan kapasitesi (TAK), toplam oksidan kapasitesi (TOK), oksidatif stres indeksi (OSI) ve toplam polifenolik bileşik (TFB) içerikleri belirlenmiş ve terapötik potansiyelleri değerlendirilmiştir. Meyveler Eylül ayında toplanmış, oda sıcaklığında ve rutubetsiz ortamda ortalama 20 gün kurutulmuştur. Kurutulmuş meyveler (10 g) metanol (500 mL) içinde eritilmiş ve toplam antioksidan/oksidan kapasiteleri ekstraksiyon ve buharlaştırma ile belirlenmiştir. TFB, Folin-Ciocalteu reaktif yöntemi kullanılarak spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak; yabani erik meyve ekstraktının TAK seviyesi 3.595 ± 0.05 mmol Trolox eşdeğeri/L, TOK seviyesi 15.853 ± 0.09 $\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$ Eşdeğeri/L ve OSI 0.441 ± 0.006 (AU) ve toplam TFB içeriği 41.52 ± 0.17 mg GAE g^{-1} olarak tespit edilmiştir. *P. divaricata* fenolik bileşikler açısından zengin olup güçlü bir antioksidan ve oksidan aktiviteye sahiptir. Birçok antioksidan bileşiğin birbirleriyle etkileşimleri sonucunda prooksidan etkiye sahip olabileceğine inanıyoruz. *P. divaricata*'nın güçlü oksidan aktivitesi, beslenme ve tedavi amaçlı kullanım için dikkatli bir şekilde değerlendirilmelidir.

Investigation of the Total Phenolic Compound and Total Antioxidant/Oxidant Capacity of Methanol Extract of *Prunus divaricata* var (Yonuz plum)

Research Article

Article History:

Received: 10.08.2022

Accepted: 14.12.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Prunus divaricata var

Total phenolic compound

Total antioxidant/oxidant capacity

ABSTRACT

Detection of bioactive compounds that determine the antioxidant capacity of naturally grown plants may provide their use in the treatment of oxidative stress-related diseases. Plants grown at high altitudes, such as *Prunus divaricata* var (locally known as yonuz plum, wild plum, dolphin plum, and sour plum) have high nutritional value, disease-reducing and therapeutic potential. In this study, total antioxidant capacity (TAC), total oxidant capacity (TOC), oxidative stress index (OSI) and total polyphenolic compound (TPC) contents of methanol extract were determined and their therapeutic potential was evaluated. The fruits were collected in September and dried at room temperature and in a humidity-

free environment for an average of 20 days. Dried fruits (10 g) were dissolved in methanol (500 mL), and their total antioxidant/oxidant capacity was determined by extraction and evaporation. TPC was measured spectrophotometrically using the Folin-Ciocalteu reagent method. In conclusion, the TAC level of the wild plum fruit extract was 3.595 ± 0.05 mmol Trolox equiv./L, the TOC level was 15.853 ± 0.09 $\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$ Equiv./L and OSI 0.441 ± 0.006 (AU), and the total TPC content was 41.52 ± 0.17 mg GAE g^{-1} . *P. divaricata* is rich in phenolic compounds and has a strong antioxidant and oxidant activity. We believe that many antioxidant compounds can have a pro-oxidant effect as a result of their interaction with each other. The strong oxidant activity of *P. divaricata* should be carefully evaluated for nutritional and therapeutic use.

To Cite: Deveci HA., Görücü Yılmaz Ş., Deveci A. Investigation of the Total Phenolic Compound and Total Antioxidant/Oxidant Capacity of Methanol Extract of *Prunus divaricata* var (Yonuz plum). *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1261-1269.

1. Introduction

Turkey is one of the important countries in terms of its geographical location, soil structure, ecology, climate, and plant diversity. Approximately one-third of thousands of plant species grown in our country are endemic, and it is known that Turkey is the gene source of many wild fruits (Kendir and Güvenc 2010; Ketenoglu, 2011; Cömlekcioglu et al., 2020).

Plants are also known as 'super antioxidants' because they contain bioactive compounds that effectively treat many diseases, especially those associated with oxidative stress (Deveci et al., 2016; Mattioli et al., 2018). In particular, anthocyanin flavonoids and polyphenolic compounds that give fruits and vegetables their dark (red, blue, purple) color contain bioactive compounds with high antioxidant content (Blackhall et al., 2018 Cömlekcioglu et al., 2020). These bioactive compounds show a protective effect against cancer, diabetes, cardiovascular diseases, neurological diseases (Alzheimer's, Multiple sclerosis, Parkinson's), and other chronic diseases as well as diseases related to oxidative stress (Deveci et al., 2016; Adefegha, 2018, Mattioli et al., 2018; Deveci et al., 2022). Obtaining antioxidants from natural herbal sources such as vegetables and fruits, instead of using them as medicine, facilitates their absorption and elimination. If these antioxidants are taken in a balanced way through various vegetables and fruits, they do not reach toxic levels in the body. Thus, other functional components help to increase the functional effect with a synergistic effect (Liu, 2003; Prior, 2003; Coskun, 2005; Ozkaya, 2021).

Plant sources are important in maintaining general health status as they are a source of minerals, vitamins, and fiber. Especially wild fruits have many positive effects on nutrition and healthy life with their polyphenolic compounds. In addition, these wild fruits are used as natural therapeutics to treat various diseases (Baytop, 1999; Ebrahimzadeh et al., 2008; Ebrahimzadeh et al., 2009; Septembre-Malaterre et al., 2018). In recent years, after the positive effects on health have been revealed, fruits are consumed more, and studies on fruits are increasing day by day (Ebrahimzadeh et al., 2008; Ebrahimzadeh et al., 2009; Nabavi SF et al., 2013; Septembre- Malaterre et al., 2018; Cömlekcioglu et al. 2020).

Many wild fruit species are grown in our country, and most of them are used by the public as a source of food and therapy. Edible wild fruits are more intense in taste, odor, and minerals than the fruits grown through agriculture. *P. divaricata* var, belonging to the genus *Prunus* L., is one of the wild fruits grown in high-altitude regions. This type of plum, which has a yellow-red, stretched outer skin, has an intense aroma and is not suitable for fresh consumption with its bitter-sour taste; it is consumed in the form of marmalade, jam, and fruit pulp (Wöhrmann et al., 2011; Demirci and Ozhatay., 2012; Baskaya-Sezer et al., 2016; Cömlekcioglu et al., 2020). In the light of all this information, the TAC, TOC, OSI, and TPC content of *P. divaricata* methanol extract was determined, and its therapeutic potential was evaluated.

2. Material and Method

Collection of P. divaricata Fruit

In this study, fruit samples of *P. divaricata* var plant were collected in September 2020 from Hanagzi Village Karaagac locality of Islahiye district in Gaziantep province, 37° 04' 13" N and 36° 36' 06" E coordinates.

Preparation of P. divaricate fruit extracts

The fruits of *P. divaricata* were brought to the laboratory on the day of collection and washed with distilled water, and the fruits were spread in such a way that they did not touch each other. Approximately 250 g of fruit were pitted and left to dry for approximately 20 days at room temperature (24-30 °C) in natural airflow until the moisture content dropped to $\geq 90\%$. Then, the dried fruits were crushed in a porcelain mortar and ground into powder. Powdered fruit samples were stored in dark glass bottles, protected from light and moisture until extraction, polyphenol and oxidative stress parameters analysis. 10 g of the *P. divaricata* sample stored in powder bottles was weighed, and 500 ml of methanol (CH₃OH) (106009, Merck) was added to it, and extraction was achieved with a Soxhlet system (Wise Therm, Ildam) at 60°C for approximately 18 hours. Methanol was removed from the obtained extract by evaporation method in a rotary evaporator (Heidolp, Laborota 4000) at 48°C. The prepared extract was stored at -18 °C until analysis (Heleno et al., 2016).

Total Antioxidant/Oxidant Capacity Analysis

TAC of the fruit extract prepared using methanol as a solvent was analyzed spectrophotometrically (Epoch, Biotek, USA) with the Total Antioxidant Status kit (Rel Assay Kit Diagnostics, Turkey) developed by Erel (Erel, 2004). TAC value was calculated as mmol Trolox equivalent/L. The TOC of the fruit extract was analyzed spectrophotometrically (Epoch, Biotek, USA) with the Total Oxidant Status kit (Rel Assay Kit Diagnostics, Turkey) developed by Erel (Erel, 2005). TOC value was calculated as $\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$ equivalent/L. TAC and TOC analyzes were repeated three times, and the results were averaged. The OSI value, expressed as a percentage of the ratio of the obtained TOC

value to the TAC value, was calculated according to the TAC and TOC results. While calculating OSI values, the mmol value in the TAC result unit was converted to μmol unit as in the TOC result. OSI value was calculated according to the formula below (Eren et al., 2015).

$$\text{OSI} = [(\text{TOC} / \text{TAC}) \times 100]$$

Total Polyphenolic Compound Analysis

TPC analysis was performed by spectrophotometer, modified from the Folin-Ciocalteu reagent method (Slinkard and Singleton 1977). This method is based on the fact that phenolic compounds dissolved in water or organic solvents form a purple-violet color with the Folin-Ciocalteu reagent (47641, Sigma) in an alkaline environment. Since this colored compound gave maximum absorbance at 760 nm, it was analyzed spectrophotometrically (Epoch, Biotek, USA) at 760 nm. Gallic acid (G7384, Sigma) was used as a standard and the total amount of phenolic compound was calculated as mg gallic acid equivalent (GAE) g^{-1} . TPC analysis was repeated three times and the results were averaged.

Statistical Analysis

The results are the average of three independent measurements (mean \pm SD).

3. Findings and Discussion

In the current study, the highest TAC (3.664), TOC (15.914), OSI (0.447), and TPC (41.348) values, and the lowest TAC (3.560), TOC (15.748), OSI (0.429) and TPC (41.695) values were determined. The results of oxidative metabolism and polyphenolic content are shown in Table 1.

Table 1. Oxidative stress parameters of dried *P. divaricata* var methanol extract and TPC analysis results.

TAC (mmol Trolox equiv./L)	TOC ($\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$ Equiv./L)	OSI (Arbitrary unit)	TPC (mg GAE g^{-1})
3.595 \pm 0.05	15.853 \pm 0.09	0.441 \pm 0.006	41.52 \pm 0.17

Data are presented as mean \pm SD. TAC; Total antioxidant capacity, TOC; Total oxidant capacity, OSI; Oxidative stress index, TPC; Total polyphenolic compound.

The obtained TAC values are similar to those known and show antioxidant nutrients and higher capacity than some. Compared to the dry forms of these products obtained from large geographical regions such as Africa, Asia, and South Africa, where broad and medicinal plants are concentrated, this capacity was obtained from 100 g, while the data in our study were obtained from 10 g of dry extract (Carlsen et al., 2010). To protect and maintain human health and to protect ourselves from many diseases, we need to be protected from oxidant substances formed in our bodies. At this point, atoms, molecules or ions, and free radicals containing unpaired electrons are already harmful as oxidant whitewash, and consuming foods with this content is an invitation for diseases triggered by

oxidative stress. Our data show that the TOC level is higher than the TAC level. Therefore, besides the consumption of the fruit, the excess may cause the oxidant quality to come to the fore. Phenolic substances are now considered non-essential and non-nutritive compounds. However, it is also known that it has effects on human health. Flavonoids, also called bioflavonoids, have an antioxidative effect. The antioxidant effects of herbal products are due to their phenolic compounds. These products prevent the formation of many diseases such as cancer, diabetes, Alzheimer's, and heart diseases by preventing the reactions caused by free radicals. It is known that plant-derived phenolic compounds have pro-oxidant properties as well as antioxidant properties. Our data were obtained as high in dry content in terms of polyphenolic content compared to common foods (Caliskan, 2015).

Plants are the most important source of bioactive compounds with strong biological activities and are widely used for traditional treatment both in the world and in our country (Erdemoglu et al., 2003; Lin et al., 2014; Demir et al., 2017; Cömlekcioglu et al., 2020). Plant extracts obtained from parts of plants such as roots, leaves, fruits and flowers constitute the raw material source of many medicinal drugs (Ebrahimzadeh et al., 2008; Mosihuzzaman, 2012; Ozkol et al., 2017; Ozyurt et al., 2021). Phenolic compounds found in plants are secondary metabolites that protect plants from pathogens and ultraviolet rays. The number of phytochemicals in the phenolic compounds detected in natural products such as cereals, vegetables, and fruits is more than 8000 (Hussain et al., 2016, Demir et al., 2017, Ozkaya, 2021). It is reported that dietary phenolic compounds reduce the risk of cancer, cardiovascular and neurodegenerative diseases as well as their antioxidant and anti-inflammatory properties (Commenges et al., 2006; Morris et al., 2006; Xu et al., 2017; Demir et al., 2017).

Motamed and Naghibi (2010) determined the total phenolic content of the methanol extract of the fruit as 11.35 ± 0.48 mg GAE g^{-1} in their study with various plants, including *P. divaricata*. Baskaya-Sezer et al. (2016) found the total phenolic content of fresh plum marmalade to be 45.38 ± 0.09 , and the total phenolic content of wild plum marmalade to be 45.67 ± 1.4 mg GAE g^{-1} . In a study conducted by Cömlekcioglu and colleagues (2020), they compared the phenolic content of the extracts obtained by two different extraction methods (Soxhlet and ultrasonic water bath) of *P. divaricata* collected from two different locations. Accordingly, they stated that the phenolic content of the fruit extracts obtained by the soxhlet extraction method varied between 27.40-34.90 mg GAE g^{-1} , and the phenolic content of the fruit extracts obtained by the ultrasonic water bath extraction method ranged between 37.40-62.50. In our study, the total phenolic compound content of *P. divaricata* methanol extract was found to be 41.52 ± 0.17 mg GAE g^{-1} . Accordingly, we can say that this study's total phenolic compound content is higher than other studies conducted using the same extraction method.

Today, plants have become indispensable elements of natural nutrition because people prefer more natural foods in their diets. The fact that bioactive compounds in plants are a natural source of antioxidants and that these natural antioxidants play an active role in maintaining a healthy life attracts people's attention to this direction. In many studies, it has been reported that bioactive compounds in plants prevent cell death by preventing oxidative stress, which leads to the onset of many diseases

(Ebrahimzadeh et al., 2009; Nabavi SF et al., 2013; Raafat et al., 2014, Kurutas, 2015; Deveci et al., 2016, Septembre- Malaterre et al., 2018; Ozyurt et al., 2021). Although it was stated in a limited number of previous studies that the antioxidant activity of *P. divaricata* fruit extracts was high, no study was found on total oxidant capacity and oxidative stress index. Therefore, in this study, which is an original study, the total oxidant capacity and oxidative stress index of *P. divaricata* fruit extract were studied for the first time. In previous studies with different antioxidant measurement methods, it has been reported that the antioxidant activity of *P. divaricata* fruit extracts is high (Motamed and Naghibi, 2010; Baskaya-Sezer et al., 2016; Cömlekcioglu et al., 2020).

According to the results obtained, it was determined that both antioxidant capacity and oxidant capacity of *P. divaricata* fruit were high. However, when OSI, which is expressed as a percentage of the ratio of TOC value to TAC, is evaluated, it is seen that *P. divaricata* fruit has strong antioxidant activity. The reason why the total oxidant capacity of the *P. divaricata* fruit is higher than expected may be that this fruit has a large number of antioxidant compounds and these antioxidant compounds have a pro-oxidant effect.

4. Conclusion

According to the literature review, there are a limited number of studies on the determination of the total antioxidant capacity and phenolic compound content of *P. divaricata*, therefore we believe that this study will contribute to the literature. In this study, it was determined that *P. divaricata*, one of the wild fruits frequently consumed by the public both as a food and as a traditional treatment method, is rich in phenolic compounds and has strong antioxidant activity. However, it should not be forgotten that many antioxidant compounds found in such wild fruits may have a pro-oxidant effect as a result of their interaction and may cause health problems in excessive consumption. However, it is necessary to consider these properties when consuming plants with strong antioxidant activity such as *P. divaricata* and when using them therapeutically.

Acknowledgements

We would like to thank Assist Prof. Dincer ERDAG, who assisted in the extraction process in this study.

Declaration of Conflict of Interest

The author(s) declares that there is no conflict of interest regarding the study.

Researchers' Contribution Rate Statement

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

References

- Adefegha SA. Functional foods and nutraceuticals as dietary intervention in chronic diseases; novel perspectives for health promotion and disease prevention. *J Diet Suppl.* 2018; 15(6): 977-1009.
- Baskaya-Sezer D., Erdogan-Tokatlı K., Demirdöven A. Çakal eriği ve yonuz eriği marmelatları. *Gaziosmanpaşa Üniv. Ziraat Fak. Derg.* 2016; 33 (1): 125-131.
- Baytop T. Türkiye’de bitkilerle tedavi, Nobel Tıp Kitabevleri. 1999.
- Blackhall ML., Berry R., Davies NW., Walls JT. Optimized extraction of anthocyanins from Reid Fruits’ *Prunus avium* ‘Lapins’ cherries. *Food Chem.* 2018; 256: 280-285.
- Caliskan O. Mediterranean Figs (*Ficus carica* L.) Functional Food Properties, Editor(s): Victor R. Preedy, Ronald Ross Watson, *The Mediterranean Diet*, Academic Press, 2015; 56: 629-637.
- Carlsen MH., Halvorsen BL., Holte K., Bohn SK., Dragland S., Sampson L., Willey C., et al. The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide. *Nutritional Journal.* 2010; 9(1):1-11.
- Commenges D., Scotet V., Renaud S., Jacqmin-Gadda H., Barberger-Gateau P., Dartigues JF. Intake of flavonoids and risk of dementia. *European Journal of Epidemiology.* 2000; 16(4): 357-363.
- Coskun T. Fonksiyonel besinlerin sağlığımız üzerine etkileri. *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Derg.* 2005; 48: 69-84.
- Cömlekcioglu N., Kocabas YZ., Aygan A. Kahramanmaraş’tan toplanan *Prunus divaricata* subsp. *divaricata* Ledeb. meyvelerinin biyokimyasal özellikleri ve antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi. *ANADOLU J. of AARI.* 2020; 30 (1): 46-56.
- Demir F., Aliyazıcıoğlu Y., Demir S. Asidifikasyon işleminin *laurocerasus officinalis* ekstraktlarının antioksidan özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi. *El-Cezerî Journal of Science and Engineering.* 2017; 4(3): 365-373.
- Demirci S., Ozhatay N. Local names of some plants in Andırın, Kahramanmaraş. *Journal of Faculty Pharmacy Istanbul University.* 2012; 42(1): 33-42.
- Deveci HA., Nur G., Kırpık MA., Harmankaya A., Yıldız Y. Fenolik bileşik içeren bitkisel antioksidanlar. *Kafkas Üniv. Fen Bil Enst. Derg.* 2016; 9(1): 26-32.
- Deveci HA., Nur G., Gorucu-Yılmaz Ş. In book: *Functional Foods and Nutraceuticals: Bioactive compounds*. Chapter: Overview of Functional Foods and Nutraceuticals, Publisher: Livre de Lyon. 2022; 1-14.
- Ebrahimzadeh MA., Pourmorad F., Bekhradnia AR. African Iron chelating activity, phenol and flavonoid content of some medicinal plants from Iran. *Journal of Biotech.* 2008; 7 (18):3188-3192.
- Ebrahimzadeh MA., Ehsanifar S., Eslami B. *Sambucus ebulus elburensis* fruits: A good source for antioxidants. *Phcog Mag.* 2009; 5: 213-218.

- Erdemoglu N., Küpeli E., Yesilada E. Anti-inflammatory and antinociceptive activity assessment of plants used as remedy in Turkish folk medicine. *Journal of Ethnopharmacology*. 2003; 89: 123-129.
- Erel O. A novel automated direct measurement method for total antioxidant capacity using a new generation, more stable ABTS radical cation. *Clin Biochem*. 2004; 37: 277-285.
- Erel O. A new automated colorimetric method for measuring total oxidant status. *Clin Biochem*. 2005; 38: 1103-1111.
- Eren Y., Dirik E., Neselioglu S., Erel O. Oxidative Stress and Decreased Thiol Level in Patients With Migraine. Cross-Sectional Study. *Acta Neurol Belg*. 2015; 115(4): 643-649.
- Heleno SA., Diz P., Prieto MA., Barros L., Rodrigues A., Barreiro MF., Ferreira IC. Optimization of ultrasound-assisted extraction to obtain mycosterols from *Agaricus bisporus* L. by response surface methodology and comparison with conventional Soxhlet extraction. *Food Chem*. 2016; 197: 1054-1063.
- Hussain T., Tan B., Yin Y., Blachier F., Tossou MCB., Rahu N. Oxidative stress and inflammation: What polyphenols can do for us? *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2016; 1-9.
- Kendir G., Güvenc A. Etnobotanik ve Türkiye’de yapılmış etnobotanik çalışmalara genel bir bakış. *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*. 2010; 1: 49-80.
- Ketenoglu O., Obalı O., Kurt L., Güney K., Tug GN., Geven F., Bingöl U., Körüklü T. *Ekonomik Bitkiler*. 2011, Palme Yayıncılık.
- Kurutas EB. The importance of antioxidants which play the role in cellular response against oxidative/nitrosative stress: current state. *Nutrition Journal*. 2015; 15(1): 1-22.
- Lin KH., Yeh H., Lin SY., Yang CM., Tsai HJ., Tsai JJ., Chao PY. Antioxidant activities of methanol extracts from selected Taiwanese herbaceous plants. *Journal of Food and Nutrition Research*. 2014; 2(8): 435-442.
- Liu RH. Health benefits of fruit and vegetables are from additive and synergistic combinations of phytochemicals. *Am J Clin Nutr*. 2003; 78(Suppl): 517-520.
- Mattioli R., Mosca L., Sánchez-Lamar A., Tempera I., Hausmann R. Natural bioactive compounds acting against oxidative stress in chronic, degenerative, and infectious diseases. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. 2018; 3894381, 1-2. <https://doi.org/10.1155/2018/3894381>
- Morris MC., Evans DA., Tangney CC., Bienias JL., Wilson RS. Associations of vegetable and fruit consumption with age-related cognitive change. *Neurology*. 2006; 67(8):1370-1376.
- Mosihuzzaman M. Herbal Medicine in Healthcare an Overview. *Nat Prod Commun*. 2012; 7(6): 807-817.
- Motamed SM., Naghibi F. Antioxidant activity of some edible plants of the Turkmen Sahra region in northern Iran. *Food Chem*. 2010; 119 (4): 1637-1642.

- Nabavi SF., Nabavi SM., Setzer WN., Nabavi SA., Nabavi SA., Ebrahimzadeh MA. Antioxidant and antihemolytic activity of lipid-soluble bioactive substances in avocado fruits. *Fruits*. 2013; 68(3): 185-193.
- Ozkaya SO. Yaşam kalitesi ve fonksiyonel besinler. *Fenerbahçe Üniv. Sağlık Bilimleri Derg.* 2021; 1(1):62-68.
- Ozkol H., Bulut G., Balahoroglu R., Tuluce Y., Ozkol HU. Protective effects of selenium, N-acetylcysteine and vitamin E against acute ethanol intoxication in rats. *Biological Trace Element Research*. 2017; 175(1): 177-185.
- Ozyurt M., Kopar H., Ozyurt S, Demirhan I, Kurutaş EB. Menengiç, ışgın ve çiriş otu'nda antioksidan aktivitenin araştırılması. *KSÜ Tarım ve Doğa Derg.* 2021; 24(4): 733-737.
- Prior RL. Fruits and vegetables in the prevention of cellular oxidative damage. *Am J Clin Nutr.* 2003; 78:570-578.
- Raafat K., Aboul-Ela M., El-Lakany A. Alloxan-Induced diabetic thermal hyperalgesia, prophylaxis and phytotherapeutic effects of rheum ribes l. in mouse model. *Archives of Pharmacal Research*. 2014; 1-10.
- Septembre-Malaterre A., Remize F., Poucheret P. Fruits and vegetables, as a source of nutritional compounds and phytochemicals: Changes in bioactive compounds during lactic fermentation. *Food Res Int.* 2018; 104: 86-99.
- Slinkard K., Singleton VL. Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods. *American Journal of Enology and Viticulture*. 1977; 28: 49-55.
- Wöhrmann T., Guicking D., Khoshbakht K., Weising K. Genetic variability in wild populations of *Prunus divaricata* Ledeb. in northern Iran evaluated by EST-SSR and genomic SSR marker analysis. *GenetResour Crop Evol.* 2011; 58 (8): 1157-1167.
- Xu DP., Li Y., Meng X., Zhou T., Zhou Y., Zheng J., Zhang JJ., Li HB. Natural antioxidants in foods and medicinal plants: Extraction, assessment and resources, *International Journal of Molecular Sciences*. 2017; 18(96): 1-32.

Mısır Unu ve Gam Kullanımının Ekmeğin Bazı Kalite Özellikleri Üzerine Etkileri

Halis Gürbüz KOTANCILAR¹, Nilüfer İNAN^{2*}, Kimya SEYYED CHERAGHI³

¹Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Erzurum, Türkiye

²Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Erzurum, Türkiye

³Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Erzurum, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0001-5833-8230>

²<https://orcid.org/0000-0003-3015-6391>

³<https://orcid.org/0000-0003-4404-0787>

*Sorumlu yazar: nfbaydemir@gmail.com

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 30.06.2022

Kabul tarihi: 14.12.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Mısır unu

Mısır ekmeği

Tekstürel analiz

Gam katkısı

Ekmeğin kalitesi

Bu çalışmada mısır unu ve gam katkılı ekmeğin bazı kalite kriterleri araştırılmıştır. Bu amaçla buğday ununa farklı seviyelerde mısır unu (%0, %15, %30) ve beş farklı gam katkısı (karaya, keçiyoynuzu, xanthan, guar ve pektin) 3 farklı oranda (%0, %1, %2) katılarak ekmeğin üretimi yapılmıştır. Üretilen ekmeğin kütle, hacim, spesifik hacim; renk değerleri ile Tekstür Profil Analizi (TPA) parametreleri (sertlik, yapışkanlık, elastikiyet) incelenmiştir. Mısır unu katkısı arttıkça ekmeğin kütlelerinin arttığı fakat hacimlerinin düştüğü görülmekle birlikte kontrol gruplarına en yakın değerleri %1 pektin ve %15 mısır unu katkılı ürünler vermiştir. Mısır unu katkısı ayrıca ekmeğin L (0=siyah, 100=beyaz) renk değerlerinde ise artışa neden olmuştur. Gam ve mısır unu seviyelerindeki artış TPA (Tekstür Profil Analizi) yapışkanlık ve sertlik değerlerinde 24 saat depolanan ürünleri olumlu yönde etkilerken, 48 saat depolanan ürünleri olumsuz yönde etkilemiştir. Mısır unu ve gam seviyesindeki artış aynı zamanda 24 saat ve 48 saat depolanan ürünlerde elastikiyet değerlerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Özellikle hamurun kolay işlenmesini sağlayan xanthan gum ve pektinin kullanımı ve %15 mısır unu katkısı ekmeğin kalite özelliklerini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir.

The Effects of Corn Flour and Gum Usage on Some Quality Properties of Bread

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 30.06.2022

Accepted: 14.12.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Corn flour

Corn bread

Textural analysis

Gum additive

Bread quality

In this study, some quality criteria of corn flour and gum added breads were investigated. For this purpose, bread production was made by adding different levels of corn flour (0%, 15%, 30%) and five different gum additives (caraya, carob, xanthan, guar and pectin) to wheat flour (0%, 1%, 2%). Produced mass, volume, specific volume of breads; color values; Texture Profile Analysis (TPA) parameters (hardness, adhesiveness, elasticity) were examined with. As the corn flour additive increased, it was observed that the bread weights increased but the volumes decreased. Corn flour addition also caused an increase in the L (0=black, 100=white) color values of the bread. While the increase in gum and corn flour levels affected the TPA (Texture Profile Analysis) stickiness and hardness values positively for the products stored for 24 hours, it adversely affected the products stored for 48 hours. It was determined that the increase in corn flour and gum levels also decreased the elasticity values of the products stored for 24 hours and 48 hours. It has been determined that the use of xanthan gum and pectin, which

provides easy processing of the dough, and the addition of 15% corn flour affect the quality properties of breads positively.

To cite: Kotancılar HG., İnan N., Cheraghi KY. Mısır Unu ve Gam Kullanımının Ekmeğin Bazı Kalite Özellikleri Üzerine Etkileri. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1270-1284.

1.Giriş

Ülkemizde ve tüm dünyada temel gıda maddesi olarak ekmeğin kullanılmaktadır. Ekmeğin temel bileşenleri un, su, tuz ve mayadır. Paketsiz ekmeklerde gıda katkı maddesi kullanılmamaktadır (Gültekin ve ark., 2019). Ekmeğin yapımı için yaygın olarak buğday unu tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra bazı bölgelerimizde mısır gibi tahıllardan da yararlanılmaktadır (Şahin, 2001).

Mısır tanesi dört ana yapıdan oluşur. Bunlar mısır tanesinin sırasıyla %83, %11, %5 ve %1'ini oluşturan endosperm, tohum, perikarp ve uç kapağıdır (Gwirtz ve ark., 2014). Mısır tanelerinin saklanabilmesi için ise rutubet oranlarının %14'e indirilmesi gerekmektedir. Kurutma işlemi ile rutubet oranları indirilen taneler silolarda depolanabilmektedir (Algül, 2012).

Buğdayda bir depo proteini olan glüten buğday unu ile yapılan ekmeğin hamurlarının yapışkan, viskoelastik özelliklerinden sorumludur. Bunların yanı sıra fermentasyon süresince gaz tutabilme yeteneğinden dolayı kabarık, hacimli ürünler elde edilmesini sağlar (İşlerioğlu ve ark., 2009). Mısır ununda ise glüten bulunmamaktadır. Mısırın ana depolama proteini ise zeindir. Zein mısırdaki protein oranının %45-50'sini oluşturmaktadır (Shukla ve ark., 2001). Bu sebepten mısırlı ekmeklerde sağlam bir hamur yapısı oluşmamaktadır. Duyusal özelliklerini kötü etkilemekle beraber teknolojik olarak işlenmesini de zorlaştırmaktadır. Bu nedenle glüten yerine kullanılacak, hamurun gaz tutma kapasitesi ve elastikiyetini artırıp, geliştirebilecek hidrokolloidler eklenebilmektedir (Bozdoğan, 2015). Glütenin viskoelastik yapısını taklit ederek hamurun gaz tutma kabiliyetini arttıran hidrokolloidlerin glütensiz ekmeğin formülasyonlarında kullanımı gerekli görülmektedir (Hayıt, 2018).

Ekmeklerde sıklıkla buğday unu tercih edilir. Sağlıklı insanların buğday ununu tüketmesinde sakınca yoktur. Fakat Çölyak hastalığı olan bireylerin diyetlerinde buğdayın yanı sıra arpa, yulaf ve çavdarında bulunmaması gerekir. Bundan dolayı hastalar diyetlerinde mısır ekmeği ve mısırlı ürünleri çokça tercih etmektedirler. Çölyak hastalığı dünyanın en yaygın intoleranslarından biridir (Yılmaz ve Doğan, 2015).

Gam terimi ilk olarak yapışkan, sakızımsı, bitkilerden sızan maddeler için kullanılmıştır. Teknik tanımı ise kıvam arttırıcı ve jelleştirici etki vermek için suda dağılan veya çözünebilen polimerik karbonhidratlar şeklindedir. Kolloidal yapıda ve hidrofilik özellikte oldukları için aynı zamanda hidrokolloid olarak da adlandırılmaktadır (Sungur, 2018). Gumların; ürünün yapısını geliştirmek, nişasta retrogradasyonunu yavaşlatmak, nem kaybını azaltmak, glütensiz ekmeğin üretiminde ürüne viskoelastik yapı kazandırmak gibi özellikleri vardır. Bundan dolayı gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak tercih edilmektedirler (Ergin, 2011). Hidrokolloidlerin glütensiz ürünler üzerindeki etkisi de hidrokolloidin kaynağı, kimyasal yapısı, modifikasyonu, kullanılma oranı, ürün formülündeki diğer bileşenler ile etkileşimi gibi özelliklerine bağlı olarak değişebilmektedir (İldız, 2015).

Hidrokolloidlerin kullanımında istenilen etkinin görülebilmesi için %2 ve daha az konsantrasyonlarda kullanımının yeterli olduğu belirtilmiştir (Anıl ve ark., 2016).

Guar gamı; guar bitkisinin çekirdeklerinden elde edilen doğal kıvam arttırıcıdır. Normal ekmek ürünlerinde ise bayatlamayı geciktirici etkisi görülmektedir. Kan, kolesterol ve yağ düzeylerini düşürdüğü gibi aynı zamanda kalsiyumun bağırsaklardan kana emilme hızını arttırmaktadır (Gültekin ve ark., 2019). Pektin; galakturonik asit moleküllerinin birbirlerine düz zincir halinde birleşmesi sonucu oluşan bir polisakkarittir. Şekerle birlikte jel oluşturur. Bu nedenle kıvam arttırıcı olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak elma ve turuncgillerden üretilmektedir. Xanthan gumı; gıda üretiminde kıvam arttırıcı ve stabilizatör olarak kullanılır. Glikozun ya da sakkarozun *Xanthomonas Campestris* bakterileriyle fermentasyonu sonucu elde edilir. Düşük konsantrasyonlarda yüksek oranda kıvam arttırmaktadır. Karaya gamı; *Bixaceae* familyasına ait *Sterculia urens* cinsi ağaçlardan elde edilir (Nussinovitch, 1997). Unlu mamüllerde bayatlamayı azaltıcı ve raf ömrünü uzatıcı etkisinden dolayı tercih edilmektedir (Ryu ve ark., 1992). Keçiboynuzu gamı; *Ceratonia siliqua* doğal suşları tohumlarının öğütülmüş endospermeleridir. Tekstür oluşturma özelliğinden dolayı gıda sanayiinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Demirtaş, 2007). Son yıllarda yapılan çalışmalarda da glutensiz unlar, gamlar ve nişastaların kullanımı erişte, kek, makarna ve ekmek gibi ürünlerde yapı gelişimini, kabul edilebilirliği ve raf ömrünü arttırmada önemli katkıları olduğu görülmüştür (Anıl ve ark., 2016).

Bu çalışmada amaçlanan özellikle çölyak hastalarının tolere edemedikleri gluten bazlı ürün olan ekmeğin gluten oranını düşürmek için buğday unu yerine mısır unu kullanımını sağlamaktır. Bu nedenle glutenin karakteristik özelliklerini taklit edebilecek bazı gamlar kullanılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmada mısır unu ve gam katkılı ekmeklerin bazı kalite kriterleri araştırılması için buğday ununa farklı seviyelerde mısır unu (%0, %15, %30) ve beş farklı gam katkısı (kanaya, keçiboynuzu, xanthan gum, guar ve pektin) 3 farklı oranda (%0, %1, %2) ilave edilerek ekmek üretimi yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Mısır unu Samsun ilinde değirmenden alınmıştır. Erzurum'dan temin edilen Özsa Un markalı ekmeçlik buğday unu kullanılmıştır. Tuz olarak sofralık rafine tuz ve Pakmaya markalı yaş maya piyasadan, su ise Atatürk Üniversitesi içme suyu şebekesinden kullanılmıştır. Gam olarak Karaya, Keçiboynuzu, Xanthan gum, Pektin ve Guar gamlar kullanılmıştır.

2.2. Metot

2.2.1. Mısır Ekmeçi Üretimi

Çalışmalar Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Tahıl Ürünleri Uygulama Laboratuvarlarında yürütülmüştür. Ekmeklerin farklı oranlarda mısır unu (%0, %15, %30) ve karaya, xanthan gum, keçiboynuzu, guar gam, pektin (%0, %1, %2) katkılı olarak üretimi yapılmıştır. Kontrol ürünlerine %3 maya, %1 tuz ve daha önceden farinografta belirlenen oranda %61,7 su eklenmiştir.

Bileşenler 2 dakika yoğurucuda (Stephan UM 5 universal) yoğurulmuştur. Yoğurma işlemi bittikten sonra elde edilen 480 g civarındaki hamur, 160 g kütleler halinde 3 paralel örnek oluşturacak şekilde kesilerek yuvarlak şekil verilmiştir. Ana fermentasyon işlemi nisbi nemi %75-80 ve sıcaklığı 30°C olan fermentasyon kabiniinde 30 dakika gerçekleştirilmiştir. Kabinden çıktıktan sonra havalandırma işlemi yapılan hamurlar %75-80 nisbi nem ve 30°C'de 30 dakika dinlendirmeye bırakılmıştır. Şekil verilerek tavalara yerleştirilen hamurlar %90 nisbi nem ve 30°C'de 30 dakika son fermentasyonda bekletilmiş, ardından 225°C'de 25 dakika pişirilmiştir.

2.2.2.Ekmeklerde yapılan analizler

Ekmek kütlelerinin ölçülmesi: Pişirilen ekmekler 1 saat soğutulduktan sonra tartılarak kütleleri gram cinsinden belirlenmiştir. (Elgün ve ark., 2003).

Ekmek hacminin ölçülmesi: Ekmekler piştikten sonra bir saat soğutulmuş ve kolza tohumu kullanarak hacim esasına göre hacimleri mililitre (mL) cinsinden tespit edilmiştir (Elgün ve ark., 2003).

Ekmeğin spesifik hacminin ölçülmesi: Ekmek hacimleri, kütlelerine bölünerek mL/g cinsinden spesifik hacim değerleri elde edilmiştir (Elgün ve ark., 2003).

Ekmek için renk değerlerinin ölçülmesi: Hazırlanan ekmeklerin renk değerleri üç paralelli olarak Minolta Colorimetri cihazı kullanılarak ölçülüp, sonuçlar Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIELAB; Comission Internationale de l'Eclairage) formülüne göre değerlendirilmiştir (Kotancılar, 2015).

Ekmek için tekstür özelliklerinin belirlenmesi: Tekstür analizleri Carr ve Tadini (2003)'nin önerdiği yöntem modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. Ekmek için analizlerinde kullanılan cihaz 50 mm çapındaki proba sahip SMS (Stable Micro System, model TA-XT,plus, England) analiz cihazıdır. Analizler 2 paralel olarak yürütülmüştür. Kütle, hacim ve renk analizleri yapıldıktan sonra polietilen (PE) poşetlere yerleştirilen ekmekler 24 saat ve 48 saat depolama sonrasında ekmek içleri ayrılarak TPA analizleri gerçekleştirilmiştir.

İstatistiksel analiz: Deneme planına göre 2 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerden elde edilen değerlere göre SPSS programında varyans analizi yapılmıştır. Daha sonra önemli bulunan ana varyasyon kaynaklarının ortalamaları Duncan Çoklu Karşılaştırma Testiyle karşılaştırılmıştır (Yıldız ve Bircan, 2003).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1.Ekmeklerin Kütle, Hacim ve Spesifik Hacim Değerleri

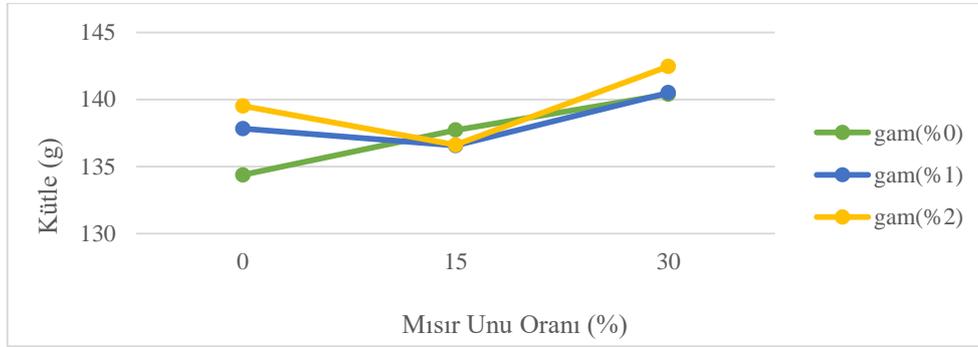
Tablo 1'de gösterildiği gibi, mısır unu seviyesi, farklı oranlarda mısır unu ve gam katkılı ekmeklerin kütleleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Hacimleri ve spesifik hacimleri üzerinde ise bütün varyans kaynaklarının çok önemli derecede etkili olduğu görülmektedir. Özellikle hacim değerleri üzerindeki bu etkinin nedeni, mısır unu oranı ne kadar yüksek olursa, yapının o kadar sıkı olması ve dolayısıyla daha düşük hacimli ekmek elde edilmesidir.

Tablo 1. Ekmeklerin kütle, hacim ve spesifik hacim değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	Kütle (g)			Hacim (mL)		Spesifik Hacim	
	S	KO	F	KO	F	KO	F
Mısır Unu Seviyesi (A)	2	138,53	6,56*	65221,34	180,93**	4,38	176,98**
Gam Çeşidi (B)	4	19,48	0,93	6550,26	18,17**	0,39	15,92**
Gam Seviyesi (C)	2	29,10	1,37	20984,54	58,21**	1,22	49,54**
AXB	8	19,61	0,93	2969,26	8,23**	0,16	6,75**
AXC	4	27,08	1,28	3632,42	10,07**	0,19	7,99**
BXC	8	16,68	0,79	1921,16	5,33**	0,12	4,78**
AXBXC	16	21,66	1,02	1116,46	3,09**	0,07	2,77**
HATA	45	21,10		360,46		0,02	

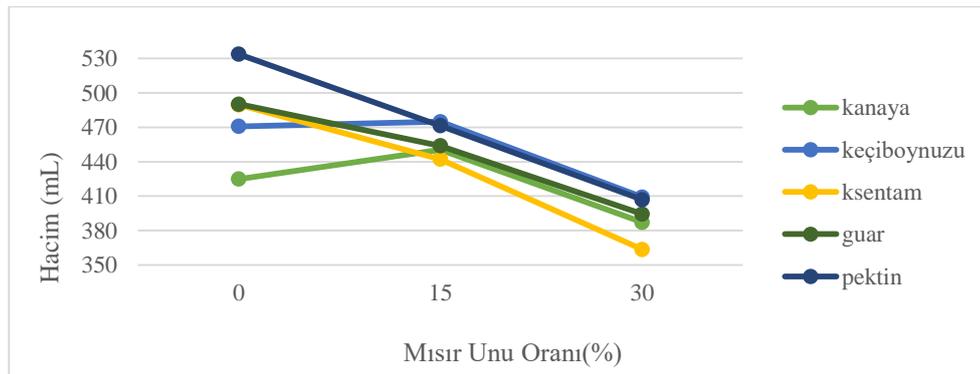
* p<0,05 düzeyinde önemli

** p<0,01 düzeyinde çok önemli



Şekil 1. Üretilen ekmeklerin kütlelerini etkileyen mısır unu oranı ve gam oranı etkileşimi

Şekil 1’de incelendiğinde gam kullanılmayan ekmeklerde mısır unu oranı arttıkça ağırlığın arttığı gözlenmektedir. %1 ve %2 oranlarında gam kullanılan ekmeklerde ise mısır unu oranı %0’dan %15’e yükseltildiğinde ağırlığın azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 2. Üretilen ekmeklerin hacimlerini etkileyen mısır unu oranı ve gam çeşidi etkileşimi

Şekil 2’de pektin, guar ve xantham gum ilave edilen ekmeklerde ise mısır unu oranı arttıkça hacmin azaldığı görülmektedir.

Mısır unu katkısı arttıkça kütle değerinin arttığı fakat hacim değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Çünkü mısırlı ekmeklerde depo proteini olarak zein baskın gelmektedir. Sağlam bir hamur yapısının oluşmamasından dolayı düşük hacimli daha yoğun ekmekler oluşmaktadır (Shukla ve ark., 2001). Ekmeklerin kütle ve hacim değerlerinde kontrol gruplarına en yakın değerleri ise %1 pektin ve %15 mısır unu seviyesi eklenen ürünler vermektedir. Glütensiz ekmek üretimlerinde ekmek kalitesinin sağlanabilmesi için gam kullanımı gerekliliği büyük önem arz etmektedir (Demirkesen, 2013).

Yapılan bir çalışmada mısır unu, mısır nişastası ve patates nişastası ile elde edilen ekmeklerde hacim artışını sağlamak için guar gamın kullanıldığı görülmektedir (Gambus ve ark., 2001). Yine başka bir çalışmada kek formülasyonlarının içerisine glütensiz un ve xanthan gum eklenmiştir. Sadece glütensiz un karışımı ile hazırlanan keklerde hacimlerinin ve viskozitelerinin düşük olduğu gözlenmiştir. %0,25 xanthan gum ilave edilen formüllerde ise ürünlerin sıkıştırma kuvveti ve yükseklik açısından buğday unu ile yapılan keklere benzer olduğu görülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde ise xanthan gum ilavesinin hamur viskozitesini ve kek yüksekliğinin arttırdığı aynı zamanda kalite özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir (Breckon ve ark., 2008).

Çalışmamızda ise hacim üzerindeki aynı etkileri pektin gamın verdiği görülmektedir. Benzer çalışmalarda da görüldüğü gibi gam kullanımının ürünlerin hacmi başta olmak üzere birçok kalite özelliklerini olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmıştır.

3.2. Ekmek İçlerine Ait L, a ve b Renk Değerleri

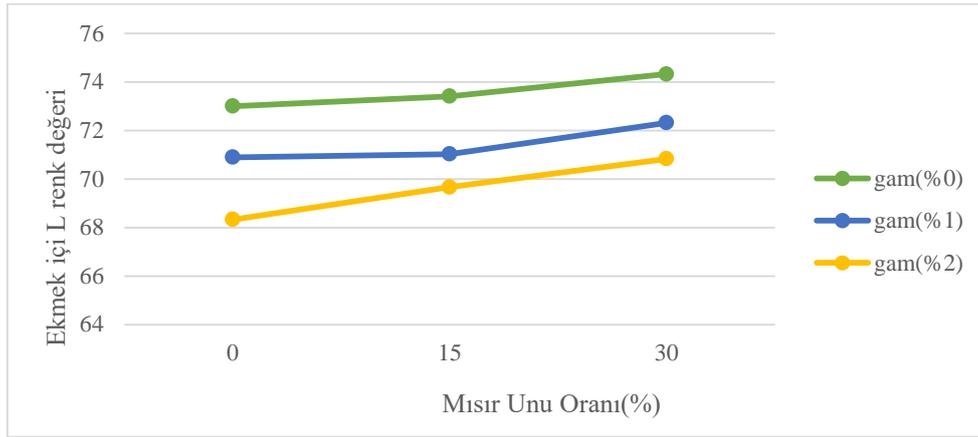
Tablo 2’de görüldüğü gibi L renk değerinde mısır unu seviyesi çok önemli ($p < 0,01$) derecede, gam seviyesi ise önemli derecede ($p < 0,05$) etkili olmuştur. Mısır unu seviyesi a renk değerinde çok önemli ($p < 0,01$) derecede etkili olurken, mısır unu seviyesi, gam seviyesi ve mısır unu seviyesi x gam seviyesi interaksyonu b renk değerinde çok önemli ($p < 0,01$) derecede etkili olmuştur.

Tablo 2. Ekmek içlerine ait renk değerlerinin varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	L			a		b	
	S	KO	F	KO	F	KO	F
Mısır Unu Seviyesi(%)(A)	2	111,63	20,17**	0,46	9,96**	1727,05	820,56**
Gam Çeşidi(B)	4	5,95	1,08	0,02	0,52	0,86	0,41
Gam Seviyesi(%)(C)	2	27,07	4,89*	0,11	2,49	42,35	20,12**
AxB	8	1,02	0,18	0,02	0,38	0,4	0,19
AxC	4	2,05	0,37	0,02	0,39	20,26	9,63**
BxC	8	3,09	0,56	0,06	1,37	0,63	0,29
AxBxC	16	0,97	0,18	0,04	0,78	0,64	0,31
HATA	45	5,53		0,05		2,11	

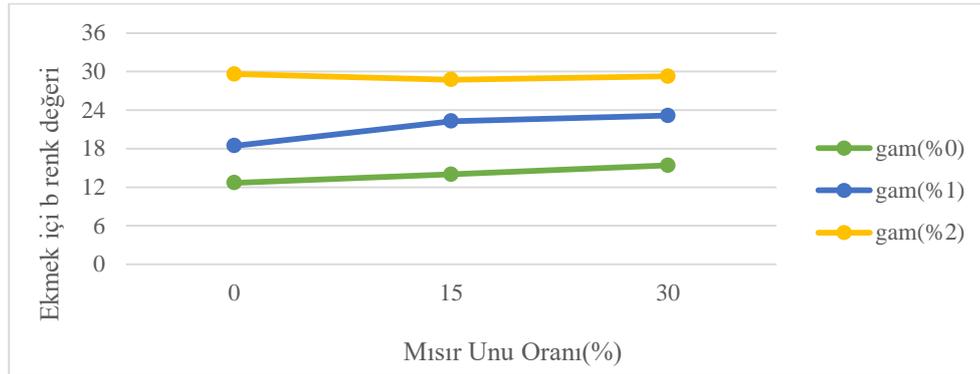
* $p < 0,05$ düzeyinde önemli

** $p < 0,01$ düzeyinde çok önemli



Şekil 3. Ekmek içinin L renk değerini etkileyen mısır unu oranı ve gam oranı etkileşimi

Şekil 3’de görüldüğü gibi mısır unu oranı %30 olan ve gam kullanılmayan ekmek içlerinde en yüksek L renk değeri elde edilmiştir. İlave edilen mısır unu oranı arttıkça ve gam oranı azaldıkça renkte açılma gözlenmiştir. Yapılan bir çalışmada yenilebilir kaplama malzemesi olarak mısır unlarının bazı kalite özellikleri ölçülmüştür. Renk özelliklerine bakıldığında mısır unlarının genelde daha açık renkli sonuçlar verdikleri belirtilmiştir (Kılınççeker ve Hepsağ, 2010).



Şekil 4. Ekmek içinin b renk değerini etkileyen mısır unu oranı ve gam oranı etkileşimi

Şekil 4 incelendiğinde en yüksek b renk değeri mısır unu oranı %0 ve gam oranı %2 olan ekmek içlerinde görülmüştür. Bu durumda mısır unu olmadan gam ilavesi ile de sarı renk pigmentlerinin arttığı söylenebilir.

Mısır unu katkısı arttıkça ekmek içinin L renk değerinde azalma, +b renk değerinde artış görülmektedir. Gam seviyesi arttıkça L, a ve b renk değerleri de artmaktadır. Ekmek içlerinde kontrol gruplarına en yakın değerleri ise; L renk değerinde %1 guar gam ve %2 pektin gam ve %15 mısır unu seviyesi eklenen ürünler, a renk değerinde %1 pektin ve %30 mısır unu seviyesi eklenen ürünler, b renk değerinde ise %1 guar gam ve %0 mısır unu seviyesi eklenen ürünler vermektedir.

Yapılan bir çalışmada da Fransız ekmeğine benzer glutensiz ekmek üretmek için pirinç unu, mısır unu, patates nişastası, mısır nişastası, maya, tuz, bitkisel yağ ve su kullanarak denemeler yapılmıştır.

Bunlara ilave olarak %1 karboksimetil selüloz, %1,9 guar gam, %2,3 hidroksipropil metil selüloz, %0, xantham gum, %5 karabuğday unu, %5 yumurta tozu, %5 peynir altı suyu tozu eklenerek farklı ürünler üretilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde guar gam ve hidroksipropil metil selüloz kullanılan örneklerde hacim ve yumuşaklıkta artış gözlenmiştir. Sadece guar gam ilave edilen örneklerde Fransız ekmeğine yakın renk ve gözenek yapısı tespit edilmiştir (Mazaizeve ve ark., 2009). Çalışmamızda da görüldüğü üzere ürünlere guar gam ve pektin gam eklenmesi renk değerlerini olumlu yönde etkilemektedir.

3.3. Ekmeklerin TPA Analizlerinden Yapışkanlık, Sertlik ve Elastikiyet Değerleri

3.3.1. Yapışkanlık

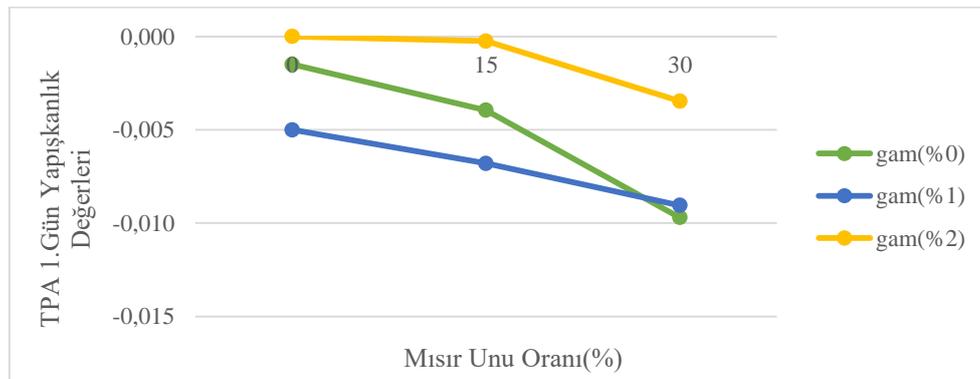
Tablo 3'te görüldüğü gibi F değerinde mısır unu seviyesi, gam çeşidi ve gam seviyesi 1. ve 2. gün için de çok önemli derecede etkili olduğu, mısır unu seviyesi x gam çeşidi x gam seviyesi interaksyonu ise 1.günde önemli derecede etkili olduğu görülmektedir. Gam çeşidi x gam seviyesi interaksyonu 1.günde ve 2.günde çok önemli derecede etkili olmaktadır.

Tablo 3. Ekmeklerin 1. ve 2. gün yapışkanlığa ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S	Yapışkanlık			
		1.Gün		2.Gün	
		KO	F	KO	F
Mısır Unu Seviyesi (%) (A)	2	0	14,3**	26,65	579,79**
Gam Çeşidi (B)	4	0	8,1**	5,86	127,52**
Gam Seviyesi (%) (C)	2	0	14,72**	2,63	57,24**
AXB	8	3,2E-5	1,95	5,86	127,54**
AXC	4	1,4E-5	0,86	2,63	57,31**
BXC	8	9,62E-5	5,87**	1,73	37,70**
AXBXC	16	3,63E-5	2,21*	1,73	37,69
HATA	45	1,63E-5		0,04	

* p<0,05 düzeyinde önemli

** p<0,01 düzeyinde çok önemli



Şekil 5. Ekmeklerin TPA yapışkanlık 1. gün değerini etkileyen mısır unu oranı ve gam oranı etkileşimi

Şekil 5’de mısır unu oranı arttıkça yapışkanlık değerlerinin azaldığı, en düşük yapışkanlığın %0 gam oranında ve %30 mısır unu seviyesinde olduğu görülmektedir. Gam Oranı %2 olan ekmeklerde mısır unu seviyesinin %30’a çıkarılmasıyla yapışkanlık değerinde artış olmaktadır.

Mısır unu ve gam katkılı ekmeklerde mısır unu seviyesi ve gam seviyesi arttıkça 1. gün yapışkanlık değerlerinin pozitif olarak arttığı görülmektedir. 2. gün mısır unu ve gam katkısındaki artış yapışkanlık değerlerini olumsuz etkilemektedir. Özellikle xantham gumın ekmeğin özelliklerini iyileştirdiği ancak oranı arttıkça olumsuz etki gösterdiği bilinmektedir (Hayıt, 2018). Depolama süresi arttıkça yapışkanlık değerlerinin olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir. Yapışkanlık değerlerinin ürünün nem seviyesine bağlı olduğu ve depolama süresinin artması ile nem seviyesindeki düşüşten dolayı değerler azalma eğilimi göstermektedir (Yalçın ve Şeker, 2016).

Ahmed ve Thomas (2017) tarafından yapılan çalışmada buğday ununa xantham gum, guar gamın β -glukan diyet lifi ilave edilmiştir. Ekmeğin bayatlama, hamurun yapışkanlık ve uzayabilirlik özellikleri incelenmiştir. %0,125-0,5 aralığında ilave edilen gamların olduğu formülasyonlarda hamurda uzayabilirlik ve yapışkanlık özellikleri benzer sonuçlar göstermiştir. 0,25g/100g gam ilavesi ile daha kabul edilebilir hamur yapısı olduğu gözlenmiştir.

3.3.2.Sertlik

Tablo 4’de 1.gün ve 2.gün TPA sertlik değerlerinde mısır unu seviyesinin (%0, %15, %30), gam çeşidinin ve gam seviyesinin (%0, %1, %2) çok önemli derecede etkili olduğu görülmektedir.

Tablo 4. Ekmeklerin 1. ve 2. gün sertliğe ait varyans analiz sonuçları					
Varyasyon Kaynakları	S	Sertlik(N)			
		1.Gün		2.Gün	
		KO	F	KO	F
Mısır Unu Seviyesi (%) (A)	2	132,84	150,35**	175,54	78,32**
Gam Çeşidi (B)	4	29,53	33,42**	46,19	20,61**
Gam Seviyesi (%) (C)	2	97,69	110,57**	201,48	89,89**
AXB	8	5,67	6,42**	3,84	1,71
AXC	4	3,47	3,93**	15,17	6,77**
BXC	8	14,85	16,81**	16,88	7,53**
AXBXC	16	4,03	4,56**	3,49	1,56
HATA	45	0,88		2,24	

* p<0,05 düzeyinde önemli

** p<0,01 düzeyinde çok önemli

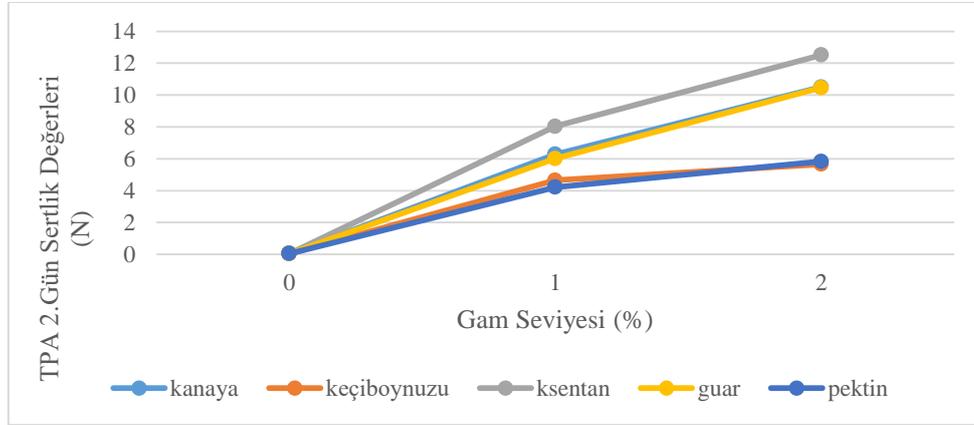
Tablo 5’te verilen sonuçlara göre mısır unu seviyesi arttıkça sertliğin arttığı görülmektedir. Mısır ununda gluten bulunmadığından dolayı mısır unu ilaveli ekmeklerde gaz tutma kapasitesi çok düşüktür. Pişirme sonucunda ise daha düşük hacimli ürünler elde edilmektedir (Özkaya ve Özkaya,

1992). Düşük hacim daha yoğun bir yapıya neden olmakla birlikte analiz sırasında gösterilen kuvvete karşı direnç oluşturmaktadır (Köten ve Ünsal, 2021).

Tablo 5. Ekmeklerin mısır unu değişkenine ait 1. Ve 2. Gün TPA analiz sonuçlarından sertlik ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma test sonuçları

Mısır Unu Seviyesi (%)	N	Sertlik (N)			
		1.Gün		2.Gün	
		Ortalama	SD	Ortalama	SD
0	30	3,37	±2,07a	4,14	±2,47a
15	30	4,93	±1,58b	5,95	±2,53b
30	30	7,54	±3,7c	8,93	±4,57c

*Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (p<0,05)



Şekil 6. Ekmeklerin TPA sertlik 2. gün değerini etkileyen gam oranı ve gam çeşidi etkileşimi

Şekil 6'da görüldüğü üzere 2.gün sertlik sonuçlarında en yüksek değer %2 seviyesinde xanthan gumdur. Bütün gam çeşitlerinde gam seviyesi arttıkça sertlik değerlerinin de arttığı görülmektedir.

Shiraldi ve ark. (1996), yaptıkları çalışmada kullanılan hidrokoloidlerin ekmek kalitesini iyileştirdiği ve nişasta retrogradasyonunu geciktirdiğini gözlemlemişlerdir. Fakat ekmeğin bayatlama hızında etkisi olmadığı ve su tutma kapasitesi yüksek olan hidrokoloidlerin ekmeğin sertleşme hızını arttırdığını da belirtmişlerdir.

Çalışmamızda ise mısır unu seviyesi ve gam seviyesindeki artış 1. gün analiz sonuçlarında sertlik değerlerini olumlu etkilemiştir. 2. gün mısır unu ve gam seviyesindeki artış sertliği olumsuz etkiler. 24 saat ve 48 saat depolanan ekmeklerin sertliğinin, saklama süresi arttıkça arttığı gözlemlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada glutensiz ekmeklerin sertlik değerleri 24 ve 72 saatlik depolama sonrasında ölçülmüştür. Depolama süresine bağlı olarak sertlik değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir (Doğan, 2012).

elastikiyetin önemli derecede azaldığı görülmüştür. Ayrıca mısır unu ilavesinin ürünlerde sertliği arttırdığından dolayı esnekliği düşürdüğü belirtilmiştir (Köten ve Ünsal, 2021).

Yüksel (2019) tarafından yapılan çalışmada buğday ununa hidrokolloid ilave edilerek elde edilen hamurların reolojik özellikleri ve sorasında elde edilen ekmeklerin tekstür profil analizleri incelenmiştir. Hamurlarda viskozite değerleri azalırken, elastikiyet oranlarında artış gözlenmiştir. Çalışmamızda ise şekil 7'de görüldüğü gibi gam oranı ile birlikte mısır unu seviyesi arttıkça elastikiyetin azaldığı görülmektedir. Mısır unu ilavesi olmayan ürünlerde gam kullanımının elastikiyeti olumlu yönde etkilerken, mısır unu kullanımı arttıkça elastikiyet değerlerinde düşüş olduğu görülmektedir.

4. Sonuç

Yapılan çalışmada mısır unu ve gam katkılı üretilen ekmeklerde kütle, hacim ve spesifik hacim ölçümleri, ekmek içi renk değerlerinin ölçümü ve tekstür analizlerinden yapışkanlık, sertlik ve elastikiyet değerlerinin ölçümü yapılmıştır. Sertlik değeri; ekmeğin kuvvet altındaki deformasyonu için gerekli olan gücü ifade eder. Duyusal olarak ise dişler ile örneği sıkıştırmak için gerekli gücü tanımlar, birimi Newton (kg.m/s^2) 'dur. Yapışkanlık değeri; ilk sıkıştırmadan sonra eğer oluştu ise negatif alana işaret etmektedir. Besin yüzeyi ile besinlerin ilişkide olduğu dil, diş, damak gibi yüzeylerin arasındaki çekim kuvvetlerine karşı koymak için gerekli olan güçtür, birimi N.s' dir. Elastikiyet değeri; ilk sıkıştırma yapıldıktan sonra ürünün eski yüksekliğine ne kadar çıkabildiğini ifade eder. İkinci sıkıştırmada ürün yüksekliğinin, ürünün orijinal yüksekliğine bölünmesiyle bulunur (Ertaş ve Doğruer, 2010).

TPA değerlerinin analiz sonuçlarına bakıldığında; kontrol grubuna yakın değerleri %15 mısır unu seviyesinde guar gam ve karaya gam katkılı ekmeklerin verdiği görülmektedir. Çınar ve Dizlek (2018) tarafından yapılan çalışmada da kek hamurlarına guar ve xanthan gum farklı oranlarda (%0,15, %0,30, %0,45, %0,60 ve %0,75) ilave edilerek son üründe kalitesine etkileri incelenmiştir. Hamur yoğunluğu, pişme kaybı, hacim, özgül hacim ve tekstürel özellikleri açısından belirgin farklılıklar gözlenmiştir. Guar ve xanthan gumun %0,30-0,45 oranlarında kek formülasyonlarına eklendiğinde başarılı sonuçlar elde edildiği rapor edilmiştir.

Ekmek içi renk değerleri sonuçlarına bakıldığında ise xanthan gum ve pektin kullanılan ekmeklerin genel olarak en iyi değerleri %15 mısır unu düzeyinde verdiği sonucuna varılmıştır. Mısır unu kullanımı ölçülen renk değerlerini etkilemektedir.

Formülasyonlarda kullanılan xanthan gum, guar gam ve pektinin ekmek yapımında hamurun kolay işlenmesine yardımcı olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle yoğurma ve şekil verme sırasında xanthan gumun akış özelliği sayesinde topaklaşma önlenmekte ve hamur homojenitesi gelişmektedir. Bunun sonucunda ürünün hacmi artarken pişmiş ürünlerde uniform gözenek yapısını sağlamaktadır (Vardar, 2017). Glütensiz makarnalar ile yapılan bir çalışmada da formülasyona modifiye nişasta, xanthan gum ve keçiyoynuzu gam ilave edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde elde edilen ürünlerin buğday unu

kullanılarak üretilen makarnalar ile büyük ölçüde benzerlik gösterdiği ve hamurun işlenmesini kolaylaştırdığı belirtilmiştir (Huang ve ark., 2001).

Pektin ve guar gam gibi hidrokolloidlerin formülasyonlara eklenmesi; glüten ağına benzer ağ oluşturma, doku özelliklerinin iyileştirme, kıvamı arttırma, emülsiyonları stabilize etme ve son ürün kalitesini arttırma gibi özelliklerinden dolayı glutensiz fırıncılık ürünlerinde tercih edilmektedir (Turkut, 2015). Gambus ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada da mısır unu, mısır nişastası ve patates nişastası ile elde edilen ekmeklerde hacim artışını sağlamak için guar gamın kullanıldığı görülmektedir.

Teşekkür

PRJ2016/248 numaralı projeye desteklerinden dolayı Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynakça

- Ahmed J., Thomas L., Effect of xanthan and guar gum on the pasting, stickiness and extensional properties of brown wheat flour/ β -glucan composite doughs, *LWT* 2018; 87: 443-449.
- Algül I. Mısır ununda aflatoksin, okratoksin a ve ağır metal içeriklerinin belirlenmesi ve kemometrik olarak değerlendirilmesi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- Anıl M., Durmuş Y., Tarakçı Z. Farklı gamlar içeren mısır unlu ve fırınlanmış mısır unlu tarhanaların viskozitelerinin kıyaslanması. *Ordu Üniversitesi Bilim Teknik Dergisi* 2016; 6(2): 128-135.
- Bozdoğan N. Glutensiz kek formülasyonlarında hidrokolloid ve diyet lifi kullanımının hamur reolojisi ve kek kalitesi üzerine olan etkilerinin incelenmesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- Breckon DN., Garrison SJ., Gee DL. A gluten-free flour mix is a successful substitute with the addition of xanthan gum in a yellow cake, *Journal of the American Dietetic Association* 2008; 103(9): 207.
- Çınar B., Dizlek H. Farklı tip ve düzeylerde hidrokolloid kullanımının sufle kek kalitesine etkisi. *Gıda* 2018; 43, 1100–1115.

- Demirkesen I. Kızılötesi-mikrodalga kombinasyonlu fırın için glutensiz ekmek formülasyonlarının geliştirilmesi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Doktora Tezi, 2013.
- Demirtaş Ö. Keçiboynuzu çekirdeklerinden gam üretim yollarının araştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- Doğan H. Ekmek teknolojisinde yapıyı etkileyen hidrokolloidlerin reolojik ve mikroskopik yöntemlerle incelenmesi. Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- Elgün A., Ertugay Z., Certel M., Kotancılar HG. Tahıl ve ürünlerinde analitik kalite kontrolü ve laboratuvar uygulama kılavuzu (Düzeltilmiş 3. Baskı). Atatürk Üniversitesi Yayın No: 867, Ziraat Fakültesi Yayın No: 335, Ders Kitapları Serisi No: 82; 245, 2002.
- Ergin A. Çölyak hastalarına özel bisküvi, erişte ve pide üretimi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- Gambus H., Nowatra A., Ziobro R., Gumul D., Sikara M. The effect of use of guar gum with pectin mixture in gluten-free bread, *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities* 2001; 4: 2.
- Gültekin F., Akın S., Elgün A. Ekmek hakkında güncel bir değerlendirme: sağlık etkileri, gıda katkı maddeleri ve helallik sorunu. *Journal of Halal Life Style* 2019; 1(1): 17.
- Gwirtz J., Casal M. Processing maize flour and corn meal food products. *Annals of the New York Academy of Sciences* 2014; 1312(1); 66-75.
- Hayıt F. Çölyak hastalarına yönelik kısmi pişirilerek dondurma yöntemi ile glutensiz ekmek üretimi ve kalitesinin araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Yüksek Lisans Tezi, 2018.
- Huang JC., Knight S., Goad C. Model prediction for sensory attributes of non-gluten pasta, *Journal of Food Quality* 2001; 24: 495-511.
- İşleroğlu H., Dirim SN., Kaymak Ertekin F. Gluten içermeyen, hububat esaslı alternatif ürün formülasyonları ve üretim teknolojileri. *Ege Üniversitesi Gıda Dergisi* 2009; 34(1): 29-36.
- Ildız N. Emülgatörlerin glutensiz ekmek üretiminde kullanılma olanaklarının araştırılması. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Iğdır, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- Kılınççeker O., Hepsağ F. Kaplama malzemesi olarak mısır unlarının bazı kalite özelliklerinin belirlenmesi. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi* 2010; 5(2): 20-27.
- Kotancılar HG. Laboratuvar teknikleri ve enstrümental analiz uygulama kılavuzu. Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ders Yayınları 2015; 245: 245.
- Köten M., Ünsal AS. Mısır unu ilavesinin pandispanya tipi keklerin marfogeometrik, fonksiyonel ve tekstürel özelliklerine etkisi. *Harran Tarım ve Gıda Bilimi Dergisi* 2021; 25(2): 172-184.
- Mezaize S., Chevallier S., Bail L., Lamballerie MD. Optimization of gluten-free formulations for frenchstyle breads. *Journal of Food Science* 2009; 74(3): 140-146.

- Özkaya B., Özkaya H. Mısır katkılı unların teknolojik özelliklerine vital gluten ve SSL'nin (Na-Stearoyl-2-Lactilate) etkileri. A.Ü. Ziraat Fakültesi, Gıda Bilimi Ve Teknolojisi Bölümü, Gıda, 1992; 17(6): 419-426.
- Ryu HS., Park NE., Lee KH. Effect of dietary fiber on the in-vitro digestibility of fish protein. J. Korean Soc Food Nutr. 1992; 21(3): 255-262.
- Schiraldi A., Piazza L., Brenna O., Vittadini E. Structure and properties of bread dough and crumb. Journal of Thermal Analysis 1996; 47: 1339–1360.
- Shukla R., Cheryan M. Zein: the industrial protein from corn. Industrial Crops and Products 2001; 13(3): 171-192.
- Sungur B. Ekmek yapımında hidrokolloidlerin kullanılması. Journal of Tourism and Gastronomy Studies 2018; 6(1): 41-53.
- Şahin S. Türkiye'de mısır ekim alanlarının dağılışı ve mısır üretimi. Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi 2001; 21(1): 73-90.
- Turkut GM. Ekşi maya ile glutensiz ekmek üretiminde hamur reolojisi ve ürün özelliklerinin belirlenmesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- Yalçın MY. Şeker M. Effect of salt and moisture content reduction on physical and microbiological properties of salted, pressed and freeze dried turkey meat. LWT-Food Science and Technology 2016; 68: 153-159.
- Yıldız N., Bircan H. Araştırma ve deneme metotları. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları 2003; 266.
- Yılmaz Y., Doğan İ. Glutensiz ekmek karışımlarının kalite ve bileşenler yönünden değerlendirilmesi. Gıda Dergisi 2015; 40(6): 335-342.
- Yüksel F. Agar ve selüloz gam ilavesinin kavılca un ve ekmeğinin reolojik ve dokusal özellikleri üzerine etkisi, Iğdır Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi 2019; 9(2): 855-861.
- Vardar US. Patates lifinin karakterizasyonu ve glutensiz ekmeğin tekstürel ve teknolojik özelliklerine etkisi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Yüksek Lisans Tezi, 2017.



A Note on a Special Metric Space with Triple Fixed Points

Özen ÖZER^{1*}

¹ Department of Mathematics, Faculty of Science and Arts, Kırklareli University, 39100, Kırklareli, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0001-6476-0664>

*Corresponding Author: ozenozer39@gmail.com

Research Article

Article History:

Received: 18.08.2022

Accepted: 20.12.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

C*-algebra

Triple fixed point

Contraction mapping

Complete metric space

Fixed point theory

Cauchy sequence

ABSTRACT

A number satisfying the equation $a = h(a)$ is called a fixed point of the function h since it doesn't change upon application of a map as geometrically. As an example, the function given by $a^2 = h(a)$ for all a has the two fixed points 0 and 1. Specifically, an element (a,b,c) is called a triple fixed point of h . H satisfies some conditions such as $h(a,b,c) = a$, $h(b,a,b) = b$, and $h(c,b,a) = c$. In this paper, we introduce a tripled fixed point theory in C*-algebra valued metric space and provide several results. We demonstrate existence and uniqueness of triple fixed point in a such space. In addition, we provide some examples to illustrate our results.

Üçlü Sabit Noktalı Özel Bir Metrik Uzay Üzerine Bir Not

Araştırma Makalesi

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 18.08.2022

Kabul tarihi: 20.12.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

C*-cebiri

Üçlü sabit nokta

Büzülme dönüşümü

Tam metrik uzayı

Sabit nokta teorisi

Cauchy dizisi

ÖZ

$a = h(a)$ denklemini sağlayan a sayısına h fonksiyonunun sabit noktası denir, çünkü geometrik olarak bir dönüşümün uygulanmasıyla değişmez. Örnek olarak, tüm a değerleri için $a^2 = h(a)$ ile verilen fonksiyon, 0 ve 1 olmak üzere iki sabit noktaya sahiptir. Spesifik olarak, h fonksiyonu, $h(a,b,c) = a$, $h(b,a,b) = b$ ve $h(c,b,a) = c$ gibi bazı koşulları sağlıyorsa, bir (a,b,c) elemanına h fonksiyonunun üçlü sabit noktası denir. Bu makalede, C* cebir değerli metrik uzayda üçlü sabit nokta teorisini tanıtıyoruz ve bunun için bir kaç sonuç elde ediyoruz. Böyle bir uzayda üçlü sabit noktanın varlığını ve tekligini gösteriyoruz. Ek olarak, sonuçlarımızı göstermek için bazı örnekler sunuyoruz.

To cite: Özer Ö. A Note on a Special Metric Space with Triple Fixed Points. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1285-1295.

1.Introduction

After working on concepts of cone or C*-algebra valued metric space, lots of consequences on the theory of fixed point have been considered/proved in such space as some references contained therein.

“Fixed point Theory and Application” (by Agarwal et al, 2001) is a fundamental book for fixed point theory in the literature. In this book, basic and useful results such as Banach's contraction theorem,

different types of contraction mappings, applications of them in analysis, topology or applied mathematics are given along with plenty of examples.

Borcout (2012) worked on the problem as a triple coincidence of mappings and tripled common fixed points in the partially ordered metric space and established useful resultants in 2012.

Berinde and Borcout (2011) also extended some results on coupled fixed theorems by considering notations of tripled fixed points considering non-linear mappings in non-totally ordered complete metric spaces.

Ciric (1981) considered Edelstein's contractive mapping theorem and took steps in the direction to make a sweeping statement in the other way on complete and compact metric spaces.

Cosentine (2014) with his colleagues introduced a common fixed point on ordered or normal cone metric space and provided some examples for the theory of integral equations. Also, they gave numerical examples of integral equation theory in other works too.

Jha (2002) prepared the survey works on some applications of Banach contraction Principle such as the theory of the differentiable, the system of linear algebraic equations or O.D.E, theory of integral equations in 2002. His important discoveries about the connection between differential equations and fixed point theory led him to solve some initial value problems by using the Banach contraction mapping principle.

Lin (2001) prepared a book on the theory C^* -algebras related to systems of dynamics, quantum mechanics, representation of operator theory, etc strongly... López (2017) explained some basic notations on metric spaces, the Banach contraction mapping and fixed point theory in his lecture notes. Gholamian and his colleagues (2017) demonstrated a new type of improved metric spaces considering the concept of b_2 and C^* -algebra valued metric spaces. They also obtained entity and unicity solutions for a kind of integral equations. Harandi (2013) also proved several important statements on the coupled fixed points using quasi-contraction type mapping for s metric space.

The book by Murphy (1990) has made a contribution worthy of note insights related to the fields of fundamental theorems of the theory for operators, Kaplanski's theorem of density, K -theory, a product of tensors, theory of representation with C^* -algebras.

Wnag and Guo (2011) introduced c -distance on a cone metric space and also, obtained new results on common fixed point theorems.

The main idea of Srinuvasa et al. (2019) was to initiate bipolar metric space and found out the existence and uniqueness of tripled fixed point results for covariant mapping with some numerical examples in 2019.

Ma, Jiang and Sun (2014) studied the mappings related to C^* -valued metric spaces and introduced many theorems on fixed points for such spaces. They laid out a new kind of metric space and proved several theorems for fixed points with self-maps of contractive or expansive conditions on such spaces.

Later on, many other authors also studied the entity of fixed points for self-mappings with contractive-type conditions. Özer and Omran (2016- 2019) studied C^* -algebra valued metric spaces and presented several kinds of fixed point theorems in varieties of metric spaces.

Tomar et al. (2021) presented three different results on fixed point theory with different spaces in 2021. In their first result, they established common fixed point results of two maps holding Hardy-Roger type contraction in complete partial metric space with some conditions. Also, they considered solving a Cantilever Beam problem using their results. Their second result was prepared on the results of C^* Algebra valued metric spaces to show why such metric space results cannot be brought into existence from generalized results in other spaces with illustrates. In their third paper (published in 2021) they introduced C^* -algebra valued partial metric space with contractiveness and expansiveness to elicit the fixed point results in the most generalized environment and they generalized many existing results to solve integral or operator equations.

For a survey of tripled fixed point theorems and related topics, we refer the readers to all references.

In this work, the general concept of C^* -Algebra valued metric space is presented. Using the results from the preliminaries section, a function is defined and proved that it has unique triple fixed points in such space. A new general example is prepared to support our main theorem. Also, some special outcomes are obtained from these results and extra two numerical examples (one satisfies our results but another doesn't) are given to discuss the obtained results in this work.

2.Preliminaries, Materials and Method

Definition 2.1. (Özer and Omran, 2016) Let V be a C^* -algebra. It is defined that V is a Banach algebra over the set of complex numbers with a map $\alpha \rightarrow \alpha^*$ ($\alpha \in V$) if it holds the followings:

1. $\alpha^{**} = \alpha, \forall \alpha \in V$ (Involution property)
2. $(\alpha + \beta)^* = \alpha^* + \beta^*$ and $(\alpha\beta)^* = \alpha^*\beta^*$ for all α, β in V .
3. For every complex number λ and every α in V , we have $(\lambda\alpha)^* = \lambda\alpha^*$.
4. For all α in V , we have $\|\alpha\alpha^*\| = \|\alpha\|\|\alpha^*\|$.

Also, V is defined as v^* - algebra if the above first three identities are satisfied and the last identity is equivalent to $\|\alpha\alpha^*\| = \|\alpha\|^2$ named as the C^* -identity.

Definition 2.2. (Özer and Omran, 2017) Let V and W be C^* -algebras. Then, the operator $H : V \rightarrow W$ is a C^* -homomorphism if conditions are performed as follows:

- i. $H(\alpha^*) = (H(\alpha))^*$
- ii. $H(\alpha\beta) = H(\alpha)H(\beta)$ for all α, β in V .

C^* -homomorphism is called as C^* -identity if any homomorphism (defined from C^* -algebra to C^* -algebra) is bounded with the norm ≤ 1 .

From the literature, we can give following basic and simple examples too:

Example 2.3.

(1) If $M_s(\mathbb{C})$ is considered as the set of all square matrices $s \times s$ over the set of the complex numbers with the involution conjugate transpose, then $M_s(\mathbb{C})$ is determined as a C^* -algebra.

(2) Let \mathbb{R} be a Hilbert space. If γ^* is the dual of the operator, then $\gamma : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ becomes also a C^* -algebra for the set of all bounded operators $\mathfrak{B}(\mathbb{R})$.

Definition 2.4. (Özer and Omran, 2016) Let V be a C^* -algebra and α be self-adjoint element ($\alpha^* = \alpha$) for α in V . Thus, α is named as a positive element if $\sigma(\alpha)$ (spectrum of α) is a positive real number.

Additionally, if α is a positive element, then it is denoted as $\alpha \geq 0$ and it is supposed that $V_+ = \{\alpha \in V : \alpha \geq 0\}$ is named as a positive set of V .

Lemma 2.5. (Özer and Omran, 2019) Let V be a C^* -Algebra. Then, the followings are correct;

1. Let $\alpha \in V$ be normal. Then, $\alpha\alpha^* \geq 0$.
2. Let $\alpha \in V$ be a self adjoint and $\|\alpha\| \leq 1$. Then, $\alpha \geq 0$
3. Let $\alpha, \beta \in V_+$. Then, $\alpha + \beta \in V_+$.
4. V_+ is closed in V .

Remark: Let $\alpha, \beta \in V_+$ then, it can be defined $\alpha \leq \beta$ for $\alpha - \beta \geq 0$ and obtained that (V_+, \leq) is a partially ordered relation. If we consider that V is a C^* -algebra with a unit element, then we get $\|\alpha\| \leq \|\beta\|$ under the restriction $0 \leq \alpha \leq \beta$ for all $\alpha, \beta \in V$. Besides, the positive element in a C^* -algebra is called as normal.

C^* -algebra valued metric space started to be considered by Ma who also worked on the self-mapping theorem of fixed points. In this part, after introducing several other notifications, the C^* -algebra valued metric space is discussed. Moreover, the triple fixed point theory is presented.

Definition 2.6. (Ma et al. 2014) Let X be a set ($X \neq \emptyset$), V be a C^* - algebra and d be a function defined from $X \times X$ to V_+ . If the following given circumstances are provided, then triple (X, V, d) is named as C^* - algebra valued metric space.

1. $d(\alpha_1, \alpha_2) = 0$ if and only if $\alpha_1 = \alpha_2$.
2. $d(\alpha_1, \alpha_2) = d(\alpha_2, \alpha_1)$.
3. $d(\alpha_1, \alpha_2) \leq d(\alpha_1, \alpha_3) + d(\alpha_3, \alpha_2)$, for any $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ in X .

Definition 2.7. (Ma et al. 2014) Let (X, V, d) be a C^* -algebra valued metric space and also α_n be a sequence in X . α_n is converged to α in X for delivered $\epsilon > 0$, if there exists a natural number η in the set of natural numbers such that $\|d(\alpha_n, \alpha)\| \leq \epsilon, \forall n, m > \eta$.

Definition 2.8. (Ma et al. 2014) Let (X, V, d) be a C^* -algebra valued metric space and α_n be a sequence in X . α_n is a called as Cauchy sequence in space X for given $\epsilon > 0$, if there is an existence η in \mathbb{N} , such that $\|d(\alpha_n, \alpha_m)\| \leq \epsilon, \forall n, m > \eta$.

Definition 2.9. (Ma et al. 2014) The tripled C^* -algebra valued metric space (X, V, d) is completed if every Cauchy sequence converges in X .

Example 2.10. Let X be a Banach space. The triple C^* -algebra valued metric space (X, V, d) will be completed with metric d defined as $d(\alpha_1, \alpha_2) = \|\alpha_1 - \alpha_2\|h$, for all α_1, α_2 in X and h in V_+ .

Definition 2.11. (Ma et al. 2014) Let (X, V, d) be a C^* -algebra valued metric space. The operator $\delta: X \rightarrow X$ is called to be contractive on X if there comes into being $\alpha \in V, \|\alpha\| \leq 1$ and holds the following inequality:

$$d(\delta(\mu_1), \delta(\mu_2)) \leq \alpha^* d(\mu_1, \mu_2) \alpha, \quad \text{for all } \mu_1, \mu_2 \text{ in } X.$$

Example 2.12. Let $X = [-1, 1]$ and $V = \mathbb{R}^3$ be given with $\|(\mathfrak{Y}_1, \mathfrak{Y}_2, \mathfrak{Y}_3)\| = (|\mathfrak{Y}_1|, |\mathfrak{Y}_2|, |\mathfrak{Y}_3|)$. Putting an order on V as follows:

$$\begin{aligned} (\mathfrak{Y}_1, \mathfrak{Y}_2, \mathfrak{Y}_3) &\leq (\mathfrak{I}_1, \mathfrak{I}_2, \mathfrak{I}_3) \\ &\text{if and only if} \\ \mathfrak{Y}_1 &\leq \mathfrak{I}_1, \mathfrak{Y}_2 \leq \mathfrak{I}_2 \quad \text{and} \quad \mathfrak{Y}_3 \leq \mathfrak{I}_3. \end{aligned}$$

We have that (V_+, \leq) is partially order relation since $V_+ = V = \mathbb{R}^3$ (since V is finite dimensional space). Now assume $d: X \times X \rightarrow V_+$ is defined as: $d(\mathfrak{Y}_1, \mathfrak{Y}_2) = (|\mathfrak{Y}_1 - \mathfrak{Y}_2|, 0, 0)$.

Thus, (X, V, d) is obtained as C^* - algebra valued metric space.

3. Results and Discussion

Theorem 3.1. Assume that (X, V, d) is a C^* -algebra valued metric space and the mapping \mathcal{S} is defined from $X \times X \times X$ up to X and satisfying (1) as follows:

$$d(\mathcal{S}(\mu, \eta, \zeta), \mathcal{S}(\theta, \phi, s)) \leq \alpha d(\mu, \theta) \alpha^* + \beta d(\eta, \phi) \beta^* + \gamma d(\zeta, s) \gamma^* \quad (1)$$

for all $\mu, \eta, \zeta, \theta, \phi, s \in X$ and $\alpha, \beta, \gamma \in V_+$ such that

$$\|\alpha\| \leq \frac{1}{3}, \|\beta\| \leq \frac{1}{3}, \|\gamma\| \leq \frac{1}{3}.$$

Then, \mathcal{S} has a unicity triple fixed point.

Proof. Choose $\mu_o, \eta_o, \zeta_o \in X$ as follows:

$$\mu_1 = \mathcal{S}(\mu_o, \eta_o, \zeta_o), \eta_1 = \mathcal{S}(\eta_o, \zeta_o, \mu_o), \zeta_1 = \mathcal{S}(\zeta_o, \mu_o, \eta_o). \quad (2)$$

$$\mu_2 = \mathcal{S}(\mu_1, \eta_1, \zeta_1), \eta_2 = \mathcal{S}(\eta_1, \zeta_1, \mu_1), \zeta_2 = \mathcal{S}(\zeta_1, \mu_1, \eta_1). \quad (3)$$

$$\mu_m = \mathcal{S}(\mu_{m-1}, \eta_{m-1}, \zeta_{m-1}), \quad \eta_m = \mathcal{S}(\eta_{m-1}, \zeta_{m-1}, \mu_{m-1}), \quad \zeta_m = \mathcal{S}(\zeta_{m-1}, \mu_{m-1}, \eta_{m-1}) \quad (4)$$

$$\mu_{m+1} = \mathcal{S}(\mu_m, \eta_m, \zeta_m), \quad \eta_{m+1} = \mathcal{S}(\eta_m, \zeta_m, \mu_m), \quad \zeta_{m+1} = \mathcal{S}(\zeta_m, \mu_m, \eta_m) \quad (5)$$

From (1) and above equations, we have

$$\begin{aligned} d(\mu_{m+1}, \mu_m) &= d(\mathcal{S}(\mu_m, \eta_m, \zeta_m), \mathcal{S}(\mu_{m-1}, \eta_{m-1}, \zeta_{m-1})) \\ &\leq \alpha d(\mu_m, \mu_{m-1})\alpha^* + \beta d(\eta_m, \eta_{m-1})\beta^* + \gamma d(\zeta_m, \zeta_{m-1})\gamma^* \end{aligned}$$

In the same way, these equations are given as follows:

$$\begin{aligned} d(\eta_{m+1}, \eta_m) &= d(\mathcal{S}(\eta_m, \zeta_m, \mu_m), \mathcal{S}(\eta_{m-1}, \zeta_{m-1}, \mu_{m-1})) \\ &\leq \alpha d(\eta_m, \eta_{m-1})\alpha^* + \beta d(\zeta_m, \zeta_{m-1})\beta^* + \gamma d(\mu_m, \mu_{m-1})\gamma^* \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} d(\zeta_{m+1}, \zeta_m) &= d(\mathcal{S}(\zeta_m, \mu_m, \eta_m), \mathcal{S}(\zeta_{m-1}, \mu_{m-1}, \eta_{m-1})) \\ &\leq \alpha d(\zeta_m, \zeta_{m-1})\alpha^* + \beta d(\mu_m, \mu_{m-1})\beta^* + \gamma d(\eta_m, \eta_{m-1})\gamma^* \end{aligned}$$

Hence, following inequality is obtained.

$$\begin{aligned} d_{mm} &\leq \alpha d(\mu_m, \mu_{m-1})\alpha^* + \beta d(\eta_m, \eta_{m-1})\beta^* + \gamma d(\zeta_m, \zeta_{m-1})\gamma^* + \alpha d(\eta_m, \eta_{m-1})\alpha^* \\ &\quad + \beta d(\zeta_m, \zeta_{m-1})\beta^* + \gamma d(\mu_m, \mu_{m-1})\gamma^* + \alpha d(\zeta_m, \zeta_{m-1})\alpha^* + \beta d(\mu_m, \mu_{m-1})\beta^* \\ &\quad + \gamma d(\eta_m, \eta_{m-1})\gamma^* \end{aligned}$$

where $d_{mm} = d(\mu_{m+1}, \mu_m) + d(\eta_{m+1}, \eta_m) + d(\zeta_{m+1}, \zeta_m)$ for all $m \geq 0$.

In general, we get

$$\begin{aligned} d_{mm} &\leq (\alpha + \beta + \gamma)d_{(m-1)(m-1)}(\alpha^* + \beta^* + \gamma^*) \\ &\leq (\alpha + \beta + \gamma)^2 d_{(m-2)(m-2)}(\alpha^* + \beta^* + \gamma^*)^2 \\ &\leq \dots \\ &\leq (\alpha + \beta + \gamma)^m d_{oo}(\alpha^* + \beta^* + \gamma^*)^m \end{aligned}$$

where $d_{oo} = d(\mu_1, \mu_0) + d(\eta_1, \eta_0) + d(\zeta_1, \zeta_0) = \mathcal{H}$.

If we put $\mathfrak{S} = (\alpha + \beta + \gamma)$ in the upper inequality, then we obtain following result,

$$d_{mm} \leq \mathfrak{G}^m \mathcal{H} (\mathfrak{G}^*)^m = \mathfrak{G}^m \mathcal{H}^{\frac{1}{2}} \mathcal{H}^{\frac{1}{2}} (\mathfrak{G}^*)^m = \left(\mathfrak{G}^m \mathcal{H}^{\frac{1}{2}} \right) \left(\mathcal{H}^{\frac{1}{2}} (\mathfrak{G}^m) \right)^*$$

For $m+1 > n$, we also obtain

$$\begin{aligned} d_{mn} &= d(\mu_{m+1}, \mu_n) + d(\eta_{m+1}, \eta_n) + d(\zeta_{m+1}, \zeta_n) \\ &\leq d(\mu_{m+1}, \mu_n) + d(\mu_m, \mu_n) + d(\eta_{m+1}, \eta_n) + d(\eta_m, \eta_n) + d(\zeta_{m+1}, \zeta_n) + d(\zeta_m, \zeta_n) \\ &\leq \left(\mathfrak{G}^m \mathcal{H}^{\frac{1}{2}} \right) \left(\mathcal{H}^{\frac{1}{2}} (\mathfrak{G}^m) \right)^* + \left(\mathfrak{G}^{m-1} \mathcal{H}^{\frac{1}{2}} \right) \left(\mathcal{H}^{\frac{1}{2}} (\mathfrak{G}^{m-1}) \right)^* + \dots + \left(\mathfrak{G}^n \mathcal{H}^{\frac{1}{2}} \right) \left(\mathcal{H}^{\frac{1}{2}} (\mathfrak{G}^n) \right)^* \\ &= \sum_{k=n}^m \left| \mathfrak{G}^k \mathcal{H}^{\frac{1}{2}} \right|^2. \end{aligned}$$

Hence, we have

$$\begin{aligned} \|d_{mn}\| &\leq \left\| \sum_{k=n}^m \left| \mathfrak{G}^k \mathcal{H}^{\frac{1}{2}} \right|^2 \right\| \leq \sum_{k=n}^m \|\mathfrak{G}^k\|^2 \|\mathcal{H}^{\frac{1}{2}}\|^2 \\ &= \|\mathcal{H}^{\frac{1}{2}}\|^2 \sum_{k=n}^m \|\mathfrak{G}\|^{2k} = \|\mathcal{H}^{\frac{1}{2}}\|^2 \frac{\|\mathfrak{G}\|^{2n}}{1 - \|\mathfrak{G}\|} \\ &\quad \text{(by Geometry series)} \end{aligned}$$

So, the following equivalents are satisfied.

$$\|d(\mu_{m+1}, \mu_n) + d(\eta_{m+1}, \eta_n) + d(\zeta_{m+1}, \zeta_n)\| \leq \|\mathcal{H}^{\frac{1}{2}}\|^2 \frac{\|\mathfrak{G}\|^{2n}}{1 - \|\mathfrak{G}\|}$$

and

$$\|\mathcal{H}^{\frac{1}{2}}\|^2 \frac{\|\mathfrak{G}\|^{2n}}{1 - \|\mathfrak{G}\|} = 0_{\mathcal{H}}$$

since $\|\mathfrak{G}\| \leq 1$.

These imply that μ_m, η_m, ζ_m are Cauchy sequences in \mathfrak{X} with respect to \mathbb{V} . Since $(\mathfrak{X}, \mathbb{V}, d)$ is completed, then following equations are hold;

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \mu_m = \mu, \quad \lim_{m \rightarrow \infty} \eta_m = \eta, \quad \lim_{m \rightarrow \infty} \zeta_m = \zeta,$$

where $\mu, \eta, \zeta \in \mathfrak{X}$.

Now, by using inequality (1), we get

$$\begin{aligned} d(\mathcal{S}(\mu, \eta, \zeta), \mu) &\leq d(\mathcal{S}(\mu, \eta, \zeta), \mu_{n+1}) + d(\mu_{n+1}, \mu) \\ &= d(\mathcal{S}(\mu, \eta, \zeta), \mathcal{S}(\mu_m, \eta_m, \zeta_m)) + d(\mu_{n+1}, \mu) \\ &\leq \alpha d(\mu, \mu_m) \alpha^* + \beta d(\eta, \eta_m) \beta^* + \gamma d(\zeta, \zeta_m) \gamma^* + d(\mu_{n+1}, \mu) \end{aligned}$$

Therefore,

$$\lim_{m \rightarrow \infty} d(\mu, \mu_m) = 0, \quad \lim_{m \rightarrow \infty} d(\eta, \eta_m) = 0 \quad \text{and} \quad \lim_{m \rightarrow \infty} d(\zeta, \zeta_m) = 0$$

It refers that

$$\lim_{m \rightarrow \infty} d(\mathcal{S}(\mu, \eta, \zeta), \mu) = 0.$$

In the same way,

$$\lim_{m \rightarrow \infty} d(\mathcal{S}(\eta, \zeta, \mu), \eta) = 0 \quad \text{and} \quad \lim_{m \rightarrow \infty} d(\mathcal{S}(\zeta, \mu, \eta), \zeta) = 0.$$

Thus, (μ, η, ζ) is tripled fixed point for \mathcal{S} .

Now, let (μ', η', ζ') be another tripled fixed point of \mathcal{S} . Then some of the equalities will be given as follows:

$$\begin{aligned} d(\mu', \mu) &= d(\mathcal{S}(\mu', \eta', \zeta'), \mathcal{S}(\mu, \eta, \zeta)) \leq \alpha d(\mu', \mu)\alpha^* + \beta d(\eta', \eta)\beta^* + \gamma d(\zeta', \zeta)\gamma^* \\ d(\zeta', \zeta) &\leq \alpha d(\zeta', \zeta)\alpha^* + \beta d(\mu', \mu)\beta^* + \gamma d(\eta', \eta)\gamma^* \\ d(\eta', \eta) &\leq \alpha d(\eta', \eta)\alpha^* + \beta d(\zeta', \zeta)\beta^* + \gamma d(\mu', \mu)\gamma^* \end{aligned}$$

Hence, it is:

$$\begin{aligned} &d(\mu', \mu) + d(\eta', \eta) + d(\zeta', \zeta) = \\ &(\alpha + \beta + \gamma)[d(\mu', \mu) + d(\eta', \eta) + d(\zeta', \zeta)](\alpha + \beta + \gamma)^* = \\ &\mathfrak{S}[d(\mu', \mu) + d(\eta', \eta) + d(\zeta', \zeta)]\mathfrak{S}^*. \end{aligned}$$

Therefore, we obtain following equality by using $\|\mathfrak{S}\| \leq 1$;

$$\begin{aligned} &\|d(\mu', \mu) + d(\eta', \eta) + d(\zeta', \zeta)\| = \\ &\|\mathfrak{S}\| \|d(\mu', \mu) + d(\eta', \eta) + d(\zeta', \zeta)\| \|\mathfrak{S}^*\| \leq \\ &\|d(\mu', \mu) + d(\eta', \eta) + d(\zeta', \zeta)\| \|\mathfrak{S}^*\| \end{aligned}$$

This implies a contradiction. Hence we obtain following equation,

$$d(\mu', \mu) + d(\eta', \eta) + d(\zeta', \zeta) = 0_{\mathcal{H}}$$

Also, it is obtained;

$$d(\mu', \mu) = d(\eta', \eta) = d(\zeta', \zeta) = 0$$

since $d(\mu', \mu), d(\eta', \eta), d(\zeta', \zeta)$ are positive numbers. So, it can be easily observed that

$$\mu' = \mu, \quad \eta' = \eta \quad \text{and} \quad \zeta' = \zeta.$$

Therefore, \mathcal{S} has a oneness tripled Fixed Point.

Corollary 3.2. Suppose that (X, \mathbb{V}, d) is a C^* - algebra valued metric space and the mapping \mathcal{S} is defined from $X \times X \times X$ up to X and satisfying;

$$d(\mathcal{S}(\mu, \eta, \zeta), \mathcal{S}(\theta, \phi, s)) \leq \aleph [d(\mu, \theta) + d(\eta, \phi) + d(\zeta, s)] \aleph^*$$

for all $\mu, \eta, \zeta, \theta, \phi, s \in X$ and $\aleph \in \mathbb{V}_+$ such that $\|\aleph\| \leq \frac{1}{3}$. Then \mathcal{S} has an individuality tripled fixed point.

Example 3.3. Assume that X is Banach space and $d: X \times X \rightarrow \mathbb{V}$ is defined by $d(x, y) = \|x - y\|.h$ where h is self adjoint and positive operator in \mathbb{V} . Now, it is defined that

$$d(\mathcal{S}(\mu, \eta, \zeta), \mathcal{S}(\theta, \phi, s)) \leq \frac{\|\mu - \theta\|}{3}.I + \frac{\|\eta - \phi\|}{3}.I + \frac{\|\zeta - s\|}{3}.I \quad (*)$$

for all $\mu, \eta, \zeta, \theta, \phi, s \in X$ where I is unit in \mathbb{V} and $\alpha, \beta, \gamma \in \mathbb{V}_+$. This condition satisfies the Theorem 3.1 with $\alpha = \beta = \gamma = \frac{I}{\sqrt{3}}$.

Following examples are given too.

Example 3.4. Let $X = [-1, 1]$ and $\mathbb{V} = \mathbb{R}^3$ are given with $\|(\beth_1, \beth_2, \beth_3)\| = (|\beth_1|, |\beth_2|, |\beth_3|)$. If we put order on \mathbb{V} as follows;

$$(\beth_1, \beth_2, \beth_3) \leq (\eta_1, \eta_2, \eta_3) \quad \text{if and only if} \quad \beth_1 \leq \eta_1, \beth_2 \leq \eta_2, \beth_3 \leq \eta_3$$

then it is obtained that (\mathbb{V}_+, \leq) is partially order relation since $\mathbb{V}_+ = \mathbb{V} = \mathbb{R}^3$ (since \mathbb{V} is finite dimensional space).

Now, assume that $d: X \times X \rightarrow \mathbb{V}$ is defined as $d(\beth_1, \beth_2) = (|\beth_1 - \beth_2|, 0, 0)$ and \mathcal{S} is given as

$$\mathcal{S}(\beth, \eta, \zeta) = \begin{cases} 1 & , \beth \eta \zeta \neq 0 \\ 0 & , \beth \eta \zeta = 0 \end{cases}$$

Then, \mathcal{S} has two triple fixed points. Furthermore, these triple fixed points are just defined as $(1, 1, 1)$ and $(0, 0, 0)$. Thus, the condition in Theorem 3.1 is not satisfied.

Example 3.5. Considering that $X = [0, 1]$ and $\mathbb{V} = \mathbb{U}_2(\mathbb{C})$ are determined by $\|D\| = \text{Max}_i |d_i|$. If we put order on \mathbb{V} as follows;

$$D \leq \Gamma \quad \text{if and only if} \quad d_i \leq f_i$$

for all i . Then it is obtained that (\mathbb{V}_+, \leq) is a partial order relation since $\mathbb{V}_+ = \mathbb{V} = \mathbb{U}_2(\mathbb{C})$ (i.e. since \mathbb{V} is a finite dimensional space and $\mathbb{U}_2(\mathbb{C})$ is defined in (1) of the Example 2.3 for $s=2$).

Now, assume $d: X \times X \rightarrow \mathbb{V}$ is defined as $d(\beth_1, \beth_2) = \begin{bmatrix} \text{Max} \{\beth, \delta, \zeta\} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$ and \mathcal{S} is also given as $\mathcal{S}(\beth, \eta, \zeta) = \text{Max} \{\beth, \delta, \zeta\}$.

Then, \mathcal{S} has a unique triple fixed point since Theorem 3.1 is satisfying.

4. Conclusions

The fixed point theory is a significant tool in nonlinear analysis (optimization, dynamic systems, ODE and PDE, game theory, mathematical modeling, etc.) to solve some problems with entity and unicity. That is why a kind of fixed points (triple fixed points) in C^* -algebra valued metric spaces are constructed in this work. Also, numerical examples are given to support the results. It is hoped that our work can be useful for readers and take a place in the literature.

Declaration

This study does not require ethics committee approval.

Conflict of Interest

There is no conflict of authors in this work.

References

- Agarwal RP., Meehan M., O'Regan D. Fixed point theory and application. Cambridge University Press, Cambridge, 2001; pp.170.
- Berinde V., Borcut M. Tripled fixed point theorems for contractive type mappings in partially ordered metric spaces. *Nonlinear Analysis* 2011; 74(15): 4889-4897.
- Berinde V., Borcut M. Tripled coincidence theorems for contractive type mappings in partially ordered metric spaces. *Applied Mathematics Computations* 2012; 218(10): 5929-5936.
- Borcut M. Tripled coincidence theorems for contractive type mappings in partially ordered metric spaces. *Applied Mathematics Computations*. 2012; 218(14): 7339-7346.
- Ciric L. Fixed point mappings on compact metric spaces publications De L'institut Mathematique Nouvelle series 1981; 30(44): 29-31.
- Cosentino M., Salimi P., Vetro P. Fixed point results on metric-type spaces, *Acta Mathematica Scientia* 2014; 34(4): 1237-1253.
- Gholamian N., Khaneghir M., Allahyari R. Some fixed point theorems for C^* -Algebra-Valued b2-metric spaces. *Journal of Mathematical Extension* 2017; 11(2): 53-69.
- Gupta A., Manro S. A new type of tripled fixed point theorem in partially ordered complete metric space. *Advances in Analysis* 2017; 2(2): 63-70.
- Harandi A. Coupled and tripled fixed point theory in partially ordered metric spaces with applications to initial value problem, *Mathematical and Computer Modeling* 2013; 57, 2343-2348.

- Jha K. Some applications of banach contraction principle. *Nepal Journal of Science and Technology* 2002; 4, 135-140.
- Lin, H. An introduction to the classification of amenable C^* -Algebras <https://doi.org/10.1142/4751>, 2001; pp.332.
- López SR. Metric spaces and the Banach fixed point theorem *Lecture Note* 2017; pp.11.
- Ma Z., Jiang L, Sun H. C^* -algebra-valued-metric spaces and related fixed point theorems, *Fixed Point Theory and Application* 2014; 206, 1-11.
- Murphy GJ. C^* -algebras and operator theory. Academic Press, London 1990; pp.286.
- Özer Ö., Omran S. Common fixed point theorems in C^* -algebra valued b-metric spaces. *AIP Conference Proceedings* 2016; 1773, 050005.
- Özer Ö., Omran S. On the generalized C^* -Valued metric spaces related with banach fixed point theory. *International Journal of Advanced and Applied Sciences* 2017; 4(2): 35-37.
- Özer Ö., Omran S. A note on C^* -algebra valued g-metric space related with fixed point theorems. *Bulletin of the Karaganda University- Mathematics* 2019; 3(95): 44-50.
- Srinuvasa B., Kishore GNV., Ramprasad, D. Some tripled fixed point theorems in bipolar metric spaces. *International Journal of Management, Technology and Engineering* 2019; IX (I): 715-730.
- Tomar A. Joshi M., Bhatt V. Fixed point and a Cantilever beam problem in a partial b-metric space, *Acta Universitatis Sapientiae Mathematica* 2021, 13(2): 506-518.
- Tomar A., Joshi M. Note on results in C^* -algebra-valued metric spaces. *Electronic Journal of Mathematical Analysis and Applications* 2021; 9(2): 262-264.
- Tomar A., Joshi M., Deep A. Fixed points and its applications in C^* -algebra valued partial metric Space. *TWMS J. App. and Eng. Math.* 2021, 11(2): 329-340.
- Wang S., Guo B. Distance in cone metric spaces and common fixed point theorems. *Applied Mathematics Letters* 2011; 24, 1735-1739.

Türkiye'deki Belediyelerin Sorumluluk Sahasındaki Yollar İçin Bir Derzli Donatısız Beton Yol Dizayn Kataloğu ve Modeli Önerisi

Orhan KAYA^{1*}, Abdullah İGİT²

¹Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 01250, Adana

²Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 01250, Adana

¹<https://orcid.org/0000-0001-6072-3882>

²<https://orcid.org/0000-0002-4483-1178>

*Sorumlu yazar: okaya@atu.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 17.05.2022

Kabul tarihi: 27.12.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Beton yollar

JPCP

Yol dizaynı

Çoklu regresyon modelleri

ÖZ

Beton yollar yapısal ömürlerinin fazla oluşu, ekonomik, dayanıklı ve çevre dostu oluşları, her mevsimde uygulanabilir oluşları ve gece görüşünü olumlu yönde etkilemeleri gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca ülkemizde yerli imkanlarla üretimi gerçekleşen çimentonun beton yolların en pahalı bileşeni olduğu göz önüne alınırsa maliyet açısından da ön plana çıkan bir yol üstyapısı tipi denilebilir. Belediyelerin sorumluluk sahasındaki düşük hacimli yollarda kullanılacak Derzli Donatısız Beton Yollar (JPCP) için bir dizayn kataloğu ve model geliştirilmesinin birçok pratik faydası olacaktır. Bu çalışmanın amacı ülkemizde belediyelerin sorumluluk sahasındaki düşük hacimli JPCP yolların (hem sokak ve cadde gibi yollar (residential roads) hem de bulvar gibi daha yüksek hacimli yolların (collector roads)) tasarımında kullanılmak üzere: (1) farklı tasarım senaryoları ve parametreleri için PavementDesigner web programı kullanılarak beton yol plaka kalınlıklarını belirleyerek bir "Beton Yol Dizayn Kataloğu" oluşturmak ve (2) bu katalog kullanılarak çoklu regresyon modelleri geliştirerek alternatif senaryolar için hızlı bir beton plaka kalınlığı tahmin modeli geliştirmektir. Çalışmada 432 tasarım senaryosu belirlenmiş ve her bir senaryo için ilgili tasarım değerleri PavementDesigner'a girilerek beton plaka kalınlıkları elde edilmiştir. Farklı dizayn parametrelerinin beton plaka kalınlıklarına etkileri detaylı olarak sunulmuştur. Bununla birlikte bu 432 tasarım senaryosu için PavementDesigner çıktılarına başarılı bir şekilde benzer sonuçlar veren iki çoklu regresyon modeli geliştirilmiştir. İlerleyen zamanlarda bu modeller kullanılarak belediyelerin sorumluluk sahasındaki yollar JPCP ile hızlı bir şekilde tasarlanıp vakit ve kaynak verimliliği sağlanabilir.

A Jointed Plain Concrete Pavement Design Catalog and Model Proposal for Roads within the Jurisdiction of Municipalities in Turkey

Research Article

Article History:

Received: 17.05.2022

Accepted: 27.12.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Concrete roads

JPCP

Pavement design

Multiple linear regression

ABSTRACT

Concrete pavements, or rigid pavements, have several advantages such as their long structural lives, being economical, durable and environmentally friendly, being applicable in all seasons and having a positive effect on night vision. Being locally-produced cement is the most expensive component, concrete pavements have also economical advantages. Developing a design catalog and model for Joint-Reinforced Concrete Pavements (JPCP) that can be used on the roads within the jurisdiction of municipalities will have many practical benefits. The aim of this study is to develop (1) a design catalog based on pavement design runs using PavementDesigner web-based program

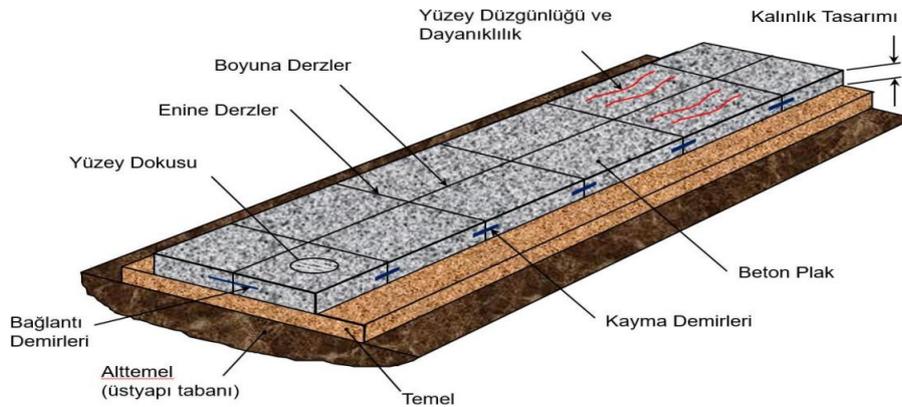
for various design scenarios and parameters, and (2) a rapid concrete slab thickness estimation model for alternative design scenarios by developing multiple linear regression models using this design catalog, which could be used in the design of JPCPs within the jurisdiction of municipalities in Turkey. In this study, 432 JPCP design scenarios were determined and concrete slab thicknesses were obtained by entering the relevant design values for each scenario into PavementDesigner. The effects of different design parameters on concrete slab thicknesses are presented in detail. In addition, using these 432 design scenarios, two multiple linear regression models have been developed that can be used in the thickness design of both residential and collector roads and successfully give similar results to PavementDesigner outputs. By using these models, the roads within the jurisdiction of municipalities can be designed as JPCP quickly, and time and resource efficiency can be achieved.

To Cite: Kaya O., İğit A. Türkiye'deki Belediyelerin Sorumluluk Sahasındaki Yollar İçin Bir Derzli Donatısız Beton Yol Dizayn Kataloğu ve Modeli Önerisi. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1296-1309.

1. Giriş

Beton yollar ya da diğer bir adıyla rijit kaplamalar dünyada özellikle geçtiğimiz yüzyılın başlarında yaygınlaşmaya başlayan ve birçok avantajı olan bir kaplama türü olmakla ön plana çıkmıştır (Şekil 1). Bilinen ilk beton üstyapısı 1891 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nin (ABD) Ohio eyaletinde yapılmış olmakla birlikte 20. yüzyılın başından itibaren Belçika ve Almanya gibi Avrupa ülkelerinde ve ABD'de yaygınlaşmış ve 1973 yılındaki petrol krizinden sonra ise artış göstermiştir (Abut ve Çankaya, 2016; KGM, 2019). Bilhassa kayar-kalıp yönteminin geleneksel kalıp yöntemine göre imalattaki uygulama kolaylığı ve verimlilikteki artış gibi avantajları sayesinde beton yol miktarında yıllar içerisinde ciddi bir artış gözlemlenmiştir (KGM, 2019). Beton yolların avantajları arasında yapısal ömrünün fazla oluşu, ekonomik, dayanıklı ve çevre dostu oluşu, her mevsimde uygulanabilirliği ve gece görüşünü olumlu yönde etkilemesi sıralanabilir (Ağar ve ark., 1998).

Ülkemiz çimento sektörü incelendiğinde dünyanın en büyük beşinci, Avrupa'nın ise en büyük çimento üreticisi olduğumuz, ihracatta ise dünyada altıncı sırada yer aldığımız görülmektedir (Yetim ve Yılmaz, 2019). En pahalı bileşeni çimento olan ve ülkemizde yerli imkanlarla üretimi gerçekleşen çimentonun kullanıldığı beton yollar maliyet açısından da ön plana çıkmaktadır (Ağar ve ark., 1998).



Şekil 1. Derzli donatısız beton yol ve tasarım elemanları

Beton yollar üç kategoriye ayrılabilir: derzli donatısız beton kaplama (JPCP), derzli donatılı beton kaplama (JRCP) ve sürekli donatılı beton kaplama (CRCP). Bu kategorilerden en yaygın kullanılanı JPCP olmakla birlikte, CRCP tipi beton yollar ABD'nin Illinois, Texas gibi eyaletlerinde kullanılmakta, JRCP'de kullanımı sınırlı olan beton yol tipi olarak bilinmektedir. CRCP ve JRCP beton yol tiplerinin JPCP'ye göre daha az yaygın kullanılmalarının sebebi olarak bu yol tiplerinde gözlemlenen uzun donemli performans problemleri belirtilmiştir (Posada, 2008). Bununla birlikte beton yolların yapım tekniğine göre farklı çeşitleri de vardır: öngermeli beton kaplama, silindirle sıkıştırılan beton kaplama (SSB) ve kompozit kaplama gibi.

Ülkemizde Karayolları Genel Müdürlüğü'nün (KGM) sorumluluk sahasındaki yollarda ilk beton yol deneme kesimi Afyon-Emirdağ Ayrımında (İşcehisar Geçişi) 2 km uzunluğunda, bölünmüş, tek yönlü, üç şeritli ve JPCP olarak 2004 yılında tamamlanmış ve trafiğe açılmıştır. Ardından da sırasıyla 2006 yılında Kemerburgaz'da 3,5 km'lik tek doğrultuda, 2007 yılında Ordu-Ulubey arasında ve 2010 yılında Karamürsel'de yine JPCP olarak deneme kesimleri yapılmıştır (Şengün ve ark., 2017). Ülkemizde KGM dışında belediyelerin sorumluluk sahasında olan ilk beton yollar 1986 yılında Adana'da JPCP olarak, daha sonra da 2012 yılında Trabzon'da 11 km'lik bir yol kesimi yine JPCP olarak yapılmıştır. Beton yolların kullanımı Trabzon'da artış göstermiş, 2017 yılı itibariyle toplam inşa edilen beton yol ağı 1.500 km'yi bulmuştur (Şengün ve ark., 2017). Kocaeli de 2016 yılı itibariyle 173 km'ye varan beton yol ağına sahiptir (Abut ve Çankaya, 2016). Bununla birlikte son yıllarda SSB teknolojisi de ülkemizde özellikle düşük hacimli kırsal yollarda yapım kolaylığı, ekonomik oluşu ve kısmen hızlı trafiğe açılması gibi avantajlarından dolayı yaygınlaşmaya başlamış ve bu konuda çalışmalar artmıştır (Yetim ve Yılmaz, 2019; Şengün ve ark., 2017). Ülkemizde beton yollarla ilgili artan talep karşısında KGM 2019 yılında kendi sorumluluk sahasındaki beton yolların tasarımında kullanılmak üzere "Beton Yol Üstyapılar Projelendirme Rehberi"ni yayınlamıştır (KGM, 2019). Bu rehber temelde AASHTO 93 tasarım yöntemi esaslarına göre oluşturulmuş olup ülkemizdeki KGM sorumluluk sahasındaki beton yolların tasarımında kullanılacak parametreleri belirlemiştir. Bilindiği üzere AASHTO 93 yöntemi temelde ABD'de 1956-1961 yıllarında gerçekleşen AASHO yol testleri (AASHO Road Tests) sonucu geliştirilen bir ampirik tasarım yöntemi olup bu yol testlerinde daha çok yüksek trafikli yolların tasarım kriterleri test edilmiştir (AASHTO, 1993). Bu bağlamda KGM'nin sorumluluk sahasındaki yollar da bu çeşit yollar olduğundan "Beton Yol Üstyapılar Projelendirme Rehberi"nin AASHTO 93 yöntemini baz almasının uygun olduğu düşünülmektedir. Fakat belediyelerin sorumluluk sahasındaki beton yolların tasarımında bu yöntemin kullanılmasının bazı sakıncaları mevcuttur (Delatte, 2014):

- AASHO yol testlerinde düşük hacimli yollar yeterince temsil edilmemiştir.
- Düşük hacimli yolların tasarımında yüksek hacimli yollarda kullanılan kompleks yöntemlerin kullanımına gerek yoktur.

Düşük hacimli yollar (light duty pavements ya da low volume roads) günlük ortalama araç sayısının maksimum 400 araç olduğu ya da yolun dizayn hayatı boyunca maruz kalacağı Eşdeğer Tek Dingil

Yükünün (ESAL) 3 milyondan daha az olduğu yollar olarak tanımlanabilir (Abut, 2017; Douglas, 2017). Portland Çimento Birliği'nin 1984 yılında yayınladığı tasarım yöntemini (PCA, 1984) AASHTO 93 (AASHTO, 1993) yönteminden farklı olarak mekanistik bir tasarım yöntemi olarak ortaya çıktı. PCA tasarım yönteminde sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak hesaplanan gerilme ve şekil değiştirmeler vasıtasıyla farklı kalınlık durumları için performans analizleri yapılmaktadır (Bulusu ve ark., 2020; Kici ve Tigdemir, 2017; Titus-Glover ve ark., 2005).Tasarım aşamasında birçok farklı kalınlık senaryoları için gerilme ve şekil değiştirmelerin hesaplanması ve en uygununun seçilmesi uzun ve çok vakit alan bir yöntem olduğundan düşük hacimli beton yolların tabaka kalınlık tasarımında kullanılmak üzere Amerikan Beton Enstitüsü'nün (ACI) 325 numaralı komitesi PCA dizayn yöntemi (PCA, 1984) baz alarak basitleştirilmiş tasarım tabloları oluşturdu (ACI, 2002). Benzer bir yaklaşımla Amerikan Beton Yollar Birliği de (ACPA) beton yolların tabaka kalınlık tasarımında kullanılmak üzere yine PCA 1984 tasarım yöntemini kullanan StreetPave isimli bir bilgisayar programı geliştirdi (StreetPave, 2022). En son olarak da ACPA, PCA, Amerikan Hazır Beton Birliği (NRMCA) ve Silindire Sıkıştırılmış Beton Birliği bir araya gelerek StreetPave programını web tabanlı ücretsiz bir program haline getirip belediyelerin sorumluluk sahasındaki beton yollar ile beton otopark alanları ve endüstriyel/lojistik alanların saha betonlarının tabaka kalınlıklarının tasarımında kullanılmak üzere “www.pavementdesigner.org” uzantılı ve “PavementDesigner” isimli bir web programını kullanıcıların hizmetine sunmuşlardır (PavementDesigner, 2022).

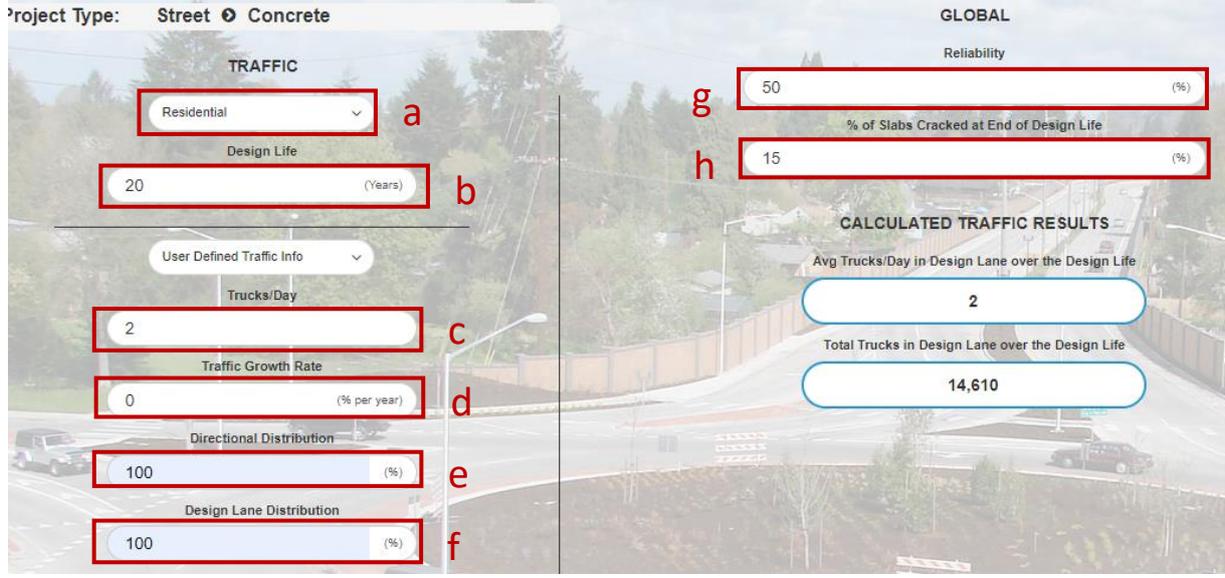
Bu çalışmanın amacı ülkemizde belediyelerin sorumluluk sahasındaki düşük hacimli derzli donatısız beton yolların (JPCP) (hem sokak ve cadde gibi yollar (residential roads) hem de bulvar gibi daha yüksek hacimli yolların (collector roads)) tasarımında kullanılmak üzere: (1) farklı tasarım senaryoları ve parametreleri için PavementDesigner kullanılarak her bir senaryo için beton yol plaka kalınlıklarını belirleyerek bir “Beton Yol Dizayn Kataloğu” oluşturmak ve (2) bu katalog kullanılarak çoklu regresyon modelleri geliştirerek alternatif senaryolar için hızlı bir beton plaka kalınlık tahmin modeli geliştirmektir.

2. Materyal ve Yöntem

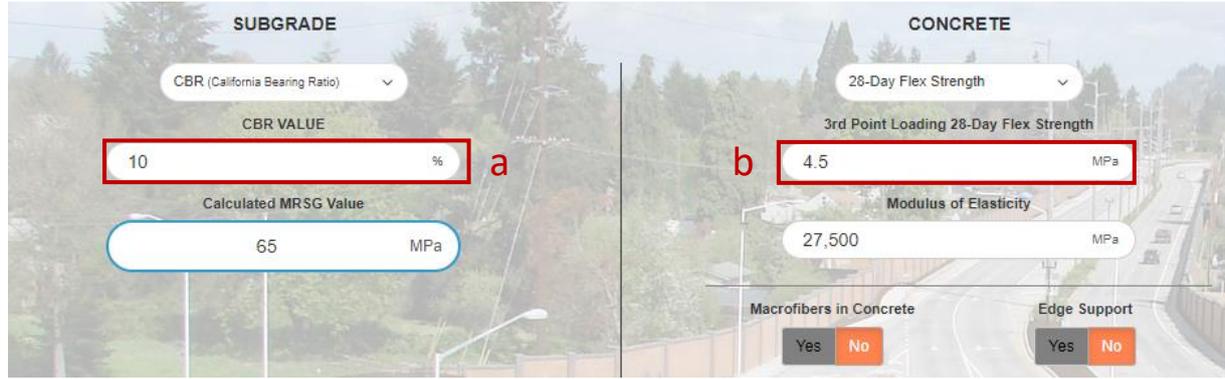
Yukarıda bahsedildiği gibi bu çalışmada PavementDesigner kullanılarak farklı tasarım senaryoları için JPCP beton plak kalınlık tasarımları gerçekleştirilmiştir. Kategorik olarak kalınlık tasarımları sokak/cadde (residential) ve yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) için tasarlanan JPCP yollar olmak üzere iki farklı kategoride gerçekleştirilmiştir. Bu iki kategorideki kalınlık tasarım yöntemleri aynı olmakla birlikte her bir kategoride yolu kullanacak araçların trafik spektrumunda (yolu kullanacak farklı aks sayısı ve sınıftaki araçların yüzde dağılımında) bazı farklar mevcuttur. PavementDesigner'ın tasarımda kullandığı her bir parametre ve söz konusu parametreler için bu çalışmada kullanılan tüm alternatif değerler Tablo 1'de sunulmuştur. Tablo 1'de görüldüğü gibi, bazı parametreler için alternatif değerler kullanılmamış olup her bir tasarım senaryosunda o parametre için sabit bir değer kullanılmıştır. Tasarım senaryolarında kullanılan değerlerin seçimiyle ilgili:

- Tasarım ömrü için iki farklı senaryo düşünülmüştür: 20 ve 30 yıl. Bunun sebebi KGM Beton Yol Üstyapılar Projelendirme Rehberi'nde analiz periyodu olarak ülkemiz otoyol, devlet yolları ve il yolları için 30 yıl kullanılması gerektiğinin belirtilmesi ve daha düşük hacimli yollarda alternatif olarak ancak 20 yılın kullanılması sebebiyle bu iki değer seçilmiştir.
- Günlük ağır vasıta sayısı olarak da sokak/cadde (residential) ile yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) dağılımları geniş bir aralığı kapsayacak ve ACI 325.12R-11 (ACI, 2002)'de önerilen aralıkta olacak şekilde seçilmiştir. ACI 325.12R-11 (ACI, 2002)'de sokak/cadde (residential) ile yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) yollar için günlük ağır vasıta sayısı olarak sırasıyla 2-4 ve 50-500 aralığının kullanılması önerilmiştir.
- Yıllık trafik artışı değerlendirilmemiştir. Bununla birlikte yol üstyapı tasarımcısı yıllık trafik artışı öngörüyorsa bunu günlük ağır vasıta sayısı parametresine yansıtılabilecektir.
- Tasarımda tek yön ve tek şeritli bir yol için tasarım yapıldığından yön ve şerit dağıtma faktörleri "100" olarak kullanılmıştır. Eğer çok şeritli veya yönlü bir yol tasarlanacaksa yolu kullanacak toplam ağır vasıta sayısı yolun öngörülen şerit ve yön sayısı dikkate alınarak dağıtılabilecektir.
- Güvenilirlik yüzdesi (%) olarak 50, 65 ve 80 değerleri kullanılmıştır. Bunun sebebi AASHTO 93 yönteminde mahalli ve tali yollarda güvenilirlik değerleri için 50-80 arası değerlerin kullanılabileceğinin önerilmesidir.
- Tasarım ömrünün sonunda kırılan plaka yüzdesi için sokak/cadde (residential) için 15 ve 25, yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) içinse 5, 10 ve 15 değerleri kullanılmıştır. AASHTO 93'te (AASHTO, 1993) bu değer için sokak/cadde (residential) yollar için "25" değerinin kullanılması, yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) içinse "15" değerinin kullanılması önerilmektedir. Bu değerlerin yanında alternatif değerler de değerlendirilmiştir.
- Kalifornia Taşıma Oranı (CBR) değerleri olarak farklı dayanım sınıflarına sahip zeminleri kapsayacak şekilde 10 ile 50 arasında değerler kullanılmıştır. Minimum 10 değerinin kullanılması Karayolları Teknik Şartnamesinde zayıf zeminler için 10'dan küçük CBR değerinin belirtilmesinden dolayıdır (KGM, 2013).
- Betonun 28 günlük esneklik mukavemeti değeri C35/45 beton sınıfı için tipik bir değer olan "4,5" MPa değeri kullanılmıştır.
- Plent Miks Temel (PMT) değerleri olarak da KGM Beton Yol Üstyapılar Projelendirme Rehberi'nde (KGM, 2019) beton plak altında sırasıyla il yolları için minimum 15 cm, devlet ve otoyollar için de minimum 20 cm PMT teşkil edilmesi gerektiği belirtildiği için bu değerler kullanılmıştır.

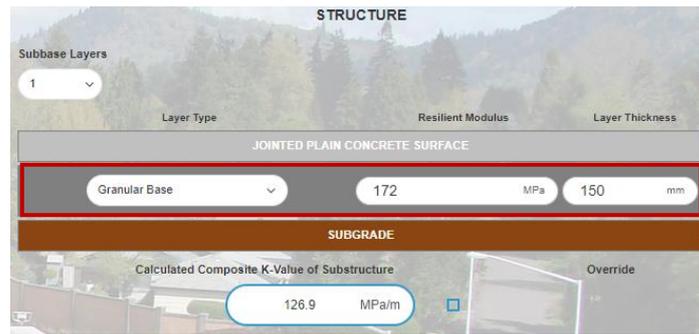
PavementDesigner'a tasarımda kullanılan her bir parametrenin verisinin nasıl girileceği basamak basamak sırasıyla Şekil 2, 3 ve 4'te sunulmuştur.



Şekil 2. PavementDesigner'a a) trafik kategorisi, b) tasarım ömrü, c) günlük ağır vasıta sayısı, d) yıllık trafik artışı oranı, e) yön dağıtma faktörü, f) şerit dağıtma faktörü, g) güvenilirlik yüzdesi ve h) tasarım ömrünün sonunda kırılan plaka yüzdesi verilerinin girilmesi



Şekil 3. PavementDesigner'a a) CBR ve b) Betonun 28 günlük esneklik mukavemeti verilerinin girilmesi



Şekil 4. PavementDesigner'a Granüler/Plent Miks Temel katman kalınlığı verisinin girilmesi

Tablo 1'de belirtilen tüm alternatif tasarım senaryolarını kapsayacak şekilde sokak/cadde (residential) için 108, yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) içinse 324 farklı tasarım senaryosu (toplamda 432 tasarım senaryosu) belirlenmiş ve her bir senaryo için ilgili tasarım değerleri PavementDesigner'a girilerek beton plaka kalınlıkları elde edilmiştir. Şekil 5'te PavementDesigner'a girilen verilerin sonucu elde edilen beton plaka kalınlığı ve farklı parametrelerin (tasarım ömrü, güvenilirlik yüzdesi, betonun 28 günlük esneklik mukavemeti, tasarım ömrünün sonunda kırılan plaka yüzdesi vb.)

hesaplanan beton plaka kalınlığı üzerindeki etkisinin gösterildiği duyarlılık (sensitivity) grafikleri sunulmuştur.

Tablo 1. Tasarım senaryolarında kullanılan parametreler ve değerleri

Parametre	Kullanılan Değerler	
	Sokak/Cadde (Residential)	Yüksek hacimli cadde/bulvar (Collector)
Tasarım ömrü	20; 30	20; 30
Günlük ağır vasıta sayısı	2; 3; 4	50; 150; 250
Yıllık trafik artış oranı	0	0
Yön dağıtma faktörü	100	100
Şerit dağıtma faktörü	100	100
Güvenilirlik (%)	50; 65; 80	50; 65; 80
Tasarım ömrünün sonunda kırılan plaka yüzdesi	15; 25	5; 10; 15
CBR değeri	10; 30; 50	10; 30; 50
Betonun 28 günlük esneklik mukavemeti (MPa)	4,5	4,5
Granüler/Plent Miks Temel katman kalınlığı (mm)	150	150; 200



Şekil 5. PavementDesigner'a girilen verilerin sonucu elde edilen kaplama kalınlığı ve duyarlılık (sensitivity) grafiklerinin gösterimi

Bir sonraki aşamada da 108 tasarım senaryosunun parametrik değerleri ve ilgili tasarım senaryosu için elde edilen beton plaka kalınlıkları kullanılarak sokak/cadde (residential) yollar için bir çoklu regresyon modeli geliştirilmiştir. Benzer şekilde yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) içinse 324 farklı tasarım senaryosu kullanılarak bir çoklu regresyon modeli geliştirilmiştir.

Çoklu regresyon analizi Microsoft Excel programında gerçekleştirilmiştir. Regresyon analizinde kullanılan değişkenler ve örneklem sayısı Tablo 2'de sunulmuştur. Regresyon analizinde kullanılan değişkenler belirlenirken Tablo 1'de sunulan parametrelerin birden fazla değere sahip olup olmadığına göre karar verilmiştir. Örneğin, Tablo 1'de sunulduğu gibi, PMT kalınlığı yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) için geliştirilen modelde bir değişken olarak yer alırken (150 ve 200 değerlerine sahip olduğu için), sokak/cadde (residential) yollar için geliştirilen modelde bir değişken olarak yer almamıştır (sadece 150 değerine sahip olduğu için).

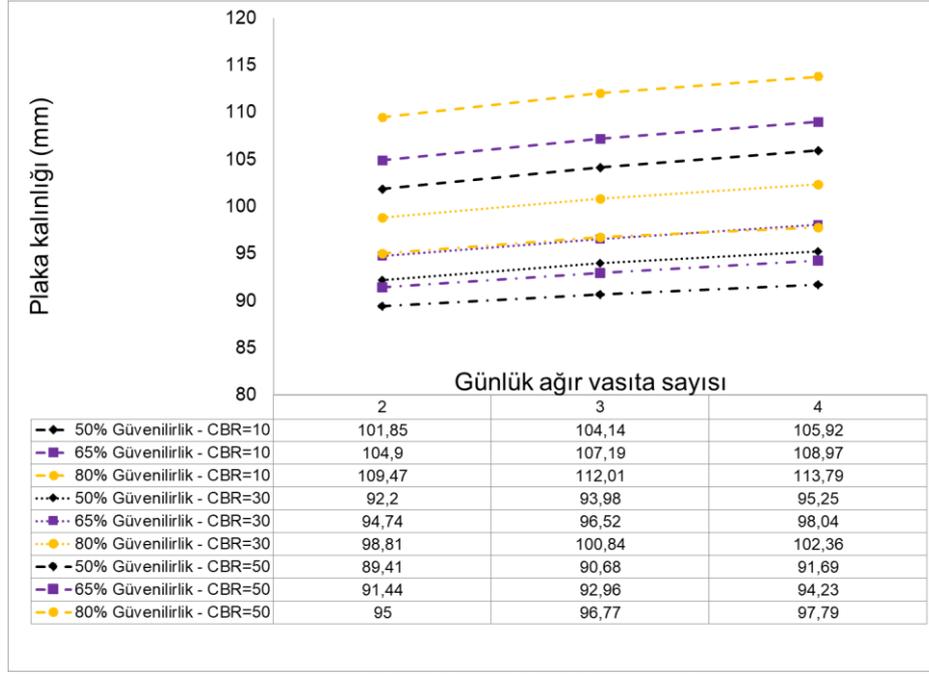
Tablo 2. Çoklu regresyon modellerinde kullanılan değişkenler ve örneklem sayısı

Model	Değişkenler	Örneklem sayısı
Sokak/cadde (residential)	<ul style="list-style-type: none">• Tasarım ömrü• Günlük ağır vasıta sayısı• Güvenilirlik (%)• Tasarım ömrünün sonunda kırılan plaka yüzdesi• CBR değeri	108
Yüksek hacimli cadde/bulvar (collector)	<ul style="list-style-type: none">• Tasarım ömrü• Günlük ağır vasıta sayısı• Güvenilirlik (%)• Tasarım ömrünün sonunda kırılan plaka yüzdesi• CBR değeri• PMT kalınlığı	324

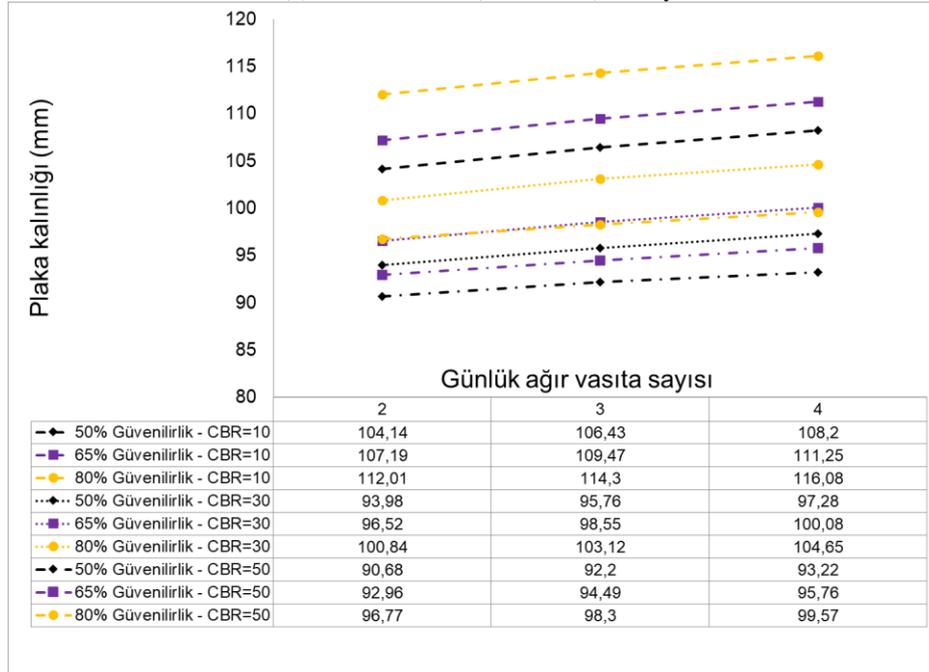
3. Bulgular

3.1. PavementDesigner Tasarım Sonuçları

Tablo 2’de yer alan ilgili değişkenler baz alınarak hem sokak/cadde (residential) hem de yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) JPCP yollar için PavementDesigner kullanılarak 20 ve 30 yıllık tasarım ömrü senaryoları için beton plaka kalınlıkları belirlenmiştir. Şekil 6a’da ve Şekil 6b’de sırasıyla 20 ve 30 yıllık tasarım ömrü değerleri ile farklı CBR, güvenilirlik yüzdesi ve günlük ağır vasıta sayısı senaryolarına göre sokak/cadde (residential) JPCP yollar için PavementDesigner tarafından belirlenen beton plaka kalınlık sonuçları sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi hem 20 hem de 30 yıllık tasarım ömrü senaryoları için güvenilirlik yüzdesi ve günlük ağır vasıta sayısı değerleri arttıkça belirlenen beton plaka kalınlıkları artarken, CBR değeri arttıkça ise belirlenen beton plaka kalınlığı azalmaktadır. Bu da beklenen bir durumdur. Çünkü CBR değerinin artması beton yolun oturacağı zeminin taşıma kapasitesinin artmasını dolayısıyla da daha düşük taşıma kapasiteli zemine göre daha ince beton plaka kullanılmış olsa dahi beton üstyapısından gelen gerilmelerin zemin taşıma kapasitesini aşmamasını sağlamaktadır. Güvenilirlik yüzdesi değerinin artması da istatistiksel olarak daha güvenli bir tasarım yapılmasını gerektirmiş ve dolayısıyla belirlenen beton plaka kalınlığı artmıştır. Trafik miktarı ise en önemli yol tasarım parametrelerinden biridir. Trafik miktarının artması ile belirlenen beton plaka kalınlığı arasında pozitif bir ilişki mevcuttur. Şekil 6’da görüldüğü gibi 30 yıllık tasarım sonucu belirlenen beton plaka kalınlık değerleri 20 yıllık tasarım sonucu belirlenen beton plaka kalınlık değerlerine göre az miktarda (ortalama 2,5 mm) fazla çıkmıştır. Bir diğer önemli nokta ise PavementDesigner tasarım sonuçlarına göre sokak/cadde (residential) için tasarlanan tüm senaryolarda JPCP yolların tasarımında kayma donatısı (dowel bars) gerekmediği, donatılı ve donatısız durumlarda aynı plaka kalınlıkları belirlenmiştir.



(a) Sokak/cadde (residential) – 20 yıl



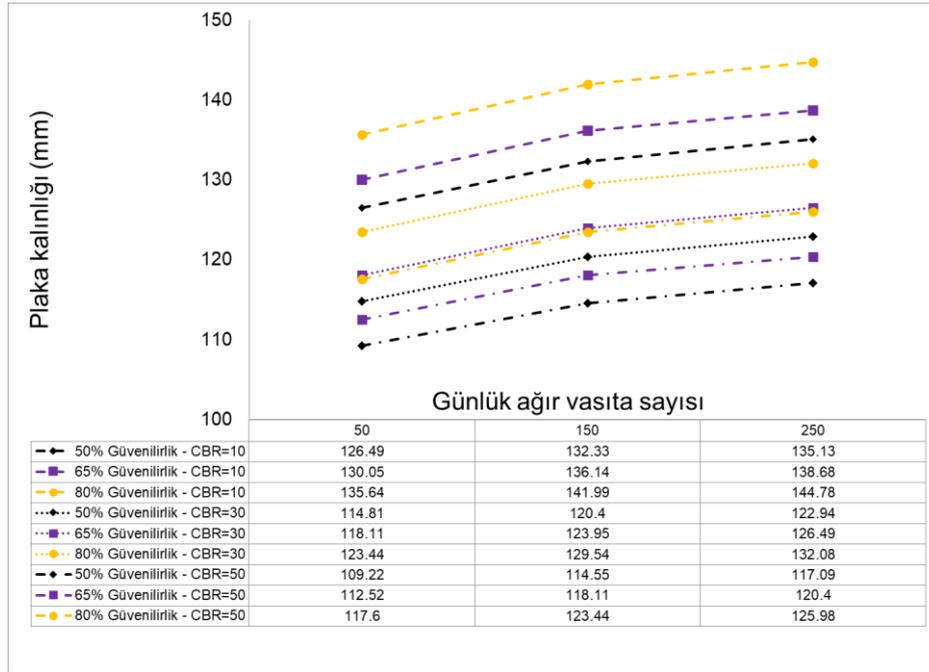
(b) Sokak/cadde (residential) – 30 yıl

Şekil 6. Sokak/cadde (residential) yollarda (a) 20 ve (b) 30 yıl tasarım ömrü senaryoları için PavementDesigner beton plaka kalınlık tasarım sonuçları karşılaştırması

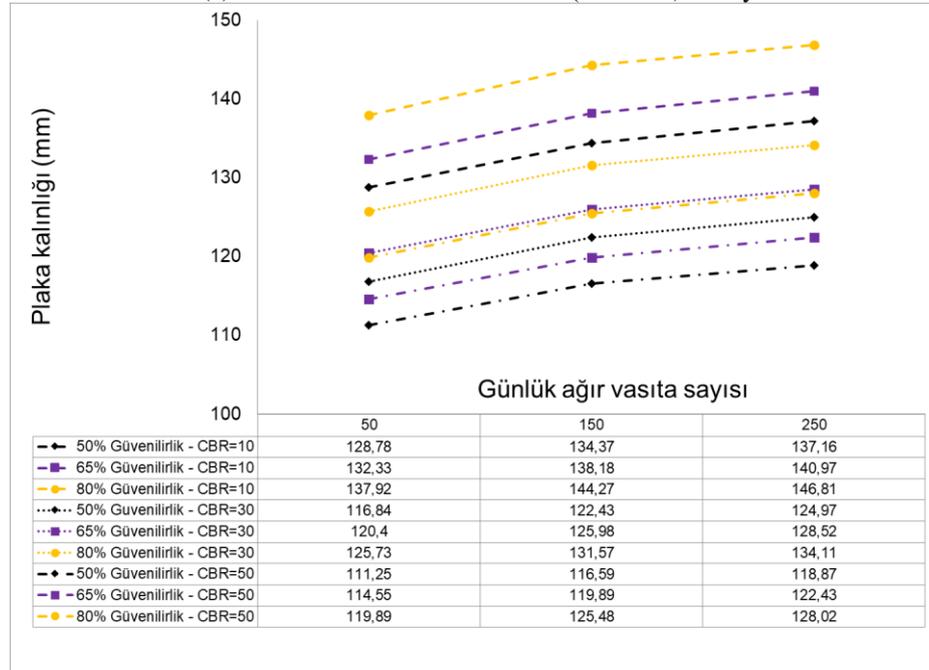
Şekil 7a’da ve Şekil 7b’de sırasıyla 20 ve 30 yıllık tasarım ömrü değerleri ile farklı CBR, güvenilirlik ve günlük ağır vasıta sayısı senaryolarına göre yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) yollar için PavementDesigner tarafından belirlenen JPCP plaka kalınlık tasarım sonuçları sunulmuştur. Yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) yollar için kalınlık tasarımlarında hem 150 hem de 200 mm PMT için kalınlık tasarımları yapılmakla birlikte Şekil 7’de sadece PMT=200 mm tasarım senaryosu için

sonuçlar sunulmaktadır. PMT=150 olması durumunda PMT=200 durumuna göre belirlenen beton plaka kalınlıklarında az miktarda (ortalama 0,5 mm) bir artış olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 7’de görüldüğü gibi sokak/cadde (residential) tasarım sonuçlarına benzer şekilde yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) yollar için de güvenilirlik ve günlük ağır vasıta sayısı değerleri arttıkça belirlenen JPCP plaka kalınlıkları artarken, CBR değeri arttıkça ise belirlenen beton plaka kalınlığı azalmaktadır. Yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) yollar için belirlenen beton plaka kalınlıklarının sokak/cadde (residential) için belirlenen beton plaka kalınlıklarından fazla olduğu gözlemlenmiştir.



(a) Yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) – 20 yıl

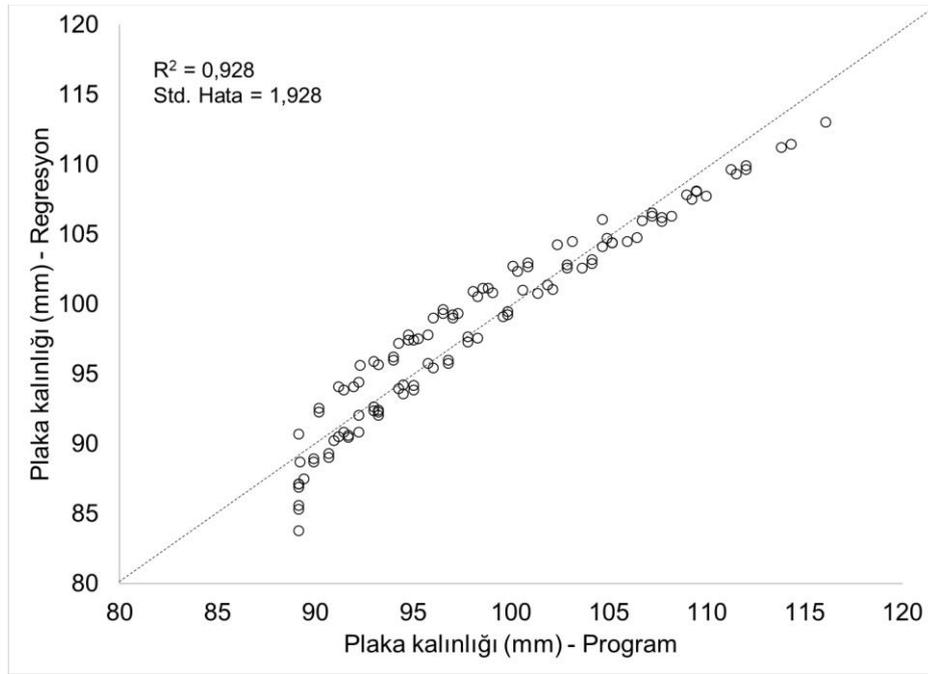


(b) Yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) – 30 yıl

Şekil 7. Yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) yollarda (a) 20 ve (b) 30 yıl tasarım ömrü senaryoları için PavementDesigner beton plaka kalınlık tasarım sonuçları karşılaştırması

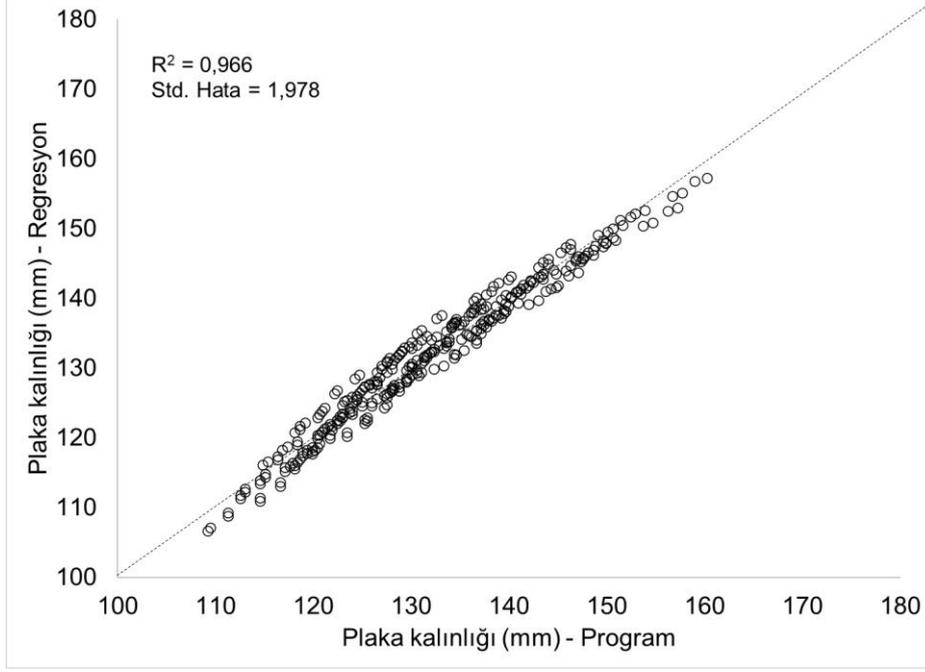
3.2. Çoklu Regresyon Modeli Sonuçları

Şekil 8 (a) sokak/cadde (residential) ile (b) yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) için geliştirilen çoklu regresyon model sonuçları ile aynı tasarım senaryoları için PavementDesigner'ın verdiği sonuçlar arasındaki korelasyonları göstermektedir. Modelin başarısı R^2 belirlilik katsayısı ve standart hata (standard error) değerleriyle sunulmuştur. Bununla birlikte hem sokak/cadde (residential) ile hem de yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) için geliştirilen çoklu regresyon modelleri de Şekil 8'de sunulmuştur. Şekil 8'de gösterildiği gibi hem sokak/cadde (residential) için hem de yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) için geliştirilen çoklu regresyon modelleri PavementDesigner çıktılarına benzer sonuçlar vermiş olup yüksek R^2 ile düşük standart hata değerleri bunun bir kanıtıdır. Bununla birlikte yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) için geliştirilen modelin başarısının ($R^2=0,966$) sokak/cadde (residential) için geliştirilen modelin başarısına ($R^2=0,928$) göre biraz da olsa daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



(a) Sokak/Cadde (Residential)

$$\begin{aligned} \text{Plaka kalınlığı - mm (residential)} &= 92,50 + 0,18x(\text{Tasarım ömrü}) + 1,56x(\text{Günlük ağır vasıta sayısı}) \\ &+ 0,22x(\text{Güvenilirlik}) - 0,37x(\text{Tasarım ömrünün sonunda kırılan plaka yüzdesi}) \\ &- 0,34x(\text{CBR değeri}) \end{aligned}$$



(b) Yüksek hacimli cadde/bulvar (Collector)

$$\begin{aligned}
 \text{Plaka kalınlığı - mm (collector)} &= 127,03 + 0,22x(\text{Tasarım ömrü}) + 0,04x(\text{Günlük ağır vasıta sayısı}) \\
 &+ 0,31x(\text{Güvenilirlik}) - 1,12x(\text{Tasarım ömrünün sonunda kırılan plaka yüzdesi}) \\
 &- 0,47x(\text{CBR değeri}) - 0,009x(\text{PMT kalınlığı})
 \end{aligned}$$

Şekil 8. Çoklu regresyon model sonuçları ile program çıktılarının korelasyon sonuçları

4. Tartışma ve Sonuçlar

Bu çalışmanın amacı ülkemizde belediyelerin sorumluluk sahasındaki düşük hacimli JPCP yolların (hem sokak ve cadde gibi yollar (residential roads) hem de bulvar gibi daha yüksek hacimli yolların (collector roads)) tasarımında kullanılmak üzere: (1) farklı tasarım senaryoları ve parametreleri için PavementDesigner web programı kullanılarak beton yol plaka kalınlıklarını belirleyerek bir “Beton Yol Dizayn Kataloğu” oluşturmak ve (2) bu katalog kullanılarak çoklu regresyon modelleri geliştirerek alternatif senaryolar için hızlı bir beton plaka kalınlığı tahmin modeli geliştirmektir. Bu kapsamda, toplamda 432 tasarım senaryosu belirlenmiş ve her bir senaryo için ilgili tasarım değerleri PavementDesigner’a girilerek beton plaka kalınlıkları elde edilmiştir. Kategorik olarak kalınlık tasarımları sokak/cadde (residential) ve yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) için tasarlanan JPCP yollar olmak üzere iki farklı kategoride gerçekleştirilmiştir. Hem sokak/cadde (residential) ve hem de yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) tasarım senaryoları için güvenilirlik ve günlük ağır vasıta sayısı değerleri arttıkça belirlenen beton plaka kalınlıklarının arttığı, CBR değeri arttıkça ise belirlenen beton plaka kalınlıklarının azaldığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte bu 432 tasarım senaryosu kullanılarak hem sokak ve cadde gibi yollar (residential roads) hem de bulvar gibi daha yüksek hacimli yolların (collector roads) kalınlık tasarımında kullanılacak ve PavementDesigner çıktılarına başarılı bir şekilde benzer sonuçlar veren iki çoklu regresyon modeli geliştirilmiştir.

Bununla birlikte yüksek hacimli cadde/bulvar (collector) için geliştirilen modelin başarısının sokak/cadde (residential) için geliştirilen modele göre biraz da olsa daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu modeller kullanılarak belediyelerin sorumluluk sahasındaki yollar JPCP olarak hızlı bir şekilde tasarlanıp vakit ve kaynak verimliliği sağlanılabilir.

Bu çalışmanın literatüre bir diğer katkısı ise düşük hacimli beton yolların tasarımında kullanılmak üzere geliştirilen PavementDesigner web programı kullanılarak tasarımların gerçekleştirilmesidir. Daha önceki çalışmalarda belediyeler için geliştirilen dizayn katalogları, düşük hacimli yolların yeterince temsil edilmediği AASHTO 93 yöntemi kullanılarak yapılmıştır. KGM'nin "Beton Yol Üstyapılar Projelendirme Rehberi"ndeki tasarım yönteminde de benzer şekilde AASHTO 93 yöntemi temelde baz alınmıştır. Bilindiği üzere AASHTO 93 yöntemi temelde ABD'de 1956-1961 yıllarında gerçekleşen AASHO yol testleri (AASHO Road Tests) sonucu geliştirilen bir ampirik tasarım yöntemi olup bu yol testlerinde daha çok yüksek trafikli yolların tasarım kriterleri test edilmiştir. Bu bağlamda KGM'nin sorumluluk sahasındaki yollar da bu çeşit yollar olduğundan "Beton Yol Üstyapılar Projelendirme Rehberi"nin AASHTO 93 yöntemini baz almasının yerinde bir düşünce olacağı öngörülmektedir. Ancak belediyelerin sorumluluk sahasındaki beton yolların tasarımında söz konusu yöntemin kullanılmasının bazı dezavantajları beraberinde getirebileceği gerçeği göz ardı edilmemelidir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynakça

- AASHTO. AASHTO guide for design of pavement structures. Washington, D.C.: American Association of State Highway and Transportation Officials; 1993.
- Abut Y., Çankaya T. Beton yollar – Kocaeli Büyükşehir Belediyesi örneği. Hazır Beton 2016, sayfa no:77-83. <https://www.thbb.org/media/146462/makale133.pdf> (Accessed May 8, 2022).
- Abut Y. Düşük hacimli yollarda donatısız beton üstyapılar için bir dizayn katalogu önerisi. Hazır Beton 2017, sayfa no:81-86, İstanbul. https://www.thbb.org/media/230592/makale2_144.pdf (Accessed May 8, 2022).
- ACI. ACI 325.12R-02. Guide for design of jointed concrete pavements for streets and local road. MI: American Concrete Institute; 2002.
- Ağar E., Süttaş İ., Öztaş G. Beton yollar. İTÜ; 1998.
- Kici A., Tigdemir MA. User friendly software for rigid pavement design. International Journal of Engineering and Applied Sciences 2017; 9(4): 1-6.

- Bulusu, VJ., Kusam, SR., Muppireddy, AR. A critical review of the PCA and IRC methods of thin white topping pavement design. *Transportation Research Procedia* 2020; 48: 3764-376.
- Delatte NJ. *Concrete pavement design, construction, and performance*. 2nd ed. FL: CRC Press; 2014.
- Douglas RA. *Low-volume road engineering: design, construction, and maintenance*. 1st ed. FL: CRC Press; 2017.
- KGM. *Karayolları teknik şartnamesi*. 2013.
- KGM. *Karayolları beton yol üstyapılar projelendirme rehberi*. 2019.
- PavementDesigner. www.pavementdesigner.org. 2002 (Accessed May 8, 2022).
- PCA. *Thickness design for concrete highway and street pavements*. 1984.
- Posada, CAV. Long term performance of existing AC and PCC pavements in Ohio. https://etd.ohiolink.edu/apexprod/rws_etd/send_file/send?accession=ohiou1218551107&disposition=inline (Accessed May 8, 2022).
- StreetPave. <https://www.acpa.org/streetpave/> (Accessed May 8, 2022).
- Titus-Glover L, Mallela J, Darter MI, Voigt G, Waalkes S. Enhanced Portland cement concrete fatigue model for StreetPave. *Transportation research record* 2005; 1919(1):29-37.
- Şengün E., Kıran E., Yaman İÖ. Türkiye’de beton yol ve beton bariyer fırsatları. *Hazır Beton* 2017, sayfa no:77-82, İstanbul. <https://www.thbb.org/media/198632/makale141.pdf> (Accessed May 8, 2022).
- Yetim E., Yılmaz D. Beton yollar ve silindirle sıkıştırılmış betonun Türkiye’deki yeni uygulama alanı. 2019. <https://webdosya.csb.gov.tr/db/yfk/icerikler/makale---beton-yollar-9-eylul-2019-20191220130448.pdf> (Accessed May 8, 2022).

Örtü Altı Üretime Yer Veren Tarım İşletmelerinin Sermaye Yapısı: Konya İli Örneği

Alime Ülkü ERMETİN^{1*}, Cennet OĞUZ²

^{1,2}Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, 42000, Konya.

¹<https://orcid.org/0000-0001-9951-7971>

²<https://orcid.org/0000-0001-7846-4866>

*Sorumlu yazar: ulkuermetin1@hotmail.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihçesi:

Geliş tarihi: 08.08.2022

Kabul tarihi: 26.12.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Tarım işletmesi

Örtü altı

Sermaye

Konya

ÖZ

Çalışmanın temel amacı; Konya ilinde örtü altı üretime yer veren tarım işletmelerinin sermaye yapılarının belirlenmesidir. Çalışmada tam sayım yöntemi kullanılmıştır. Veriler; 2019 üretim yılında Konya ilinde 13 ilçe 44 mahallede yer alan 500 m²'nin üzerinde örtü altı işletmeye sahip 96 işletmeci ile yüz yüze görüşme yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen veriler işletmelerin yılsonu değerlerine göre ve üretici beyanı esas alınarak kıymetlendirilmiştir. Araştırmada üreticilerin yaşları, örtü altı üretimde deneyim süreleri, arazi tasarruf şekilleri ve arazi kullanım durumları, işletmelerin sermaye yapıları ve ekonomik faaliyet sonuçları incelenmiştir. İncelenen işletmelerde işletmeler ortalaması toplam alan 42,73 dekar olup, bu alanın 40,30 dekarı açık alan, 2,43 dekarı ise örtü altı alandır. Üreticilerin örtü altı üretimde deneyim süresi 6,17 yıldır. İşletmeler ortalaması aktif sermaye 1.284.132,06 ₺ olarak belirlenmiştir. Aktif sermayede yer alan unsurlar içinde dönen (cari) varlıkların oranı %2,39, orta vadeli varlıkların oranı %10,75 ve duran varlıkların oranı ise %86,85 olarak hesaplanmıştır. Pasif sermaye içinde öz sermayenin oranı ise %95,98'dir. İşletmeler ortalaması gayri safi üretim değeri 190.049,14 ₺ olarak belirlenmiş olup, en yüksek gelirin örtü altı üretimden (%41,70) elde edildiği tespit edilmiştir. Seracılık araştırma alanında karlı gibi görünse de işletmelerin rantabiliteleri dikkate alındığında dışarıdan borçlandıkları takdirde karlılık oranı düşmektedir. Ancak bölge için özellikle genç çiftçiler için alternatif bir faaliyet olarak değerlendirilmelidir.

Capital Structure of Agricultural Enterprises Including Greenhouse Production: Konya Province Example

Research Article

Article History:

Received: 08.08.2022

Accepted: 26.12.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Agricultural enterprise

Greenhouse

Capital

Konya

ABSTRACT

The study's primary purpose is to determine agricultural enterprises' capital structures, including Konya's greenhouse production. The study used the full count method, and the data belong to the 2019 production year. It was obtained by face-to-face interviews with 96 agribusiness with greenhouses over 500 m² located in 13 districts and 44 neighbourhoods in Konya. The data obtained were evaluated according to the year-end values of the enterprises and based on the manufacturer's declaration. The research examined the producers' ages, their experience in greenhouse production, land savings and land use situations, capital structures of enterprises, and economic activity results. The average total area of the enterprises in the examined enterprises is 42,73 decares, 40,30 decares of this area are open areas, and 2,43 decares are greenhouse areas. The experience period of the producers in greenhouse production is 6,17 years. The average active capital of the enterprises was determined as 1.284.132,06 TL. The ratio of current (current) assets among the elements

included in the active capital is calculated as 2,39%, the ratio of medium-term assets as 10,75%, and the ratio of fixed assets as 86,85%. The ratio of equity capital to passive capital is 95,98%. The average gross production value of the enterprises was determined as 190.049,14 TL, and it was determined that the highest income was obtained from greenhouse production (41,70%). Although greenhouse cultivation seems to be profitable in the research area, considering the profitability of the enterprises, the profitability rate decreases if they borrow from outside. However, it should be considered as an alternative activity for the region, especially for young farmers.

To Cite: Ermetin AÜ., Oğuz C. Örtü Altı Üretimde Yer Veren Tarım İşletmelerinin Sermaye Yapısı: Konya İli Örneği. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1310-1322.

1. Giriş

Örtü altı üretim; iklim koşullarının kontrol edilebilmesi, üretim ve işgücünün tüm yıl içine dağılım göstermesi, aynı alandan daha fazla ürün elde edilebilmesi gibi sebeplerle her geçen gün üretici tarafından daha çok tercih edilmekte ve yaygınlaşmaktadır. Örtü altı üretimle pazara sürekli ürün sunulabilmekte, tarımsal işletmelerde görülen mevsimlik olan işgücü kullanımının daha etkin ve sürekli olarak değerlendirilebilmesi sağlanmaktadır. Örtü altı üretimde işgücünün tüm yıl içine dağılmış olarak kullanıldığı görülmektedir. Türkiye’de örtü altı üretim, iklim koşullarının en elverişli olduğu güney kıyı şeridinde yoğunlaşmış olup, örtü altı üretimin en fazla yapıldığı iller Akdeniz sahil kuşağında yer almasına rağmen günümüzde Konya ilinin de içinde bulunduğu Orta Anadolu’da örtü altı üretim giderek artmaktadır. Örtü altı sebze alanları incelendiğinde Antalya 341.972 da ile en önemli ilimizdir. Bu ilimizi sırasıyla Mersin (133.438 da), Adana (148.526 da) ve Muğla (44.939 da) illeri takip etmektedir. Bu 4 ildeki toplam örtü altı üretimimiz yaklaşık 7.491.748 ton ile ülkemiz toplam örtü altı yetiştiriciliğinin %85,61’ini oluşturmaktadır. Konya ilinin toplam üretimi ise 7.481 ton olup toplamdaki payı (% 0,09) çok düşüktür (TUİK, 2022). Türkiye’de toplam örtü altı alanı 805.159 dekar ulaşmış olup, bu alanın %27,12’si (218.326 da) alçak plastik tünel, %12,95’i yüksek tünel (104.258 da), %10,03’ü cam (80.779 da) ve %49,90’u plastik (401.795 da) sera alanlarından oluşmaktadır (TUİK, 2022). Türkiye genelinde işletme büyüklüğü 70 dekar olup, Konya ili (140 dekar) bu ortalamanın üzerinde işletme büyüklüğüne sahiptir (Altay, 2016). İlde genelde tarla tarımı yapılan orta ve büyük ölçekte tarım işletmeleri mevcut olup, örtü altı üretim son yıllarda artmaya başlamıştır. Konya ilinde 1996 yılından itibaren kayıtları tutulan örtü altı üretim alanı 1996’da 10 dekar (Anonim, 1996) iken, Ermetin (2012) bölgede yaptığı çalışmada ilde 500 m² ve üzeri sera alanını 85,68 dekar olarak tespit etmiştir. Günümüzde ise bu alan 688 dekar ulaşmış olup, %7,70’i alçak tünel, %34,59’u yüksek tünel, %5,96’sı cam sera ve %51,74’ü plastik sera alanından oluşmaktadır (TUİK, 2022). Konya ilinde örtü altı üretim özellikle arazisi fazla olmayan küçük işletmelerde tercih edilmesine rağmen son yıllarda yoğun seracılık yapılan Antalya gibi illerden gelen üreticiler ve bölgemizde birim alandan daha çok verim elde etmek isteyen girişimciler özellikle firma bazında da örtü altı üretime yönelmeye başlamıştır.

Üretim yapabilmek için sermaye olması gereken en önemli faktörlerdendir. Üretilmiş üretim vasıtaları olarak adlandırılan sermaye faktörü ve işletmelerin başarısında sermayenin dağılımı çok önemlidir. Aktif sermaye unsurları dönen (cari ya da kısa vadeli varlıklar), orta vadeli varlıklar ve duran (sabit ya da uzun vadeli) varlıklardan oluşmaktadır. Dönen (cari) varlıklar para mevcudu ve alacaklar, malzeme ve mühimmat, satılacak hayvanlar, büyümekte olan bitkiler ve önceden ödenmiş giderler; orta vadeli varlıklar, damızlık hayvan varlığı ve makine- ekipman varlığı ve duran varlıklar ise toprak varlığı, arazi ıslah varlığı, bina varlığı ve bitki varlığından oluşmaktadır. Pasif sermaye öz sermaye ve yabancı sermayenin toplamı olarak incelenmektedir. İşletmelerin borçları kısa (12 aya kadar vadeli), orta (12-60 ay arası) ve uzun vadeli (60 aydan fazla) borçlar ve indi borçlar olarak incelenmiştir (Oğuz ve Bayramoğlu, 2018). Örtü altı üretim yönteminde birim alanda daha fazla girdi kullanılarak daha fazla verim elde edilmekte, küçük alanlarda karlı bir üretim sistemi olarak avantaj teşkil etmektedir (Pezikoğlu, 1999; Rad ve Yarşı, 2005; Washira, 2012; Hedau ve ark., 2014). Bu nedenle özellikle küçük aile işletmelerinde üretici örtü altı üretime yönelmeye başlamıştır (Oğuz ve Arısoy, 2002). Dünyada ve Türkiye’de 21. yüzyılda tarım işletmeleri için finansman olanakları ve kredi kaynaklarının bireysel üreticilere en uygun olanaklarla sunulabilmesi araştırmanın temel hipotezini oluşturmaktadır. Çünkü sadece desteklemelerle bir üretim dalı veya tarım işletmelerinin sürdürülebilirliği sağlanamaz. Bu açıdan araştırma bölgesindeki seracılık yapan tarım işletmelerinin mevcut sermaye yapılarının ortaya konulması önem taşımaktadır. Bu nedenle çalışmada Konya ilinde örtü altı sebze üretimine yer veren 500 m² ve üzeri alanda üretim yapan tarım işletmelerinin sermaye yapısı incelenmiş olup bu konuda mevcut olan veri ihtiyacının giderilmesine katkı sağlanması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmanın ana materyalini Konya genelinde 500 m² ve üzeri alanda örtü altı sebze üretimi yapan aile işletmelerinden anket yöntemiyle toplanan veriler oluşturmaktadır. Veriler 2019 üretim yılını kapsamaktadır. İlde mevcut seraların tespitinde Tarım ve Orman Bakanlığı İl ve İlçe Müdürlüğü teknik personellerinin beyanı ve örtü altı kayıt sistemine (ÖKS) kayıtlı üreticiler esas alınmıştır. Tam sayım yöntemine göre örneklem büyüklüğü 116 adet tespit edilmiştir. Anketler 2020 yılı Eylül/Ekim aylarında yapılmıştır. Görüşmeyi kabul etmeyen, örtü altı üretimi bırakıp kente göç eden, örtü altında çilek üretimine başlayan üreticilerin varlığı ve dünya genelinde yaşanan pandemiden dolayı 13 ilçe (Akşehir, Beyşehir, Bozkır Çumra, Derebucak, Doğanhisar, Güneysınır, Hadim, Hüyük, Ilgın, Karatay, Meram ve Seydişehir) 44 mahallede yer alan 96 işletmeci ile yüz yüze görüşme yapılmıştır. Bölgede 20 üretici ile görüşme imkanı olmamıştır. Tarım işletmelerinde duran varlıkların aktif toplam içindeki göreceli yüksekliği, işletmelerin nakit, likidite ve cari oranlarının düşük olması sonucu dönen varlıkların göreceli olarak yetersiz olması başlıca problemlerdendir (Topçu, 2008). Bu oranların daha iyi ortaya konulabilmesi ve analiz edilebilmesi açısından sermayenin likiditesine göre sınıflandırılması yapılmıştır (Oğuz ve Bayramoğlu, 2018). İşletmelerde sermaye yılsonu değerlerine göre ve üretici beyanı esas alınarak kıymetlendirilmiştir. Saf hasıla, GSH’dan işletme masraflarının çıkarılması ile

elde edilmiştir (Erkuş ve Demirci, 1985). Brüt kar toplam gayrisafi üretim değerinden, toplam değişen masrafların çıkarılması ile tespit edilmiştir (Erkuş, 1979). Öz sermaye rantı (saf kar) saf hasıdan borç faizleri ve kira bedelinin çıkarılması ile elde edilmiştir (Erkuş ve ark., 1995). Araştırmada işletmelerin sürdürülebilirlikleri ve yatırım kararlarını etkileyen rantabilite hesabı mali (MR) ve ekonomik rantabilite (ER) hesaplanarak bulunmuştur (Erkuş ve ark., 1995).

$$MR = \text{Saf hasıla} - (\text{borç faizleri} + \text{kiracılık ve ortakçılık payları}) / \text{Özsermaye} \times 100$$

$$ER = \text{Saf Hasıla} / \text{Toplam İşletme Sermayesi} \times 100 \text{ şeklinde hesaplanmıştır.}$$

İşletme faaliyetleri sonucunda elde edilen gelir ile sermaye arasındaki oran sermaye devir oranı olarak ifade edilmektedir. GSÜD'nin aktif sermayeye oranlanması ile hesaplanmaktadır. Sermaye devir hızı; sermaye devir oranının 100 ile oranlanması sonucu elde edilen değerdir. GSÜD'nin işletmenin toplam sermayesini kaç yılda karşılayacağını ifade etmektedir (Oğuz ve Bayramoğlu, 2018). Araştırmada yıllık faaliyet sonuçları, işletmelerde mevcut örtü altı üretim, açıkta üretim ve hayvansal faaliyetlerle ilgili yapılan üretim masrafları dikkate alınarak hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. İşletmelerde üreticilerin yaşları, örtü altı üretimde deneyim süreleri, arazi tasarruf şekilleri ve arazi kullanımı

İncelenen işletmelerde işletmecilerin yaşları ortalama 42,8'dir. Örtü altı üretimde deneyim süresi önemli bir faktör olup, üreticilerin %51,04'ünün 1-3 yıllık tecrübeye sahip olduğu görülmektedir. İşletmeler ortalaması deneyim süresi 6,17 yıl olup, en yüksek deneyim sahibi olan işletmeler 6001 m² ve üzeri alanda örtü altı üretim yapan işletmelerdir. İncelenen işletmelerde arazi kullanım durumu mülk ve kiraya tutulan olarak iki grupta incelenmiş olup, araştırma alanında ortakçılıkla işletilen arazi tespit edilmemiştir. Mevcut arazilerin %94,32'si açık arazi, %5,68'i ise örtü altı alandır. İşletmelerde konvansiyonel (geleneksel-topraklı) örtü altı üretim yapılmaktadır. Üreticiler genelde örtü altı üretimle birlikte açık alanda da üretim yapmaktadır. İşletmeler ortalaması toplam alan 42,73 dekar olup; bu alanın 40,30 dekarı açık alan, 2,43 dekarı ise örtü altı alandır. İşletme gruplarına göre örtü altı alanın genişliği 0,68- 9,71 dekar arasında değişmektedir. Seraların tümü plastik seradır. Yiğit (2019) Antalya ilinde yaptığı benzer bir çalışmada açık tarla arazisini 18,39 dekar, sera alanını ise 3,04 dekarı cam, 6,36 dekarı plastik olmak üzere toplam 9,40 dekar olarak tespit etmiştir. Araştırma alanında örtü altı alan düşük tespit edilmiştir. İşletmeler sahip olduğu örtü altı alanın büyüklüğüne göre 4 grup altında incelenmiştir. Birinci grupta 41 işletme, 2. grupta 28 işletme, 3. grupta 16 işletme ve 4. grupta 11 işletme bulunmaktadır (Tablo 1).

Tablo 1. İşletme gruplarına göre arazi kullanma durumu

İşletme genişlik grupları (m ²)	Açık arazi (da)			Örtü altı arazi (da)			Toplam (da)		
	Mülk	Kira	Toplam	Mülk	Kira	Toplam	Mülk	Kira	Toplam
500-1000	26,56	12,95	39,51	0,68	-	0,68	27,24	12,95	40,19
1001-2000	36,79	7,61	44,39	1,35	-	1,35	38,14	7,61	45,74
2001-6000	33,38	2,50	35,88	3,44	0,34	3,78	36,82	2,84	39,66
6001-+	37,09	2,18	39,27	6,10	3,61	9,71	43,19	5,79	48,98
Ortalama	31,89	8,42	40,30	1,96	0,47	2,43	33,84	8,89	42,73
Oran (%)	74,62	19,70	94,32	4,58	1,10	5,68	79,20	20,80	100,00

3.2. İncelenen işletmelerde sermaye yapısı

Konya bölgesinde 500 metrekare ve üzeri alanda örtü altı üretim yapan tarımsal işletmelerinde sermayenin analiz edilmesi, işletmelerin sahip olduğu varlıkların ortaya konulması ve finansmana erişim açısından önemli olduğu için sermaye önemli olup seracılık faaliyetlerinde üretilen ürünlerin her an paraya çevrilebilme özelliği olduğundan dolayı araştırma alanında seracılık yapan işletmelerin sermaye yapısı likiditesine göre hesaplanmıştır (Oğuz ve Bayramoğlu, 2018).

3.2.1. Aktif sermaye

Aktif sermaye; dönen (cari), orta vadeli ve duran varlıklar olarak üç grupta incelenmiştir. İşletmelerde etkin yönetim sağlamak açısından aktif sermayeyi oluşturan sermaye unsurlarının dağılımının incelenmesi çok önemlidir. Aktif sermaye içinde en düşük oranda yer alan unsurlar dönen (cari) varlıklar olup, oranı %2,39'dur. Bu oranın düşük olması işletme için nakit para azlığından dolayı dezavantaj oluşturmaktadır. İkinci olarak orta vadeli varlıklar yer almakta ve oranı %10,75'tir. Türkiye'de işletmelerde genel olarak karşılaşıldığı gibi çalışma bölgesinde de duran varlıklar çok büyük orana sahiptir (%86,85). İncelenen işletmelerde aktif sermaye işletmeler ortalamasında 1.284.132,06 TL olarak belirlenmiştir (Tablo 2).

İncelenen işletmelerin ortalaması hesaplandığında, aktif sermaye içinde en yüksek paya sahip üç sermaye unsuru sırasıyla toprak sermayesi (%53,24), bina sermayesi (%30,66) ve makine ekipman sermayesidir (%9,02). Bina sermayesi değerinin (393.697,91TL) yüksek olması sera sermayesi (124.114,58TL) değerinden kaynaklanmaktadır. Çalışma konusu olan örtü altı üretim alanı (sera) bina sermayesi içinde değerlendirilmiş olup, toplam bina sermayesinin %31,53'ünü oluşturmaktadır. İşletmeler küçük aile işletmeleri olduğu için makineleşme çok fazla değildir. İncelenen işletmelerde işletmeler ortalaması 6,21 adet alet-ekipman mevcuttur. İşletmelerin tümünde sulama ekipmanları mevcuttur. İşletmelerin %58,33'ünde traktör bulunmakta olup, küçük işletmeler olması sebebiyle özellikle toprak işlemede kullanılan traktör vb. araçların kiralama ile kullanıldığı görülmüştür. Bu nedenle makine ekipman varlığı düşük çıkmıştır.

Tablo 2. İncelenen işletmelerde aktif sermayenin dağılımı ve oranları (%)

Aktif sermaye		İşletme genişlik grupları (m ²)				İşletmeler ortalaması	
		500-1000	1001-2000	2001-6000	6001-+	TL	%
Dönen (Cari) Varlıklar	Para mevcudu ve alacaklar	8.804,88	9.964,29	7.687,50	41.909,09	12.750,00	0,99
	Malzeme ve mühimmat varlığı	10.239,76	9.470,36	9.966,25	1.404,27	10.200,73	0,79
	Satılacak hayvanlar	4.048,78	4.267,86	5.625,00	4.772,73	4.458,33	0,35
	Büyümekte olan bitkiler	4.467,15	1.859,46	2.712,13	3.646,45	3.320,03	0,26
	Toplam	27.560,57	25.561,97	25.990,88	51.732,54	30.729,09	2,39
	Oran(%)	2,80	1,98	1,99	2,18	2,39	2,39
Orta Vadeli Varlıklar	Damızlık hayvan varlığı	17.617,07	32.250,00	26.693,75	8.181,82	22.316,67	1,74
	Makine-ekipman varlığı	107.787,80	139.296,43	115.218,75	86.590,91	115.787,50	9,02
	Toplam	125.404,88	171.546,43	141.912,50	94.772,73	138.104,17	10,75
	Oran(%)	12,75	13,28	10,87	4,00	10,75	
Duran Varlıklar	Arazi varlığı	509.593,41	623.360,89	632.921,88	1.559.409,09	683.621,72	53,24
	Arazi ıslah varlığı	31.634,15	47.035,71	21.312,50	36.909,09	35.010,42	2,73
	Bina varlığı	288.439,02	421.036,00	478.875,00	618.636,00	393.697,91	30,66
	Bitki varlığı (Meyveli-meyvesiz ağaç vb.)	1.219,51	3.035,71	4.062,50	7.727,27	2.968,75	0,23
	Toplam	830.886,09	1.094.468,31	1.137.171,88	2.222.681,45	1.115.298,80	86,85
	Oran(%)	84,45	84,74	87,13	93,82	86,85	
Genel Toplam		983.851,54	1.291.576,71	1.305.075,26	2.369.186,71	1.284.132,06	100,00

İşletmelerin rasyonel bir şekilde çalışabilmesi için sermayelerin dağılımı önemli olup aktif sermaye içerisinde; arazi sermayesi %25, bina sermayesi %25, hayvan sermayesi %25, alet makine sermayesi %10, malzeme mühimmat sermayesi %10 ve para sermayesi için %5 olmalıdır (Erkuş ve ark., 1995). Literatürler incelendiğinde, toprak sermayesi, bina sermayesi ve alet-ekipman sermayesini Ünlüer (2017) %48,55, %16,80 ve %15,21; Yulafcı (2007) %71,80, %14,95 ve %5,48; Özkan ve ark. (2001) %73,58, %13,20, %5,11 ile aynı sıralama ile tespit etmişlerdir. Örs (2018) ise çalışmasında bu sermaye unsurlarını sırasıyla toprak sermayesi (%35,70), hayvan sermayesi (%18,97) ve bina sermayesi (%18,84) olarak tespit etmiştir. İncelenen işletmelerde bu sonuçlara göre sermaye varlığı aynı sıralamada olup, bina sermayesi ikinci sıradadır. Oyediran ve ark. (2020) Nijerya'da yaptığı çalışmada örtü altı üretim yapmak isteyen üreticilerin % 98,3'ünün maliyetler yüksek olduğu için sera

inşa edemediğini ifade etmiştir. Araştırma alanında da sera tesis masraflarının yüksek olmasından dolayı bina sermayesi diğer çalışmalara göre yüksek tespit edilmiştir.

3.2.2. Pasif sermaye

İncelenen işletmelerde pasif sermaye öz sermaye ve yabancı sermayenin toplamından oluşmaktadır. İşletmelerin borçları kısa, orta ve uzun vadeli borçlar ve indi borçlar olarak ayrı ayrı incelenmiştir. İşletmeler ortalaması borçlar 51.676,04 TL olarak tespit edilmiştir. Aktif sermayeden pasif sermayenin çıkarılması ile öz sermaye elde edilmiştir. İşletmeler ortalaması öz sermaye 1.232.456,02 TL'dir. Araştırma bölgesinde yer alan işletmelerin faaliyetleri büyük ölçüde öz sermayelerine dayanmaktadır. Pasif sermayenin içinde borçların oranı %4,02, öz sermayenin oranı ise %95,98'dir (Tablo 3). Bu sonuç işletmelerin yabancı kaynak yerine, ağırlıklı olarak öz kaynaklarını kullandıklarını göstermektedir. Tablo 3'te pasif sermayenin dağılımı incelenecek olursa işletmeler ortalamasında işletmelerin %0,64'ü kısa vadeli yani 6 aya kadar kredi kullanmaktadır. Bu borçlar genellikle fide, gübre, ilaç ve işgücü için kullanılmaktadır. Orta vadeli krediler 12-60 ay arası alınan krediler olup bunlarda işletmeler ortalamasında %2,46 olarak hesaplanmıştır. Uzun vadeli borçlar ise 60 aydan fazla vadeli alınan kredilerdir ve işletmeler ortalamasında %0,79 dur. Mevcut faiz oranı Ziraat Bankasının uygulamış olduğu %12 olup çalışmada bu oranın yarısı kullanılmıştır. İşletmelerin mali ve ekonomik rantabilitesi bu değerlerin altındadır. Bu durum araştırma alanında işletmelerin borçlanma düzeyinin neden düşük olduğunu açıklamaktadır.

Tablo 3. İncelenen işletmelerde pasif sermayenin dağılımı (TL)

Pasif sermaye	İşletme genişlik grupları (m ²)				İşletmeler ortalaması	
	500-1000	1001-2000	2001-6000	6001+	TL	%
Borçlar						
Kısa vadeli (Cari)	6.073,17	10.026,79	6.187,50	14.590,91	8.221,35	0,64
Orta vadeli borçlar	21.804,88	35.464,29	56.250,00	22.727,27	31.635,42	2,46
Uzun vadeli borçlar	2.439,02	4.285,71	46.875,00	-	10.104,17	0,79
İndi borçlar	2.659,76	1.950,00	906,25	1.859,09	1.715,10	0,13
Borçlar Toplamı	32.976,83	51.726,79	110.218,75	39.177,27	51.676,04	4,02
Öz Sermaye	950.874,71	1.239.849,92	1.194.856,51	2.330.009,44	1.232.456,02	95,98
Toplam	983.851,54	1.291.576,71	1.305.075,26	2.369.186,71	1.284.132,06	100

Oğuz ve Bayramoğlu (2018), Türkiye'de bölgelere göre tarım işletmelerinin sermaye yapılarını incelediklerinde, öz sermayenin toplam sermaye içerisindeki oranını %90,47, yabancı sermayenin oranı ise %9,53 olarak belirlemiştir. Çalışma bölgesinde bu oranlar sırasıyla %95,98 ve %4,02 olarak tespit edilmiş olup, incelenen işletmelerde ülke geneline göre daha çok öz sermaye kullanımı görülmektedir. Benzer bir çalışmada Antalya ilinde serada sebze yetiştiren işletmelerde yapılan bir çalışmada pasif sermaye içinde öz sermayenin oranı %93,59 olarak tespit edilmiş (Özkan ve ark.,

2001) olup, yıllar itibari ile üreticilerin öz sermaye ile üretim yapma durumunda çok fazla farklılık olmadığı anlaşılmaktadır.

İşletme başına ortalama nüfus varlığı 4,86 kişi olup, bu nüfusun %51,85'i erkek, %48,15'i kadın nüfustur. Yaş gruplarına göre %7,41'i 0-6 yaş grubu, %19,96'sı 7-14 yaş grubu, %58,64'ü 15-49 yaş grubu ve % 13,99'u ise 50 ve daha yukarı yaş grubundan oluşmaktadır. İşletmelerde işgücü açısından çalışan grup olan 15-49 yaş grubu büyük çoğunluğu oluşturmaktadır. İşletmeler genelde küçük aile işletmeleri olup, örtü altı üretimde deneyim süresi 6,17 yıldır. Örtü altı üretim metodunu benimseyen ve üretim alanı fazla olan üreticiler birim alandan daha çok gelir elde edebilen üreticilerdir. Bu üreticiler çevrelerindeki üreticilere olumlu örnek olmakta olup, bölgemizde örtü altı üretim alanı her geçen gün artma eğilimindedir.

3.3. İncelenen İşletmelerde Ekonomik Faaliyet Sonuçları

3.3.1. Gayri safi üretim değeri (GSÜD)

İncelenen işletmelerde açıkta yetiştirilen ürünlerin %90,22'si tarla arazisi (tahıl+baklagil ve yem bitkileri), % 6,53'ü sebze ve %3,25'i meyve arazisinden oluşmaktadır. Örtü altında ise domates, hıyar, marul, biber, fasulye, maydanoz, tere, roka, yeşil soğan ve çilek yetiştirilmektedir. Bu işletmelerde örtü altında üretilen ürünlerin verimleri incelendiğinde; domates verimi 15.495,57 kg/da, hıyar 16.685,78 kg/da, marul 6.270,97 kg/da, biber 5.564,24 kg/da, yeşil soğan 1.169,59 kg/da, yeşil fasulye 3.365,38 kg/da, maydanoz 8.899,31 kg/da, tere 3.484,32 kg/da, roka 3.417,95 kg/da ve çilek üretiminde 3.304,35 kg/da ürün elde edilmektedir. İncelenen işletmelerde dekara en yüksek gelir maydanoz üretiminden elde edilmiştir. Maydanozu domates, hıyar takip etmektedir.

İncelenen işletmelerin %69,79'u tek dönem, %20,83'ü iki dönem ve %9,38'i ise üç dönem ürün yetiştirmektedir. En yüksek gelir örtü altı üretimden (%41,70) elde edilmektedir. İşletmeler ortalaması örtü altı üretimden elde edilen gelir 79.250,83TL'dir. Açıkta yapılan üretim değeri 68.287,19TL (%35,93) ve hayvansal üretimden elde edilen gelir ise 37.438,17 TL (%19,70)'sini oluşturmaktadır. GSÜD'nin %2,67'si demirbaş kıymet artışıdır (Tablo 4).

Tablo 4. İncelenen işletmelerde gayrisafi üretim değeri (TL)

GSÜD	İşletme genişlik grupları (m ²)				İşletmeler ortalaması	
	500-1000	1001-2000	2001-6000	6001-+	TL	%
Örtü altında üretilen ürünlerin değeri	24.684,76	44.216,25	113.637,50	321.795,45	79.250,83	41,70
Açıkta üretilen ürünlerin değeri	54.799,02	88.358,39	66.946,88	69.420,45	68.287,19	35,93
Hayvansal üretim değeri (PDKA)*	31.990,17	55.737,04	16.264,38	41.963,64	37.438,17	19,70
İşletmeler Ortalaması	1.521,95	4.500,00	17.363,64	1.889,58	5.072,95	2,67
	112.995,90	192.811,68	214.212,40	435.069,12	190.049,14	100,00

* Produktif demirbaş kıymet artışı

3.3.2. Saf hasıla

İşletmelerin karşılaştırılmasında başarı ölçütü olarak kullanılan saf hasıla, işletmeler ortalamasına göre 63.692,58 TL olarak belirlenmiştir. Dekara saf hasıla ise işletmeler ortalaması 1.490,58 TL'dir (Tablo 5). Benzer bir çalışmada dekara saf hasıla Samsun'un Bafra ilçesinde domateste 354,55 \$ (Şili, 2012), Trakya Bölgesinde faaliyet gösteren tarım işletmelerinde 135,76 TL (Aydın ve Unakıtan, 2014), Konya İli Derbent ilçesinde taze fasulye yetiştiriciliği yapılan tarım işletmelerinde ise 628,30 TL (Üçpınar, 2016) tespit edilmiştir.

Tablo 5. İncelenen işletmelerde saf hasıla (TL)

Saf Hasıla	İşletme genişlik grupları (m ²)				İşletmeler ortalaması	
	500-1000	1001-2000	2001-6000	6001-+	TL	%
Gayri safi hasıla	123.215,41	202.242,04	223.790,53	446.832,76	200.108,52	100,00
İşletme masrafları	99.107,31	148.186,46	133.419,06	254.145,95	136.415,94	68,17
Saf hasıla	24.108,10	54.055,58	90.371,47	192.686,81	63.692,58	31,83
Dekara saf hasıla	599,85	1.181,80	2.278,66	3.933,99	1.490,58	

3.3.3. Öz sermaye rantı (safi kar)

Öz sermaye rantı (safi kar) saf hasıladan borç faizleri ve kira bedelinin çıkarılması ile elde edilmiş olup, işletmeler ortalaması 61.445,05 TL olarak tespit edilmiştir (Tablo 6).

Tablo 6. İncelenen işletmelerde öz sermaye rantı

Öz Sermaye Rantı	İşletme genişlik grupları (m ²)				İşletmeler ortalaması
	500-1000	1001-2000	2001-6000	6001-+	TL
Saf hasıla	24.108,10	54.055,58	90.371,47	192.686,81	63.692,58
Borç faizleri ve kira bedeli	2.282,40	2.365,84	2.385,78	2.149,17	2.247,53
Öz sermaye rantı	21.825,70	51.689,74	87.985,69	190.537,64	61.445,05

Bayramoğlu ve ark. (2020) benzer çalışmalarında öz sermaye rantını 31.256,68 TL olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışmaya göre araştırma alanımızda bu oran daha yüksek belirlenmiştir.

3.3.4. Sermaye devir oranı ve sermaye devir hızı

İncelenen işletmelerde işletmeler ortalaması sermaye devir oranı 14,80'dir (Tablo 7). Sermaye devir oranı işletme sermayesinin elde edilen gelir ile yıllık ne kadarının karşılanacağını açıklamaktadır.

Tablo 7. İncelenen işletmelerde sermaye devir oranı

İşletme genişlik grupları (m ²)	500-1000	1001-2000	2001-6000	6001-+	İşletmeler ortalaması
GSÜD	112.995,90	192.811,68	214.212,40	435.069,12	190.049,14
Toplam işletme sermayesi	983.851,54	1.291.576,71	1.305.075,26	2.369.186,71	1.284.132,06
Sermaye devir oranı	11,49	14,93	16,41	18,36	14,80
Sermaye devir hızı	8,70	6,70	6,09	5,45	6,76

Tablo 7’de görüldüğü gibi işletme mevcut sermayesinin elde edilen geliri ile yıllık işletme ortalamasına göre %14,80’ini karşılayabilecek durumdadır. Sermaye devir hızı; sermaye devir oranının 100 ile oranlanması sonucu elde edilen değerdir. Gayrisafi üretim değerinin işletmenin toplam sermayesini kaç yılda karşılayacağını açıklamaktadır. Buna göre işletmeler ortalamasına göre toplam sermaye 6,76 yılda karşılanabilecektir.

3.3.5. Ekonomik ve mali rantabilite

Tarım işletmelerinde elde edilen saf hasılanın toplam işletme sermayesine oranı ekonomik rantabilite değerini verir. Ekonomik rantabilite; toplam sermayenin yani işletmenin karlılığını ifade etmekte olup, işletmeler ortalaması ekonomik rantabilite %4,96’dır. Örtü altı üretim alanı arttıkça ekonomik rantabilite artmaktadır. Ekonomik rantabilitenin artması borçlanma oranının yüksek olduğunu ifade etmektedir. Mali rantabilite işletmeciye ait öz sermayenin karlılığını ortaya koyan bir değerdir. Mali rantabilite safi karın öz sermayeye oranlanması ile tespit edilmiştir (Oğuz ve Bayramoğlu, 2018). Mali rantabilite işletmeler ortalamasına göre %4,99 olarak hesaplanmıştır (Tablo 8).

Tablo 8. İncelenen işletmelerde ekonomik ve mali rantabilite oranları

İşletme genişlik grupları (m ²)	500-1000	1001-2000	2001-6000	6001-+	İşletmeler ortalaması
Saf hasıla	24.108,10	54.055,58	90.371,47	192.686,81	63.692,58
Toplam işletme sermayesi	983.851,54	1.291.576,71	1.305.075,26	2.369.186,71	1.284.132,06
Ekonomik rantabilite (%)	2,45	4,19	6,92	8,13	4,96
Öz sermaye rantı (Safi kar)	21.825,70	51.689,74	87.985,69	190.537,64	61.445,05
Öz sermaye	950.874,71	1.239.849,92	1.194.856,51	2.330.009,44	1.232.456,02
Mali rantabilite (%)	2,30	4,17	7,36	8,18	4,99

Araştırmanın yapıldığı dönemde Ziraat Bankası faiz oranlarının yarısı olan %6 faiz oranından düşük bulunduğu için seracılık yapan tarım işletmelerinin kendi öz sermayeleri ile yatırım yapmaları mümkün görünmemektedir. Mali ve ekonomik rantabilite oranları işletmelerinin sürdürülebilir olup olmadığını tespit etmede önemli bir faktördür. Mali ve ekonomik rantabilitenin fırsat maliyeti en az o yıl içerisinde piyasada uygulanan cari faiz oranı kadar olmalıdır. Araştırmanın yapıldığı dönemde (2019) bankaların tarımsal kredilere uyguladığı cari faiz oranı %12 olarak gerçekleşmiştir. İncelenen işletmeler ortalamasında mali ve ekonomik rantabilite cari faiz oranının altında kalmıştır. İşletmelerin başarı performansı analiz edilirken, ekonomik rantabilitenin mali rantabiliteden daha düşük seviyede olması istenir. Küçük işletme gruplarında bu oran yüksekken, büyük işletme grupları ve işletmeler ortalamasında düşük tespit edilmiştir. İncelenen işletmelerde örtü altı üretim alanı arttıkça mali rantabilite de artmaktadır. İşletmelerde örtü altı üretim alanı arttıkça karlılık artmaktadır. Oğuz ve Yener (2018) mali rantabiliteyi %7,97, ekonomik rantabiliteyi ise %6,29, Topkara (2017) ise sırasıyla %4,29 ve %5,07 olarak tespit etmiştir.

4. Sonuç

Çalışma sonuçlarına göre Konya ilinde yapılan örtü altı yetiştiricilik alanı her geçen gün artmaktadır. Birim alandan daha fazla gelir ve verim üreticinin örtü altı üretime yönelmesini teşvik etmektedir. İncelenen işletmelerde aktif sermaye miktarı işletmeler ortalaması 1.284.132,06 TL olarak belirlenmiştir. İncelenen işletmelerin ortalaması hesaplandığında, aktif sermaye içinde en yüksek paya sahip üç sermaye unsuru sırasıyla toprak sermayesi (%53,24), bina sermayesi (%30,66) ve makine ekipman sermayesidir (%9,02). İşletmeler küçük aile işletmeleri olduğu için alet-ekipman sermayesi düşük bulunmuştur. Örtü altı yapı (sera) varlığından dolayı bina sermayesi yüksek çıkmıştır. Sera tesis masrafları yüksek olduğu için teknoloji kullanımı sınırlıdır. Üreticilerin kurulum ve teknoloji kullanımı konusunda teşvik ve desteklenmesi örtü altı üretim alanlarının artması açısından fayda sağlayacaktır. Üreticilerin bu yönde desteklenmesi örtü altı üretim alanlarının artması açısından avantaj teşkil edecektir.

Araştırma alanında örtü altı üretim alanı küçük olmasına rağmen; en yüksek GSÜD' nin örtü altı üretimden elde edildiği tespit edilmiştir. Örtü altı üretim alanı arttıkça saf hasıla, öz sermaye rantı, ekonomik ve mali rantabilite de artmaktadır. İşletmeler ortalamasına göre sermaye devir oranı %14,80 olarak belirlenmiştir. Bu oran düşük olup, üreticilerin arazi, hayvan, makine gibi sabit sermayeye daha fazla yatırım yaptıklarını ifade etmektedir. Bu durumda üreticiler yatırım sermayeleri içerisinde sabit sermaye yatırımlarını azaltmalı ya da gayrisafi üretim değerini artırma yönünde tedbirler almalıdır. Örtü altı sebze üretiminde ana ürün öncesi ve sonrası dönemde kısa vejetasyon süresine sahip ürünlere (tere, roka, maydanoz, yeşil soğan, marul vb.) yer verilmesi GSÜD'ni artırma açısından tavsiye edilmektedir.

İncelenen işletmelerde örtü altı üretim alanı arttıkça mali rantabilite de artmaktadır. İşletmelerde örtü altı üretim alanı arttıkça karlılık artmaktadır. İşletmeler ortalaması mali rantabilite oranı %4,99 olarak tespit edilmiştir. Bu oran cari faiz oranının (%12) altında olup, işletmeler karlı çalışmamaktadır. Örtü altı üretim sistemi birden fazla dönemde aynı alandan ürün alınmasını sağladığı için özellikle sebze yetiştiriciliğinde küçük alanlarda üretim yapmayı karlı hale getiren bir üretim dalıdır.

İklimin olumsuz etkilerinin azaltılabildiği örtü altı üretim kolu dünya genelinde gıda tedarikinde yaşanan sıkıntıların arttığı günümüzde ülkemizde ve bölgemizde tarımsal faaliyetler içinde üzerinde önemle durulması gereken bir üretim kolu haline gelmiştir. Bu üretim faaliyeti daha çok desteklenerek üreticilerin eksiklikleri eğitim ve yayım faaliyetleri ile giderilmeli ve üretici teşvik edilmelidir. Örtü altı üretim araştırma alanında karlı ve yapılabilir olarak ifade edilebilmekte, birim alandan daha çok gelir getirmesinden dolayı tavsiye edilmektedir. Bölgemiz ve tarımsal üretimde sürdürülebilirlik açısından örtü altı üretimin önemi bu çalışma sonuçları ile bir kez daha ortaya konulmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma birinci yazarın doktora tezi olan ve aynı zamanda Selçuk Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimince desteklenen 2020-1053 numaralı projeden türetilmiştir. Çalışmaların yürütülmesinde destek veren BAP Birimine ve anket çalışmasında katkı veren örtü altı işletmecilere teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar çalışma konusunda bir çıkar çatışmasının olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkıda bulduklarını beyan ederler.

Kaynakça

- Altay F. Sanayi 4.0 Dördüncü Sanayi Devrimi. Konya Ticaret Odası, Araştırma Raporu.2016.
- Anonim Konya Tarım ve Orman İl Müdürlüğü Kayıtları, 1996. (Erişim tarihi: 01.02.2022)
- Aydın B., Unakıtan G. Trakya Bölgesinde faaliyet gösteren tarım işletmelerinin karşılaştırmalı ekonomik analizi, Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 2016; 31(2): 223-232.
- Bayramoğlu Z., Karakayacı Z., Ağızan K., Ağızan S., Bozdemir M. Domates pazarlama kanallarının ve pazar marjının tespiti üzerine bir araştırma. TC Tarım ve Orman Bakanlığı, Proje No: TAGEM-18, AR-GE/57, 2020. 286.
- Erkuş A. Ankara ili Yenimahalle ilçesinde kontrollü kredi uygulaması yapılan tarım işletmelerinin planlanması üzerine bir araştırma. A.Ü. Ziraat Fak. Yayın No:709, Ankara.1979.
- Erkuş A., Demirci R. Tarımsal işletmecilik ve planlama. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, 1985.
- Erkuş A., Bülbül M., Kırıl T., Açıl AF., Demirci R. Tarım Ekonomisi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Eğitim Araştırma Geliştirme Vakfı Yayınları. Ankara, 1995.
- Ermetin AÜ. Konya ilinde örtü altı sebzeçiliğın seracılık genel durumu ve uygulamalar. Ziraat Mühendisliğı, 2012; 359: 58-68.
- Hedau NK., Tuti MD., Stanley J., Mina BL., Agrawal PK., Bisht JK., Bhatt JC. Energy-use efficiency and economic analysis of vegetable cropping sequences under greenhouse condition. Energy Efficiency, 2014; 7(3): 507-515.
- Oğuz C., Bayramoğlu Z. Tarım ekonomisi kitabı. Atlas Kitapevi. Konya, 2018.
- Oğuz C., Yener A. Analysis of financial performance in dairy enterprises; the case study of Konya, Turkey. Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology 2018; 6(9): 1148-1153.
- Oğuz C., Arısoy H. Konya ilinde örtüaltında yetiştiricilik yapan işletmelerde domates üretiminin fonksiyonel analizi ve üretim maliyetinin tespiti. Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences, 2002; 16(30): 43-48.

- Oyediran W., Omoare AM., Shobowale AA., Onabajo AO. Effect of socio-economic characteristics of greenhouse farmers on vegetable production in Ogun state, Nigeria, *Sustainability, Agri, Food and Environmental Research*, 2020; 8(1): 323032.
- Örs A. Konya ilinde IPARD programının, süt sığırcılığı işletmelerinin rekabet gücüne etkisi. S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 2018.
- Özkan B., Akçaöz HV., Karadeniz CF. Antalya ilinde serada sebze üretimine yer veren işletmelerin ekonomik analizi. *Bahçe*, 2001; 30(1):109-115.
- Pezikoğlu F. Örtüaltı sebze yetiştiriciliği ve sorunları. Tarım Bakanlığı, *Tarım ve Köy Dergisi*, 1999; Sayı: 128.
- Rad S., Yarşı G. Silifke'de hıyar yetiştiren sera işletmelerinin ekonomik performansları ve birim ürün maliyetleri. *Tarım Ekonomisi Dergisi* 2005; 11(1 ve 2): 25-31.
- Şili Ş. Samsun ili Bafra ilçesinde domates yetiştiren işletmelerin etkinlik analizi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Samsun, 2012.
- Topçu Y. Çiftçilerin tarımsal destekleme politikalarından faydalanma istekliliğinde etkili faktörlerin analizi: Erzurum ili örneği. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2008; 21(2): 205-212.
- Topkara S. Mersin ili Erdemli ilçesinde sırik domates üretimi yapılan işletmelerin ekonomik faaliyet sonuçları ve sorunlarının tespiti. S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Konya, 2017.
- TUİK. Örtü altı üretim verileri. 2022. <https://www.tuik.gov.tr/> (Erişim tarihi: 01.02.2022).
- Üçpınar F. Konya ili Derbent ilçesinde taze fasulye yetiştiriciliği yapılan tarım işletmelerinin ekonomik analizi. S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Konya, 2016.
- Ünlüer M. Eskişehir ili tarım işletmelerinin sermaye yapısının incelenmesi Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 2017; 34(1): 57-63.
- Wachira JM. Comparative analysis of greenhouse versus open-field small-scale tomato production in Nakuru-North district, Doctoral dissertation, Egerton University. Kenya, 2012.
- Yiğit F. Antalya ilinde serada sebze üretimi yapan işletmecilerin girişimcilik davranışları ve kararlarının incelenmesi. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Antalya, 2019.
- Yulafcı A. Samsun ili tarım işletmelerinin sermaye yapısı. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 2007; 1: 35-41.

MEREC ve Entropi Yöntemleri Aracılığıyla Yük Kaldırma Platformu Seçiminde Kullanılan Kriter Ağırlıklarının Belirlenmesi*

Nuh KELEŞ^{1*}

¹ Dr., Ticaret Bakanlığı, 01260, Adana, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0001-6768-728X>

*Sorumlu yazar: nhkls01@gmail.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 09.06.2022

Kabul tarihi:08.01.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Lojistik

Depolama

Yük kaldırma platformu

MEREC

Entropi

LOPCOW

ÖZ

Lojistik sektöründe ürün/hammadde/yarı mamullerin konulduğu veya bekletildiği yerler depolama yerleridir. Depolama alanlarında lojistik faaliyetlere ve tedarik zincirine değer katan çok çeşitli işlemler gerçekleştirilir. Bu işlemler yapılırken depo alanında kullanılan çeşitli ekipmanlara ihtiyaç duyulur. Depo ekipmanlarından birisi depoya gelen-giden ve depo içindeki malların istenilen yerlere kaldırılmasında kullanılan yük kaldırma platformlarıdır (YKP). Çalışmanın amacı YKP seçiminde kullanılan kriterlerin ve ağırlıklarının belirlenmesi, MEREC yönteminin gerçek bir yaşam probleminde uygulanarak Türkçe literatüre tanıtılması ile MEREC ve Entropi yöntemlerinin karşılaştırılmasıdır. YKP seçiminde “yük kaldırma kapasitesi, fiyatı, platform boyutu, platform ağırlığı ve kaldırma yüksekliği” olmak üzere beş kriter, 9 alternatif belirlenmiştir. Kriterlerin ağırlıklarını belirlemek için MEREC yöntemi ve karşılaştırmak için Entropi yöntemi kullanılmıştır. MEREC yöntemiyle yapılan hesaplamalara göre %43,3 platform boyutu, %28,2 platform ağırlığı, %12 yük kaldırma kapasitesi, %11,3 kaldırma yüksekliği ve %5,1 fiyat olarak belirlenmiştir. Entropi yöntemine göre %36,5 platform boyutu, %27,4 platform ağırlığı, %20,7 kaldırma yüksekliği, %13,4 yük kaldırma kapasitesi ve %2,1 fiyat olarak hesaplanmıştır. Kriter ağırlıkları arasında farklılıklar bulunmuş, Pearson korelasyon analiziyle inceleme yapılmış ve bulgular arasında çok kuvvetli, anlamlı ve pozitif yönde bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Bulgulara göre daha karmaşık ve uzun hesaplama aşamalarına sahip Entropi yöntemi yerine objektif bir kriter ağırlık belirleme yöntemi olarak MEREC yönteminin kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

Determination of Criteria Weights Used in Load Lifting Platform Selection Via MEREC and Entropy Methods

Research Article

Article History:

Received: 09.06.2022

Accepted: 08.01.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Logistics

Warehousing

Load lifting platform

MEREC

Entropy

LOPCOW

ABSTRACT

In the logistics sector, the places where the products/raw materials/semi-finished products are placed or kept are warehouse areas. A wide variety of operations are carried out in warehouse areas that add value to logistics activities and the supply chain. While performing these operations, various equipment used in the warehouse area are needed. One of the warehouse equipment is the load lifting platforms (LLP), which are used to lift the goods coming and going to the warehouse and in the warehouse to the desired places. This study aims to determine the criteria and weights used in the selection of LLP, introduce the MEREC method to the Turkish literature by applying in a real-life problem, and compare the MEREC and Entropy methods. In the selection of LLP, five criteria and 9 alternatives were determined as “load lifting capacity, price, platform size, platform weight, and lifting height”. According to the calculations made with MEREC method, 43.3% platform size, 28.2% platform weight, 12% load lifting capacity, 11.3% lift height, and

* Bu çalışma özet bildiri olarak “International Production and Supply Chain Symposium”da sunulmuştur.

5.1% price. According to the Entropy method, it was calculated as 36.5% platform size, 27.4% platform weight, 20.7% lifting height, 13.4% load lifting capacity, and 2.1% price. Differences were found between criteria weights, analysis was made with Pearson correlation and it was determined that there was a very strong, significant, and positive correlation between the findings. According to the findings, it has been evaluated that the MEREC method can be used as an objective criteria weight determination method instead of the Entropy method, which has more complex and long calculation steps.

To Cite: Keleş N. MEREC ve Entropi Yöntemleri Aracılığıyla Yük Kaldırma Platformu Seçiminde Kullanılan Kriter Ağırlıklarının Belirlenmesi. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1323-1337.

1. Giriş

Küresel tedarik zincirleri son yıllarda yaşanan COVID-19 salgınının neden olduğu etkiler başta olmak üzere, nakliye konteynerlerindeki eksiklikler, Süveyş kanalının tıkanması, Rusya-Ukrayna savaşı gibi çeşitli sebeplerden dolayı önemli derecede etkilenmiştir. Yaşanan gelişmeler üretimin yavaşlamasına, işsizlik sorunlarının ortaya çıkmasına, enerji fiyatlarının artmasına ve ülkelerin enflasyonist bir ekonomik sisteme doğru yol almalarına sebep olmuştur. Böylece tedarik zincirlerinin önemi ortaya çıkmış, hammadde, yarı mamul ve ürün lojistiğinde yaşanan sıkıntılar tüm dünyayı etkisi altına almaya başlamıştır. Lojistiğin önemli etkisi dünyanın her yerinde hissedilmiştir. Üretim ve tüketimin olduğu her yerde temeli çok eskilere dayanan lojistik geçtiğimiz yüzyılda sistemli ve organize bir şekilde ele alınmaya başlanmış ve lojistik günümüzde olduğu kadar belki de hiç bu kadar önemli olmamıştır. Süreç yönlü lojistiğin ilk üreticiden son tüketiciye kadar bir ürünün satın alınması, nakliyesi, depolanması, gümrüklenmesi, ambalajlanması, elleçlenmesi, dağıtımı (Özgüner, 2019) tanımından da anlaşılacağı gibi lojistiğin önemli süreçlerinden/işlevlerinden birisi de depolamadır. Genel olarak depolama sürecinde ürün veya yüklerin teslim alınması, belirli bir süreyle korunması ve gönderilmek üzere hazır halde bekletilmesi gerçekleştirilir. Üretim öncesi ve üretim sonrası pek çok fayda sağlayan depolama işlevi lojistik süreçlerine değer katmakta ve çeşitli etkinlikleri kapsamaktadır. Depolarda malların kabulü, saklama, yerleştirme, yer değiştirme, birleştirme, istifleme, ayrıştırma, elleçleme, paketleme, fiyatlandırma, kontrol, gönderme gibi sürece değer katacak birçok işlev yerine getirilir (Keleş, 2021). Depolarda sayılan bu işlevleri gerçekleştirirken çeşitli ekipmanlara ihtiyaç duyulur. Bu ekipmanlardan birisi de depoya gelen-giden ve depo içindeki malların istenilen yerlere kaldırılmasında fayda sağlayan yük kaldırma platformlarıdır.

Bu çalışmanın motivasyonu depolama sektöründe ortaya çıkan gerçek bir yaşam probleminin çözümünde subjektif/kişisel yargılardan ziyade gerçek veriler ışığında objektif bir şekilde seçim yapmayı sağlamaktır. Çalışmanın amacı; a) bir depolama işletmesinin ihtiyacı olan yük kaldırma platformu seçiminde kullanılan kriterlerin belirlenmesi, b) seçim kriterlerinin ağırlıklarının belirlenmesi, c) MEREC yönteminin gerçek bir yaşam probleminde uygulanarak Türkçe literatüre tanıtılması, d) MEREC ve Entropi yöntemlerinin karşılaştırılması olarak açıklanabilir.

Seçim yapmak için alternatifler ve kriterler belirlenir. Bunun için alanında uzmanlarla görüşülebilir. Ayrıca alternatifler içerisinde en uygun olanı seçmek ise karar verme sürecinin çok kriterli doğası ve karar verme sürecindeki öznellik ve belirsizlikler nedeniyle çok kriterli karar verme (ÇKKV) yöntemlerini gerektirir. ÇKKV yöntemleri alternatiflerin karşılaştırılması, sıralanması ve belirlenmesi sonucunda en iyi çözümü sağlamayı hedefler. Bunun için ÇKKV modelleri mevcut alternatifleri belirli kriterlere göre değerlendirir ve

en uygun çözümleri belirleme süreci olarak kabul edilir (Pekkaya ve Keleş, 2021). ÇKKV yöntemleri farklı hesaplama aşamalarına sahip olmaları sebebiyle birbirlerinden farklılık gösterir. Bu çalışmada ise karar verici/vericiler için en uygun alternatifi seçmelerine yardımcı olacak ÇKVV yöntemlerinden yararlanılmıştır. Çalışmanın amacına bağlı kalınarak yük kaldırma platformu seçiminde kullanılacak kriter ağırlıklarını sübjektif bir şekilde belirlemekten ziyade daha çok mevcut alternatifler gözetilerek objektif bir ağırlık belirleme yöntemi kullanılmıştır. Literatüre henüz çok yakın bir zamanda tanıtılan MEREC yöntemi kriter ağırlıklarını objektif bir şekilde belirlemek için kullanılmıştır. Ayrıca yöntemin bulgularını karşılaştırmak ve değerlendirmek için yine objektif bir ağırlık belirleme yöntemi olan Entropi yönteminden yararlanılmıştır. Çalışmanın kalanı takip eden şekilde devam etmektedir: ikinci bölümde depolama sektöründe kullanılan ekipmanlar ve seçimi ile çalışmada kullanılan MEREC yöntemi ve Entropi yöntemiyle ilgili literatür taraması yapılmıştır. Üçüncü bölümde çalışmada kullanılan yöntemlerin hesaplama aşamaları ve kullanılan kriterler açıklanmıştır. Dördüncü bölümde yük kaldırma platformu seçiminde kullanılan kriterlerin ağırlıkları uygulamalı bir şekilde belirlenmiş ve bulgular karşılaştırılmıştır. Sonuç bölümünde ise ekipman seçimi ve kullanılan yöntemler hakkında çıkarımlar yapılmış ve öneriler sunulmuştur.

2. Literatür taraması

Lojistik ve depolama alanında çeşitli ekipmanlar kullanılabilir ve bunların seçimi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Tuzkaya ve ark. (2011) en uygun malzeme taşıma ekipmanı için 4 alternatifi 5 kritere göre Bulanık-PROMETHEE yöntemiyle değerlendirmiştir. Pamučar ve Ćirović (2015) lojistik merkezlerde kullanılan forklift seçiminde 10 kriter kullanarak 7 alternatifi DEMATEL ve MABAC yöntemleriyle değerlendirmiş ve sonuçları SAW, COPRAS, TOPSIS, MOORA ve VIKOR yöntemleriyle karşılaştırmıştır. Sarıçalı ve Kundakçı (2017) 10 farklı forklift alternatifini 7 kritere göre KEMIRA-M yöntemiyle değerlendirmiştir. Fazlollahtabar ve ark. (2019) forklift seçiminde FUCOM-WASPAS modelini kullanarak 10 alternatifi 7 kritere göre değerlendirmiş, sonuçları SAW ve ARAS yöntemleriyle karşılaştırmıştır. Ulutaş ve Çelik (2019) transpalet seçimi probleminde AHP ve EDAS yöntemlerini kullanarak 6 alternatifi 6 kritere göre karşılaştırmıştır. Ersoy (2020) bir üretim işletmesi için istifleyici seçiminde 6 kriteri 5 alternatife göre TOPSIS yöntemiyle sıralamıştır. Kučera (2020) AHP ve ağırlıklı toplam yaklaşımı (WSA) kullanarak elleçleme ekipmanlarından elektrikli transpalet seçiminde 3 alternatifi 6 kritere göre karşılaştırmıştır. Demirci ve Manavgat (2021) forklift aracı seçiminde VZA, TOPSIS ve VIKOR yöntemleriyle 5 kriter kullanarak 7 farklı alternatifi değerlendirmiştir. Vesković ve ark. (2020) tarafından elleçleme ekipmanlarından istifleyici seçiminde 15 kriter bulanık PIPRECIA yöntemiyle değerlendirilmiştir. Verma ve ark. (2021) AHP ve TOPSIS yöntemleriyle 9 kritere göre en uygun malzeme elleçleme ekipmanı seçimini yapmışlardır. Ulutaş ve ark. (2022) MEREC ve WISP-S yöntemleri ile transpalet seçiminde 7 kriter ve 6 alternatif kullanmıştır.

Kriterlerin ağırlıklarını belirlemek için çeşitli ağırlık belirleme yöntemleri kullanılabilir. Ancak bu çalışmanın amaçlarından birisi de oldukça yeni bir ağırlık belirleme yöntemi olan MEREC yönteminin gerçek bir yaşam probleminde uygulanması olduğundan MEREC yöntemiyle ilgili literatürde yapılan çalışmalar incelenmiştir. MEREC yöntemi dağıtım merkezleri için yer seçiminde (Keshavarz-Ghorabae ve

ark., 2021), bulut hizmeti seçiminde (Popović ve ark., 2021), atık gıda arıtma teknolojisi seçiminde (Rani ve ark., 2022), tornalama sürecindeki deneylerde (Trung ve Thinh, 2021), girdi değişkenlerinin esnek üretim sistemlerinin performansı üzerindeki etkisinde (Ahmad ve ark., 2022), gelişmekte olan ülke bankacılık sektöründe (Ecer ve Pamucar, 2022), yeşil yenilenebilir enerji kaynağı seçiminde (Goswami ve ark., 2022), hastane yeri belirlemede (Hadi ve Abdullah, 2022), alternatif yakıtlı araçların sürdürülebilirlik perspektifleri ile değerlendirilmesinde (Hezam ve ark., 2022), döngüsel ekonomi konsepti içinde sosyal faktörlerin değerlendirilmesinde (Kaya ve ark., 2022), yol yapılarının stabilize katmanlarının üretimi için atık ve geri dönüştürülmüş malzemelerin uygulanmasında (Marinković ve ark., 2022), düşük karbonlu turizm stratejisi değerlendirmesinde (Mishra ve ark., 2022), bir araçta termal konfor ile ilgili enerji depolaması için bir faz değişim malzemesinin seçiminde (Nicolalde ve ark., 2022), yükleyici tahrik mekanizmalarının optimal sentezinde (Petrović ve ark., 2022) ultrasonik işleme süreci ile üretilen kaliteli deliğin seçiminde (Sapkota ve ark., 2022), kentsel ulaşım planlama modelinin uyarlanmasında (Simić ve ark., 2022), lojistik firması performans değerlendirmesinde (Toslak ve ark., 2022), transpalet seçiminde (Ulutaş ve ark., 2022) uygulama alanları bulmuştur.

Öte yandan çalışmada MEREK yöntemiyle yapılan uygulamanın bulgularını karşılaştırmak için başka bir objektif ağırlık belirleme yöntemi olan Entropi yöntemi kullanılmıştır. Entropi yöntemi, Zhao ve ark. (2018) tarafından çevresel güvenlik açığının değerlendirmesinde, Alao ve ark. (2020) tarafından elektrik üretimi için en uygun atıktan enerji teknolojilerinin seçiminde, Alkan ve Albayrak (2020) ile Yazdani ve ark. (2020) tarafından yenilenebilir enerji kaynaklarının sıralamasında, Li ve ark. (2020) takım tezgâhı seçiminde, Torkayesh ve ark. (2020) yaşanılabilir semt seçiminde, Khodaei ve ark. (2021) yenilebilir kaplamaların çileklerin fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmek için, Li, ve Chen (2021) kredi temerrüt tahminini iyileştirmek için, Özaydin ve Karakul (2021) tarafından finansal performans değerlendirmesinde, Wang ve ark. (2021) pil değiştirme istasyonu için en uygun sürdürülebilir pil tedarikçisi seçiminde, Shang ve ark. (2022) sürdürülebilir tedarik zincirlerinde tedarikçi seçimi gibi bir çok farklı alanda oldukça fazla sayıda uygulama alanı bulmuştur.

3. Materyal ve Metot

Konteyner taşımacılığıyla yoğun bir şekilde uğraşan ve Kayseri çevresinde faaliyette bulunan bir lojistik firmasının ithalat-ihracat işlemlerinde kullanılmak üzere yeni açılan deposunda kullanılmak üzere yük kaldırma platformuna ihtiyacı bulunmaktadır. Yük kaldırma platformu seçiminde kullanılan kriterlerin belirlenmesi için lojistik sektöründe faaliyet gösteren firmanın satın alma biriminde çalışan birim yöneticisi ve şefinden bilgi alınmıştır. Depolama kısmında, gelen ürünlerin depo içerisine alınmasında, rampaya yanaşamayan araçlardan yüklerin depo içerisine aktarılmasında ve çoğunlukla depo içinde yüklerin belirli yerlere kaldırılmasında kullanılmak üzere yük kaldırma platformuna ihtiyaç bulunmaktadır. Bu ihtiyacın giderilmesi için yük kaldırma platformu seçiminde “yük kaldırma kapasitesi, fiyatı, platform boyutu, platform ağırlığı ve kaldırma yüksekliği” olmak üzere 5 kriter kullanılmasına karar verilmiştir. Bununla ilgili piyasa araştırmasında 9 farklı alternatif belirlenmiştir.

Belirlenen alternatiflerin kriterlere göre değerlendirilmesinde henüz 2021 yılında Keshavarz-Ghorabae ve ark. tarafından literatüre kazandırılan MEREK yönteminden yararlanılmıştır. MEREK yönteminde, objektif kriter ağırlıklarının elde etmek için dahil etme perspektifinden ziyade hariç tutma perspektifi ve çıkarma etkileri kullanılır (Keshavarz-Ghorabae ve ark., 2021). MEREK yönteminde genel performans üzerindeki sapmalar dikkate alınır. Kriter ağırlıklarının belirlenmesi, her bir kriterin alternatiflerin genel performansı üzerindeki etkisini çıkarmak için kullanılan uygulama aşamalarıyla gerçekleştirilir. Goswami ve ark. (2022) daha kesin ve doğru sonuçlar veren MEREK yönteminin CRITIC ve Entropi ağırlıklandırma yöntemlerinden daha etkili bir objektif ağırlıklandırma aracı olduğunu belirtmiştir. Nicolalde ve ark. (2022) MEREK yönteminin Entropi gibi daha geleneksel bir yöntemle göre daha güvenilir olduğunu, kriterlerin kaldırılmasına dayanan yeni bir yöntem olduğunu ve ilginç bir metodoloji gösterdiğini belirtmiştir. MEREK yöntemi, kriter ağırlıklarının hesaplarken her bir kriterin alternatiflerin genel performansı üzerindeki etkisini çıkarmak/kaldırmak için kullanılan objektif bir ağırlıklandırma yöntemidir (Mishra ve ark., 2022; Toslak ve ark., 2022). Bir kriterin kaldırılması alternatiflerin toplam performansları üzerinde daha yüksek bir etkiye yol açtığında muazzam bir ağırlığa sahiptir. Bu bakış açısı sadece her bir kriterin objektif ağırlığını belirlemekle kalmaz ama aynı zamanda karar vericilerin belirli kriterleri karar verme prosedüründen çıkarmalarını da kolaylaştırabilir (Rani ve ark., 2022; Kaya ve ark., 2022).

MEREK yönteminde alternatiflerin performanslarını hesaplamak için eşit ağırlıklara sahip basit bir logaritmik ölçü tanımlanır. Mutlak sapma ölçüsü, her bir kriterin kaldırılmasının etkilerini belirlemek için kullanılır. Bu ölçü, genel performans ile bir kriter kaldırıldığında performans arasında ölçülen farkı gösterir. MEREK yönteminin çözüm adımlarını Keshavarz-Ghorabae ve ark. (2021) 6 adımda açıklamıştır.

Adım 1: Başlangıç karar matrisi (X) oluşturulur. Her bir kriter için her bir alternatifin değeri gösterilir. 'n' alternatifleri ve 'm' kriterleri gösterir. X_{ij} değeri, 'j' kriterindeki 'i' alternatifinin değerini gösterir. Başlangıç matrisinde tüm değerler sıfırdan büyük olmalıdır.

$$X = [x_{ij}]_{m \times n} \quad (1)$$

Adım 2: Normalizasyon yapılır. Başlangıç karar matrisinin (X) öğelerini normalize etmek için basit bir doğrusal normalizasyon kullanılır. Normalize edilmiş matrisin elemanları ' N_{ij} ' ile gösterilir. Kriterlerden (beneficial) faydalı olanlar (B) faydalı/maksimum kriterler grubunu temsil ederler ve (non-beneficial) faydalı olmayanlar (H) faydalı olmayan/minimum kriterler grubunu temsil ederler.

$$N_{ij} = \left\{ \frac{\min_k x_{ij}}{x_{ij}} \right\} \text{ eğer } j \in B \text{ faydalı/maksimum kriterler için} \quad (2)$$

$$N_{ij} = \left\{ \frac{x_{ij}}{\max_k x_{kj}} \right\} \text{ eğer } j \in H \text{ faydalı olmayan/minimum kriterler için} \quad (3)$$

Adım 3: Genel performans bulunur. Alternatiflerin genel performans değeri, doğrusal olmayan logaritmik bir fonksiyona dayalı eşit kriter ağırlıklarına sahip bir logaritmik ölçü uygulanarak hesaplanır. Böylece daha küçük değerlerin normalize edilmiş değerlerden daha büyük performans değerleri vermesi sağlanabilir.

$$S_i = \ln \left(1 + \left(\frac{1}{m} \sum_j |\ln(N_{ij})| \right) \right) \quad (4)$$

Adım 4: Kriterler kaldırılarak performans ölçülür Her bir kriterin değeri genel performanstan çıkarılarak alternatiflerin (S'_{ij}) performansları ayrı ayrı hesaplanır.

$$S'_{ij} = \ln \left(1 + \left(\frac{1}{m} \sum_{k, k \neq j} |\ln(N_{ik})| \right) \right) \quad (5)$$

Adım 5: Kaldırma/sapma etkisi ölçülür. Bir kriterin kaldırılmasının etkisi ' E_j ', mutlak sapmaların toplanmasıyla hesaplanır. Adım 3 ve Adım 4'ten elde edilen değerlere dayalı olarak ' j .' kriterin kaldırma etkisi hesaplanır. Mutlak değerlere dikkat edilmelidir.

$$E_j = \sum_i |S'_{ij} - S_i| \quad (6)$$

Adım 6: Kriterlerin nihai ağırlıkları belirlenir. Nihai ağırlıkları belirlemek için ' E_j ' değerleri normalleştirilir. Her bir kriterin objektif ağırlığı, Adım 5'in kaldırma etkileri (E_j) kullanılarak hesaplanır.

$$w_j = \frac{E_j}{\sum_k E_k} \quad (7)$$

Kriter ağırlıkları belirlenirken subjektif, objektif ve bütünleşik yöntemler kullanılabilir. Bu çalışmada kriterlerin gerçek verilerini içeren ve objektif bir ağırlık belirleme yöntemi olarak kullanılan MEREC yöntemiyle karşılaştırma yapılabilmesi ve uygunluğunun araştırılabilmesi için yine bir objektif ağırlık belirleme yöntemi olan Entropi yöntemi kullanılmıştır. Entropi yöntemi kriterlerin ağırlıklarını belirlemek için kullanılan ÇKKV yöntemlerinden güvenilir ve veriye dayalı objektif bir ağırlık belirleme yöntemidir (Khodaei ve ark., 2021). Entropi yönteminin geçmişi çok eskilere dayanmaktadır. Temelleri 1865 yılında Clausius tarafından termodinamikte düzensizliğin ve dağınıklığın bir ölçütü olarak sunulan Entropi yöntemi Shannon (1948) tarafından enformasyon entropisi halini almıştır. Entropi yöntemi başlangıç matrisinin oluşturulmasında karar vericinin yargılarına ihtiyaç duymaz, bundan ziyade alternatiflerin aldıkları değerlere göre kriter ağırlıklarını belirler (Yazdani ve ark., 2020). Spesifik kullanım sırasında, ilk olarak her bir özelliğin entropi ağırlığını hesaplamak için bilgi entropisini kullanarak ve ikinci olarak her bir özelliğin varyasyon derecesine göre her bir özelliğin ağırlığını revize etmek için entropi ağırlığını kullanarak göreceli bir nesnel öznitelik ağırlığına ulaşabilir. Entropi yöntemi özellikle bilgi kümeleri arasındaki eşitsizlikleri incelemek için değerlidir ve farklı alternatiflerin belirli nitelikleri için aynı değerler elde edilirse, niteliklerin ortadan kaldırılması gerekir. Mühendislik teknolojisi ve sosyal ekonomi alanlarında yaygın olarak uygulanmaktadır (Li ve ark., 2020).

Yöntemin çözüm aşamaları 4 aşamada gerçekleştirilebilir. Entropi yönteminde de çözüm aşamalarına başlangıç karar matrisinin hazırlanmasıyla başlanır ve Tablo 1'deki aşamalar izlenir (Li ve ark., 2020; Torkayesh ve ark., 2020; Yazdani ve ark., 2020; Keleş, 2021; Özaydin ve Karakul, 2021).

Tablo 1. Entropi yönteminin aşamaları

Adım	İşlem	Açıklama
1	$r_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sum_{i=1}^j x_{ij}}$	$X=[X_{ij}]_{m \times n}$, i : alternatifler, j : kriterler olmak üzere karar matrisi oluşturulur. x_{ij} : i . alternatifi için verilen fayda değeri olmak üzere normalize edilmiş karar matrisi elde edilir, r_{ij} : normalize edilmiş değerlerdir.
2	$e_j = -k \sum_{i=1}^n r_{ij} \cdot \ln(r_{ij})$	e_j =entropi değeri, $0 \leq e_j \leq 1$, $i = 1,2,\dots,m$ ve $j = 1,2,\dots, n$, k =entropi katsayısı $\{(\ln(n))^{-1}\}$, kriterlere ait entropi değerleri bulunur.
3	$d_j = 1 - e_j$	Bilginin farklılaşma derecesi hesaplanır. d_j ' nin yüksek bulunması kriterlere ilişkin farklılaşmanın fazla olduğunu gösterir.
4	$w_j = \frac{1-e_j}{\sum_{i=1}^n (1-e_j)}$	Entropi kriter ağırlıkları hesaplanır. Entropi değerlerinin toplamı 1'e eşittir. $w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_n = 1$

Hazırlanan karar matrisinin normalize edilmesiyle ilk aşamada işlemlere başlanır. İkinci aşamada her bir kritere ait entropi değerleri hesaplanır, üçüncü aşamada bilginin farklılaşma derecesi hesaplanır ve dördüncü aşamada kriter ağırlıkları belirlenir.

4. Bulgular ve Tartışma

Çalışmada belirlenen 5 kritere göre 9 alternatifin değerlendirilmesi öncelikle MEREC yöntemi çözüm aşamalarına göre ardından Entropi yöntemi çözüm aşamalarına göre gerçekleştirilir. Yük kaldırma platformu seçiminde “yük kaldırma kapasitesi, fiyatı, platform boyutu, platform ağırlığı ve kaldırma yüksekliği” olmak üzere 5 kriter ve 9 farklı alternatif belirlenmişti. MEREC yönteminin aşamaları dikkate alınarak oluşturulan başlangıç karar matrisini içeren 9 farklı alternatifin kriterlere göre aldıkları değerler Tablo 2’de sunulmuştur.

Tablo 2. Başlangıç karar matrisi

	C1-B-Kapasite	C2-H-Fiyat	C3-B-Platform boyutu	C4-H-Platform ağırlığı	C5-B-Kaldırma yüksekliği
A1	2000	40754	850*1300*360	295	2
A2	300	43045	2250*1350*1530	1380	10
A3	350	35915	910*500*53	142	1,3
A4	230	41178	2260*810*1100	1850	8
A5	300	29096	1850*1300*1200	750	4
A6	1000	26583	1000*1600*990	186	1
A7	700	22523	1220*610*445	195	1,5
A8	800	22467	1220*610*60	172	1,5
A9	500	20176	815*500*50	82	1

Not: B: Fayda (maksimum) kriteri, H: Maliyet (minimum) kriteri

Karar matrisinde daha önce belirlenen her bir kritere göre 9 farklı alternatifin değerleri raporlanır. Bazı alternatiflerin yük kaldırma kapasitesi düşükken kaldırma yüksekliği fazla, kapasitesi fazlayken kaldırma yüksekliğinin düşük olduğu ilk etapta göze çarpmaktadır. Alternatiflerin fiyatları 20.176 TL ila 40.754 TL arasında değişiklik gösterir. İkinci aşamada oluşturulan normalize karar matrisine Tablo 3’de yer verilmiştir.

Tablo 3. Normalize karar matrisi

	C1	C2	C3	C4	C5
A1	0,12	0,95	0,05	0,16	0,50
A2	0,77	1,00	0,00	0,75	0,10
A3	0,66	0,83	0,84	0,08	0,77
A4	1,00	0,96	0,01	1,00	0,13
A5	0,77	0,68	0,01	0,41	0,25
A6	0,23	0,62	0,01	0,10	1,00
A7	0,33	0,52	0,06	0,11	0,67
A8	0,29	0,52	0,46	0,09	0,67
A9	0,46	0,47	1,00	0,04	1,00

Normalize kriter değerleri eşitlik (2) ve (3)’e göre fayda/maksimum veya maliyet/minimum durumlarına göre hesaplanır. Üçüncü adımda alternatiflerin genel performans değerleri hesaplanır ve Tablo 4’de sunulur. Ayrıca dördüncü adımda her bir kriter kaldırılarak genel performanslar tekrar hesaplanır ve Tablo 4’de sunulur.

Tablo 4. Alternatiflerin genel ve ayırık performansları

	S _i	S1'	S2'	S3'	S4'	S5'
A1	0,934	0,747	0,929	0,667	0,778	0,878
A2	0,978	0,957	0,978	0,453	0,955	0,787
A3	0,542	0,492	0,521	0,522	0,188	0,511
A4	0,852	0,852	0,848	0,354	0,852	0,656
A5	0,948	0,927	0,917	0,463	0,875	0,834
A6	1,001	0,886	0,965	0,615	0,816	1,001
A7	0,892	0,797	0,838	0,633	0,689	0,859
A8	0,738	0,611	0,674	0,660	0,481	0,699
A9	0,658	0,574	0,576	0,658	0,268	0,658

Tablo 4’de S_i sütununda genel performans hesaplanmış, diğer sütunlarda ise her bir kriter kaldırıldığında alternatiflerin performansı tekrar bulunmuştur. Beşinci aşamada mutlak sapmaların toplanmasıyla kriterlerin kaldırma/sapma etkisi (eşitlik (6)) ölçülür, ardından son olarak nihai kriter ağırlıkları (eşitlik (7)) belirlenir ve Tablo 5’de sunulur.

Tablo 5. Kaldırma etkisi ve nihai ağırlıklar

Etki		Ağırlık		Sıra
E1	0,698	w1	0,120	3
E2	0,297	w2	0,051	5
E3	2,516	w3	0,433	1
E4	1,642	w4	0,282	2
E5	0,660	w5	0,113	4
Toplam	5,812	Toplam	1,000	Sıra

MEREC yöntemine göre kriter ağırlıkları hesaplanmıştır. İlk sırada %43,3 ağırlıkla platform boyutu, ikinci sırada %28,2 ağırlıkla platform ağırlığı, üçüncü sırada %12 ağırlıkla yük kaldırma kapasitesi, dördüncü sırada %11,3 ağırlıkla kaldırma yüksekliği ve beşinci sırada %5,1 ağırlıkla fiyat kriteri yer almıştır. İlk sırada ve son sırada bulunan kriterlerin ağırlıklarının çok yüksek ve çok düşük çıkmasının sebebini alternatiflerin en yüksek ve en düşük değerleri arasında çok fazla ya da çok az olmasına bağlayabiliriz.

Entropi yöntemine göre hesaplamalar karar matrisinin normalizasyonu ile başlar. Aynı problemin Tablo 2’de sunulan karar matrisi normalize edilerek elde edilen değerleri Tablo 6’da yer almıştır.

Tablo 6. Entropi yöntemine göre normalizasyon

	C1	C2	C3	C4	C5
A1	0,324	0,145	0,033	0,058	0,066
A2	0,049	0,153	0,389	0,273	0,330
A3	0,057	0,127	0,002	0,028	0,043
A4	0,037	0,146	0,169	0,366	0,264
A5	0,049	0,103	0,242	0,148	0,132
A6	0,162	0,094	0,133	0,037	0,033
A7	0,113	0,080	0,028	0,039	0,050
A8	0,129	0,080	0,004	0,034	0,050
A9	0,081	0,072	0,002	0,016	0,033

Normalize edilmiş değerler elde edildikten sonra ikinci aşamada ‘k’ entropi katsayısına göre kriterlere ait entropi değerleri bulunur ve bulunan bu değerler Tablo 7’de sunulur.

Tablo 7. Entropi değerleri

Eij	C1	C2	C3	C4	C5
A1	-0,365	-0,280	-0,113	-0,166	-0,179
A2	-0,147	-0,287	-0,367	-0,354	-0,366
A3	-0,163	-0,263	-0,013	-0,100	-0,135
A4	-0,122	-0,281	-0,300	-0,368	-0,352
A5	-0,147	-0,234	-0,343	-0,283	-0,267
A6	-0,295	-0,223	-0,268	-0,122	-0,113
A7	-0,247	-0,202	-0,099	-0,126	-0,149

A8	-0,265	-0,202	-0,021	-0,115	-0,149
A9	-0,203	-0,189	-0,011	-0,067	-0,113
Toplam	-1,953	-2,160	-1,535	-1,701	-1,822
ej	0,889	0,983	0,699	0,774	0,829

Üçüncü aşamada bilginin farklılaşma derecesi hesaplanır, nihai olarak dördüncü aşamada kriterlerin ağırlıkları bulunur ve hesaplanan değerler Tablo 8’de sunulur.

Tablo 8. Farklılaşma dereceleri ve nihai ağırlıklar

	C1	C2	C3	C4	C5	Toplam
dj	0,111	0,017	0,301	0,226	0,171	0,826
wj	0,134	0,021	0,365	0,274	0,207	1,000

Entropi yöntemine göre %36,5 ağırlıkla platform boyutu ilk sırada bulunmuştur. İkinci sırada %27,4 ağırlıkla platform ağırlığı, üçüncü sırada %20,7 ağırlıkla kaldırma yüksekliği, dördüncü sırada %13,4 ağırlıkla yük kaldırma kapasitesi ve beşinci sırada %2,1 ağırlıkla fiyat kriterinin geldiği hesaplanmıştır.

MEREC ve Entropi yöntemlerine göre kriter ağırlıkları hesaplandığında yalnızca 3. ve 4. sırada yer alan kriterlerin yer değiştirdiği söylenebilir. Ancak kriterlerin aldıkları skorlar arasında farklılıklar bulunmuştur. Bunun için MEREC ve Entropi yöntemleri ile belirlenen kriter ağırlıkları Pearson korelasyon analiziyle incelenmiş ve bulgular arasında çok kuvvetli, anlamlı ve pozitif yönde bir ilişki $r(3)=0,926$, $p=0,024$ tespit edilmiştir. Bulguların karşılaştırılmasında MEREC yönteminin Entropi yöntemine göre daha kolay, anlaşılabilir ve özgün çözüm aşamalarına sahip olmasından dolayı farklı tipte karar problemlerinde kullanılabileceği değerlendirilmiştir.

Diğer taraftan henüz çok yeni olan bir diğer objektif ağırlık belirleme yöntemi olan LOPCOW yöntemiyle de bulunan sonuçların karşılaştırılmasının katkı sağlayacağı düşünülmüştür. LOPCOW yöntemi Ecer ve Pamucar (2022) tarafından literatüre tanıtılırken verilerin farklı boyutlarda olması sorununu ortadan kaldırma, makul ağırlıklar elde etme ile pozitif ve negatif verileri birlikte dikkate alma iddiasıyla ortaya atılmıştır. MEREC yöntemine bazı benzer iddiaları sebebiyle LOPCOW yöntemi kullanılarak aynı problem incelenmiştir. LOPCOW yöntemi bulgularına göre C4-platform ağırlığı kriteri %32,7 ağırlıkla ilk sırada bulunmuş, bu kriteri sırasıyla C2-fiyat %22,95 ağırlıkta, C1-yük kaldırma kapasitesi %15,42 ağırlıkta, C3-platform boyutu %15,27 ağırlıkta, C5-kaldırma yüksekliği %13,66 ağırlıkta bulunmuştur. LOPCOW yöntemi MEREC yöntemiyle karşılaştırıldığında kriter ağırlıkları ve sıralamaları itibariyle farklı bulgular elde edilmiştir. Ancak her ne kadar da LOPCOW yönteminde farklı kriter ağırlıkları ve sıralamaları bulunmuş olsa dahi iddia edildiği gibi verilerin farklı boyutlarda olması sorununun ortadan kaldırıldığı ve biraz daha makul ağırlıklar elde edildiği söylenebilir. Belirtilen iddiaların desteklenmesi için daha çok alternatifin ve kriterin bulunduğu karar problemlerinde araştırılması faydalı olacaktır.

5. Sonuç

Çok kriterli karar vermenin önemli bir bölümü sadece alternatiflerin sıralanması, seçilmesi ve değerlendirilmesini içermeyip ama aynı zamanda diğer önemli bölümü alternatiflerin çeşitli kriterlere göre değerlendirilmesini sağlayan kriterlerin ağırlığını belirleme yöntemlerinden oluşmaktadır. Kriter ağırlığı belirlerken sübjektif, objektif ve bütünlük yöntemleri kullanılabilir. Bütünlük yöntemleri objektif ve sübjektif yöntemlerin kombinasyonunu kullanır. Sübjektif yöntemlerle karar vericinin/vericilerin bilgi, deneyim ve kişisel tercihlerine bağlı olarak kriter ağırlıklarını belirler. Objektif yöntemlerde ise karar vericilerin rolü yoktur. Objektif yöntemlerin hesaplama aşamalarında kriterlerin gerçek verilerini içeren karar matrisi kullanılır. Kriter ağırlıklarını belirlemek için kullanılan bilgilerde yanlış, sınırlı, öznel yargıların ve mantıklı olmayan ifadelerin varlığında karar vermek zorlaşır, böyle durumlarda objektif yöntemler kullanılarak hem bu dezavantajlar ortadan kaldırılır hem de tercihlerin doğruluğunun azalması dezavantajı ortadan kaldırılır.

Bu çalışmada belirlenen amaçlara göre yük kaldırma platformu seçimi yapılması için objektif bir ağırlık belirleme yöntemi kullanılmasına karar verilmiştir. Henüz çok yakın bir zamanda 2021 yılında Keshavarz-Ghorabae ve ark. tarafından literatüre tanıtılan MEREC yöntemi kullanılarak kriter ağırlıkları belirlenmiştir. MEREC yöntemi kullanılarak yapılan hesaplamalara göre kriterlerden 1. sırada %43,3 ağırlıkla platform boyutu, 2. sırada %28,2 ağırlıkla platform ağırlığı, 3. sırada %12 ağırlıkla yük kaldırma kapasitesi, 4. sırada %11,3 ağırlıkla kaldırma yüksekliği ve nihayetinde 5. sırada %5,1 ağırlıkla fiyat kriteri bulunmuştur. Kriterlerden ilk ve son sırada bulunanların ağırlıklarının çok yüksek/düşük çıkmasının sebebi alternatiflerin en yüksek/düşük değerleri arasında farkın çok fazla/az olmasına bağlanmıştır. MEREC yönteminde ilk sırada platform boyutu kriterinin bulunması alternatiflerin skorlarının en düşük ve en yüksekleri arasında oldukça farklılıklar bulunmasından, son sırada fiyat kriterinin bulunması ise en düşük ve en yüksek skorlarının diğerlerine göre daha çok yakın olması olarak açıklanabilir. Kriterlerin önemi, dahil etmekten ziyade hariç tutma perspektifine dayalı olarak henüz yeni bir kavramla açıklanan MEREC yönteminde her bir kriter için bir objektif ağırlık hesaplanmıştır. MEREC yönteminin doğruluğunu göstermek, yöntemi karşılaştırmak ve uygunluğunu araştırmak için ikinci bir ağırlıklandırma yöntemi kullanılabilir. Bu sebeplerle karşılaştırma için başka bir objektif kriter ağırlık belirleme yöntemi olan Entropi yöntemi kullanılmıştır. Entropi yöntemine göre yük kaldırma platformu seçiminde kullanılan kriter ağırlıkları belirlenmiş, buna göre 1. sırada %36,5 ağırlıkla platform boyutu, 2. sırada %27,4 ağırlıkla platform ağırlığı, 3. sırada %20,7 ağırlıkla kaldırma yüksekliği, 4. sırada %13,4 ağırlıkla yük kaldırma kapasitesi ve son olarak 5. sırada %2,1 ağırlıkla fiyat kriteri bulunmuştur. MEREC ve Entropi bulgularında yalnızca 3. ve 4. sırada yer alan kriterlerin yer değiştirdiği görülmüştür. Kriter ağırlıkları Pearson korelasyon analiziyle incelendiğinde yöntemler arasında çok kuvvetli, anlamlı ve pozitif yönde bir ilişki tespit edilmiştir. Bunun için daha kısa, kolay anlaşılabilir, özgün çözüm aşamalarına sahip MEREC yönteminin objektif bir kriter ağırlık belirleme yöntemi olarak karar problemlerinde kullanılması tavsiye edilebilir.

Bu çalışmadan kriter ağırlığı belirlemek için objektif bir ağırlık belirleme yöntemi olan MEREC yönteminden güvenilir bir şekilde faydalanılabileceği sonucu çıkartılabilir. Aynı zamanda literatürde çeşitli yeni kriter ağırlığı belirleme yöntemlerinin tanıtıldığından bu alanda halen yeni yöntemlere ihtiyacın olduğu

söylenbilir. İleride yapılacak çalışmalarda MEREC yöntemine göre elde edilen bulguların CRITIC yöntemi, Standard Sapma yöntemi, SECA yöntemi, ortalama ağırlık yöntemi gibi çeşitli objektif ağırlık belirleme yöntemleriyle karşılaştırılabileceği değerlendirilir. Bu çalışmadan elde edilen kriter ağırlıklarının ileride en uygun alternatifin seçilmesi ve sıralanması için ÇKKV yöntemlerinde kullanılabileceği önerilebilir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazar makaleye %100 oranında katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- Ahmad S., Ali M., Khan ZA, Asjad M. Investigating the effect of input variables on the performance of FMS followed by multi-response optimization: A simulation study. *Materials Today. Proceedings 2022*; 1-4, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.169>.
- Ecer F., Pamucar D. A novel LOPCOW-DOBI multi-criteria sustainability performance assessment methodology: An application in developing country banking sector. *Omega 2022*; 112: 1-17. 102690, <https://doi.org/10.1016/j.omega.2022.102690>.
- Alao MA., Ayodele TR., Ogunjuyigbe ASO., Popoola OM. Multi-criteria decision based waste to energy technology selection using entropy-weighted TOPSIS technique: The case study of Lagos, Nigeria. *Energy 2020*; 201: 117675.
- Alkan Ö., Albayrak ÖK. Ranking of renewable energy sources for regions in Turkey by fuzzy entropy based fuzzy COPRAS and fuzzy MULTIMOORA. *Renewable Energy 2020*; 162: 712-726.
- Demirci A., Manavgat G. Veri Zarflama Analizi, TOPSİS ve VIKOR teknikleriyle forklift aracı seçimi: karma model önerisi. *Hacettepe Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi 2021*; 3(1): 2-27.
- Ersoy Y. Green machine selection in a manufacturing company using TOPSIS Method. *Akademia Doğa ve İnsan Bilimleri Dergisi 2020*; 6(1): 45-56.
- Fazlollahtabar H., Smailbašić A., Stević Ž. FUCOM method in group decision-making: Selection of forklift in a warehouse. *Decision Making: Applications in Management and Engineering 2019*; 2(1): 49-65.
- Goswami SS., Mohanty SK., Behera DK. Selection of a green renewable energy source in India with the help of MEREC integrated PIV MCDM tool. *Materials Today. Proceedings 2022*; 52: 1153-1160.
- Hadi A., Abdullah MZ. Web and IoT-based hospital location determination with criteria weight analysis. *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics 2022*; 11(1): 386-395.
- Hezam IM., Mishra AR., Rani P., Cavallaro F., Saha A., Ali J., Strielkowski W., Štreimikienė DA Hybrid Intuitionistic Fuzzy-MEREC-RS-DNMA method for assessing the alternative fuel vehicles with sustainability perspectives. *Sustainability 2022*; 14(9): 5463.

- Kaya SK., Ayçin E. Pamucar D. Evaluation of social factors within the circular economy concept for European countries. *Central European Journal of Operations Research* 2022; <https://doi.org/10.1007/s10100-022-00800-w>.
- Keleş N. Türkiye’de lojistik köy yeri seçiminin çok kriterli karar verme yöntemleriyle değerlendirilmesi. Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Doktora Tezi, Zonguldak, Türkiye, 2021.
- Keshavarz-Ghorabae M., Amiri M., Zavadskas EK., Turskis Z., Antucheviciene J. Determination of objective weights using a new method based on the removal effects of criteria (MERECE). *Symmetry* 2021; 13(4): 525.
- Khodaei D., Hamidi-Esfahani Z., Rahmati E. Effect of edible coatings on the shelf-life of fresh strawberries: A comparative study using TOPSIS-Shannon entropy method. *NFS Journal* 2021; 23: 17-23.
- Kučera T. Selection of handling equipment in warehouse using multi-criteria decision-making. In *Transport Means 2020: proceedings of the 24th International Scientific Conference*. Kaunas University of Technology 2020.
- Li H., Wang W., Fan L., Li Q., Chen X. A novel hybrid MCDM model for machine tool selection using fuzzy DEMATEL, entropy weighting and later defuzzification VIKOR. *Applied Soft Computing* 2020; 91: 106207.
- Li Y., Chen W. Entropy method of constructing a combined model for improving loan default prediction: A case study in China. *Journal of the Operational Research Society* 2021; 72(5): 1099-1109.
- Marinković M., Zavadskas EK., Matić B., Jovanović S., Das DK., Sremac S. Application of wasted and recycled materials for production of stabilized layers of road structures. *Buildings* 2022; 12(5): 552.
- Mishra AR., Saha A., Rani P., Hezam IM., Shrivastava R., Smarandache F. An integrated decision support framework using single-valued-MERECE-MULTIMOORA for low carbon tourism strategy assessment. *IEEE Access* 2022; 10: 24411-24432.
- Nicolalde JF., Cabrera M., Martínez-Gómez J., Salazar RB., Reyes E. Selection of a phase change material for energy storage by multi-criteria decision method regarding the thermal comfort in a vehicle. *Journal of Energy Storage* 2022; 51: 104437.
- Özaydin G., Karakul AK. Entropi tabanlı MAUT, SAW ve EDAS yöntemleri ile finansal performans değerlendirmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi* 2021; 26(1): 13-29.
- Özgüner Z. Üretim işletmelerinin lojistik faaliyetlerinde süreçsel etkinliğin başarı dinamikleri. 1. Baskı, İstanbul, Hiper yayın, 2019.
- Pamučar D., Čirović G. The selection of transport and handling resources in logistics centers using Multi-Attributive Border Approximation area Comparison (MABAC). *Expert systems with applications* 2015; 42(6): 3016-3028.
- Pekkaya M., Keleş N. Determining criteria interaction and criteria priorities in freight village location selection process: the experts’ perspective in Turkey. *Asia Pacific Journal of Marketing and Logistics* 2021; <https://doi.org/10.1108/APJML-05-2021-0338>.

- Petrović G., Pavlović J., Madić M., Marinković D. Optimal synthesis of loader drive mechanisms: a group robust decision-making rule generation approach. *Machines* 2022; 10(5): 329.
- Popović G., Karabašević D., Stanujkić D. Multiple-criteria framework for cloud service selection. *Proceedings of the 3rd Virtual International Conference Path to a Knowledge Society-Managing Risks and Innovation, PaKSoM 2021; November 15-16, 2021: 377-382, Serbia.*
- Rani P., Mishra AR., Saha A., Hezam IM., Pamucar D. Fermatean fuzzy Heronian mean operators and MEREC-based additive ratio assessment method: An application to food waste treatment technology selection. *International Journal of Intelligent Systems* 2022; 37(3): 2612-2647.
- Sapkota G., Das S., Sharma A., Ghadai RK. Comparison of various multi-criteria decision methods for the selection of quality hole produced by ultrasonic machining process. *Materials Today: Proceedings* 2022; 58(2): 702-708, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.221>.
- Sarıçalı G., Kundakcı N. Forklift alternatiflerinin KEMIRA-M yöntemi ile değerlendirilmesi. *Optimum Ekonomi ve Yönetim Bilimleri Dergisi* 2017; 4(1): 35-53.
- Shang Z., Yang X., Barnes D., Wu C. Supplier selection in sustainable supply chains: Using the integrated BWM, fuzzy Shannon entropy, and fuzzy MULTIMOORA methods. *Expert Systems with Applications* 2022; 195: 116567.
- Shannon, CE. A mathematical theory of communication. *Bell System Technical Journal* 1948; 27(3): 379-423.
- Simić V., Ivanović I., Đorić V., Torkayesh AE. Adapting urban transport planning to the COVID-19 pandemic: An integrated fermatean fuzzy model. *Sustainable Cities and Society* 2022; 103669.
- Torkayesh SE., Amiri A., Iranizad A., Torkayesh AE. Entropy based EDAS decision making model for neighborhood selection: A case study in Istanbul. *Journal of Industrial Engineering and Decision Making* 2020; 1(1): 1-11.
- Toslak M., Aktürk B., Ulutaş A. MEREC ve WEDBA yöntemleri ile bir lojistik firmasının yıllara göre performansının değerlendirilmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* 2022; 33: 363-372.
- Trung DD., Thinh HX. A multi-criteria decision-making in turning process using the MAIRCA, EAMR, MARCOS and TOPSIS methods: A comparative study. *Advances in Production Engineering & Management* 2021; 16(4): 443-456.
- Tuzkaya G., Özgen D., Gülsün B. Malzeme taşıma sistemi alternatiflerinin değerlendirilmesinde bulanık-PROMETHEE yaklaşımı. *Doğuş Üniversitesi Dergisi* 2011; 12(1): 144-155.
- Ulutaş A., Çelik D. Transpalet seçimi probleminin AHP ve EDAS yöntemleri ile değerlendirilmesi. *Business & Management Studies: An International Journal* 2019; 7(2): 668-686, <http://dx.doi.org/10.15295/bmij.v7i2.1028>.
- Ulutaş A., Stanujkić D., Karabasević D., Popović G., Novaković S. Pallet truck selection with MEREC and WISP-S methods. *Strategic Management-International Journal of Strategic Management and Decision Support Systems in Strategic Management* 2022; 1-7. 10.5937/StraMan2200013U.
- Verma PK., Kumar R., Goindi GS. Evaluation of material handling using MCDM techniques: A case study. *In Advances in Production and Industrial Engineering* 2021; 389-401, Springer, Singapore.

- Vesković S., Milinković S., Abramović B., Ljubaj I. Determining criteria significance in selecting reach stackers by applying the fuzzy PIPRECIA method. *Operational Research in Engineering Sciences: Theory and Applications* 2020; 3(1): 72-88.
- Wang R., Li X., Li C. Optimal selection of sustainable battery supplier for battery swapping station based on Triangular fuzzy entropy-MULTIMOORA method. *Journal of Energy Storage* 2021; (34): 102013.
- Yazdani M., Torkayesh AE., Santibanez-Gonzalez, ED., Otaghsara, SK. Evaluation of renewable energy resources using integrated Shannon Entropy-EDAS model. *Sustainable Operations and Computers* 2020; (1): 35-42.
- Zhao J., Ji G., Tian Y., Chen Y., Wang Z. Environmental vulnerability assessment for mainland China based on entropy method. *Ecological Indicators* 2018; (91): 410-422.

Kitosan Kaplanmış Çileğin Mikrobiyolojik Kalitesi ve Raf Ömrünün Araştırılması

Gamze ZEYBEK¹, Özlem TURGAY^{2*}

¹KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye

²KSÜ Gıda Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0003-3773-4000>

²<https://orcid.org/0000-0003-2286-833X>

*Sorumlu yazar: ozlem@ksu.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 04.06.2022

Kabul tarihi: 13.01.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Çilek

Raf ömrü

Mikrobiyolojik kalite

Kitosan

ÖZ

Çilek, non-klimakterik özellik gösteren, hasat sonrası taşıma ve depolamada çabuk bozulabilen bir meyve türüdür. Bunun yanı sıra çilek ihtiva ettiği ellajik asit nedeniyle insan sağlığı açısından oldukça önemli bir meyvedir. Raf ömrünün kısa olması nedeniyle dünyada ve ülkemizde raf ömrünü artırmak için değişik işlemler uygulanmaktadır. Bu amaçla uygulanan yöntemlerden biriside yenilebilir film ve kaplama yöntemidir. Bu çalışmada; çileklerin doğal polisakarit olan kitosana değişik konsantrasyonlarda daldırılarak kaplanması sonucu, raf ömrü üzerine etkisi araştırılmıştır. Çilek örnekleri bu amaçla, %0,5, 1 ve 2'lik asetik asit, laktik asit, propiyonik asit ile çözündürülerek elde edilen konsantrasyonlardaki kitosan solüsyonunda bekletilmiştir. Ardından +4°C'de 7 gün süre ile muhafaza edilmiştir. Muhafaza süresince mikrobiyolojik analiz olarak toplam aerobik-mezofilik bakteri ve küf-maya sayımı yapılmıştır. Bunun yanı sıra titre edilebilir asitlik, ağırlık kaybı, pH, suda çözünür kuru madde (SÇKM), nem ve kül tayini yapılmıştır. Titre edilebilir asit miktarının maksimum olduğu değer (%0,82) kontrol grubunda, minimum olduğu değer ise (%0,40) CH-LA%2'lik uygulama grubunda saptanmıştır. Maksimum pH değeri (3,79) CH-LA %1'lik ve CH-PA %1'lik uygulamada, minimum pH değeri ise (3,42) CH-LA%0,5'lik uygulamada tespit edilmiştir. Maksimum SÇKM değeri (%11,80) kontrol grubunda, minimum SÇKM değeri de (%6,40) CH-AA%2'lik uygulama grubunda tespit edilmiştir. Muhafaza sonunda gerçekleşen ağırlık kaybı yüzde olarak en düşük (%11,22) CH-LA %0,5'lik uygulamada, en fazla ise (%18,43) ile kontrol grubunda gerçekleşmiştir. Muhafazanın 3.gününde yapılan kül tayininde, en yüksek kül miktarı (%0,51) CH-PA%0,5'lik uygulamada, en düşük ise (%0,22) CH-LA%0,5'lik uygulama da saptanmıştır. Yine aynı gün yapılan nem tayininde, nem içeriği en yüksek olduğu değer (%95,86) CH-PA%2'lik uygulama da ve en düşük olduğu değer (%82,76) CH-LA%2'lik uygulamada tespit edilmiştir. Toplam aerobik-mezofilik bakteri yükü maksimum olduğu değer (4,01 logkob/g) kontrol grubunun son gününde ulaşılmıştır. Minimum değer ise (2,71 logkob/g) CH-AA%2'lik uygulamada saptanmıştır. Maya-küf sayım sonuçlarında en yüksek değer (3,83 logkob/g) kontrol grubu örneklerinde, en düşük maya-küf sayısı (2,97 logkob/g) CH-AA%2, CH-LA%2, CH-PA%2'lik uygulama gruplarında saptanmıştır.

Investigation of Chitosan Coating on Microbiological Quality and Shelf Life of Strawberries

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 04.06.2022

Accepted: 13.01.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Chitosan

Strawberry

Shelf life

Microbiologic quality

Strawberry that demonstrates non-climatic feature can easily spoil afterwards harvest in transportation and storage. In addition, strawberry is quite important fruit regarding to contain ellagic acid. Various technologies are both applied in our country and in the world in order to increase the shelf life because of being short shelf life. One of the methods that are applied with this goal is edible covering method, too. In this study; after strawberries are covered by plunging into natural polysaccharide chitosan in different concentrations, strawberries impact on shelf life is investigated. Strawberry patterns are hold by solving with 0.5, 1 and 2% of acetic acid, lactic acid propionic acid obtaining in concentration in chitosan solution. The samples were stored +4°C along 7 days. During storage total aerobic mesophilic bacterium and yeast-molds counting were done as microbiological analysis. In addition to this, titratable acidity, weight loss, pH, soluble solids, moisture content, ash content were analyzed. If quantity of titratable acidity of maximum value (0.82%) in control group, in minimum value was (0.40%) in CH-LA 2%, they were determined in, CH-LA 2% of application group. Maximum pH in CH-LA 1% of maximum value (3.79) and CHPA 1% of application, minimum pH (3.42) value was determined in CH-LA 0.5% of application. Maximum values of soluble solids (11.80%) in control group, minimum value of soluble solids were also (6.40%) in CH-AA 2% of application group have been determined. Afterwards storage, occurring weight loss as minimum percent (11.22%) application in CH-LA 0.5% of maximum value (18.43%) was carried out in control group. On third day of storage the higher ash content was (0.51%) in CH-PA 0.5% of application, the lower one was (0.22%) in CH-LA 0.5% of application. In applying moisture, determination maximum value including moisture contents (95.90%) in CH-PA 2% of application and minimum value (82.76%) in CH-LA 2% of application was determined. Total aerobic-mesophilic bacterium count maximum value (4.01 log cfu/g) was attained on the latest day of control group. Minimum count was determined (2.71 log cfu/g) in CH-AA 2% of application. In yeast-mold counting results, maximum value (3.83 log cfu/g) in control group's patterns, minimum yeast and mold count value (2.97 log cfu/g) was determined in CH-LA 2%, CH-AA 2%, CH-PA 2% of applications.

To Cite: Zeybek G., Turgay Ö. Kitosan Kaplanmış Çileğin Mikrobiyolojik Kalitesi ve Raf Ömrünün Araştırılması. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1338-1352.

1. Giriş

Kendine özgü hoş koku ve zengin vitamin içerikleri nedeniyle en çok tercih edilen meyveler arasında yer alan çileğin, dünyanın hemen hemen her yerinde (Kuzey Kutbundan Tropik bölgelere kadar) yetiştiriciliği yapılmaktadır (Özuygur, 2005). Çilek (*Fragaria x ananassa*) içeriğindeki yüksek miktarda C vitamini, folat, fenolik bileşenler gibi antioksidan kapasitesi olan biyoaktif bileşenler içermekte, taze tüketilmesinin yanı sıra reçel, meyve suları ve jöle gibi işlenmiş formlarda da tüketiminin fazla olması nedeniyle dünya çapında ekonomik ve ticari öneme sahiptir (Giampieri ve ark., 2012).

Günümüzde gıda sektöründe enzimatik ve mikrobiyal bozulmanın geciktirilmesi ile gıda güvenliğinin sağlanması için değişik saklama ve ambalaj yöntemleri kullanılmaktadır (Dursun ve Erkan, 2009). Raf ömrünün arttırılması için de birçok muhafaza yöntemleri uygulanmakta ve bu yöntemlerin uygulamasıyla çileğin korunması sağlanabilmektedir. Gıdalarda mikrobiyal gelişmeyi önleyebilmek ya da kalite kayıplarını azaltarak raf ömrünü arttırmak için kaplama uygulamaları, özellikle antimikrobiyal ambalajlama sistemlerinden yararlanılması gün geçtikçe artmaya başlamıştır (Rahman

ve ark, 2018). Gıda ürünlerdeki meydana gelen bozulmaları önlemek ve patojen mikroorganizmaları engellemek için geliştirilen bu yöntemlerden bir tanesi de yenilebilir film veya kaplamalardan faydalanmaktır. Özellikle mikrobiyal bozulmanın önlenmesi için kullanılan düşük sıcaklık ve modifiye atmosfer paketleme yönteminin yeterli düzeyde etkili olmaması nedeniyle bu uygulamaların yerini alabilecek yeni ve ilerlemiş endüstriyel metotların geliştirilmesi kaçınılmaz bir durum haline gelmiştir (Ayana ve Turhan, 2010).

Bu çalışmamızda, gıda kaplamada kullanılan kitosanın farklı konsantrasyonlarda hazırlanan solüsyonlarına daldırılmış çilek örneklerinin mikrobiyolojik kalitesi ve raf ömrü üzerine etkileri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan taze çilekler, 2015 yılı temmuz ayında Kahramanmaraş'ın merkez ilçesindeki satıcıdan temin edilmiş, hızlı bir şekilde Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarına getirilmiştir. Çürük, ezik olan çilekler ayıklanmıştır. Taze çilekler, kontrol (kitosan kaplama olmadan), %0.5, 1 ve 2'lik asetik asit, %0.5, 1 ve 2'lik laktik asit, %0.5, 1 ve %2'lik propiyonik asit ile çözündürülmüş kitosan kaplamalı çilek olmak üzere 10 gruba ayrılmış ve analizler 3 paralel olarak yapılmıştır.

Deasetilasyon derecesi minimum %85 olan (Sigma markalı 035K0162) kitosan, asetik asit (%0.5, 1, 2'lik), laktik asit (%0.5, 1, 2'lik), propiyonik asit (%0.5, 1, 2'lik), Potato Dextrose Agar (Merck, 1.10130), Nutrient Agar (Merck 1.05450) kullanılmıştır.

2.2. Metot

Çilek meyvelerinin ve kitosan solüsyonunun hazırlanması

Bu amaçla %1'lik kitosan, (% 0.5, 1, 2; *a/h*) asetik asit, (% 0.5, 1, 2; *a/h*) laktik asit ve (% 0.5, 1, 2; *a/h*) propiyonik asit çözeltilerine ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile 40°C'de 45 d boyunca karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Kitosan solüsyonundan çözünmeyen partiküller süzme yöntemiyle uzaklaştırılmıştır.

Çileklerin kaplanması

Çilekler ayıklandıktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Kontrol örneği kaplama ile kaplanmamış olup diğer çilekler hazırlanan kaplama materyallerine daldırılıp en az 2 d boyunca bekletilmiştir. Doğal koşullarda kuruması sağlandıktan sonra ikinci kaplama işlemi yapılmıştır.

Çilek meyvelerinin laboratuvar analizleri

Yedi gün boyunca 4°C'de muhafaza edilen kontrol grubu çilekler ile kitosan kaplanan çileklere aşağıdaki analizler yapılmıştır.

pH analizi

Kaplanan çilekler ile kontrol grubu çilekler Thermo Electron Corporation marka Orion 3 Star pH metre ile günlük ölçüm yapılmıştır.

Suda çözünebilir kuru madde (SÇKM)

Kaplanan çilekler ve kontrol grubu çilekler ATC 0-32 Briks Ölçer Refraktometre ile ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Titre edilebilir asit miktarı

Kaplanan çilekler ve kontrol grubu çilekler püre haline getirildikten sonra 5 g örnek tartılmıştır. Bu örneklerin 50 ml distile suda filtre kağıdı yardımıyla süzme işlemi yapılmış, süzüntü distile su ile 50ml'ye tamamlanmıştır. Süzüntü üzerine 1-2 damla fenolftalein damlatılarak 0.1 N NaOH çözeltisi ile pH 8.1 oluncaya kadar titre edilmiştir. Sonuçlar % olarak sitrik asit cinsinden ifade edilmiştir (Velickova ve ark., 2013).

Ağırlık kaybı

Tüm örnekler muhafaza süresince tartılmış ve meyvelerde meydana gelen ağırlık kayıpları saptanmıştır. Ağırlık kaybı % olarak ifade edilmiştir (Zhao, 2004).

Nem tayini

Tüm örneklerin nem tayini muhafazanın 3. gününde yapılmıştır. Kaplanan çilek ve kontrol grubu çileklerden homojen bir şekilde 5'er g örnek alınarak sabit tartıma getirilen porselen krozelere konularak, etüvde 110°C'de 2 saat bekletildikten sonra son tartım yapılmıştır (AOAC, 2006).

Kül tayini

Tüm örneklerin kül tayini 3. gün yapılmıştır. Kaplanan çilekler ve kontrol grubu çilekler, sabit tartıma getirilen krozelere 5'er gram tartılıp etüvde 110°C'de öncelikle yavaş yavaş kuruması sağlanmıştır. Ardından kül fırınına bırakılarak sıcaklığı kademeli olarak 525°C'ye getirilmiş ve bir gün yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Tamamen beyaz kül elde edilince yakma işlemi durdurulmuştur. Soğutularak desikatöre alınmış ve hızlı bir şekilde tartım işlemi gerçekleştirilmiştir (AOAC, 2006).

Mikrobiyolojik analizler

Tüm örneklerin muhafaza süresi boyunca günlük aerobik mezofilik bakteri sayısı ve küf-maya sayımı yapılmıştır. Mikrobiyolojik analizlerde kullanılmak üzere çilekler steril poşetlere doğranmıştır. Steril poşet içerisindeki çilekler havaneli yardımıyla ezilerek 5g tartım yapılmıştır. Üzerine 45 ml fizyolojik tuzlu su ilave edilmiştir. Elde edilen ana dilüsyondan 10⁻²'ye kadar dilüe edilmiştir.

Toplam Aerobik-Mezofilik Bakteri sayısının saptanması

Toplam bakteri sayısının saptanmasında Nutrient Agar (Merck 1.05450) kullanılmıştır. 10⁻¹ ve 10⁻²

dilüsyonlarından dökme plak yöntemi ile ekim yapılmış, 37°C’de 48 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondan sonra üreme gösteren kolonilerin sayımı yapıp, sonuç logkob/g olarak kaydedilmiştir (Maturin ve Peeler, 2001).

Küf-maya sayısının saptanması

Küf-maya sayısını saptanmasında 10^{-1} ve 10^{-2} dilüsyonlarından dökme plak yöntemi ile Potato Dextrose Agar (Merck 1.10130)’a ekim yapılmış, 25°C’de 3-4 gün inkübe edilmiştir. İnkübasyondan sonra üreme gösteren koloniler sayılıp, sonuç logkob/g olarak kaydedilmiştir (Valerie ve ark., 2001).

3. Bulgular ve Tartışma

pH Değişiklikleri

Çalışmamızda da çilek örneklerinin günlük pH değişikliği incelenmiş ve Tablo 1’de sonuçlar verilmiştir. Muhafazanın ilk gününde (0. gün) en düşük pH değeri (3,42) CH-LA %0,5’lik uygulamaya ait olduğu, en yüksek değeri ise (3,65) kontrol grubu ve CH-LA %1’lik uygulamaya ait olduğu belirlenmiştir. Muhafazanın son gününde (7.gün) en düşük pH değeri (3,45) CH-LA %1’lik uygulamada, en yüksek değeri ise (3,76) CH-AA %0,5’lik uygulamada belirlenmiştir. Kontrol grubu ile diğer kitosan kaplamalı uygulamalar arasında istatistiksel olarak fark görülmüştür ($p \leq 0,05$).

Asit seviyesi meyvelerin aroma dengesi için önemli bir kriterdir ve genellikle depolama boyunca azalmaktadır (Lin ve Zhao, 2007). Garcia ve ark. (2001), kaplanmış çileklerin kaplanmamış çileklere göre depolama boyunca daha az seviyede asitlik azalması gösterdiğini belirtmişlerdir. Vargas ve ark. (2006), çilekte yenilebilir film kaplama olan kitosan-oleik asit ile çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada pH minimum 3,67, maksimum 3,98 olarak tespit etmişlerdir. Atasay ve ark. (2006), 2000-2002 yılları arasında Isparta’da yaptıkları çalışmada, 10 çilek çeşidinde (Camarosa, Sweet Charlie, Chandler, Dorrit, Selva, Fern, Aliso, Tufts, Tioga ve Y-416) yaz dikiminde verim ve kalite özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca çeşitlerin pH değerinin 3,4-3,7 arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Gol ve ark. (2013), zenginleştirilmiş kitosan kaplama ile çileğin raf ömrü iyileştirilmesi üzerine araştırılmıştır. Bulgularında kitosan kaplanmış çilek meyveleri ile kitosan kaplanmamış çilek meyvelerinin muhafaza süresince pH değerinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Perdones ve ark. (2012), çilek örneğini kitosan-limon uçucu yağ ile kaplayıp muhafazası boyunca kalitesi üzerine araştırma yapmışlardır. Çalışmalarında kitosan kaplanmamış ve kitosan kaplanmış çilek meyvelerinde muhafazanın ilk gününde sırasıyla pH değeri 3,64; 3,68 iken on dört günlük muhafazanın sonunda bu oranlar 3,91; 3,95 olarak saptamışlardır. Çalışmalarında minimum pH değerinin 3,54, maksimum pH değerinin ise 3,95 olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmamızdaki sonuçlar diğerleriyle paralellik göstermemektedir. Muhafaza süresinde bütün gruplarda bağımsız artış ve azalışlar tespit edilmiştir. Bunun sebebi de çilek örneklerinin üreticiden temin edilmeyip, satıcıdan temin edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 1. Çilek örneklerinin muhafaza sırasındaki pH değışikliği

Gruplar	pH		
	0.Gün	3.Gün	7.Gün
	Ortalama	Ortalama	Ortalama
CH-AA%0,5	3,51 ^d ±0,0100	3,77 ^a ±0,0150	3,76 ^a ±0,0100
CH-AA%1	3,46 ^e ±0,0100	3,68 ^b ±0,0050	3,53 ^{ef} ±0,0200
CH-AA%2	3,57 ^b ±0,0153	3,67 ^b ±0,0100	3,56 ^{de} ±0,0150
CH-LA%0,5	3,42 ^f ±0,0153	3,54 ^d ±0,0150	3,63 ^b ±0,0100
CH-LA%1	3,65 ^a ±0,0100	3,79 ^a ±0,0050	3,45 ^s ±0,0100
CH-LA%2	3,43 ^f ±0,01528	3,68 ^b ±0,0150	3,52 ^f ±0,0150
CH-PA%0,5	3,50 ^d ±0,0058	3,57 ^c ±0,0100	3,58 ^{cd} ±0,0150
CH-PA%1	3,54 ^c ±0,0058	3,79 ^a ±0,0150	3,61 ^b ±0,0200
CH-PA%2	3,52 ^d ±0,0153	3,53 ^d ±0,0150	3,59 ^c ±0,0150
Kontrol	3,65 ^a ±0,0058	3,43 ^e ±0,0000	3,55 ^{de} ±0,0100

*Her üçünde de p=0,00 çıktığından dolayı (p≤0,05) istatistiksel olarak fark vardır.

Suda Çözünür Kuru Maddedeki Değişimler

Çalışmamızda da çilek örneklerinin günlük rutin olarak suda çözünür kuru madde değışikliği incelenmiş ve sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir. Muhafazanın ilk gününde (0.gün) suda çözünür kuru madde oranının en yüksek olduğu değer (%10,30) kontrol grubunda, en düşük olduğu değer (%8,00) CH-LA %1’lik ve CH-PA %2’lik uygulamaların da saptanmıştır. Muhafazanın son gününde (7.gün) ise en yüksek suda çözünür kuru madde değeri (%11,80) kontrol grubunda, en düşük değer de (%6,60) CH-LA %2’lik uygulama grubunda tespit edilmiştir. Kontrol grubu ile diğer kitosan kaplamalı uygulamalar arasında istatistiksel olarak fark görülmüştür (p≤0,05).

Depolama boyunca toplam çözünür katı içeriğinin azalması, solunum hızı etkisiyle şekerin karbondioksit ve suya dönüşümüyle ilgili olabilmektedir (Ghasemnezhad ve ark., 2010). Kaplamasız çilek örneklerinde yüksek SÇKM içeriğinin nedeninin muhafaza boyunca su kaybı yaşamasından kaynaklanmaktadır (Velickova ve ark., 2013). Çilekte olgunlaşma boyunca suda çözünür kuru madde içeriği artarken, daha sonra solunum nedeniyle olgun meyvede ise azalma göstermektedir (Hernández-Muñoz ve ark., 2008).

Velickova ve ark. (2013), ticari depolama koşulları altında kitosan-balmumu kaplanmış çileklerin kalitesi üzerine çalışma yapmışlardır. Yaptıkları çalışma da SÇKM miktarını %5-7,7 arasında saptamışlardır. Muhafaza süresince solunum nedeniyle SÇKM içeriğinin azaldığını belirtmişlerdir. Vargas ve arkadaşlarının (2006) yaptığı çalışmada da ise %6-7,9 arasında SÇKM oranı tespit etmişlerdir. Gol ve ark. (2013), SÇKM içeriğini, depolamanın başında %5,3 bulup, kitosan ilaveli kaplamalar ile kaplanmış çilek örneklerinde kademeli artış olduğunu tespit etmişler. Kontrol yani kaplama yapılmayan çilek örneklerinde ise ilk olarak artış ve muhafazanın sonunda da azalış gözlemlenmişlerdir. Kaplanmamış çilek örneklerinin diğer tüm kaplanmış çilek örnekleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek SÇKM içeriğine (%8,5) sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Çalışmamızdaki sonuçlar diğerleriyle benzerlik göstermemektedir. Çilekte bulunan suda çözünür kuru

madde oranının muhafaza süresi boyunca dalgalanmalar olduğu tespit edilmiştir. Bu dalgalanmaların sebebinin çilek örneklerinin satıcıdan temin edilmesi, satıcıda bulunan çileklerin farklı çeşitler ihtiva etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 2. Çilek örneklerinin muhafaza sırasındaki SÇKM değişikliği (%)

Gruplar	SÇKM		
	0.Gün Ortalama	3.Gün Ortalama	7.Gün Ortalama
CH-AA%0,5	8,80 ^{bc} ±0,20	11,00 ^a ±0,20	9,10 ^c ±0,30
CH-AA%1	8,50 ^{cd} ±0,10	8,70 ^d ±0,10	10,40 ^b ±0,20
CH-AA%2	8,90 ^b ±0,10	6,40 ^f ±0,20	8,20 ^d ±0,20
CH-LA%0,5	8,50 ^{cd} ±0,10	7,50 ^e ±0,10	8,10 ^d ±0,30
CH-LA%1	8,00 ^e ±0,20	8,50 ^d ±0,10	7,50 ^e ±0,30
CH-LA%2	8,50 ^{cd} ±0,30	8,60 ^d ±0,20	6,60 ^f ±0,20
CH-PA%0,5	8,40 ^d ±0,20	9,70 ^b ±0,10	8,40 ^d ±0,40
CH-PA%1	10,20 ^a ±0,20	9,00 ^c ±0,20	10,60 ^b ±0,20
CH-PA%2	8,00 ^e ±0,20	7,60 ^e ±0,20	8,90 ^c ±0,10
Kontrol	10,30 ^a ±0,10	9,00 ^c ±0,20	11,80 ^a ±0,20

*Her üçünde de p=0,00 çıktığından dolayı (p<0,05) istatistiksel olarak fark vardır.

*Sonuçlar yüzde (%) ± standart sapma olarak verilmiştir.

Titre Edilebilir Asit Miktarındaki Değişimler

Çalışmamızda da çilek örneklerinin günlük olarak titre edilebilir asit miktarındaki değişiklikler incelenmiş ve Tablo 3'te bu sonuçların istatistiksel olarak sonuçları verilmiştir. Muhafazanın ilk gününde (0.gün) en düşük titre edilebilir asit miktarı (%0,50) CH-LA %1'lik uygulama grubunda, en yüksek titre edilebilir asit miktarı (%0,74) CH-AA %1'lik uygulama grubunda tespit edilmiştir.

Muhafazanın son gününde (7.gün) en düşük titre edilebilir asit miktarı (%0,50) CH-AA %0,5'lik uygulamada, en yüksek değer ise (%0,72) CH-PA %2'lik uygulama da tespit edilmiştir. Kontrol grubu ile diğer kitosan kaplamalı uygulamalar arasında istatistiksel olarak fark görülmüştür (p≤0,05).

Titre edilebilir asitlik meyvelerde bulunan organik asitlerin miktarı ile ilgilidir ve meyve de asitliğin azalması, metabolik değişikliklerden veya solunum işleminde organik asitlerin kullanılmasına bağlı olabilir. Kaplama materyalinin solunumda organik asitlerin kullanımını geciktirici etki yaptığı gözlemlenmiştir (Gol ve ark., 2013).

Velickova ve ark. (2013)'nın yaptıkları çalışmada kontrol grubunun titre edilebilir asitliğinin arttığını, kitosan kaplı çilek örneklerinde azaldığını tespit etmiştir. Kaplama materyalinin muhafaza süresince titre edilebilir asitliği azaltıcı işleve sahip olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmalarında %0,3-0,6 arasında değer bulmuşlardır. Bunun yanı sıra, Vargas ve ark. (2006)'nın yürüttüğü çalışmada kitosan-oleik asit ile kaplanmış ve kaplama yapılmamış çilek meyvelerinde muhafaza süresince SÇKM, titre edilebilir asitlik, pH gibi parametrelerde önemli bir değişiklik olmadığını ve kaplama materyalinin etkilemediğini belirtmişler. Çalışmalarında kontrol grubunda da kitosan kaplı çileklerde de titre edilebilir asit miktarında dalgalanmalar tespit etmişlerdir.

Genel olarak muhafaza süresi boyunca titre edilebilir asit miktarında azalış ve artışlar görülmüştür. Çilek örneklerinin satıcıdan temin edilmesinden dolayı, kitosan kaplamanın çilek üzerinde bazı parametreler üzerinde; pH, SÇKM ve titre edilebilir asitlik üzerinde etkisi karşılaştırılamamıştır.

Tablo 3. Titre edilebilir asit miktarındaki değişiklik (%)

Gruplar	TA		
	0.Gün Ortalama	3.Gün Ortalama	7.Gün Ortalama
CH-AA%0,5	0,70 ^b ±0,0010	0,53 ^d ±0,0002	0,50 ¹ ±0,0009
CH-AA%1	0,74 ^a ±0,0002	0,59 ^c ±0,0022	0,67 ^c ±0,0001
CH-AA%2	0,59 ^g ±0,0001	0,47 ^f ±0,0003	0,54 ^g ±0,0002
CH-LA%0,5	0,53 ^h ±0,0002	0,53 ^d ±0,0003	0,53 ^h ±0,0003
CH-LA%1	0,50 ¹ ±0,0003	0,46 ^g ±0,0002	0,60 ^d ±0,0002
CH-LA%2	0,69 ^c ±0,0011	0,40 ^h ±0,0003	0,67 ^c ±0,0004
CH-PA%0,5	0,65 ^e ±0,0003	0,60 ^b ±0,0007	0,68 ^b ±0,0000
CH-PA%1	0,67 ^d ±0,0002	0,60 ^b ±0,0002	0,57 ^e ±0,0025
CH-PA%2	0,64 ^f ±0,0016	0,49 ^e ±0,0004	0,72 ^a ±0,0007
Kontrol	0,65 ^e ±0,0002	0,82 ^a ±0,0015	0,55 ^f ±0,0006

*Her üçünde de p=0,00 çıktığından dolayı (p≤0,05) istatistiksel olarak fark vardır.

*Sonuçlar yüzde (%) ± standart sapma olarak verilmiştir.

Ağırlık Kaybı

Tablo 4'te çileklerin tartım sonuçları verilmiştir. Muhafazanın ilk gününde (0.gün) ortalama ağırlığı 15,29 g olan kontrol grubu örneğinin, muhafazanın 3.gününde 14,06 g olduğu ve muhafazanın 7.gününde 12,47 g olduğu tespit edilmiştir. En yüksek ağırlık kaybının %18,43 ile kontrol grubu örneğinde saptanmıştır. Muhafazanın 0.gününde ağırlığı 16,38 g olan CH-LA %0,5'lik uygulamasındaki çilek örneğinin muhafazanın 3.günü 15,57 g'a düşmüştür. Muhafazanın son gününde (7.gün) 14,54 olarak tespit edilmiştir. Toplam da %11,22'lik bir ağırlık kaybı yaşayarak en az ağırlık kaybı CH-LA %0,5'lik uygulamada görülmüştür. Kontrol grubu çilek örneği kitosan kaplamalı çilek örneklerinden daha fazla ağırlık kaybı yaşadığı gözlemlenmiştir. Kontrol grubu ile diğer kitosan kaplamalı uygulamalar arasında istatistiksel olarak fark görülmüştür (p≤0,05).

Zhao (2004), çileğin besin değerini arttırmak ve depolanabilirliğini geliştirmek için kitosan, +%5 Gluconal® CAL içeren kitosan ve %0,2 dl-a-tokoferil asetat içeren kitosan ile kaplama yapmış, 2°C'de %88-89 bağıl nem de depolama yapmıştır. Bu çalışmanın sonunda çilekte ağırlık kaybı %10-13 saptamıştır. Kontrol grubu kaplama yapılmış çileklerden daha fazla ağırlık kaybı yaşamıştır. Çalışmamızdaki sonuçlar Zhao (2004)'nun bulduğu sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

Tablo 4. Çilek örneklerinin muhafazası sırasında meydana gelen ağırlık kaybı (g)

Gruplar	Ağırlık Kaybı		
	0.Gün Ortalama	3.Gün Ortalama	7.Gün Ortalama
CH-AA%0,5	15,43 ^{cd} ±0,23	14,56 ^c ±0,32	13,32 ^c ±0,15
CH-AA%1	15,43 ^{cd} ±0,27	14,65 ^c ±0,27	13,32 ^c ±0,21
CH-AA%2	17,14 ^a ±0,27	16,11 ^a ±0,22	14,95 ^a ±0,26
CH-LA%0,5	16,38 ^b ±0,14	15,57 ^b ±0,23	14,54 ^b ±0,14
CH-LA%1	15,71 ^c ±0,07	14,87 ^c ±0,00	13,45 ^c ±0,04
CH-LA%2	14,88 ^e ±0,09	13,78 ^d ±0,11	12,53 ^d ±0,11
CH-PA%0,5	15,63 ^c ±0,11	14,56 ^c ±0,20	13,21 ^c ±0,14
CH-PA%1	15,43 ^{cd} ±0,23	14,60 ^c ±0,23	13,47 ^c ±0,21
CH-PA%2	17,04 ^a ±0,15	16,05 ^a ±0,09	14,92 ^a ±0,09
Kontrol	15,29 ^d ±0,17	14,06 ^d ±0,12	12,47 ^d ±0,17

*Her üçünde de p=0,00 çıktığından dolayı (p≤0,05) istatistiksel olarak fark vardır.

*Sonuçlar gram ± standart sapma olarak verilmiştir.

%Nem Miktarı

Muhafazanın 3. gününde kitosanla kaplanmış ve kontrol grubu çileklerdeki nem miktarı incelenmiş ve sonuç yüzde olarak hesaplanmıştır. Bulgular Tablo 5'te verilmiştir. Buna göre en yüksek nem içeriği CH-PA %2'lik uygulamasında (%95,86) saptanmıştır. Bunu daha sonra sırasıyla (%94,65) kontrol grubu ve (%94,07) CH-PA %0,5'lik uygulama örnekleri takip etmektedir. Gruplar arasında en düşük nem içeriği ise CH-LA %2'lik uygulamada (%82,76) olarak tespit edilmiştir. Kontrol grubu ile diğer kitosan kaplamalı uygulamalar arasında istatistiksel olarak fark görülmüştür ($p \leq 0,05$).

Nuñez-Mancilla ve ark. (2011), çilekte nem içeriğini %89,77 olduğunu belirtmişler. De Souza ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada nem içeriğini %92,68 oranında saptamışlardır. Costa ve ark. (2015), organik ve geleneksel çileklerde çalışma yapmışlar ve nem içeriğini %91,48 olarak saptamışlardır. Çalışmamızdaki sonuçlar diğerlerinin çalışmalarıyla benzerlik göstermiştir.

Tablo 5. Çilek örneklerinin muhafazadaki % nem miktarı

Gruplar	% Nem
	3.Gün Ortalama
CH-AA%0,5	90,25 ^e ±0,0021
CH-AA%1	90,37 ^d ±0,0014
CH-AA%2	89,61 ^g ±0,002
CH-LA%0,5	87,83 ⁱ ±0,0022
CH-LA%1	88,94 ^h ±0,0016
CH-LA%2	82,76 ⁱ ±0,0017
CH-PA%0,5	94,07 ^c ±0,0022
CH-PA%1	89,78 ^f ±0,0016
CH-PA%2	95,86 ^a ±0,0011
Kontrol	94,65 ^b ±0,0005

*Her üçünde de $p=0,00$ çıktığından dolayı ($p \leq 0,05$) istatistiksel olarak fark vardır.

*Sonuçlar yüzde (%) \pm standart sapma olarak verilmiştir.

% Kül Miktarı

Muhafazanın 3.gününde kitosanla kaplanmış ve kontrol grubu çileklerdeki kül miktarı incelenmiş ve sonuç yüzde olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 6'da verilmiştir. Buna göre en yüksek kül miktarı CH-PA %0,5'lik uygulamasında (%0,51) saptanmıştır. Bunu daha sonra sırasıyla (%0,48) CH-LA %2'lik kitosanla kaplanmış çilek örneği ve (%0,46) kontrol grubu örneği takip etmektedir. Gruplar arasında en düşük kül miktarı ise CH-LA %0,5'lik uygulamada (%0,22) olarak tespit edilmiştir. Kontrol grubu ile diğer kitosan kaplamalı uygulamalar arasında istatistiksel olarak fark görülmüştür ($p \leq 0,05$).

Nuñez-Mancilla ve ark. (2011), çilekte kül miktarını %0,39, De Souza ve ark. (2014), %0,27 olarak, Costa ve ark. (2015), %0,43 tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki sonuçlar bu çalışmalarla benzerlik göstermiştir.

Tablo 6. Çileklerde kül miktarı

Gruplar	% Kül
	3.Gün Ortalama
CH-AA%0,5	0,31 ¹ ±0,0014
CH-AA%1	0,33 ^g ±0,0030
CH-AA%2	0,36 ^e ±0,0007
CH-LA%0,5	0,22 ⁱ ±0,0029
CH-LA%1	0,34 ^f ±0,0022
CH-LA%2	0,48 ^b ±0,0019
CH-PA%0,5	0,51 ^a ±0,0049
CH-PA%1	0,38 ^d ±0,0019
CH-PA%2	0,33 ^h ±0,0008
Kontrol	0,46 ^c ±0,0031

*Her üçünde de p=0,00 çıktığından dolayı (p≤0,05) istatistiksel olarak fark vardır.

*Sonuçlar yüzde (%) ± standart sapma olarak verilmiştir.

Toplam Aerobik-Mezofilik Bakteri Sayısında Görülen Değişimler

Farklı organik asitlerle çözündürülerek hazırlanmış kitosan kaplamalı çilek örnekleri ve kontrol grubu örneklerinde muhafaza boyunca aerobik-mezofilik bakteri sayısına etkisi Tablo 7’de gösterilmiştir. Başlangıçta kontrol grubu çileğin aerobik-mezofilik bakteri yükü 3,91 logkob/g’dir. Muhafazanın sonunda bu değer 4,01 logkob/g olarak artış göstermiştir. En düşük aerobik-mezofilik bakteri yükü CH-PA %2’lik ve CH-AA %2’lik uygulamada 3,34 logkob/g tespit edilmiştir. Muhafaza boyunca kitosan kaplamalı çilek örneklerinde aerobik-mezofilik bakteri yükü azalmış olup, kontrol grubu çilek örneğinde muhafaza boyunca aerobik-mezofilik bakteri yükü artmıştır.

CH-AA %2’lik uygulama aerobik-mezofilik bakteri yükünde etkili olup muhafazanın 3.günü (2,97 logkob/g) ve 7. günlerinde (2,71 logkob/g) en düşük değere sahip olduğu saptanmıştır. En yüksek değerler ise kontrol grubu örneklerinde görülmüştür. Muhafazanın son gününde genel olarak bakıldığında toplam logaritmik azalışın en yüksek olduğu grubun CH-LA %0,5’lik ve CH-LA %1’lik uygulama (0,64 logkob/g’lık azalma) olduğu belirlenmiştir. Logaritmik azalışın en düşük olduğu grup ise CH-PA%0,5’lik (0,53logkob/g’lık azalma) uygulamadır. Kontrol grubu ile diğer kitosan kaplamalı uygulamalar arasında istatistiksel olarak fark görülmüştür (p≤0,05).

Durango ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada, kitosan +%4’lük nişasta kaplamanın havuçlar üzerindeki aerobik-mezofilik bakteri sayısına etkisini incelemişlerdir. Kaplamanın aerobik-mezofilik kontrolünde etkili olduğu, mikrobiyal yükte 15 günlük muhafaza süresinde (10°C’de) 1,34 logkob/g’lık bir azalma olduğunu belirtmişlerdir. Kitosan kaplanan örneklerin aerobik-mezofilik bakteri sayısının kontrole göre daha düşük çıkması çalışmamızdaki sonuçları destekler niteliktedir. Moreira ve ark. (2011), 20 gün boyunca brokoliler üzerinde yaptıkları çalışmada, %2 kitosan kaplama uygulamasının aerobik-mezofilik bakteriler üzerine bakterisidal etkisinin, kaplanmamış örneklere göre daha fazla olduğunu bildirmişlerdir (1,5-2,5 logkob/g’luk azalma). Ghasemnezhad ve ark. (2012), 4°C’de 12 gün depolanan %1 kitosan kaplamanın nar tanelerinin kontrol grubuna göre bakteriyal yüklerinde yarı yarıya azalma görüldüğünü belirtmişlerdir.

Tablo 7. Toplam Aerobik-Mezofilik Bakteri sayısı

Gruplar	Toplam aerobik- mezofilik bakteri		
	0.Gün	3.Gün	7.Gün
	Ortalama	Ortalama	Ortalama
CH-AA%0,5	3,35 ^f ±0,0135	2,99 ^g ±0,0045	2,74 ^d ±0,0240
CH-AA%1	3,37 ^e ±0,0010	2,98 ^g ±0,0025	2,74 ^d ±0,0065
CH-AA%2	3,34 ^e ±0,0010	2,97 ^h ±0,0070	2,71 ^e ±0,0110
CH-LA%0,5	3,44 ^b ±0,0045	3,13 ^e ±0,0080	2,80 ^c ±0,125
CH-LA%1	3,42 ^c ±0,0050	3,10 ^f ±0,0095	2,78 ^c ±0,0090
CH-LA%2	3,38 ^d ±0,0040	3,12 ^e ±0,0090	2,76 ^d ±0,0190
CH-PA%0,5	3,38 ^{de} ±0,0025	3,19 ^d ±0,0100	2,85 ^b ±0,0110
CH-PA%1	3,36 ^f ±0,0030	3,34 ^b ±0,0060	2,80 ^c ±0,0110
CH-PA%2	3,34 ^e ±0,0050	3,30 ^c ±0,0030	2,76 ^d ±0,0145
Kontrol	3,91 ^a ±0,0050	3,96 ^a ±0,0030	4,01 ^a ±0,0015

*Her üçünde de p=0,00 çıktığından dolayı (p≤0,05) istatistiksel olarak fark vardır.

*Sonuçlar logkob/g±standart sapma olarak verilmiştir.

Maya-Küf Sayısında Görülen Değişimler

Yüksek maya-küf miktarı gıdalarda bozulma göstergesi olarak değerlendirilebilmektedir. Çileklerde özellikle küfler muhafaza boyunca problem oluştururken, çileğin raf ömrü genellikle küf gelişimi nedeniyle sonlanmaktadır. *Botrytis cineria* ve *Rhizopus sp.* çilekte bozulma faktörü, en sık karşılaşılan küflerdir (Park ve ark., 2005; Tanada-Palmu ve Grosso, 2005). Yapılan mikrobiyolojik analizler sonucunda, farklı konsantrasyonlarda çözündürülerek hazırlanmış kitosan kaplamalı çilek örnekleri ve kontrol grubu örneklerinin maya-küf mikroorganizma sayıları Tablo 8’de verilmiştir. Kontrol grubu çilek örneklerinde muhafazanın ilk gününde 3,65 logkob/g olarak saptanan maya-küf sayısı, muhafaza süresi boyunca artarak, 7.günde 3,83 logkob/g’a yükselmiştir. Muhafazanın ilk gününde en düşük maya-küf sayısına (3,26 logkob/g) CH-AA%2’lik uygulama grubunda saptanmış, en yüksek maya-küf sayısı kontrol grubundan sonra (3,28 logkob/g) CH-LA%0,5’lik, CH-PA %0,5’lik uygulama gruplarında tespit edilmiştir. Muhafazanın son gününde en düşük maya-küf sayısı (2,97 logkob/g) CH-AA%2, CH-LA%2, CH-PA%2’lik uygulama gruplarında saptanmıştır. Genel olarak bakıldığında organik asitlerin kendi içinde konsantrasyon oranı arttıkça maya-küf sayısında bir azalış gözlemlenmiştir. Kontrol grubu ile diğer kitosan kaplamalı uygulamalar arasında istatistiksel olarak fark görülmüştür (p≤0,05). Çalışmamızda kitosan kaplamalı çileklerle, kontrol grubu çilekleri karşılaştırdığımızda 4°C’de 7 gün depolama sonucunda kitosan kaplamalı çileklerin kontrol grubuna göre maya-küf yüklerinin daha düşük olduğu saptanmıştır. Kitosan kaplamanın antifungal etki gösterdiği görülmüştür.

Wang ve Gao (2012)’nin yaptıkları çalışmada da kitosan kaplı çileklerde küf gelişiminin kontrol grubuna göre daha az tespit etmişlerdir. Perdones ve ark. (2012), soğukta muhafaza edilen çileklere kitosan kaplama uygulamalarının antifungal etki gösterdiğini bildirmişlerdir. Jiang ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada 3,11 logkob/g olan başlangıç maya küf sayısı 11. gün sonunda 6,65 logkob/g sayısına ulaşmış ve kitosan kaplanan örneklerde ise 11. günde 6,0 logkob/g olan maya küf sayısındaki artış etkili bir şekilde gecikmiştir. Aynı zamanda limon esansiyel yağının kitosan solüsyonuna ilave

edilmesi ile antifungal etkinin zenginleştiğini savunmuşlardır. Kitosan kaplamalı çilek örneklerinin kontrol grubuna göre maya-küf sayısının kontrol grubuna göre daha düşük çıkması çalışmamızdaki sonuçları destekler niteliktedir.

Tablo 8. Çilek örneklerinin muhafazası sırasında küf-maya sayısında görülen değişimler

Gruplar	Küf maya		
	0.Gün Ortalama	3.Gün Ortalama	7.gün Ortalama
CH-AA%0,5	3,27 ^{bc} ±0,0025	3,24 ^b ±0,0400	2,99 ^{bc} ±0,0020
CH-AA%1	3,27 ^{bc} ±0,0025	3,18 ^c ±0,0040	2,99 ^c ±0,0035
CH-AA%2	3,26 ^c ±0,0020	3,18 ^c ±0,0045	2,97 ^d ±0,0055
CH-LA%0,5	3,28 ^b ±0,0035	3,23 ^b ±0,0030	3,00 ^b ±0,0020
CH-LA%1	3,27 ^b ±0,0030	3,20 ^c ±0,0070	2,99 ^c ±0,0025
CH-LA%2	3,27 ^b ±0,0070	3,19 ^c ±0,0050	2,97 ^d ±0,0025
CH-PA%0,5	3,28 ^b ±0,0015	3,24 ^b ±0,0015	2,99 ^{bc} ±0,0030
CH-PA%1	3,27 ^b ±0,0045	3,19 ^c ±0,0110	2,99 ^c ±0,0055
CH-PA%2	3,27 ^b ±0,0065	3,20 ^c ±0,0070	2,97 ^d ±0,0050
Kontrol	3,65 ^a ±0,0175	3,73 ^a ±0,0065	3,83 ^a ±0,0125

*Her üçünde de p=0,00 çıktığından dolayı (p<0,05) istatistiksel olarak fark vardır.

*Sonuçlar logkob/g±standart sapma olarak verilmiştir.

4. Sonuç

Dünya da ve ülkemizde üretimi oldukça yaygın olan çilek meyvesi hasat sonrası depolama esnasında, transfer edilirken ve yanlış ambalajlama tekniği sonucu mekanik hasara kolaylıkla uğrar. Nem oranının (%90 civarı) fazla olması nedeniyle mikrobiyal bozulmaya oldukça elverişli bir gıda olan çilek, uygun ortam ve yöntemlerle muhafaza edilirse korunabileceği görülmüştür.

Bu çalışmada; yenilebilir kaplama olan kitosanın değişik konsantrasyonlardaki laktik asit, asetik asit ve propiyonik asit ile çözündürülerek elde edilen kaplama materyali ile çilek meyvesinin raf ömrü üzerine etkileri araştırılmıştır.

Çalışma sonucuna genel olarak bakıldığında, titre edilebilir asit miktarının maksimum olduğu değer (%0,82) kontrol grubunda, minimum olduğu değer ise (%0,40) CH-LA%2'lik uygulama grubunda saptanmıştır. Maksimum pH değeri (3,79) CH-LA %1'lik ve CH-PA %1'lik uygulamada, minimum pH değeri ise (3,42) CH-LA%0,5'lik uygulamada tespit edilmiştir. Maksimum SÇKM değeri (%11,80) kontrol grubunda, minimum SÇKM değeri de (%6,40) CH-AA%2'lik uygulama grubunda tespit edilmiştir. Muhafaza sonunda gerçekleşen ağırlık kaybı yüzde olarak en düşük (%11,22) CH-LA %0,5'lik uygulamada, en fazla ise (%18,43) ile kontrol grubunda gerçekleşmiştir. Muhafazanın 3.gününde yapılan küllü tayininde, en yüksek küllü miktarı (%0,51) CH-PA%0,5'lik uygulamada, en düşük ise (%0,22) CH-LA%0,5'lik uygulama da saptanmıştır. Yine aynı gün nem içeriğinin en yüksek olduğu değer (%95,86) CH-PA%2'lik uygulama da ve en düşük olduğu değer (%82,76) CH-LA%2'lik olduğu tespit edilmiştir. Toplam aerobik- mezofilik bakteri yükünün maksimum olduğu değer (4,01 logkob/g) kontrol grubunun son gününde ulaşılmıştır. Minimum aerobik-mezofilik bakteri yükü ise (2,71 logkob/g) CH-AA%2'lik uygulamada saptanmıştır. Maya-küf sayım sonuçlarında en yüksek değer (3,83 logkob/g) kontrol grubu örneklerinde, en düşük değer de (2,97 logkob/g) CH-AA%2, CH-

LA%2, CH-PA%2'lik uygulama gruplarında saptanmıştır. Kitosan kaplamalı çilekler, parlak kırmızımtırak renkte gözlenmiştir. Depolama esnasında kitosanlı kaplı çileklerin kontrol grubuna göre aromasını arttırdığı belirlenmiştir.

Çalışma sonucuna göre genel bir değerlendirme yapıldığında, yenilebilir kaplama materyali olarak kitosanın kullanılması çileklerin raf ömrünü artırmada, çilekte parlak renk oluşturup, aromasını arttırarak tüketici beğenisini artırabileceği kanaatine varılmıştır. Değişik antimikrobiyallerin farklı konsantrasyonlardaki bileşimlerinden oluşan kaplama yöntemi uygulanarak daha iyi sonuçlar elde edilebilir. Antimikrobiyal ilavesi GRAS listesinde bildirilen değerler doğrultusunda kullanıldığı takdirde herhangi bir sağlık tehdidi de oluşturmamaktadır. Bunun yanında sentetik ambalajlamalara göre yenilebilir film ve kaplamalar, çevre dostu olarak bilinmektedir. Değişen yaşam koşulları ve her geçen gün gelişen yeni teknolojiler ile daha çok araştırmalar yapılarak karşılaşılabilecek problemlerin önüne geçileceği düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- AOAC. Official Method of Analysis. The Association of Official Analytical Chemists. Arlington, Virginia, USA, 2006.
- Ayana B., Turhan KN. Gıda ambalajlamasında antimikrobiyel madde içeren yenilebilir filmler/kaplamalar ve uygulamaları. Gıda 2010; 35(2): 151-158.
- Atasay A., Türemiş N., Demirtaş İ., Göktaş A. Eğirdir (Isparta) koşullarında yaz dikimi yapılan bazı çilek çeşitlerinin verim ve kalite özellikleri. II. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu. 14-16 Eylül 2006, sayfa no: 100-105, Tokat.
- Costa N., Kobi H., Silva P., Souza J. Organic and conventional strawberry: nutritional, physical-chemical, antioxidant and pesticide residues composition. The FASEB Journal 2015; 29(1): Supplement 730.7.
- De Souza VR., Pereira PAP., Da Silva TLT., De Oliveira Lima LC., Pio R., Queiroz F. Determination of the bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Brazilian blackberry, red raspberry, strawberry, blueberry and sweet cherry fruits. Food Chemistry 2014; 156(1): 362-368.
- Durango AM., Soares NFF., Andrade NJ. Microbiological evaluation of an edible antimicrobial coating on minimally processed carrots. Food Control 2006; 17(5): 336-341.

- Dursun S., Erkan N. Yenilebilir protein filmler ve su ürünlerinde kullanımı. *Journal of Fisheries Sciences* 2009; 3: 352-373.
- Garcia MA., Martino MN., Zaritzky NE. Composite starch-based coatings applied to strawberries. *Nahrung* 2001; 45(4): 267-272.
- Ghasemnezhad M., Shiri MA., Sanavi M. Effect of chitosan coatings on some quality indices of apricot (*Prunus armeniaca* L.) during cold storage. *Caspian Journal of Environmental Sciences* 2010; 8(1): 25-33.
- Ghasemnezhad M., Zareh S., Rassa M., Sajedi RH. Effect of chitosan coating on maintenance of aril quality, microbial population and PPO activity of pomegranate (*Punica granatum* L.) at cold storage temperature. *Journal of the Science of Food and Agricultural* 2012; 93(2): 368-374.
- Giampieri F., Tulipani S., Alvarez-Suarez JM., Quiles L., Mezzetti B., Battino M. The Strawberry: Composition, nutritional quality, and impact on human health. *Nutrition* 2012; 28: 9-19.
- Gol NB., Patel PR., Rao TVR. Improvement of quality and shelf-life of strawberries with edible coating enriched with chitosan. *Postharvest Biology and Technology* 2013; 85: 185-195.
- Hernández-Muñoz P., Almenar E., Valle VD., Velez D., Gavara R. Effect of chitosan coating combined with postharvest calcium treatment on strawberry (*Fragaria* × *ananassa*) quality during refrigerated storage. *Food Chemistry* 2008; 110(2): 428-435.
- Jiang Y., Yu L., Hu Y., Zhu Z., Zhuang C., Zhao Y., Zhong Y. Electrostatic spraying of chitosan coating with different deacetylation degree for strawberry preservation. *International Journal of Biological Macromolecules* 2019; 139: 1232-1238. <http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.113>
- Lin D., Zhao Y. Innovations in the development and applications of edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 2007; 6(3): 60-75.
- Maturin L., Peeler JT. BAM Chapter 3 Aerobic Plate Count 2001. <https://www.fda.gov/food/laboratory-methods-food/bam-chapter-3-aerobic-plate-count> Erişim Tarihi: 15 Mayıs 2022.
- Moreira MR., Roura SI., Ponce A. Effectiveness of chitosan edible coatings to improve microbiological and sensory quality of fresh cut broccoli. *Food Science and Technology* 2011; 44(10): 2335-2341.
- Nuñez-Mancilla Y., Perez-Won M., Vega-Gálvez A., Arias V., Tabilo-Munizaga G., Briones-Labarca V., Lemus-Mondaca R., Di Scala K. Modeling mass transfer during osmotic dehydration of strawberries under high hydrostatic pressure conditions. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 2011; 12(3): 338-343.
- Özüygür M. Adana koşullarında bazı yerli, Amerika ve Avrupa kökenli çilek çeşitleri ile bazı melez çilek genotiplerinde verim, meyve kalite kriterleri ve bitki özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 2005.

- Park S., Stan SD., Daeschel MA., Zhao Y. Antifungal coatings on fresh strawberries (*Fragaria* × *ananassa*) to control mold growth during cold storage. *Food Microbiology and Safety* 2005; 70(4): 202-207.
- Perdones A., Sánchez-González L., Chiralt A., Vargas M. Effect of chitosan-lemon essential oil coating on storage-keeping quality of strawberry. *Postharvest Biology and Technology* 2012; 70: 32-41.
- Rahman M., Mukta JA., As Sabir A., Gupta DR., Mohi-Ud-Din M., Hasannuzzaman M., Miah MG., Rahman M., Islam T. Chitosan biopolymer promotes yield and stimulates accumulation of antioxidants in strawberry fruit. *Plos One* 2018; 7: 1-14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0203769>
- Tanada-Palmu PS., Grosso CRF. Effect of edible wheat gluten-based films and coatings on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. *Postharvest Biology and Technology* 2005; 36(2): 199-208.
- Valerie T., Michael E., Mislivec PB., Koch HA., Bandler R. Bacteriological analytical manual chapter 18, *Yeasts, Molds and Mycotoxins*, Food and Drug Administration, 2001.
- Vargas M., Albors A., Chiralt A., González-Martínez C. Quality of cold-stored as affected by chitosan-oleic acid edible coatings. *Postharvest Biology and Technology* 2006; 41(2): 164-171.
- Velickova E., Winkelhausen E., Kuzmanova S., Alves VD., Moldão-Martins M. Impact of chitosan-beewax edible coating on the quality of fresh strawberries under commercial storage conditions. *Food Science And Technology* 2013; 52(2): 80-92.
- Wang SY., Gao H. Effect of chitosan-based edible coating on antioxidants, antioxidant enzyme system, and postharvest fruit quality of strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.). *Food Science and Technology* 2012; 52(2): 71-79.
- Zhao Y. Edible coating to improve storability and enhance nutritional value of fresh and frozen strawberries (*Fragaria* × *ananassa*) and raspberries (*Rubus ideaus*). *Postharvest Biology and Technology* 2004; 33(1): 67-68.

İlaç Taşımaya Yönelik Yeni Mezogözenekli Fe₃O₄ Nanotüplerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Fatma ULUSAL^{1*}, Nalan ÖZDEMİR²

¹Tarsus Üniversitesi, Mersin Tarsus Organize Sanayi Bölgesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, 33100, Mersin

²Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 38039, Kayseri

¹<https://orcid.org/0000-0001-6926-6251>,

²<https://orcid.org/0000-0002-8930-5198>

*Sorumlu yazar: fatmaulusal@tarsus.edu.tr

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 17.05.2022

Kabul tarihi: 16.01.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Mezogözenekli SiO₂

Mezogözenekli Fe₃O₄ nanotüp

Sol-jel yöntemi

Üre

Manyetik nanopartiküller birçok kullanım alanına sahip olup manyetik olarak saflaştırılabilirlik, geniş yüzey alanı, manyetik hedefleme, yüzey modifikasyonunda kolaylık gibi avantajları sayesinde son yıllarda ilgi çeken malzemelerden biri olmuştur. Gözenekli malzemeler ise, daha fazla açığa çıkan katalitik bölgelere ve geliştirilmiş yüzey işlevselliğine sahip bir malzeme eldesine imkân sağlar. Ayrıca mezogözenekli Fe₃O₄ nanotüpleri sahip olduğu eşsiz yapısı sayesinde, bağlanacak ilaç hem destek malzemesinin dış yüzeyine hem de mezogözeneklerine girerek paketlenmiş yapıya benzer bir şekilde bağlanacaktır. Bu sayede hem ilacın yarılanma ömrünü uzatacak hem de parçalanma ürünlerinin hızlı serbestleşmesini engelleyeceğinden ilacın kontrollü bir şekilde taşınabilmesi için ideal bir sistem oluşturacaktır. Bu makalede ilaç hedeflemede kullanılmak üzere mezogözenekli Fe₃O₄ nanotüp sentezi yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle mezogözenekli SiO₂ üretimi yapılarak Fe₃O₄ üretiminde şablon olarak kullanılmıştır. Üretilen mezogözenekli SiO₂ yüzeyine, [Fe(NH₂CONH₂)₆](NO₃)₃ kompleksi kullanılarak Fe₃O₄ indirgenmiş ve ardından yapıdaki SiO₂ liç edilerek mezogözenekli Fe₃O₄ nanotüp hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemeler FESEM, FT-IR, BET, XRD ve TG yöntemleri ile analiz edilmiştir.

Synthesis and Characterization of Novel Mesoporous Fe₃O₄ Nanotubes for Drug Delivery

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 17.05.2022

Accepted: 16.01.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Mesoporous SiO₂

Mesoporous Fe₃O₄ nanotubes

Sol-gel method

Urea

Magnetic nanoparticles have many uses and have become one of the materials that have attracted attention in recent years, thanks to their advantages such as magnetic purification, large surface area, magnetic targeting, and ease of surface modification. Porous materials, on the other hand, allow for a material with more exposed catalytic sites and improved surface functionality. In addition, thanks to the unique structure of mesoporous Fe₃O₄ nanotubes, the drug to be bound will enter both the outer surface of the support material and the mesoporous and bind in a similar way to the packaged structure. In this way, it will create an ideal system for the controlled transport of the drug, as it will both prolong the half-life of the drug and prevent the rapid release of degradation products. In this article, mesoporous Fe₃O₄ nanotubes were synthesized to be used in drug targeting. For this purpose, firstly mesoporous SiO₂ was produced and used as a template in Fe₃O₄ production. Fe₃O₄ was reduced to the produced mesoporous SiO₂ surface by using [Fe(NH₂CONH₂)₆](NO₃)₃ complex and then mesoporous Fe₃O₄ nanotube was prepared by leaching SiO₂ in the

structure. The prepared materials were analyzed by FESEM, FT-IR, BET, XRD, and TG methods.

To Cite: Ulusal F., Özdemir N. İlaç Taşımaya Yönelik Yeni Mezogözenekli Fe₃O₄ Nanotüplerin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1353-1368.

1. Giriş

Manyetik nanopartiküller son birkaç yıldır çok hızlı bir gelişim göstermiş ve kataliz, veri, depolama, çevresel iyileştirme, manyetik sıvı uygulamaları, elektronik iletişim ve biyotıp başta olmak üzere birçok alanda yaygın uygulamaları nedeniyle araştırmacılar arasında büyük ilgi görmüştür (Alivisatos, 1996; Karatutlu ve ark., 2018). Manyetik nanopartiküllerin sentezlenebilmesi amacıyla çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler; top-down (yukardan aşağı) tekniği (Yadav ve ark., 2012), bottom-up (aşağıdan yukarı) tekniği (Wang ve Xia, 2004), sıvı-faz sentezi (Charitidis ve ark., 2014), çöktürme (Ozkaya ve ark., 2009) ve hidro/solvotermal sentez vb. şeklinde özetlenebilir.

Manyetik nanopartiküllerin en sık kullanım alanlarından biri olan tıbbi uygulamalarda en büyük avantajı, sistematik olarak uygulanabilmesi iken uygulanan bir manyetik alan aracılığıyla nihai olarak lokalize kalırken insan vücudundaki belirli bir hedefe yönelik olma olasılığını sunar. İlaç taşıma için manyetik partikül kullanma kavramı 1970 yılına kadar önerilmiş olsa da manyetik ilaç taşıma alanı ancak son zamanlarda çok fazla ilgi görmüştür (Senyei ve ark., 1978; Widder ve ark. 1983).

Hilal ve ark. (1974) ve akabinde Alksne ve ark. (1967), manyetik nanopartikül ile taşıma amacıyla yapılmış çalışmaların ilki denilebilecek bu çalışmalarda, serebral ve renal anevrizma problemlerinin tedavisi amacıyla MNP'yi taşıyıcı olarak kullanmışlardır. Taşıyıcı bir manyetik küre ile ilacın aynı partikül içerisinde toplanarak, istenen bölgeye vasküler trombozlar yoluyla dış manyetik alan etkisiyle taşıma tekniği kullanılmış ve bunun sonucunda "Manyetik İlaç Hedefleme" fikri ortaya atılmıştır.

Rapoport (1999), Munshi ve ark. (1997) ve Rapoport ve ark. (1999, 2000, 2002, 2003) hidrofobik özellikte bir ilacı miseller içerisinde yerleştirip serbest ilaç dozundan daha düşük miktarda ilacı kanserli bölgeye hedeflemişler. Ancak ilacın misellerle kapsüllenmesiyle kanserli hücrelerin de aldığı ilaç miktarında düşüş olduğunu belirlemişler. Sonraki çalışmalarda bu sorunu aşabilmek ve ilacın misellerin dışına çıkabilmesi amacıyla tümörlü dokuya ilaç verildikten sonra ultrasonik ışınlar kullanmışlardır. Böylece ultrason ışınlarıyla tümörlü bölgede ilacın misellerden çıkmasını kontrol altına almışlardır ve bu şekilde hem ilacın toksik yan etkilerini hem de kanserli hücrelerin ilaca karşı direnç göstermesi problemini aşmayı hedeflemişlerdir. Boru/lif şeklindeki nano yapılar, daha yüksek yüzey alanları ve içlerine belirli parçacıkları gömerek kompozit yapılar oluşturma kabiliyetleri nedeniyle daha güçlüdür ve yeni fonksiyonlar sergilerler. Özellikle demir oksit nanotüpler, çeşitli alanlarda potansiyel uygulamaları nedeniyle kapsamlı araştırma çabalarını teşvik etmiştir.

Genellikle terapötik ajanlar, manyetik nanopartiküllerin yüzeyine eklenir veya bir polimer ve manyetik nanopartikülden oluşan bir nanokompozit karışımı içinde kapsülendir. Bu durumda, uygulanan manyetik alanın çok düşük değerlerinin etkisi altında çalıştırılabilirler. Kullanılacak nanokompleksler için ideal özellikler, çalışma sıcaklığında yüksek manyetizasyon değerlerine sahip olanlar olmalıdır.

Demir, kobalt ve nikelde elde edilen manyetik parçacıklar, belirli manyetik özelliklerinden ötürü bu gibi durumlarda uygundur, ancak parçacık boyutu ve şeklinin ve parçacığın içine gömülü olduğu matris veya ortamın kontrolü de önemlidir. Daha yaygın olarak, bu parçacıklar, bir polimerin veya altın veya silika gibi diğer metallerin ve ametallerin harici bir kaplaması olan manyetik çekirdeklere sahip olabilir. Gözenekli bir polimer içinde kapsüllenmiş manyetik nanopartiküllerden oluşan nanokompozit karışımlar da olabilirler. Polimerlerin veya çeşitli metal/ametal kaplamaların varlığı, hedeflenen doku veya hücre iletimi için çeşitli terapötik ilaçların veya DNA'nın bağlanması için bir fırsat sağlar (McBain ve ark., 2008). Başka bir yaklaşım, sitotoksik bir ilacı, polimer matrisin içindeki manyetik nanosferlerle birlikte kapsüllemektir. Etki yerine hedeflendiğinde, ilaç molekülünün etki alanına sürekli olarak verilmesi terapötik etkisini sağlayacaktır.

Manyetik ferrofluidler kullanılarak optimum bir manyetik tepki elde edilmiştir ve in vivo uygulamalar için en yaygın kaplama veya kapsülleme malzemeleri dekstran gibi polisakkaritler ve polietilen glikol ve poliakrilamid gibi polimerler olduğu belirlenmiştir. Son zamanlarda karbon kaplama biyoyumlu malzeme olarak kullanılmaktadır. Karbon kullanmanın avantajlarından biri, yüksek adsorpsiyon kapasitesidir. Chen ve ark. (2010), doksorubisinin (DOX) Fe_3O_4 nanopartiküllerine kimyasal olarak bağladığı manyetik bir ilaç taşıma sistemi geliştirmiştir. Bu kompleks daha sonra bir polietilen glikol (PEG) ile fonksiyonelleştirilmiş gözenekli silika kabuğa (Fe_3O_4 -DOX/pSiO₂-PEG) gömülmüştür. Gözenekli bir silika kabuğun varlığı sadece ilaç molekülleri ve manyetik nanopartiküller için koruyucu bir tabaka sağlamakla kalmaz, aynı zamanda taşıyıcıdan DOX salınımı için ince bir bariyer oluşturur. Dolayısıyla, bu kompozit manyetik ilaç taşıma sistemi, tek başına DOX-konjuge Fe_3O_4 nanopartiküllerinde görüldüğü kadar yavaş bir DOX salınımı sergilemiştir. Ek olarak, biyoyumlu polimer PEG, bu kompleksin retiküloendotelyal sistemden kaçmasına izin vererek, ilaçların uzun süreler boyunca uygulanmasına izin vermektedir (Kleinstreuer ark., 2014).

Metal oksitlerden biri olan ferroferrik oksit (Fe_3O_4), düşük maliyetli, yüksek kimyasal ve termal stabilite (sinterleme sırasında stabil kalan), yaygın kullanılabilirlik gibi ilgi çekici özellikleri nedeniyle mezogözenekli katalizörler veya destekler için en umut verici malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir. Toksik değildir ve çevre dostudur (Piao ve ark., 2008; Cheng ve ark., 2009). Dahası, bu demir okside mezogözeneklerin eklenmesi, daha fazla açığa çıkan katalitik bölgelere ve geliştirilmiş yüzey işlevselliklerine sahip bir malzeme sentezine imkân sağlar (Deng ve ark., 2017). Genişletilmiş yüzey alanları, bu malzemeyi heterojen katalizde uygulama için umut verici bir aday haline getirir. Son çalışmalar, CO'nun katalitik oksidasyonu için değerli metallerle (Pd, Pt, Au, vb.) (Xu ve ark. 2012; Wang ve ark., 2015) yüklü metal oksitlerin hazırlanmasına da odaklanmıştır. Ek olarak, gözenek yapısı (gözenek boyutları ve gözenek hacimleri), soy metalin parçacık boyutu ve yüzey alanı da son katalitik özellikleri belirleyen ana faktörlerdir. Bu özellikler, normalde ticari olarak satın alınan katalizörlerden daha yüksek olan CO oksidasyonunda katalizörün aktivitesi üzerinde sinerjik bir etkiye yol açar. İlaç hedefleme ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde; mezogözenekli manyetik Fe_3O_4 nanotüplerinin (MPMNT) sentezi ile sınırlı sayıda çalışma olduğu görülmektedir (Jiao ve ark., 2006).

Bu çalışma ile hazırlanacak mezogözenekli Fe₃O₄'nin, 2 kademeli ilaç taşıma yapabilecek bir malzeme olacağı öngörülmektedir. Mezogözenekli manyetik Fe₃O₄ nanotüplerinin dış yüzeyine bağlanacak olan idarubisin ilk etapta aktivite gösterecek, ikinci aşamada ise gözeneklere yerleşmiş olan ilaç paketlenmiş yapısı sayesinde bozunması ve kopması gecikecek, ilacın hem korunması hem de uzun vadede maksimum kullanımı sağlanacaktır (Zhao ve ark., 2019). Böylece Rapoport ve ark. (1999) ilaç taşıma sırasında miseller ile taşımada düşük dozlu ilaç taşınması ve ilacın misel dışına çıkışı ile ilgili yaşadığı problem ortadan kalkacaktır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş olup herhangi bir saflaştırma uygulanmadan kullanılmıştır. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyonu amacıyla genel spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. Polietilen glikol ortalama 6000 kDa ağırlığındadır. XRD analizi Rigaku Miniflex CuK α , $\lambda=0,154$ nm cihazı kullanılmış ve $2\theta=10-90^\circ$ aralığında analiz yapılmıştır. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron mikroskobu (FE-SEM) görüntüsü ZEISS marka GEMINI 500 model cihazında alınmıştır.

2.1. Mezogözenekli SiO₂ sentezi

Mezogözenekli SiO₂ hazırlamak için; son çözeltideki oranı %3,2 olacak şekilde polietilen glikolün 6000 kDa molekül ağırlığına sahip (PEG6000) bileşiği, %6'lık HCl çözeltisi içerisinde karıştırıldı. Karışım sıcaklığı 40 °C'ye getirilerek tamamen şeffaf olana kadar manyetik olarak karıştırıldı. Elde edilen şeffaf çözelti üzerine, kullanılan PEG6000 bileşiğinin kütleye 2,3 katı olacak şekilde tetraetil ortosilikat (TEOS) eklenerek, bu karışım 24 saat boyunca 40 °C'de deneye devam edildi. Bu süre sonunda karışım, 80 °C'ye getirilerek bu deney şartlarında 60 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Deney süresi boyunca, oluşan beyaz toz şeklindeki ürün, 60 saat sonunda oda sıcaklığına getirilerek santrifüjlendi. Santrifüj pH değeri asidik olduğundan pH değeri, nötr olana kadar saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirildi. Oluşan beyaz renkli toz ürün önce etüvde 60 °C'de 12 saat kurularak ardından 550 °C'lik kül fırınında atmosfer altında 6 saat yakıldı. Elde edilen beyaz renkli toz genel analiz yöntemleri ile incelendi.

2.2. [Fe(NH₂CONH₂)₆](NO₃)₃ (hekzaüre demir (III) nitrat) Kompleksinin Kuru Sentez Yöntemi ile Hazırlanması

Mezogözenekli Fe₃O₄ manyetik nanotüplerinin sentezi yönteminde şablon olarak kullanılan mezogözenekli SiO₂'nin Fe₃O₄ ile kaplanması sırasında hekzaüre demir (III) nitrat kompleksi öncül olarak kullanılmıştır. Bu bileşiğin sentezi amacıyla Asuha ve ark. (2009) önerdiği kuru sentez yöntemi tercih edilmiştir. Buna göre, Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzundan 8,0 g alınarak düz dipli, tek boyunlu şilifli bir balonda 100 mL susuz etanol içerisinde çözüldü. Oluşan turuncu renkli Fe³⁺ çözeltisine mol oranı 1:6,2 olacak şekilde 7,32 g granül şeklindeki üreden eklendi. Bu işlemin hemen sonrasında ürenin

çözünmesiyle birlikte şarap rengi-açık sarı renkli bir toz katının çökmesi gözlemlendi. 100 rpm dönme hızında 24 saat karıştırıldığında ve ürenin tamamı çözünerek karışımın rengi turuncudan sarıya döndü. Çözelti rengi tamamen şarap rengine döndüğünde oluşan katı, vakumda siyah bantlı süzgeç kâğıdı ile süzülerek etanol ile yıkandı. Kompleks oda sıcaklığında, açık havada kurutuldu ve şarap renkli 10,27 g toz elde edildi. Kompleks FT-IR, erime noktası ve TG ile analiz edildi.

2.3. Mezogözenekli SiO₂'nin Fe₃O₄ ile kaplanması

Mezogözenekli SiO₂'nin Fe₃O₄ ile kaplanması amacıyla daha önce Fe₃O₄ sentezi için Asuha ve ark. (2009) geliştirdiği yöntem modifiye edilerek kullanıldı. Buna göre; hazırlanan [Fe(NH₂CONH₂)₆](NO₃)₃ kompleksinden 16,0 g tartılıp 50 mL trietilen glikol içerisine alınarak manyetik karıştırıcı yardımıyla şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Ardından tamamen çözünmesini sağlamak amacıyla ultrasonik banyoda 30 dk bekletildi. Tamamen çözünme sağlandıktan sonra hazırlanan mezogözenekli SiO₂'den 4,0 g alınarak bu karışıma eklendi. Ultrasonik banyoda yarım saat boyunca oda sıcaklığında karıştırma yapılarak katının çözücü içerisinde homojen olarak dağılması sağlandı ve turuncu renkli karışım elde edildi. Ardından geri soğutucu altına alınarak 100 dev/dk hızda manyetik olarak karıştırılarak sıcaklık kademeli olarak artırıldı ve 260 °C'ye getirildi. Sıcaklık 180 °C'ye geldiğinde önce renk turuncudan kahverengine dönüştü ve bu sırada geri soğutucunun boyun kısmında beyaz renkli üre kristalleri meydana geldi. Ardından 200 °C'ye getirildiğinde tamamen kahverengiye dönüştü ve geri soğutucuda yoğun miktarda üre oluştu. 260 °C'ye geldiğinde buharlaşan trietilen glikol geri soğutucunun boyun kısmında biriken üreyi çözerek karışım içerisine damla damla düştü ve damlama ile birlikte karışımda ani bir tepkime gerçekleşerek beyaz buhar meydana geldi. Bu şartlarda 60 saat boyunca bekletilerek süre sonunda karışım oda şartlarına getirildi ve karışım 100 mL etil asetat içerisine alınarak ultrasonik banyoda yıkandı. Manyetik dekantasyon ile yıkama yapıldı ve bu işlem 5 defa tekrar edildi (şeffaf bir yıkama çözeltisi oluşuna kadar gerekirse işlem tekrar edildi). Son olarak aseton ile yıkanarak 30°C etüvde kurutuldu.

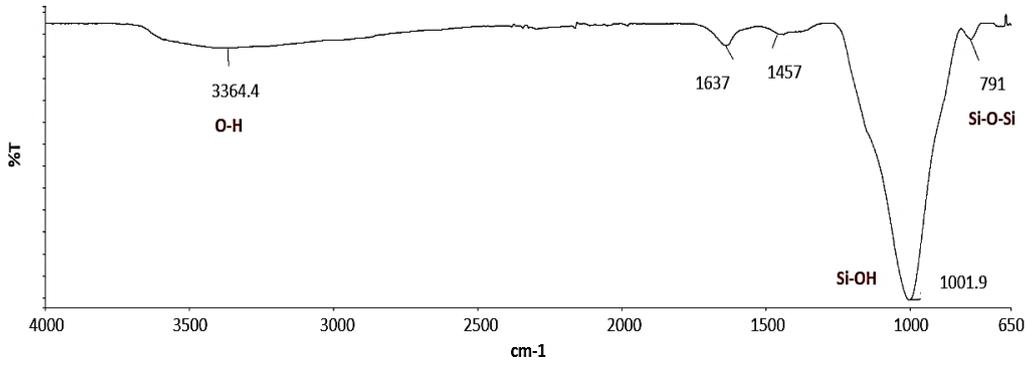
2.4. SiO₂'nin Liç Edilmesiyle Mezogözenekli Manyetik Fe₃O₄ Nanotüplerinin Eldesi

Fe₃O₄ ile kaplanmış mezogözenekli SiO₂'nin içindeki silikanın liç edilmesi gerekir. Bu amaçla Zhang ve ark. (2016) geliştirdiği yöntem uyarınca elde edilen Fe₃O₄ ile kaplanmış mezogözenekli SiO₂'den 1,0 gram alınarak 100 mL saf su içerisinde ultrasonik banyo yardımıyla karıştırıldı. Manyetik balık yardımıyla karıştırma yapılarak üzerine kütlece 1/5 oranında olacak şekilde Na₂CO₃ eklendi. Ardından 50 °C'de manyetik olarak 100 dev/dk. hızda 24 saat boyunca karıştırıldı. Başlangıçta kahverengi olan karışım bu süre sonunda koyu kahverengine dönüştü. Mezogözenekli Fe₃O₄ nanotüpleri dekantasyon yardımıyla ayrıldı ve saf su ile Na₂CO₃ kalıntısı kalmayana kadar yıkandı. Son olarak aseton ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulduğunda 0,5 gram ürün elde edildi (Chen ve ark., 2011; Zhang ve ark., 2016).

3. Bulgular ve Tartışma

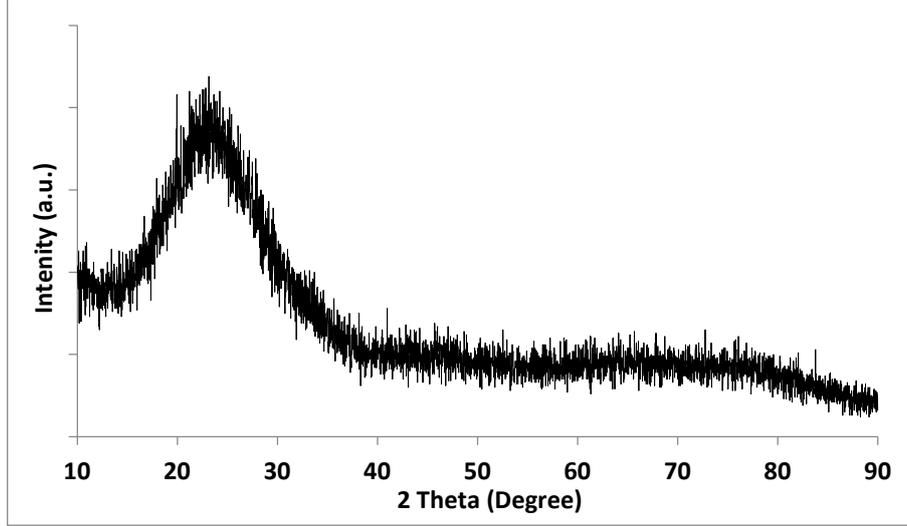
3.1. PEG6000 Kullanılarak Mezogözenekli SiO₂ Hazırlanması

PEG6000 organik bir polimer olup 6000 monomerin bir araya gelmesiyle oluşan bir polimerik malzemedir. Uygun miktardaki PEG6000, HCl içeren çözelti içerisinde karıştırıldığında misel yapısı oluşturmaktadır. Üzerine derişik HCl eklenerek PEG yapısının -OH₂⁺ uçları oluşturarak misel yapısı oluşturması sağlanır. Ardından üzerine TEOS eklendiğinde oluşan misellerin etrafını sararak PEG6000'nin oluşturduğu yapıyı taklit etmektedir. Sıcaklık uygulamasının ardından ortamdan santrifüj yoluyla ayrılan beyaz toz maddenin 60 °C'de 1 gece boyunca kurutulmasının ardından kül fırınında yakma yapılmıştır. Bu işlemin amacı malzemenin içerisinde hapsolan PEG kalıntılarının yakılarak ayrılmasıdır. Bu işlem sonucunda beyaz toz görünümlü mezogözenekli yapıda SiO₂ elde edilmiştir. Bu malzemenin karakterizasyonunda FT-IR ve XRD analizleri yapılmıştır.



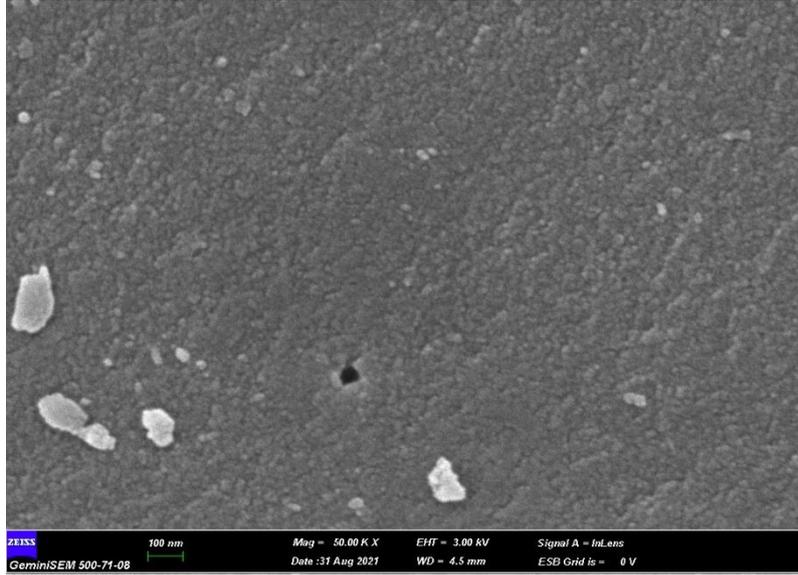
Şekil 1. PEG6000'den elde edilen mezogözenekli SiO₂'nin FT-IR spektrumu

PEG6000'den elde edilen mezogözenekli SiO₂'nin FT-IR spektrumu Şekil 1'de verilmiştir. FT-IR spektrumunda 1001,9 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli pik Si-OH pikini göstermektedir. 3364,4 cm⁻¹'de gözlenen geniş pik O-H pikini işaret etmektedir. Her iki pikte elde edilen O-H grubu mezogözenekli SiO₂'nin yüzeyinde doğal olarak oluşan OH grubundan kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte 1001,9 cm⁻¹'de gözlenen titreşim pikinin oldukça şiddetli olması nedeniyle 800-900 aralığında beklenen Si-O-Si, Si-Si ve Si-O pikleri gözlenememiştir (Dubey ve ark., 2015).



Şekil 2. PEG6000'den elde edilen mezogözenekli SiO₂'nin XRD kırınım desenleri

Şekil 2'de verilen PEG6000 kullanılarak hazırlanan mezogözenekli SiO₂'e ait XRD kırınım desenleri incelendiğinde 2θ: 13-38° aralığında amorf özelliğe sahip SiO₂'nin temel pikleri elde edilmiştir. XRD spektrumunda pikler keskinleştikçe ve şiddet değeri arttıkça bu maddenin kristal yapıya doğru gittiğini göstermektedir. Bu çalışmada mezogözenekli SiO₂ sentezi gerekli olduğundan kristal SiO₂'den ziyade amorf yapıdaki SiO₂ varlığı tercih edilmektedir. XRD spektrumu literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırıldığında istenen yapının elde edildiği söylenebilir (Dubey ve ark., 2015).



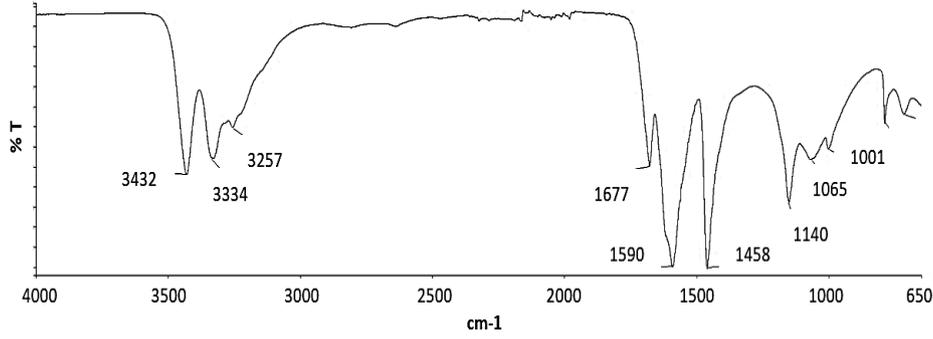
Şekil 3. PEG6000'den elde edilen mezogözenekli SiO₂'nin SEM görüntüsü

Şekil 3'te verilen PEG6000'den elde edilen mezogözenekli SiO₂'nin SEM görüntüsü incelendiğinde oluşan yapının oldukça homojen boyutlara sahip olduğu görülmektedir. Sonraki aşamalarda şablon olarak kullanılan malzemenin gözenekli yapıda olduğu ve topaklanmanın olmadığı açıkça görülmektedir. SEM görüntülerinden yola çıkarak hedeflenen malzemenin sentezlendiği görülmektedir. Hazırlanacak olan malzeme boyutunun ilaç taşıma, katalizör destek malzemesi gibi

uygulama alanlarında kullanılmasına yönelik olduğu için birkaç mikrometrenin altında olması beklenir.

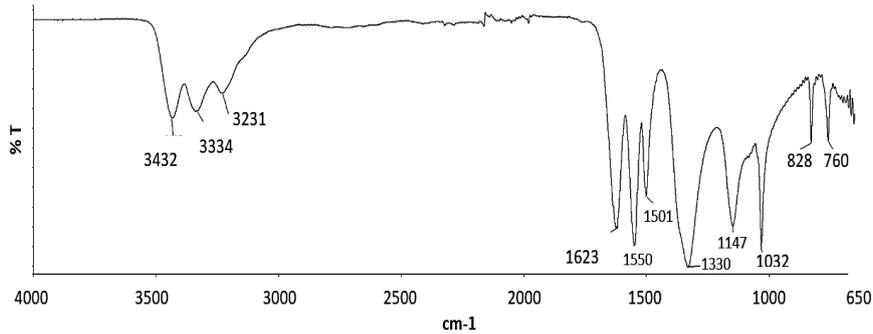
3.2. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6](\text{NO}_3)_3$ (hekzaüre demir (III) nitrat) Kompleksinin Kuru Sentez Yöntemi ile Hazırlanması

Mezogözenekli Fe_3O_4 manyetik nanotüplerinin sentezi yönteminde şablon olarak kullanılan mezogözenekli SiO_2 'nin Fe_3O_4 ile kaplanması sırasında hekzaüre demir (III) nitrat kompleksi öncül olarak kullanılmıştır. Bu komplekse ait FT-IR spektrumu Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Üre bileşiğinin FT-IR spektrumu

Üre bileşiğinin Şekil 4'te verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3334 ve 3432 cm^{-1} 'de ikili pik şeklinde görülen pikler N-H gerilme titreşimlerini, 1677 cm^{-1} 'deki şiddetli pik C=O, 1590 cm^{-1} 'deki şiddetli pik N-H eğilme titreşimlerini ve 1458 cm^{-1} 'deki pik C-N eğilme titreşimlerini göstermektedir. Üreye ait FT-IR spektrumunda gözlenen piklerin komplekste de gözlenmesi beklenmektedir (Asuha ve ark., 2009; Manivannan ve Rajendran, 2011).

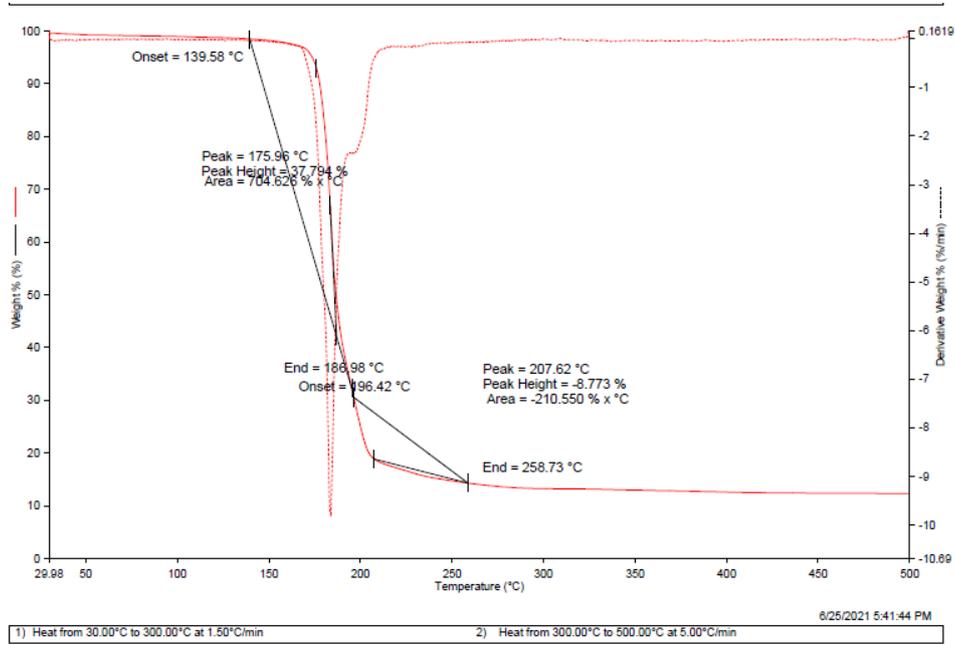


Şekil 5. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6](\text{NO}_3)_3$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 5'te verilen kuru sentez yöntemiyle hazırlanan $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6](\text{NO}_3)_3$ kompleks bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde Şekil 4'te verilen üre spektrumuna benzer bir spektrum elde edildiği görülmektedir. Üreden farklı olarak C=O eğilme titreşim pikinin şiddetinin arttığı N-H pikinin de şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Literatür ile karşılaştırıldığında beklenen yapının elde edildiği görülmektedir (Asuha ve ark., 2009). $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6](\text{NO}_3)_3$ kompleksinin karakterizasyonu amacıyla üre ve kompleksin erime noktası ölçülmüştür. Buna göre ürenin erime

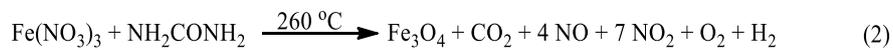
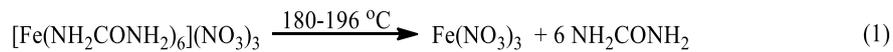
noktası 133 °C iken $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6](\text{NO}_3)_3$ kompleksinin erime noktası 177,4-183,2 °C olarak ölçülmüştür. Erime sırasında bozunarak erimenin gerçekleştiği görülmektedir. Erime noktasının ölçülmesindeki bir neden de Fe_3O_4 sentezi sırasında çıkılması gereken sıcaklığın belirlenmesidir. Erime noktası sıcaklığına gelindiğinde bileşiğin bozunarak ortamdaki ayrılması bu sırada da Fe(III)'ü indirgeyerek Fe_3O_4 'ü oluşturması beklenmektedir.

Şekil 6'da verilen $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6](\text{NO}_3)_3$ kompleksine ait TG eğrisi incelendiğinde; 2 kademeli bozunma olduğu görülmektedir. Buna göre 139,58 °C'de başlayıp 186,98 °C'de biten bir kopma ile 196,42 °C'de başlayıp 258,763 °C'de biten ikinci bir kopma gözlenmiştir. Tüm kopmaların ardından bozunmadan kalan %15'lik bir kısım mevcuttur. Bu bilgiler ışığında bileşik analiz edildiğinde; mezogözenekli SiO_2 'nin yüzeyinin Fe_3O_4 ile kaplanması sırasında uygulanacak sıcaklık programı seçilmiştir. Kompleks içerisindeki ürenin koparak demiri indirgeyebileceği sıcaklıkların seçimi TG analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir.



Şekil 6. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6](\text{NO}_3)_3$ kompleksinin TG eğrisi

Buna göre 2 adımlı tepkime gerçekleşmesi beklenir. Kompleksin bozunma sıcaklığında iken ürenin ortamdaki ayrılması ve ardından daha yüksek sıcaklıklarda ayrılan ürenin çözücü ile ortama geri dönerek Fe(III) iyonunu indirgeyerek Fe_3O_4 oluşturması gerçekleşmektedir. Buna göre gerçekleşen tepkimeler (Asuha ve ark., 2012):

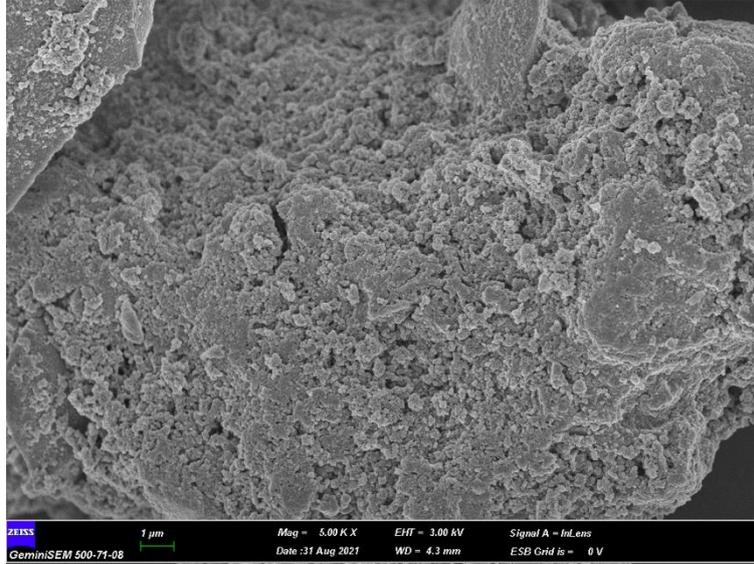


Deney sırasındaki gözlemler incelendiğinde sıcaklık 180 °C'ye ulaştığında başlangıçta sarı-turuncu renkli olan çözelti rengi kahverengiye yakın koyu bir renk almaya başladığı görüldü. Ardından sıcaklık 196 °C'nin üzerine çıkıldığında ise geri soğutucu iç çeperlerinde beyaz renkli üre kristallerinin oluştuğu görüldü. Bu işlemten sonra 2. basamaktaki tepkime gerçekleşmektedir. Sıcaklık 240-260 °C'de iken yoğun şekilde buharlaşan trietilen glikol çözücüsü (kaynama noktası 285 °C) geri soğutucunun çeperlerine gelerek ürenin çözünmesini sağlar ve böylece Fe(III) iyonlarının bulunduğu balona damlamasını sağlar. Damlanın düştüğü yerlerde ani bir tepkime gerçekleşerek beyaz renkli duman oluşturmaktadır. 260 °C'de tepkime gerçekleştirilmesi 5 saatten uzun süre bekletilerek gerçekleştirilmiş, böylece ortamdaki tüm Fe(III) iyonlarının Fe₃O₄ şeklinde çökmesi sağlanmıştır. Ortamda bulunan mezogözenekli SiO₂ malzemesi bu sırada şablon olarak davranarak Fe₃O₄'ün iç ve dış çeperlerde kaplanmasını sağlamaktadır. Çünkü SiO₂ yüzeyde bulundurduğu OH grupları nedeniyle Fe(III) iyonlarını adsorplayarak yüzeyde tutar.

3.3. Mezogözenekli SiO₂'nin Fe₃O₄ ile kaplanması

Mezogözenekli SiO₂'nin Fe₃O₄ ile kaplanması amacıyla PEG6000'den elde edilen SiO₂ ile [Fe(NH₂CONH₂)₆](NO₃)₃, hem iyi bir çözücü hem de kaynama noktası kompleksin kaynama noktasından yüksek olan trietilen glikol çözücüsü içerisinde homojen olarak karıştırılmıştır. Bu işlem ultrasonik banyo içerisinde bekletilerek SiO₂-Fe arasında fiziksel ve kimyasal etkileşim gerçekleştirilmesi sağlanır. Bu işlem her iki madde tamamen homojen olana kadar devam ettirilir. Asuha ve ark. (2009) geliştirdiği yöntem ve [Fe(NH₂CONH₂)₆](NO₃)₃ kompleksinin TG analizinden yola çıkılarak sıcaklık programı uygulanmıştır. Bu işlem sırasında Fe₃O₄ oluşturmak üzere indirgenen Fe(III) mezogözenekli SiO₂ destek yüzeyine tutunarak indirgenmeyi tercih eder. Bunun temel nedeni ise serbest ortamda kristal oluşumu yerine bir destek yüzeyine tutunarak indirgenmenin daha az enerji gerektirmesidir. Düşük enerji de yüksek kararlılık anlamına gelir. Bu deney sonunda elde edilen ürün kütleli olarak az miktarda alınmasına rağmen oldukça hacimli bir malzemedir. Aynı kütleyle sahip manyetik Fe₃O₄ nanopartikülleri ile karşılaştırıldığında neredeyse 3 kat daha hacimli olduğu görülmektedir. Bu bilgiden yola çıkılarak Fe₃O₄'ün mezogözenekli SiO₂ yüzeyinde kaplandığını işaret etmektedir ve SEM görüntüleri de bunu doğrulamaktadır.

Şekil 7'de verilen PEG6000'den elde edilen mezogözenekli SiO₂'nin Fe₃O₄ kaplanmasıyla elde edilen malzemenin SEM görüntüsü incelendiğinde oluşan SiO₂ yüzeyinin kaplandığı ve bu kaplamanın süngerimsi bir yapıda olduğu, oldukça homojen boyutlara sahip olduğu görülmektedir. Yüzeyde oluşan malzemenin şablon olarak kullanılan destek yüzeyini taklit ettiği açıkça görülmektedir. Ancak yüzeye tutunan malzemenin demirin hangi bileşiği olduğunu anlayabilmek amacıyla neodyum mıknatıs ile test edilmiştir. Şekil 8'de de görüldüğü üzere hazırlanan malzeme neodyum mıknatıs tarafından çekilmektedir. Bilindiği üzere demirin Fe₃O₄ formu mıknatıs tarafından çekilirken diğer oksitleri çekilmemektedir (Tadic ve ark., 2014). Malzemenin Fe₃O₄ olduğu XRD verileri ile de desteklenmektedir.

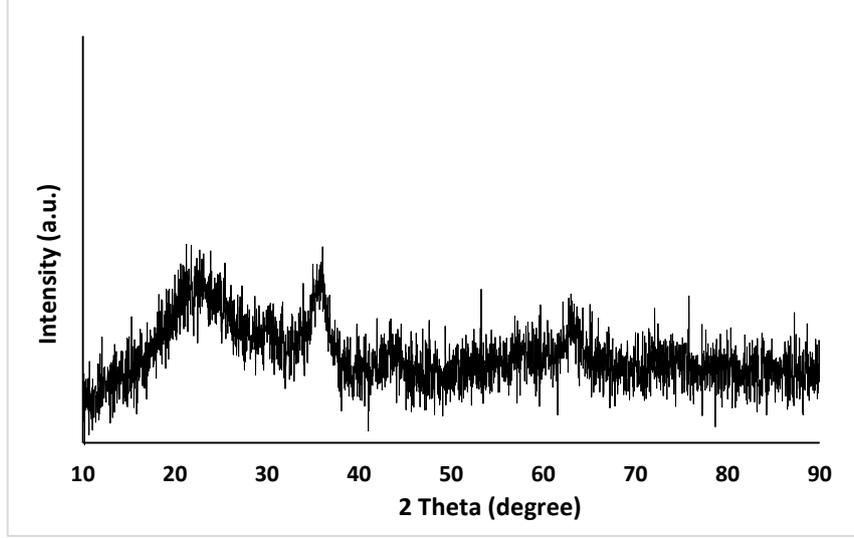


Şekil 7. PEG6000'den elde edilen mezogözenekli SiO₂'nin yüzeyinin Fe₃O₄ ile kaplanmasıyla elde edilen malzemenin SEM görüntüsü



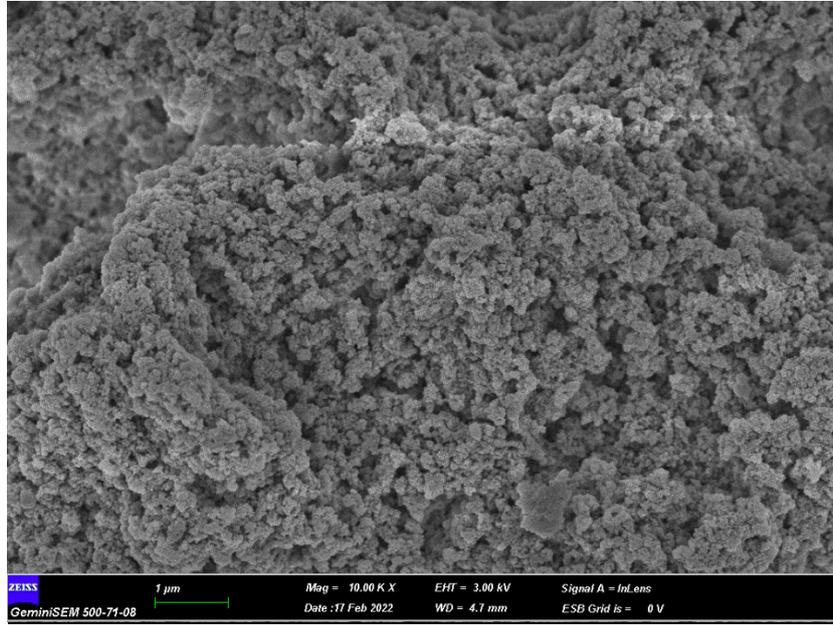
Şekil 8. Neodiyum mıknatıs tarafından çekilen mezogözenekli Fe₃O₄

PEG6000'den elde edilen mezogözenekli SiO₂'nin yüzeyinin Fe₃O₄ ile kaplanmasıyla elde edilen malzemenin XRD spektrumu Şekil 9'da verilmiştir. Şablon malzeme olan SiO₂'den gelen temel pikleri 2θ: 13-38° aralığında amorf özelliğini koruduğunu gösterecek şekilde geniş bir pik vermiştir. Mezogözenekli SiO₂ yüzeyine kaplanan Fe₃O₄'ün beklenen standart pikleri 2θ: (220); 29,35°, (311); 35,95°, (400); 44,32°, (422); 52,94°, (511); 58,40° ve (440); 63,02° görülmektedir. Bu piklerin Fe₃O₄ nanopartiküllerinin XRD spektrumlarından elde edilen piklere göre oldukça küçük ve yayvan çıkmasının temel nedeni hedeflenen şekilde Fe₃O₄'ün amorf yapıda olan SiO₂'yi taklit etmesi ancak manyetik özelliğini de korumasıdır. XRD spektrumundan yola çıkılarak bu Fe₃O₄'ün SiO₂ yüzeyinde amorf yapıda tutunduğunu göstermektedir.



Şekil 9. PEG6000'den elde edilen mezogözenekli SiO_2 'nin yüzeyinin Fe_3O_4 ile kaplanmasıyla elde edilen malzemenin XRD spektrumu

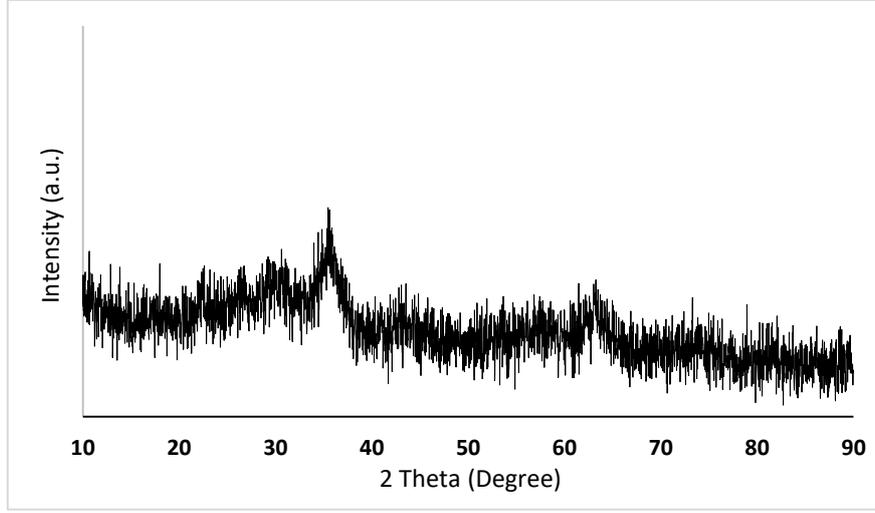
Şekil 10'da verilen SEM görüntüsü Fe_3O_4 ile kaplanmış SiO_2 'nin Na_2CO_3 ile liç edilmesi sonucu elde edilen mezogözenekli Fe_3O_4 'e aittir. Şekil 8'de gözlenen silika tabakasının son üründe olmadığı ve ürünün süngerimsi gözenekli yapısını koruduğu görülmektedir. Ayrıca taneciklerin oldukça küçük olduğu ve her bir kümenin 50-200 nm aralığında olduğu görülmektedir. İlaç taşıma gibi boyutun oldukça önemli olduğu bir kullanım alanı için düşünüldüğünde, hazırlanan mezogözenekli Fe_3O_4 'ün boyutlarının uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 10. Mezogözenekli Fe_3O_4 SEM görüntüsü

Mezogözenekli Fe_3O_4 'ün Şekil 11'de verilen XRD kırınım desenleri incelendiğinde; Şekil 9'dan farklı olarak 2θ : 13-38 ° aralığındaki amorf SiO_2 'nin pikinin kaybolmuş olması silikanın liç edildiğine işaret etmektedir. Bununla birlikte Fe_3O_4 'ün standart pikleri 2θ : (220); 29,35°, (311); 35,95°, (400); 44,32°,

(422); 52,94°, (511); 58,40°, (440); 63,02°'de gözlenmiştir. Gözlenen piklerin keskin olmayışı hazırlanan ürünün mezogözenekli yapısını koruduğunu göstermektedir.



Şekil 11. Mezogözenekli Fe₃O₄ XRD kırınım desenleri

4. Sonuçlar

Son yıllarda başta tıp alanında olmak üzere birçok alanda hedefleme destek malzemesi, atık saflaştırma, ayırma, kataliz gibi çeşitli amaçlarla kullanılan manyetik nanopartiküller giderek artan bir öneme sahiptir. Bununla birlikte, tıpta kullanıldığında yüzeysel ilaç serbestleşmesinin bazı sorunlara neden olduğu ve istenen ölçüde başarısız olduğu görülmektedir. Bu çalışmada mezogözenekli yapıya sahip Fe₃O₄ nanotüplerinin hazırlanarak çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Buna göre, geniş yüzey alanında sahip, gözenekli, ortamda manyetik olarak ayrılabilir bir destek malzemesinin hazırlandığı görülmüştür. Bu çalışma ile tek destek malzemesinde uzun vadede ilaç serbestleşmesine imkân sağlayan bir destek malzemesinin hazırlandığı görülmektedir. Özellikle de SEM görüntüsünden malzemenin mezogözenekli olduğu, XRD kırınım desenlerinden de topaklanmadan ziyade amorf yapıdaki SiO₂'yi taklit ettiği anlaşılmaktadır. Böylece, kanser ilacı taşıyabilme özelliğine sahip yeni bir destek malzemesi hazırlandığı söylenebilir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK-BİDEB-2218 Yurt İçi Doktora Sonrası Araştırma Burs Programı kapsamında 118C475 numaralı proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a sonsuz teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynakça

- Alivisatos AP. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science* 1996; 271: 933-937.
- Alksne JF., Fingerhut AG., Rand RW. Magnetic probe for the stereotactic thrombosis of intracranial aneurysms. *Journal Neurol Neurosurg Psychiatry* 1967; 30: 159-162.
- Asuha S., Wan HL., Zhao S., Deligeer W., Wu HY., Song L., Tegus O. Water-soluble, mesoporous Fe₃O₄: synthesis, characterization, and properties. *Ceramics International* 2012; 38: 6579–6584.
- Asuha S., Zhao S., Jin XH., Hai MM., Bao HP. Effects of synthetic routes of Fe–urea complex on the synthesis of γ -Fe₂O₃ nanopowder. *Applied Surface Science* 2009; 255: 8897-8901.
- Charitidis CA., Georgiou P., Koklioti MA., Trompeta AF., Markakis V. Manufacturing nanomaterials: from research to industry. *Manufacturing Review* 2014; 1: 11.
- Chen T., Zhou G., Zhu Q., Liu X., Ha T., Kelley JL., Kao RL., Williams DL., Li C. Overexpression of vascular endothelial growth factor 165 (VEGF₁₆₅) protects cardiomyocytes against doxorubicin-induced apoptosis. *Journal of Chemotherapy* 2010; 22: 402-406.
- Chen Y., Chen H., Sun Y., Zheng Y., Zeng D., Li F., Zhang S., Wang X., Zhang K., Ma M., He Q., Zhang L., Shi J. Multifunctional mesoporous composite nanocapsules for highly efficient MRI-guided high-intensity focused ultrasound cancer surgery. *Angewandte Chemie International Edition* 2011; 50: 12505-12509.
- Cheng K., Peng S., Xu C. J., Sun S. Porous hollow Fe₃O₄ nanoparticles for targeted delivery and controlled release of cisplatin. *Journal of the American Chemical Society* 2009; 131: 10637-10644.
- Deng J., Feng SF., Zhang K., Li J., Wang H., Zhang T., Ma X. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co₃O₄ for the degradation of chloramphenicol at neutral pH. *Chemical Engineering Journal* 2017; 308: 505-515.
- Dubey RS., Rajesh YBRD., More MA. Synthesis and characterization of SiO₂ nanoparticles via sol-gel method for industrial applications. *Materials Today: Proceedings* 2015; 2: 3575-3579.
- Hilai SK., Michelsen WJ., Driller J., Leonard E. Magnetically guided devices for vascular exploration and treatment. *Radiology* 1974; 113: 529-540.
- Jiao F., Harrison A., Jumas JC., Chadwick AV., Kockelmann W., Bruce PG. Ordered mesoporous Fe₂O₃ with crystalline walls. *Journal of the American Chemical Society* 2006; 128: 5468-5474.
- Karatutlu A., Barhoum A., Sapelkin A. Liquid-phase synthesis of nanoparticles and nanostructured materials. *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures* 2018; 1-28.
- Kleinstreuer C., Feng Y., Childress E. Drug-targeting methodologies with applications: A review. *World Journal of Clinical Cases* 2014; 16: 742-756.

- Manivannan M., Rajendran S. Investigation of inhibitive action of Urea-Zn²⁺ system in the corrosion control of carbon steel in sea water. *International Journal of Engineering Science and Technology* 2011; 3: 8048-8060.
- Munshi, N., Rapoport, N., Pitt WG. Ultrasonic activated drug delivery from Pluronic P-105 micelles. *Cancer Letter* 1997; 16: 13-19.
- McBain SC., Yiu HHP., Dobson J. Magnetic nanoparticles for gene and drug delivery. *International Journal of Nanomedicine* 2008; 3: 169-180.
- Ozkaya T., Toprak MS., Baykal A., Kavas H., Köseoğlu Y., Aktaş B. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles at 100 °C and its magnetic characterization. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; 472: 18-23.
- Piao Y., Kim J., Na HB., Kim D., Baek JS., Ko MK., Lee JH. Shokouhimehr M., Hyeon T. Wrap–bake–peel process for nanostructural transformation from β-FeOOH nanorods to biocompatible iron oxide nanocapsules. *Nature Materials* 2008; 7: 242-247.
- Rapoport NY., Herron JN., Pitt WG., Pitina L. Micellar delivery of doxorubicin and its paramagnetic analog, ruboxyl, to HL-60 cells: effect of micelle structure and ultrasound on the intracellular drug uptake. *Journal of Controlled Release* 1999; 58: 153-162.
- Rapoport N., Marin AP., Timoshin AA. Effect of a polymeric surfactant on electron transport in HL-60 cells. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 2000; 384: 100-108.
- Rapoport N., Marin A., Luo Y., Prestwich GD. Muniruzzaman M. Intracellular uptake and trafficking of Pluronic micelles in drug-sensitive and MDR cells: effect on the intracellular drug localization. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2002; 91: 157-170.
- Rapoport N., Marin A., Muniruzzaman M., Christensen DA. Controlled drug delivery to drug-sensitive and multidrug resistant cells: effects of pluronic micelles and ultrasound. *ACS Symposium Series. American Chemical Society* 2003; 7: 85-101.
- Rapoport N. Stabilization and activation of Pluronic micelles for tumor-targeted drug delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 1999; 16: 93-111.
- Senyei A., Widder K., Czerlinski G. Magnetic guidance of drug-carrying microspheres. *Journal of Applied Physics* 1978; 49: 3578-3583.
- Tadic M., Panjan M., Damnjanovic V., Milosevic I. Magnetic properties of hematite (α-Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method. *Applied Surface Science* 2014; 320: 183-187.
- Wang Y., Xia Y. Bottom-Up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals. *Nano Letters* 2004; 4: 2047-2050.
- Wang Y., Yao S., Crocker M., Zhu X., Chen B., Xie J., Shi C., Ma D. An energy-efficient catalytic process for the tandem removal of formaldehyde and benzene by metal/HZSM-5 catalysts. *Catalysis Science & Technology* 2015; 5: 4968-4972.

- Widder KJ., Marino PA., Morris RM., Howard DP., Poore GA., Senyei AE. Selective targeting of magnetic albumin microspheres to the Yoshida sarcoma: ultrastructural evaluation of microsphere disposition. *European Journal of Cancer and Clinical Oncology* 1983; 19: 141-147.
- Xu J., Ouyang L., Mao W., Yang XJ., Xu XC., Su JJ., Zhuang TZ., Li H., Han YF. Operando and kinetic study of low-temperature, lean-burn methane combustion over a Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst. *ACS Catalysis* 2012; 2: 261-269.
- Yadav TP., Yadav RM., Singh DP. Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology* 2012; 2: 22-48.
- Zhang L., Liu T., Chen Y. Magnetic conducting polymer/mesoporous SiO₂ yolk/shell nanomaterials: multifunctional nanocarriers for controlled release of doxorubicin. *RSC Advances* 2016; 6: 8572-8579.
- Zhao J., Shu Y., Zhang P. Solid-state CTAB-assisted synthesis of mesoporous Fe₃O₄ and Au@Fe₃O₄ by mechanochemistry. *Chinese Journal of Catalysis* 2019; 40: 1078-1084.

Sütlü veya Sütsüz Hazırlanan Bebek Bisküvilerindeki Malondialdehit Biyoerişilebilirliğinin *In Vitro* Gastrointestinal Sistem ile İncelenmesi

Halime UĞUR^{1*}

¹Kütahya Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, 43100, Kütahya

¹<https://orcid.org/0000-0002-2932-4215>

*Sorumlu yazar: halime.halimeugur@gmail.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 14.08.2022

Kabul tarihi:22.01.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Bebek bisküvisi

İnek sütü

Oksidasyon

Malondialdehit

Biyoerişilebilirlik

ÖZ

Malondialdehit (MDA); oksidatif stres belirteci olarak en yaygın kullanılan ve ikincil oksidasyon ürünü olarak da en fazla rastlanan bileşenlerden biridir. Özellikle uzun zincirli çoklu doymamış yağ asitlerinin peroksidasyonu sırasında üretilen lipid hidroperoksitlerinin ayrışması sonucu oluşmaktadır. Mutajenik ve genotoksik özellik gösteren bu bileşenin, besinlerin içeriğine ve uygulanan işlemlere göre miktarı ve biyoerişilebilirliği değişebilmektedir. Bu çalışma endüstriyel olarak işlenmiş gıdalardan biri olan bebek bisküvilerinin başlangıçtaki MDA miktarını tespit etmenin yanı sıra; sütlü ve sütsüz tüketiminin *in vitro* gastrointestinal sindirim koşullarındaki MDA miktarına etkisinin belirlenerek biyoerişilebilirliklerinin değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Çalışmamızda İstanbul'daki farklı marketlerden toplanan 6 çeşit bebek bisküvisi ve 1 adet UHT inek sütü kullanılmıştır. Bisküviler ve inek sütünün başlangıçtaki MDA içerikleri ile *in vitro* sindirim sonrasındaki MDA içerikleri HPLC cihazı ile tespit edilmiştir. Analizi yapılan bebek bisküvilerindeki MDA miktarı 147,5-334,5 µg/20 g aralığında, inek sütünde ise 3,5 µg/30 ml olarak bulunmuştur. Ortamın pH'ının farklı olduğu (pH 1,5 ve 4) *in vitro* sindirim ortamında, inek sütü hariç sütlü ve sütsüz hazırlanan tüm bebek bisküvilerinde MDA miktarının azaldığı (p <0,05), süt ilave edilen bebek bisküvilerinde de sütsüz olanlara göre genel olarak daha düşük olduğu saptanmıştır (p <0,05) (pH 1,5'ta 1 numaralı, pH 4'te 3 numaralı bebek bisküvisi hariç). Her iki pH ortamı için ürünlerin sütlü ve sütsüz olarak MDA biyoerişilebilirliklerine bakıldığında ise, pH 4 ortamında süt ilave edilmiş bebek bisküvilerindeki değerlerin en düşük olduğu görülmüştür (%7,5-18,5). Bu bulgular, inek sütünün gastrointestinal sistemde meydana gelen lipid oksidasyonunu azaltıcı potansiyelde olabileceğini göstermektedir.

Investigation of Malondialdehyde Bioaccessibility in Baby Biscuits Prepared with or without Milk by *In Vitro* Gastrointestinal System

Research Article

Article History:

Received: 14.08.2022

Accepted: 22.01.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Baby biscuit

Cow milk

Oxidation

Malondialdehyde

Bioaccessibility

ABSTRACT

Malondialdehyde (MDA) is one of the most commonly used components as an oxidative stress marker and the most common as a secondary oxidation product. It is formed as a result of the decomposition of lipid hydroperoxides produced especially during the peroxidation of long chain polyunsaturated fatty acids. The amount and bioaccessibility of this component, which has mutagenic and genotoxic properties, may vary depending on the content of the foods and the processes applied. This study aims to determine the initial MDA amount of baby biscuits, which is one of the industrially processed foods. In addition, it also aims to evaluate the bioaccessibility of these products by determining the effect of milk and without milk consumption on the amount of MDA in *in vitro* gastrointestinal digestion conditions. In our

study, 6 types of baby biscuits and 1 UHT cow's milk collected from different markets in Istanbul were used. Initial MDA contents of biscuits and cow's milk, and MDA contents after *in vitro* digestion were determined by HPLC device. The amount of MDA in the analyzed baby biscuits was found to be between 147.5-334.5 µg/20 g, and 3.5 µg/30 ml in cow's milk. The amount of MDA in the *in vitro* digestion medium where the pH of the medium is different (pH 1.5 and 4) was examined. It was determined that MDA decreased in all products (with milk and without milk) except cow's milk ($p < 0.05$), and the amount was generally lower in baby biscuits with added milk compared to those without milk ($p < 0.05$) (Except for baby biscuits number 1 at pH 1.5 and number 3 at pH 4). When examining the MDA bioaccessibility of the products with and without milk for both pH environments, it was observed that the values in baby biscuits with added milk in pH 4 environment were the lowest (7.5-18.5%). These findings show that cow's milk may have the potential to reduce lipid oxidation occurring in the gastrointestinal tract.

To Cite: Uğur H. Sütü veya Sütsüz Hazırlanan Bebek Bisküvilerindeki Malondialdehit Biyoerişilebilirliğinin *İn Vitro* Gastrointestinal Sistem ile İncelenmesi. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1369-1383.

1. Giriş

Lipid oksidasyonu; metallere, prooksidanlar ve antioksidanların seviyesi gibi içsel faktörler ile doğrama, işleme, pişirme, paketleme ve depolama gibi dışsal faktörlerin etkisiyle özellikle çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) oranı yüksek gıdalarda oluşmaktadır (Schröder ve ark., 2019; Ahmed ve ark., 2016). Besinlerin gastrointestinal sindirimi sırasında da ortamdaki PUFA'larda peroksidasyon meydana gelerek, lipid oksidasyonu son ürünleri gibi insan sağlığını olumsuz etkileyebilecek toksik bileşikler ortaya çıkmaktadır. PUFA, oksidasyona karşı hassastır ve gıdalarda renk değişiklikleri, istenmeyen tat ve koku gibi kalite bozulmalarından sorumlu tutulmaktadır (Aksoy ve ark., 2022). Lipid içeriği, miktarı ve PUFA'lar ile doymuş yağ asitleri arasındaki oran başta olmak üzere, gıdalara uygulanan ısıl işlemler ve uzun depolama süreçleri lipid oksidasyonu miktarını artırmaktadır (Bertolin ve ark., 2019).

Birçok besinde doğal olarak bulunan veya eksojen olarak eklenen yağlar, besinlerin işlenmesi sırasında ısının transfer olmasını sağlamasının yanı sıra, arzu edilen doku ve lezzetin elde edilmesi için de gereklidir. Kullanılan yağlar genellikle mısır, palm, pamuk, kanola, ayçiçek ve zeytinyağını içermektedir (Difonzo ve ark., 2018). Lipid oksidasyonu, esansiyel çoklu doymamış yağ asitlerinin özelliğini kaybetmesine neden olarak birçok farklı besinsel ürünün raf ömrünü ve besleyici değerini azaltmaktadır (Ahmed ve ark., 2016).

Bisküviler; düşük maliyet ve uzun raf ömürleri nedeniyle tüketime hazır gıdalar arasında oldukça popüler olup temel olarak un, yağ, şeker, su, süt, tuz ve kimyasal kabartıcılardan oluşan bir içeriğe sahiptir. Bunlara ek olarak stevia ve inülin, şeker ve yağ içeriğini azaltarak bisküvileri yeniden formüle etmek için en çok kullanılan diğer bileşenlerdir (Pasqualone ve ark., 2021). Bisküvi yapımında kullanılan bileşenlerin en önemlilerinden olan yağların kalite farklılıklarının, bisküvilerin oksidatif bozulmasını %60 oranında etkilediği bulunmuştur (Caponio ve ark., 2009). Pişirme sırasında meydana gelen lipid oksidasyonu, bisküvilerin raf ömrü boyunca devam ederek daha yüksek

seviyelere çıkabilir (Caponio ve ark., 2006). Yapılan bir çalışmada, depolama sürecinde bisküvilerin genel oksidatif bozunmasının %30 oranında arttığı tespit edilmiştir (Caponio ve ark., 2009). Bebek bisküvileri ise tamamlayıcı beslenmenin bir bileşeni olarak tercih edilebilmekte, bu nedenle de bebeklerin özel beslenme taleplerini karşılamak için formüle edilmektedir (Bottani ve ark., 2020). Bisküviler arasında besleyici değerinin daha yüksek olduğu kabul edilen bebek bisküvisinin üretimi gıda endüstrisinde önemli bir alan olarak görülmekle birlikte, bu ürünler de lipid içerikleri ile depolama süreçleri açısından oksidasyon riski taşımaktadırlar. Bu nedenle de üreticiler lipid oksidasyonunun engellenerek bebek bisküvilerinin lezzet, tazelik ve stabilizasyonunun devamı için başta E vitamini olmak üzere farklı bileşen eklemeleri yapmaktadırlar (Ayman, 2020).

Çoklu doymamış yağ asitlerinden omega-6 ve omega-3'ün peroksidasyonu sonucu oluşan malondialdehit (MDA), yaygın bir lipid oksidasyon belirteci olarak kullanılmaktadır (Ma ve ark., 2021). MDA hücrelerde toksik strese neden olan, nükleik asitlerde eklentiler oluşturarak doku hasarına yol açan ve genotoksik aktivite göstererek dejeneratif hastalıkları tetikleyen, en kararlı ikincil lipid peroksidasyon ürünlerinden biri olarak kabul edilmektedir (Custodio-Mendoza ve ark., 2020). Canlı organizmalardaki MDA düzeylerinin mide, akciğer, meme kanseri, aterosklerotik ve kardiyovasküler hastalıklar gibi birçok patolojik durumda önemli ölçüde değiştiği görüldüğünden, bu potansiyel sağlık riskleri nedeniyle MDA daha da dikkat çekici olmuştur (Reitznerová ve ark., 2017). MDA alımının sınırlandırılması gereken limitleri resmi olarak belirtilmemiş olmakla birlikte, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) bilimsel komitesi, toksikolojik endişe eşiği açısından 30 µg/kg v.a/gün MDA maruziyet seviyesini sınır değer olarak tavsiye etmektedir (Ma ve ark., 2021). Endüstriyel olarak üretilen bisküvilerin lipid oksidasyonunu sınırlamak için fenolik bileşikler açısından zengin nar ve mango kabuğu ile papatya, rezene, yeşil çay ve zeytin yaprağı gibi bitkilerin özlerinin kullanılmasını içeren çalışmalarda, lipitlerin oksidatif bozunmasının azaldığı, stabilitenin ve antioksidan aktivitenin arttığı görülmüştür (Pasqualone ve ark., 2021). Bebek bisküvileri de lipid içerikleri, uygulanan ısıl işlem ve depolama süreçlerinden dolayı oksidasyon açısından riskli olmakla birlikte, endüstriyel olarak oluşturulan farklı içerikler ile bu riskin azaltılması ve MDA oluşumunun sınırlandırılması potansiyeline sahip olabilirler.

Tüketilen gıdayı oluşturan bileşiklerin gıdadan ayrılarak serbest kalması ve ardından gastrointestinal sistemde emilmeye hazır ögeler için sindirim olaylarının gerçekleşerek vücuda kolay besin ögesi akışının sağlanması biyoerişilebilirlik olarak ifade edilmektedir (Andaç-Öztürk ve Yaman, 2022). *In vitro* biyoerişilebilirlik çalışmalarında insan sindirim sistemi simüle edilerek ağız, mide ve ince bağırsak fazları oluşturulur. Bu fazlarda tükürük, mide, ince bağırsak ve safra suları gibi insan sindirim sistemindeki çözeltiler kullanılmaktadır (Andaç-Öztürk ve Yaman, 2022; Yaman ve ark., 2019). Prooksidatif özelliklerle karakterize olduğu bilinen gastrointestinal sistem koşullarında lipid oksidasyonu üzerine yapılan bazı *in vivo* ve *in vitro* çalışmalar; gastrik, intestinal veya her iki aşamada birden lipid oksidasyonunun meydana geldiğine dair önemli bulgular elde etmiştir (Nieva-Echevarría ve ark., 2020). Özellikle et ve et ürünlerinde MDA oluşumu iyi bilinmesine rağmen, bebek

bisküvisinin sütlü ve sütsüz tüketim çeşitleri ile sindirim sistemi koşullarındaki MDA varlığına yönelik çalışmaların kapsamı sınırlıdır. Bebeklerin mide pH'ı yetişkinlerinkinden daha yüksektir. Bebeklerin özellikle 0-6 aylık dönemlerinde sindirim sistemi tam olarak gelişmemiş olup yetişkinlere göre sindirim enzimleri, bu enzimlerin konsantrasyonları ve mide asiditesi daha farklıdır. Bebek ve yetişkinlerin mide pH'ları sırasıyla 3,8-4,7 ve 1,5-1,8 arasında değiştiğinden *in vitro* çalışmalarda bu durum dikkate alınmalıdır (Bourlieu ve ark., 2014; Nguyen ve ark., 2015). Bazı bileşenlerin biyoerişilebilirlik miktarı, bu mide pH'ına bağlı olarak farklılık gösterebilir (Uğur ve ark., 2020).

İn vitro sindirim sistemi kullanılarak MDA'ya maruziyetin tahmini olarak belirlenmesi, EFSA'nın önerileri ile günlük alınan miktarın karşılaştırılmasının daha doğru bir şekilde yapılmasına yardımcı olmasının yanı sıra ürün içeriği geliştiricilerin MDA alımının azaltılmasında farklı yaklaşımlar geliştirmesine de katkı sağlayabilir. Bu durumdan yola çıkarak çalışmanın amacı bebek bisküvilerinin başlangıçtaki MDA miktarını tespit etmek ve sütlü veya sütsüz olarak tüketilen bebek bisküvisi örneklerinde *in vitro* gastrointestinal sindirim sonrası MDA oluşumunun belirlenerek biyoerişilebilirliklerinin değerlendirilmesidir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Metanol, trikloroasetik asit, tetraetoksipropan, potasyum dihidrojen fosfat (KH₂PO₄), Alfa-amilaz (1,5 U/mg), lipaz (100-500 U/mg), pankreatin (8×USP), pepsin (≥250 U/mg), NaCl, CaCl₂·2H₂O, üre, ürik asit, sığır serum albümini, KCl, mürin, NaHCO₃, asetonitril, safra tuzları karışımı Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, MO, ABD) temin edilmiştir. Bu çalışmada analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır.

Tablo 1. Ağız, mide, ince bağırsak ortamı ve safra sıvısının bileşenleri ve konsantrasyonları

	Ağız ortamı	Mide ortamı	İnce bağırsak ortamı	Safra sıvısı
Bileşenler (organik ve inorganik)	1,7 mL NaCl (175,3 g/L)	16,5 mL HCl (37 g/L)	6,5 mL KCl (89,6 g/L)	68 mL NaHCO ₃ (84,7 g/L)
	8 mL üre (25 g/L)	18 mL CaCl ₂ ·2H ₂ O (22,2 g/L)	9 mL CaCl ₂ ·2H ₂ O (22,2 g/L)	10 mL CaCl ₂ ·2H ₂ O (22,2 g/L)
	15 mg ürik asit	1 g sığır serum albümini	1 g sığır serum albümini	1,8 g sığır serum albümini 30 g safra
Enzimler	280 mg α-amilaz	2,5 g pepsin	9 g pankreatin	
	25 mg mürin	3 g mürin	1,5 g lipaz	
pH	6,8 ± 0,2	1,50 ± 0,1	8,0 ± 0,2	7,0 ± 0,2

2.2. Örneklem

Bu çalışmada 6 farklı bebek bisküvisi ve bir UHT inek sütü İstanbul'daki farklı marketlerden toplanmıştır. Satın alınan ürünler analiz edilinceye kadar serin ve kuru bir yerde muhafaza edilmiştir.

2.3. *In vitro* sindirim

Bebek bisküvileri ve UHT inek sütünün biyoerişilebilirliğinin belirlenmesi için *in vitro* sindirim sistemi kullanılmıştır (Lee ve ark., 2016). Her bir bebek bisküvisi ve süt numunesinin birlikte *in vitro* olarak sindirilmesi için 2 g bebek bisküvisi ve 3 ml süt 50 ml'lik Falcon tüplerine konulmuştur. Enzimler, organik ve inorganik bileşikler kullanılarak hazırlanan ağız, mide, ince bağırsak ortamı ve safra sıvısının bileşimi Tablo 1'de verilmiştir. Her bir ortam için Tablo 1'de verilen organik ve inorganik bileşenler ayrı ayrı 500 mL ölçülü şişelerde deiyonize su ile çözülüp daha sonra hacim yine deiyonize su ile tamamlanarak pH ayarlanmıştır. Ağız, mide, ince bağırsak ve safra fazlarının her birinde pH istenen değerde olmadığına, asit veya bazlarla pH aralığının optimizasyonu sağlanmıştır. *In vitro* sindirim sistemi; ağız, mide, ince bağırsak ve safra fazı olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. İlkinde; Falcon tüplerindeki örnekler (bebek bisküvisi, süt ve bebek bisküvisi+süt) 5 mL ağız sıvısı eklenerek çalkalamalı su banyosunda 37°C'de 5 dakika boyunca karıştırılıp inkübe edilmiştir. İkinci aşamada, önceki aşamadan elde edilen numuneye 10 mL mide sıvısının eklenerek 37°C'de 2 saat boyunca yine çalkalamalı su banyosundaki inkübasyona tabi tutulmuştur. Son aşama ise, mide aşamasından kalan karışıma 10 mL ince bağırsak sıvısı ve 5 mL safra sıvısının eklenmesini içermiştir. Bu aşamada pH ayarlandıktan sonra test numunesi aynı şekilde 2 saat 37°C'de çalkalamalı su banyosunda inkübe edilmiştir. Sindirimden sonra kalan numunenin son hacmi distile su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır. Çözelti daha sonra 8000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilerek, 0,45 µm CA filtreden süzülüp hemen analiz edilmiştir.

2.4. Malondialdehit analizi

Sindirime uğramış ve sindirime uğramamış bebek bisküvileri ile inek sütünün MDA analizi, Bertolín ve arkadaşları ile Zhang ve arkadaşları tarafından önerilen metodlar kullanılarak yapılmıştır (Bertolín ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2015). Bu çalışmada analizlerde kullanılmak üzere %10'luk trikloroasetik asit (TCA) çözeltisi ve %0,67 tiyobarbitürik asit (TBA) çözeltisi distile su kullanılarak hazırlanmıştır. Tetraetoksipropan standardının hazırlanması için, 0,5 mL tetraetoksipropan standardı 100 mL'lik balon jöje içine alınarak hacmi etanol ile tamamlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu stok çözeltiden 0,1 mL alınmış ve 100 mL'lik balon jöje içine konulmuştur. Çözeltinin hacmi %10'luk TCA çözeltisi ile tamamlanmıştır.

Numune hazırlama kısmında öncelikle sindirime uğramamış bisküvi örneklerinden 5 g, UHT inek sütünden 5 mL alınmış ve 50 mL Falcon tüplere konulmuştur. Daha sonra üzerlerine 25 mL %10'luk TCA çözeltisinden eklenmiştir. Oksidasyonu önlemek için 150 µL %7,2 BHT çözeltisi ilave edilmiştir. UltraTurrax® parçalayıcı kullanılarak homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiş olup (1 dk) son hacim %10'luk TCA ile 50 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra 8000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiş ve santrifüj edilen süpernatanttan 1 mL 15 mL'lik cam tüp içine alınmıştır. Türevlendirme için 1 mL TBA çözeltisi ilave edilmiştir. Sindirime uğramış örneklerden ise 1 mL alınmış ve aynı miktarda TBA türevlendirme çözeltisi eklenmiştir. Sıcaklığı 90°C olan su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir.

Oda sıcaklığına geldikten sonra 0,45-µm'lik CA filtreden süzülüp 2 mL'lik amber viallere konulmuş ve yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) cihazına verilmiştir.

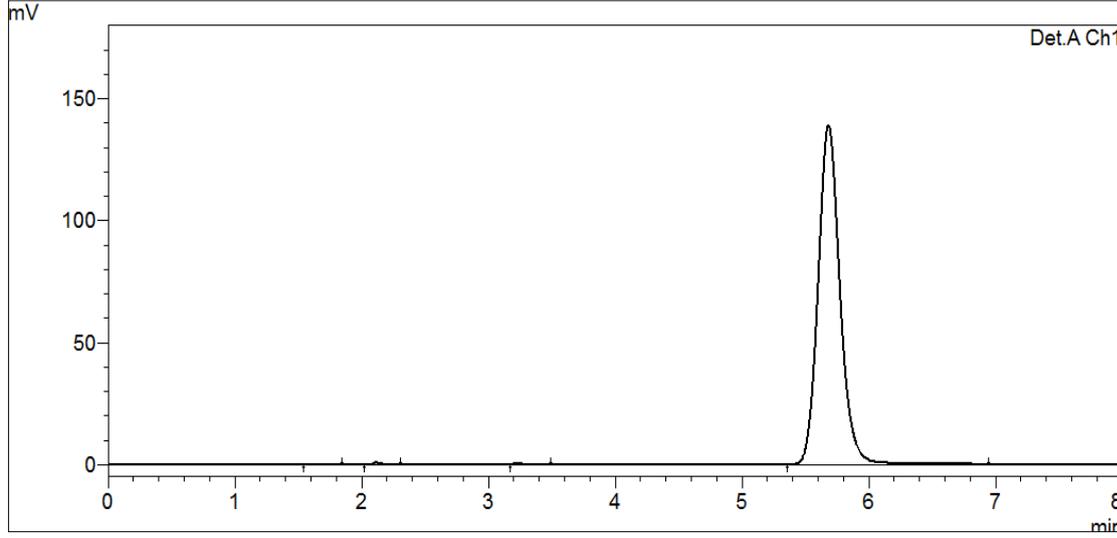
Standart hazırlarken öncelikle 0,1 mL tetraetoksipropan standardından alınmış ve 15 mL'lik cam bir test tüpü içine konulmuştur. Daha sonra üzerine türevlendirme için 1 mL TBA çözeltisi ilave edilmiştir. Sıcaklığı 90°C olan su banyosunda 10 dakika tutulmuş ve oda sıcaklığında soğutulmuştur. Sonrasında 0,45-µm'lik CA filtreden süzülüp 2 mL'lik amber viallere konularak HPLC'ye verilmiştir. Bir Shimadzu SPD-20A FLD dedektörü (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) ile bir Shimadzu LC 20AT pompasından oluşan HPLC sistemi kullanılmıştır. Mobil faz, 0,05 M KH₂PO₄ tampon çözeltisi/metanol/asetonitril (72/17/11) karışımından oluşturulmuştur. MDA'nın saptanması için FLD dedektörde eksitasyon 515 nm ve emisyon ise 550 nm'ye ayarlanmıştır. Akış hızı 1 mL/dk olan bir Inertsil ODS-3 (5 µm, 4,6 mm x 150 mm) kolonu tercih edilmiş olup enjeksiyon hacmi 10 µL olarak belirlenmiştir. Kolon sıcaklığı 30°C olarak ayarlanmıştır.

2.5. İstatistiksel analiz

Tüm analizler üç tekrar şeklinde yapılmış olup ortalama değerler belirtilmiştir. İstatistiksel analiz için Minitab Statistical Software Version 21.1.0 programı kullanılmıştır. Tek faktörlü varyans analizi uygulanmış olup farklılıkların anlamlılık düzeyi %5 olarak belirlenmiştir (ANOVA; p <0,05). Varyans analizi sonuçlarına göre gerekli görüldüğü durumlarda, varyasyon kaynaklarının ortalamalarını karşılaştırmak için çoklu karşılaştırma testi (Tukey testi p <0,05) uygulanmıştır.

3.Bulgular ve Tartışma

Çalışmada 6 çeşit bebek bisküvisi ve 1 adet UHT inek sütünde, bir lipid oksidasyon ürünü olan MDA'nın başlangıçtaki miktarı ile bisküvilerin sütsüz ve süt ilave edilmiş şeklinin *in vitro* sindirimden sonraki MDA miktarı HPLC yöntemi ile belirlenmiştir. Süt ilavesiz bebek bisküvisi 4'ün HPLC kromatogramı Şekil 1'de gösterilmiştir. İncelenen tüm bebek bisküvisi ve UHT inek sütünün etiketinde beyan edilen içerikler ile bazı etiket bilgileri, başlangıç ve sindirim sonrası ölçülen MDA miktarı ile biyoerişilebilirlik sonuçları Tablo 2 ve 3'te verilmiştir.



Şekil 1. Süt ilavesiz bebek bisküvisi örnek 4'teki MDA'nın HPLC kromatogramı

Tablo 2'de görüldüğü gibi bebek bisküvilerinin tamamı un, süt, şeker (5 numaralı bebek bisküvisi hariç), çeşitli yağlar, vitaminler, mineraller ve kabartıcılar içermekle birlikte bazı ürünler yumurta, pirinç unu, mısır unu, keçiyoynuzu unu, irmik, kepek, nişasta, pekmez, vanilya, tuz, aroma vericiler, inülin, ayçiçeği lesitini ve elma suyu konsantresi gibi çok çeşitli bileşenler de içermektedir. Yine tablo 2'de görüldüğü gibi bebek bisküvilerinin yapımında kullanılan çeşitli yağ türleri (ayçiçeği, palm, pamuk ve kanola) doymuşluk derecesi farklı olan yağ asitleri içeriği ile yağ oksidasyonuna neden olup MDA oluşumuna zemin hazırlarken, bisküvilerin içeriğinde yukarıda sayılan çeşitli bileşenlerden bazıları MDA miktarını artırıp bir kısmı ise azaltıcı etki gösterebilir (Jaarin ve Kamisah, 2012; Całyniuk ve ark., 2016; Falade ve ark., 2017).

Tablo 3'e bakıldığında başlangıçta en yüksek MDA içeriğine sahip bebek bisküvilerinin sırasıyla 4, 5 ve 1 numaralı örnekler olduğu görülmektedir (sırasıyla 334,5, 297,6 ve 285,3 $\mu\text{g}/20\text{ g}$). Bu örneklerin aynı zamanda doymamış yağ asidi içeriği diğer örneklerle göre daha yüksektir (Tablo 2). Sindirim sonrasında ise daha düşük doymamış yağ asidi miktarına sahip bazı ürünlerin daha yüksek MDA içermesi ve bu durumun süt ilaveli-ilavesiz bebek bisküvilerinin her ikisinde de geçerli olması, *in vitro* sindirim koşullarının başlangıç değerine kıyasla MDA miktarlarını önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymaktadır.

Ürünler sütlü ve sütsüz olarak pH'nın 1,5 olduğu *in vitro* mide ortamına maruz bırakılıp sindirim sonrası MDA değerleri ölçüldüğünde, 1 numaralı bebek bisküvisi hariç diğer örneklerin süt eklendiğindeki MDA değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür ($p < 0,05$) (süt eklendiğindeki aralık 23,9-80,4 $\mu\text{g}/20\text{ g}+30\text{ ml}$; süt eklenmediğindeki aralık 29,4-86,4 $\mu\text{g}/20\text{ g}$). Tek başına incelenen inek sütünün ise başlangıçta 3,5 $\mu\text{g}/30\text{ ml}$ olan MDA düzeyinin, pH 1,5'te 5,5 $\mu\text{g}/30\text{ ml}$ olarak arttığı bulunmuştur ($p < 0,05$). Aynı şekilde ürünler sütlü ve sütsüz olarak pH'nın 4 olduğu *in vitro* mide ortamına maruz bırakılıp sindirim sonrası MDA değerleri ölçüldüğünde, 3 numaralı bebek bisküvisi hariç (sütlü ve sütsüz aynı değere sahip; 40,8 μg) diğer örneklerin yine süt eklendiğindeki MDA

değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür ($p < 0,05$) (süt eklendiğindeki aralık 23,5-45,2 $\mu\text{g}/20 \text{ g}+30 \text{ ml}$; süt eklenmediğindeki aralık 29,8-81,8 $\mu\text{g}/20 \text{ g}$). Tek başına incelenen inek sütünün ise pH 4'te 6,5 $\mu\text{g}/30 \text{ ml}$ olan MDA seviyesi ile, hem başlangıç hem pH 1,5'e göre yine MDA değerinin arttığı bulunmuştur (sırasıyla 3,5 ve 5,5 $\mu\text{g}/30 \text{ ml}$) ($p < 0,05$). Ortamın pH farklılığına göre MDA miktar kıyaslaması yapıldığında, inek sütü ve 2 numaralı bebek bisküvisi hariç tüm ürünlerin sütlü ve sütsüz halinin pH 1,5'teki 23,9-86,4 μg olan MDA aralığının pH 4'te daha düşük olduğu bulunmuştur (23,5-81,8 μg). Her iki pH ortamı için ürünlerin sütlü ve sütsüz olarak MDA biyoerişilebilirliklerine bakıldığında, en düşük değerlerin pH 4 ortamında süt ilave edilmiş bebek bisküvilerinde olduğu belirlenmiştir (%7,5-18,5). İnek sütünde ise farklı olarak pH 4'teki MDA biyoerişilebilirliğinin pH 1,5'a göre daha yüksek olduğu saptanmıştır (sırasıyla %188,3 ve %160,1).

Gıdalarda lipid oksidasyon ürünlerinin konsantrasyonunun artması veya değişmeden kalması, gıdada bulunan lipidin karakteristiğinin yanı sıra prooksidan veya antioksidan özellik gösterebilen diğer bileşenlerin beraber varlığına da bağlıdır (Nieva-Echevarría ve ark., 2020). Süt ve süt ürünlerinin kükürt içeren sistein amino asitlerini, A ve E vitaminlerini, karotenoidleri, süperoksit dismutaz, katalaz ve glutatyon peroksidaz gibi enzimleri bulundurmaları onların antioksidan kapasitesini meydana getirmektedir. Süt ayrıca isoflavonlar grubundan daidzeinin polifenolik bir metaboliti olan, antioksidan aktivitesi bilimsel olarak kanıtlanmış *equol*'ü de kayda değer miktarda içermektedir (Khan ve ark., 2019). Sütün tüm bu antioksidan özellikleri, çalışmamızda bebek bisküvilerinin süt katılmış örneklerinin *in vitro* sindirim sonrası MDA miktarı ve biyoerişilebilirliğinin süt katılmayan örneklere göre daha düşük olmasını açıklamaktadır. Literatür taramasında gıdaların sütlü ve sütsüz olarak tüketiminin *in vitro* ortamda MDA düzeyine etkisini inceleyen çalışmalara yoğunlaşmadığı görülmüştür. Lamothe ve arkadaşlarının kazein ile whey proteinlerinin *in vitro* ortamda keten tohumu yağının oksidasyonu üzerine etkisini inceledikleri bir çalışmada, kazeinin whey proteinlerine göre oksidasyona karşı daha koruyucu olduğu bulunmuştur (Lamothe ve ark., 2019). Kazein içeriği whey proteinlerine göre daha yüksek olan inek sütünün, çalışmamızda süt ilave edilmiş bebek bisküvilerindeki MDA içeriğini düşürmesi bu özelliği açısından da daha anlaşılır olmaktadır. Arshad ve arkadaşları tarafından süttten elde edilen biyoaktif peptitlerin sığır etinden yapılmış nuggetların lipid stabilitesi üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, bu peptitlerin ette meydana gelen lipid oksidasyonunu azalttığı, oksidasyonla ilişkili doğal süreçleri geciktirerek raf ömrünü uzattığı ve böylece oksidatif stabilitenin iyileştirilmesinde kilit bir faktör olduğu belirtilmiştir (Arshad ve ark., 2022).

Bebek bisküvilerinin önemli düzeyde yağ içeriğine sahip olduğu görülmektedir (Tablo 2). Yağların içeriğinde doğal olarak bulunan veya sonradan eklenen tokoferoller yüksek antioksidan aktiviteye sahip olmakla birlikte, yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında kararsız davranıp pişirme ve kızartma gibi işlemler sırasında sınırlı bir etkinlik gösterirler (Fukasawa ve ark., 2009). Polifenollerin ise yüksek sıcaklık işlemlerine tabi tutulan yağlarda, tokoferollerden daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiği belirtilmiştir (Jiménez ve ark., 2017). Çalışmamızda da inek sütünün tek başına

değerlendirildiğinde, pH 1,5 ve 4'te başlangıç miktarına göre daha yüksek seviyelerde MDA içerdiği görülmüştür. Ayrıca süt eklenmemiş bisküvilerin süt eklenen bisküviler kadar olmasa da *in vitro* koşullarda MDA miktarları düşmüştür. Dolayısıyla bebek bisküvilerindeki bu MDA düşüşü sadece sütün antioksidan kapasitesine bağlanmayıp bisküvilerin içerdiği diğer maddelerin muhtemel antioksidan aktiviteleri de göz önünde bulundurulmalı ve bu içeriklerin *in vitro* koşullardaki etkileşiminin MDA miktarını etkileyebileceği düşünülmelidir. Bu kapsamda, omega-3 yağ asitleri ile zenginleştirilmiş süte bir soya ürünü olan yüksek fenolik içeriğe sahip *Okara* eklenerek sütteki oksidasyonun oluşumunun araştırıldığı bir çalışmada, 8 günlük depolama sonucunda *Okara* eklenmemiş süte kıyasla *Okara* eklenmiş sütte daha yüksek düzeyde MDA oluşumunun engellendiği görülmüştür (Vital ve ark., 2018). Difonzo ve arkadaşlarının yüksek fenolik içeriğe sahip zeytin yapraklarının fırıncılık ürünlerine eklenerek oksidatif stabilite ve raf ömrü üzerindeki etkisini araştırdıkları bir başka çalışmada ise, zeytin yapraklarının yüksek fenolik içerikleri nedeniyle oksidatif bozunmayı önemli ölçüde azalttığı ve raf ömrünü uzattığı bulunmuştur (Difonzo ve ark., 2018). Yine limon kabuğundan elde edilen doğal antioksidanlarla zenginleştirilerek hazırlanan bisküvilerin incelendiği bir diğer çalışmada, ürünlerin yüksek fenolik içerik ve antioksidan kapasite ile birlikte lipid oksidasyonuna karşı dirençlerinin daha fazla olduğu saptanmıştır (Imeneo ve ark., 2021).

Özet olarak bebek bisküvisi örneklerinin başlangıçtaki MDA değerlerinin, EFSA'nın tavsiye ettiği maruziyet seviyesi sınırı düşünüldüğünde (30 µg/kg v.a/gün) yüksek olduğu görülmüştür. Bebek bisküvilerinde MDA oluşumu yağ içeriği, miktarı ve çeşidi başta olmak üzere üretim aşamasında uygulanan ısıl işlemler, bisküvideki diğer bileşenlerin varlığı ve uzun depolama süreçleri ile ilişkilendirilebilir. Çalışmamızda *in vitro* sindirime tabi tutulan süt eklenmiş bebek bisküvilerindeki MDA azalışıyla uyumlu olarak, literatürde de süt içeriğindeki antioksidan bileşiklere ve ürünlerin içeriğinde bulunan antioksidan özellik gösterebilen (fenolik bileşikler) diğer bileşenlere bağlı olarak sindirim sırasında meydana gelen oksidatif süreçler sonucu oluşan lipid peroksidasyonunun azaldığı belirtilmektedir.

Tablo 2. Bebek bisküvisi ve inek sütü örneklerinde beyan edilen besinsel içerik bilgileri

Örnek	İçerik	Toplam Yağ (g/100g)	Doymuş Yağ (g/100g)	Menşei
Bebek Bisküvisi 1	Organik buğday unu, organik şeker, organik bitkisel yağ (Palm), organik pirinç unu, vitaminler, mineraller, kabartıcılar, organik süt	13,6	5,8	Türkiye
Bebek Bisküvisi 2	Tam buğday unu, keçiyoynuzu unu, şeker, bitkisel yağlar (ayçiçek, pamuk, kanola), keçi sütü, mısır nişastası, hurma pekmezi, vitaminler, mineraller, yumurta, kabartıcılar, vanilya, tuz	14,2	8	Türkiye
Bebek Bisküvisi 3	Buğday unu, şeker, bitkisel yağlar (palm, ayçiçek, pamuk, kanola), nişasta, pastörize yağsız süt, pastörize yumurta, kabartıcılar, tuz, mineraller, vitamin karışımı, aroma vericiler	14,0	7,5	Türkiye
Bebek Bisküvisi 4	Buğday unu, pirinç unu, şeker, bitkisel yağlar (palm, ayçiçek), buğday nişastası, tam yağlı pastörize süt, inülin, vitaminler, mineraller, kabartıcılar, tuz, yumurta, emülsifiyer (ayçiçeği lesitini), aroma vericiler	15,0	6,9	Türkiye
Bebek Bisküvisi 5	Buğday unu, tam buğday unu, pirinç unu, elma suyu konsantresi, bitkisel yağlar (palm, ayçiçek), kabartıcılar, tam yağlı pastörize süt, keçiyoynuzu pekmezi, süt tozu, vitaminler, mineraller, aroma vericiler	15,0	7,3	Türkiye
Bebek Bisküvisi 6	Buğday unu, tam buğday unu, pirinç unu, mısır unu, keçiyoynuzu unu, şeker, bitkisel yağlar (palm, ayçiçek, pamuk, kanola), mısır irmiği, nişasta, pastörize yağsız süt, inülin, kepek, vitaminler, mineraller, pastörize yumurta, aroma vericiler, kabartıcılar	13,2	6,9	Türkiye
UHT İnek Sütü	3% yağlı inek sütü	3,0	1,9	Türkiye

Tablo 3. Sütlü ve sütsüz hazırlanan bebek bisküvisi örneklerinde başlangıç ve sindirim sonrası MDA miktarı ile *in vitro* biyoerişilebilirliği

Örnek numarası	Başlangıç değeri (bisküvi) ($\mu\text{g}/20\text{ g}$)	Başlangıç değeri (bisküvi+süt) ($\mu\text{g}/20\text{ g} + \mu\text{g}/30\text{ ml}$)	Sindirim sonrası ($\mu\text{g}/20\text{ g}$)				% Biyoerişilebilirlik			
			pH 1,5		pH 4		pH 1,5		pH 4	
			Sütlü	Sütsüz	Sütlü	Sütsüz	Sütlü	Sütsüz	Sütlü	Sütsüz
1	285,3 \pm 9,8 ^a	288,8 \pm 9,8 ^a	49,3 \pm 2,4 ^b	40,0 \pm 1,4 ^c	24,6 \pm 2,0 ^d	37,9 \pm 1,3 ^c	17,1 \pm 1,4 ^a	14,0 \pm 0,1 ^b	8,5 \pm 1,0 ^c	13,3 \pm 0,7 ^b
2	147,5 \pm 6,3 ^a	151,0 \pm 6,3 ^a	23,9 \pm 2,6 ^b	29,4 \pm 1,9 ^c	23,5 \pm 0,9 ^b	29,8 \pm 2,4 ^c	15,9 \pm 2,3 ^a	20,0 \pm 2,1 ^b	15,6 \pm 0,6 ^a	20,2 \pm 0,8 ^b
3	249,0 \pm 7,4 ^a	252,5 \pm 7,4 ^a	63,5 \pm 4,1 ^b	75,0 \pm 2,7 ^c	40,8 \pm 2,6 ^d	40,8 \pm 2,9 ^d	25,1 \pm 1,0 ^a	30,1 \pm 0,3 ^b	16,2 \pm 0,9 ^c	16,4 \pm 0,7 ^c
4	334,5 \pm 5,8 ^a	338,0 \pm 5,8 ^a	51,3 \pm 3,9 ^b	72,7 \pm 2,7 ^c	25,3 \pm 1,4 ^d	36,9 \pm 1,8 ^e	15,2 \pm 0,9 ^a	21,7 \pm 1,2 ^b	7,5 \pm 0,5 ^c	11,0 \pm 0,4 ^d
5	297,6 \pm 7,8 ^a	301,1 \pm 7,8 ^a	52,4 \pm 2,8 ^b	61,3 \pm 3,2 ^c	35,8 \pm 2,6 ^d	50,3 \pm 2,9 ^b	17,4 \pm 1,4 ^a	20,6 \pm 0,8 ^b	11,9 \pm 0,8 ^c	16,9 \pm 0,7 ^a
6	240,8 \pm 4,5 ^a	244,3 \pm 4,5 ^a	80,4 \pm 5,4 ^b	86,4 \pm 3,4 ^b	45,2 \pm 2,5 ^c	81,8 \pm 3,4 ^b	32,9 \pm 1,6 ^a	35,9 \pm 0,8 ^b	18,5 \pm 1,4 ^c	34,0 \pm 0,8 ^b
Süt ($\mu\text{g}/30\text{ ml}$)	3,5 \pm 0,4 ^a		5,5 \pm 0,5 ^b		6,5 \pm 0,4 ^c		160,1 \pm 10,2 ^a		188,3 \pm 27,0 ^b	

Ortalama değer (n = 3) standart sapma ile verildi. Aynı satırdaki farklı harfler, istatistiksel olarak ortalama değerler arasındaki önemli farklılığı ifade eder. (ANOVA, p <0,05, Tukey's test).

Mide pH'ı 1,5'te MDA miktarının daha yüksek olması, midedeki kimyasal reaksiyonlardan ve mide suyunun yüksek asitliğine bağlı lipid oksidasyon artışından kaynaklanmış olabilir (Aksoy ve ark., 2022). Bu bulgular bebek bisküvilerinden kaynaklı MDA'ya tahmini diyetSEL maruziyetin daha doğru bir şekilde yorumlanma olasılığını artırır. Ayrıca, özellikle doymamış yağ içeriği nedeniyle lipid oksidasyonu geliştirmesi muhtemel gıdaların üretilmesi veya tüketilmesi sırasında süt ve süt ürünleri ile birlikte, eklenmesi güvenli kabul edilen polifenollerden zengin antioksidan aktiviteye sahip gıda bileşenlerinin kullanımının etkili bir yaklaşım olabileceği görülmektedir. Çalışma sonuçlarımıza göre, birçoğunun etiketinde 6.aydan itibaren kullanımının uygun olduğu belirtilen bebek bisküvilerinin tüketiminin oksitlenme kaynaklı zararlı sonuçları, bisküvi içeriğindeki antioksidan veya prooksidan özellik gösteren diğer bileşenlerin varlığına bağlıdır. Ayrıca bireyin inek sütü tüketimine engel bir durum olmadığında (0-1 yaş, alerji vs.) bebek bisküvisinin süt ilave edilerek alınmasının MDA tüketim miktarını azaltabileceği düşünülmektedir.

4. Sonuç

Lipid oksidasyon mekanizmalarının detaylı bir şekilde incelenmesi ve çeşitli gıdalara özgü olarak oksidasyonun başlama basamağının tespiti, oksidasyon sonucu oluşan belirteç niteliğindeki bileşenlerin seviyesinin belirlenmesi, inhibisyon olasılıkları ve mekanizmalarının aydınlatılması gıdalarda oluşabilecek lipid oksidasyonunu önlemek için önemli faktörlerdir. Lipid oksidasyonu sonucu oluşan MDA bileşimi çeşitli kanser türleri, aterosklerotik ve kardiyovasküler hastalıklar gibi birçok hastalığın oluşumu ve ilerlemesinde potansiyel sağlık riskleri nedeniyle önemli görülmektedir. Günümüzde bebek bisküvilerinin tamamlayıcı beslenme döneminde kullanımı tercih edilebilmekte ve bu döneme yönelik olarak bisküvilerde özel formüller geliştirilebilmektedir. Literatürde MDA'nın *in vitro* biyoerişilebilirliği ile ilgili bisküviler üzerine yapılmış sınırlı sayıda çalışma vardır. Çalışmamızda genel olarak en düşük MDA içeriğinin pH 4 ortamında süt ilave edilerek tüketilen bebek bisküvilerinde olduğu ve MDA'nın biyoerişilebilirliğinin süt hariç tüm bebek bisküvilerinde düştüğü saptanmıştır. Bisküvilerdeki yağ içeriği, çeşidi, kalitesi ve miktarının yanı sıra diğer bileşenlerin varlığı, endüstriyel olarak uygulanan işlemler ve depolama sürecinin ürünlerdeki MDA miktarına etki etmekle birlikte, bisküvilerin sütlü veya sütsüz tüketiminin de *in vitro* ortamdaki lipid peroksidasyonunu etkileyebileceği düşünülmektedir. Bisküvi yapımında oksidasyon oluşumunu artıracak yağ çeşidi kullanımının ve miktarının azaltılması, antioksidan aktiviteyi artıracak güvenli bileşenlerin izin verilen ölçüde eklenmesi ve bu ürünlerin süt ile birlikte tüketimi daha düşük MDA biyoerişilebilirliği oluşturabilir.

Lipidlerin oksidasyonunu tetikleyen içsel ve dışsal faktörler düşünüldüğünde, birçok gıda ürününün oksidasyon açısından riskli olabileceği ve bunun ayrıntılı bir şekilde anlaşılmasına yönelik daha çok çeşit ürünle daha fazla bilimsel çalışma yapılmasının gerekliliği ortaya konulmaktadır.

Etik Standartların Beyanı

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

Çıkar Çatışması

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

Kaynakça

- Ahmed M., Pickova J., Ahmad T., Liaquat M., Farid A., Jahangir M. Oxidation of lipids in foods. *Sarhad Journal of Agriculture* 2016; 32(3): 230-238.
- Aksoy AS., Arici M., Yaman M. The effect of hardaliye on reducing the formation of malondialdehyde during in vitro gastrointestinal digestion of meat products. *Food Bioscience* 2022; 101747.
- Andaç Öztürk S., Yaman, M. Investigation of bioaccessibility of vitamin C in various fruits and vegetables under in vitro gastrointestinal digestion system. *Journal of Food Measurement and Characterization* 2022; 16(5): 3735-3742.
- Arshad MS., Hina G., Anjum FM., Suleria HAR. Effect of milk-derived bioactive peptides on the lipid stability and functional properties of beef nuggets. *Scientific Reports* 2022; 12(1): 1-12.
- Ayman S Mazahreh. Evaluation of fat and vitamin e in some baby biscuit. *Acta Scientific Nutritional Health* 2020; 49-51.
- Bertolín JR., Joy M., Blanco M. Malondialdehyde determination in raw and processed meat products by UPLC-DAD and UPLC-FLD. *Food Chemistry* 2019; 298: 125009.
- Bottani M., Cattaneo S., Pica V., Stuknyté M., Gomarasca M., Lombardi G., Ferraretto A. Gastrointestinal in vitro digests of infant biscuits formulated with bovine milk proteins positively affect in vitro differentiation of human osteoblast-like cells. *Foods* 2020; 9(10): 1510.
- Bourlieu C., Menard O., Bouzerzour K., Mandalari G., Macierzanka A., Mackie AR., Dupont D. Specificity of infant digestive conditions: some clues for developing relevant in vitro models. *Crit. Rev. Food Sci. Nut* 2014; 54: 1427–1457.
- Całyniuk B., Grochowska-Niedworok E., Walkiewicz KW., Kawecka S., Popiołek E., Fatyga E. Malondialdehyde (MDA)–product of lipid peroxidation as marker of homeostasis disorders and aging. In *Annales Academiae Medicae Silesiensis* 2016; 70: 224-228.
- Caponio, F., Summo C., Delcuratolo D., Pasqualone A. Quality of the lipid fraction of Italian biscuits. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2006; 86: 356–361.
- Caponio F., Summo C., Paradiso, VM., Pasqualone A., Gomes T. Evolution of the oxidative and hydrolytic degradation of biscuits' fatty fraction during storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2009; 89: 1392–1396.

- Custodio-Mendoza JA., Aja-Macaya J., Valente IM., Rodrigues JA., Almeida PJ., Lorenzo RA., Carro AM. Determination of malondialdehyde, acrolein and four other products of lipid peroxidation in edible oils by Gas-Diffusion Microextraction combined with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction. *Journal of Chromatography A* 2020; 1627: 461397.
- Difonzo G., Pasqualone A., Silletti R., Cosmai L., Summo C., Paradiso VM., Caponio F. Use of olive leaf extract to reduce lipid oxidation of baked snacks. *Food Research International* 2018; 108: 48-56.
- Falade AO., Oboh G., Okoh AI. Potential health Implications of the consumption of thermally-oxidized cooking oils—a review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* 2017; 67(2): 95-105.
- Fukasawa R., Kanda A., Hara S. Anti-oxidative effects of rooibos tea extract on autoxidation and thermal oxidation of lipids. *Journal of Oleo Science* 2009; 58: 275–283.
- Imeneo V., Romeo R., Gattuso A., De Bruno A., Piscopo A. Functionalized biscuits with bioactive ingredients obtained by Citrus lemon pomace. *Foods* 2021; 10(10): 2460.
- Jaarin K., Kamisah Y. Repeatedly heated vegetable oils and lipid peroxidation. *Lipid Peroxidation* 2012; 2018: 211-228.
- Jiménez P., García P., Bustamante A., Barriga A., Robert P. Thermal stability of oils added with avocado (*Persea americana* cv. Hass) or olive (*Olea europaea* cv. Arbequina) leaf extracts during the French potatoes frying. *Food Chemistry* 2017; 221: 123-129.
- Khan IT., Nadeem M., Imran M., Ullah R., Ajmal M., Jaspal MH. Antioxidant properties of Milk and dairy products: A comprehensive review of the current knowledge. *Lipids in Health and Disease* 2019; 18(1): 1-13.
- Lamothe S., Desroches V., Britten M. Effect of milk proteins and food-grade surfactants on oxidation of linseed oil-in-water emulsions during in vitro digestion. *Food Chemistry* 2019; 294: 130-137.
- Lee SJ., Lee SY., Chung MS., Hur SJ. Development of novel in vitro human digestion systems for screening the bioavailability and digestibility of foods. *Journal of Functional Foods* 2016; 22: 113–121.
- Ma L., He Q., Qiu Y., Liu H., Wu J., Liu G., Zhu, L. Food matrixes play a key role in the distribution of contaminants of lipid origin: A case study of malondialdehyde formation in vegetable oils during deep-frying. *Food Chemistry* 2021; 347: 129080.
- Nguyen TP., Bhash B., Julie C., Sangeeta P. A comprehensive review on in vitro digestion of infant formula. *Food Res. Int* 2015; 76: 373-386.
- Nieva-Echevarría B., Goicoechea E., Guillén MD. Food lipid oxidation under gastrointestinal digestion conditions: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2020; 60(3): 461-478.
- Pasqualone A., Haider NN., Summo C., Coldea TE., George SS., Altemimi AB. Biscuit contaminants, their sources and mitigation strategies: A review. *Foods* 2021; 10(11): 2751.

- Reitznerová A., Šuleková M., Nagy J., Marcinčák S., Semjon B., Čertík M., Klemková T. Lipid peroxidation process in meat and meat products: A comparison study of malondialdehyde determination between modified 2-thiobarbituric acid spectrophotometric method and reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Molecules* 2017; 22(11): 1988.
- Schröder A., Sprakel J., Boerkamp W., Schroën K., Berton-Carabin CC. Can we prevent lipid oxidation in emulsions by using fat-based Pickering particles?. *Food Research International* 2019; 120: 352-363.
- Uğur H., Çatak J., Mızrak ÖF., Çebi N., Yaman M. Determination and evaluation of in vitro bioaccessibility of added vitamin C in commercially available fruit-, vegetable-, and cereal-based baby foods. *Food Chemistry* 2020; 330: 127166.
- Vital ACP., Croge C., da Silva DF., Araújo PJ., Gallina MZ., Matumoto-Pintro PT. Okara residue as source of antioxidants against lipid oxidation in milk enriched with omega-3 and bioavailability of bioactive compounds after in vitro gastrointestinal digestion. *Journal of Food Science and Technology* 2018; 55(4): 1518-1524.
- Yaman M., Mızrak ÖF., Catak J., Sargin HS. In vitro bioaccessibility of added folic acid in commercially available baby foods formulated with milk and milk products. *Food Science and Biotechnology* 2019; 28(6): 1837-1844.
- Zhang Y., Henning SM., Lee RP., Huang J., Zerlin A., Li Z. Turmeric and black pepper spices decrease lipid peroxidation in meat patties during cooking. *International Journal of Food Sciences & Nutrition* 2015; 66(3): 260–265.

Sulu ve Kuru Koşullarda Gemlik ve Ayvalık (Edremit) Zeytin (*Olea europaea* L.) Çeşitlerinde Kaolin Kili Uygulamasının Güneş Yanıklığı Üzerine Etkisi

Yazgan TUNÇ^{1*}, Yusuf NİKPEYMA²

¹Hatay Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Hassa İstasyonu, Hassa, Hatay

²Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Onikişubat, Kahramanmaraş

¹<https://orcid.org/0000-0002-3228-8657>

²<https://orcid.org/0000-0001-7899-4023>

*Sorumlu yazar: yazgantunc1@hotmail.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 15.09.2022

Kabul tarihi: 24.01.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Zeytin

Ayvalık

Gemlik

Kaolin kili

Güneş yanıklığı

ÖZ

Küresel iklimde meydana gelen değişiklikler, aşırı sıcak geçen mevsimler ve su sıkıntısının yaşandığı bölgelerde bitkilerde ortaya çıkan fizyolojik ve fiziksel bozukluklar günümüzde en önemli sorunlardan birisidir. Zeytin kurak toprakların zengin meyvesi olarak bilinse de aşırı sıcaklardan ve kuraklıktan dolayı meyvede buruşmalar görülmektedir. Bunun sonucunda da meyvede kalite kayıpları yaşanmaktadır. Bu çalışmada, biyotik ve abiyotik stres şartlarına maruz kalan diğer meyve türlerinde başarılı sonuçlar veren doğal bir kil minerali olan kaolin uygulamasının zeytindeki etkinliğinin ortaya konulması amaçlanmıştır. 2017 yılında yürütülen denemede Gemlik ve Ayvalık zeytin çeşitlerinin sulanan ve sulanmayan ağaçları kullanılmıştır. Kaolin kili uygulamasına 30 Haziran'da %5,0'lik doz ile başlanıp, iki hafta arayla %5,0 ve %2,5 olarak tekrarlanmıştır. Çalışma kapsamında kaolin kili uygulamasının zeytindeki etkinliğinin ortaya konulması amacı ile pomolojik, morfolojik ve biyokimyasal analizler yapılmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen bulgular neticesinde kaolin kili uygulanan meyvelerin kontrol meyvelerine kıyasla pomolojik, morfolojik ve biyokimyasal kriterleri daha yüksek çıkmıştır. Yapılan bu çalışma neticesinde kaolin kili uygulamasının Gemlik ve Ayvalık zeytin çeşitlerinde meyve kalitesini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir.

Effects of Kaolin Clay Application on the Gemlik and Ayvalık (Edremit) Varieties of Olive (*Olea europaea* L.) Trees Against Sunburn in Dry and Watery Conditions

Research Article

Article History:

Received: 15.09.2022

Accepted: 24.01.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Olive

Ayvalık

Gemlik

Kaolin clay

Sunburn

ABSTRACT

Changes in the global climate, extremely hot seasons and the physiological and physical disorders that occur in plants in regions with water shortage are one of the most important problems today. Although olive is known as the rich fruit of arid lands, wrinkling is seen in the fruit due to extreme heat and drought. As a result, quality losses are experienced in the fruit. In this study, it was aimed to reveal the effectiveness of kaolin application, which is a natural clay mineral that gives successful results in other fruit species exposed to biotic and abiotic stress conditions, on olives. In the experiment carried out in 2017, irrigated and non-irrigated trees of Gemlik and Ayvalık olive varieties were used. Kaolin clay application was started with %5,0 dose on 30 June and repeated at %5,0 and %2,5 intervals two weeks apart. Within the scope of the study, pomological, morphological and biochemical analyzes were carried out in order to reveal the effectiveness of kaolin clay application on olives. As a result of the findings obtained within the scope of the study, the pomological, morphological and biochemical criteria of the fruits to which kaolin clay was applied were higher than the control fruits. As a result of this study, it was determined that the application of kaolin clay positively affected the fruit

To Cite: Tunç Y., Nikpeyma Y. Sulu ve Kuru Koşullarda Gemlik ve Ayvalık (Edremit) Zeytin (*Olea europaea* L.) Çeşitlerinde Kaolin Kili Uygulamasının Güneş Yanıklığı Üzerine Etkisi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1384-1394.

1. Giriş

Asırlardan beri Akdeniz Bölgesi'nde yaşayan bütün topluluklar için çok değerli ve önemli olan zeytin (Tunç ve Yılmaz, 2022a), *Oleaceae* (zeytingiller) familyasının *Olea* cinsine dâhil olup, çok sayıda türe sahiptir. Güneydoğu Anadolu Bölgesi ve Doğu Akdeniz'i içine alan bölge (Hatay, Kahramanmaraş ve Mardin) zeytinin başkenti olarak bilinmekte ve dünyanın diğer ülkelerine söz konusu coğrafyadan yayıldığına dair birçok bilimsel dokümanlar bulunmaktadır (Hagidimitriou ve ark., 2005; Tabatabaei, 2006; Ünal, 2015; Tunç, 2018; Tunç ve Yılmaz, 2022b).

Zeytinde sıcaklığın, gelişme başlangıç evresinde (Mart, Nisan, Mayıs aylarında) 9-10°C, somakların olduğu evrede 14-15°C, çiçeklenme süresi boyunca 18-19°C olması istenirken, maksimum 40°C'ye kadar dayanımı söz konusudur. Dinlenme evresinde (Aralık, Ocak, Şubat aylarında) sıcaklık eğer -7°C'nin altına inerse bitki olumsuz bir şekilde etkilenir. Ortalama 200-800 mm yağış alan bölgelerde, yağışın yıl içerisinde dağılması durumunda zeytin yetiştiriciliği yapılabilir. Susuz şartlarda zeytin yetiştiriciliği için 400-800 mm yağış alması ve söz konusu miktarın yıl içerisinde yeknesak olarak dağılması oldukça önemlidir. Eğer yıl içerisinde yağın yağış yeknesak olarak dağılım göstermezse yaz aylarında sulama yapılması önem arz etmektedir. Gün ışığını çok seven zeytin için rakım 600 m'yi geçmemelidir (Turanoğlu, 2015).

Tarımda biyotik ve abiyotik etmenlere karşı kullanılan kimyasallar ürünlerin verim ve kaliteleri olumsuz etkileyebileceği gibi, doğaya da zararları göz ardı edilemeyecek kadar fazladır. Ayrıca zamanla hastalık ve zararlı etmeni sürekli kullanılan aynı etken maddeye sahip ilaçlara karşı bağıışıklık kazanmaktadırlar. Bu bağlamda araştırmacılar alternatif yollar geliştirmek için denemeler yapmışlardır. Yapılan denemeler neticesinde farklı dozlarda uygulanan kaolin kili, kutikulaya benzeyen ve bitkiyi koruyucu görevi olan, beyaz, yüzeye gelen ışığı yansıtıcı bir tabaka meydana getirerek biyotik ve abiyotik çevre etmenlerine karşı koruma sağlar. %100 doğal yapıda olan kaolin kili WP (suda çözülebilir) formundadır. Dünyanın birçok ülkesinde biyotik ve abiyotik stres etmenlerine karşı kullanılan kaolin kili uygulamasına "partikül film teknolojisi" de denilmektedir (Vanoğlu, 2015).

Uygulandıkları yüzeyi aşındırma ve şişirme gibi özelliği olmayan, oldukça ince, gözenek barındırmayan, içeriğinde alüminosilikat $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$ bulunan, WP yapıya sahip olan kaolin kili, tıbbi ilaçlarda (aspirin vb gibi), diş macunlarının içeriğinde kullanıldığı gibi kâğıda beyazlık vermek için de kullanılmakta olan bir maddedir. İnsan sağlığı açısından herhangi bir zararı olmayan kaolin kili, hem havayı hem de suyu geçirecek yapıya sahip olmasından dolayı fotosentezi engellemez tam aksine fotosentezi, meyvenin iriliğini ve rengini artırır (Glenn ve ark., 1999; Glenn ve ark., 2002; Yazıcı ve Kaynak, 2009).

Günden güne artan insan nüfusunun, beslenme ihtiyacını karşılamak maksadıyla ürünlerin verimini ve kalitesini arttırmak için bir takım uygulamalar geliştirilmeye çalışılmaktadır. Söz konusu

uygulamalardan birisi de kaolin kili film teknolojisi uygulamasıdır. Bitkilerin gelişim evresinde kuraklık ve güneş yanıklığından kaynaklı olumsuzlukların (kiraz da ikiz meyve oluşumu, narda çatlama, incirde, elmada, cevizde, mandarinde, karpuzda leke oluşumu vb) önlenmesi için bazı sert çekirdekli meyvelerde, subtropik iklim meyvelerinde ve sebzelerde başarılı bir şekilde sonuç veren kaolin kili (Dumanoğlu ve ark., 2009; Yazıcı ve Kaynak, 2009; Yüksek, 2009; Yücel, 2010; İnce, 2012; Vanoğlu, 2015; Yaşartürk, 2016; Kılıç ve Türemiş, 2017), bu çalışmada sulu ve susuz şartlarda Gemlik ve Ayvalık zeytin çeşitlerinde kullanılmıştır. Kaolinin etki derecesinin belirlenmesi ve uygulanabilirliğinin tespiti daha önceki çalışmalarda Gemlik ve Ayvalık zeytin çeşitlerinde yapılmamış olması münasebeti ile özelliklerin belirlenmesi çalışmanın asli amacıdır.

2. Materyal ve Metot

Çalışma, Kahramanmaraş ilinin Türkoğlu ilçesine bağlı Yeşilyurt mahallesinde 14 yaşında Gemlik ve Ayvalık çeşitlerinden oluşan 5 x 5 m sıra arası ve sıra üzeri dikimi yapılan üretici bahçesinde gerçekleştirilmiştir. Araştırma kapsamında, toplam 24 adet zeytin ağacı kullanılmıştır. Bunun 12 adeti Ayvalık, 12 adeti Gemlik zeytin çeşidinden oluşmaktadır. Çeşitler kendi aralarında 6 adeti sulu koşullarda, 6 adeti kuru (sulanmayan) koşullarda yetiştirilmiştir. Bunların 3'er adetine kaolin kili uygulanmış 3'er adetine kaolin kili uygulanmamıştır (kontrol). Sulu koşullarda yetiştirilen zeytinlerin su ihtiyaçları damla sulama ile karşılanmış ve takriben 3 haftada bir ağaç başına ortalama 9 lt su verilmiştir. Kaolin kili olarak, saf kaolin [ıslanabilir toz (WP)] kullanılmıştır. Kaolin kili 30 Haziran, 15 Temmuz ve 30 Temmuz tarihlerinde sırası ile %5,0, %5,0 ve %2,5 oranlarında hazırlanarak uygulanmıştır. Ağaçların bulunduğu bölgede ortalama sıcaklık, yağış miktarı ve nispi nem durumu Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Araştırmanın yapıldığı bölgede Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarına ait ortalama sıcaklık (°C), yağış miktarı (kg/m²) ve nispi nem (%) verileri (Tunç, 2018)

Aylar	Aylık Ortalama Sıcaklık (°C)	Aylık Ortalama Nispi Nem (%)	Aylık Ortalama Yağış Miktarı (kg/m ²)
Haziran	26.2	43.3	3.1
Temmuz	30.9	34.9	0.0
Ağustos	29.8	46.4	0.0
Eylül	28.7	38.3	0.0

Kuraklığın ve güneş yanıklığının olumsuz etkilerini belirlemek amacı ile ağaç başına düşen verim (kg/ağaç), 100 dane meyve ağırlığı (g), meyve boyu (mm), meyve eni (mm), meyve şekil indeksi (boy/en), meyve eti ağırlığı (g), meyve eti oranı (%), meyve etinin/çekirdeğe oranı (%), 100 dane çekirdek ağırlığı (g), çekirdek boyu (mm), çekirdek eni (mm), Hunterlab renk analiz cihazında renk analizi (L* a* b*), protein (%) ve kuru madde oranı (%) kriterlerinde incelemeler yapılmış ayrıca vejetatif ölçümler aylık olarak beş dönemde gerçekleştirilmiştir.

Çalışma, (2x2)x3'lük faktöriyel olarak düzenlenmiş tesadüf parselleri deneme desenine göre kurulmuş olup, Ayvalık ve Gemlik zeytin çeşitlerinde farklı denemeler şeklinde incelemeler yapılmıştır. Sulama faktörü [sulu ve susuz (kuru) olmak üzere] iki seviyelidir. Uygulama faktörü [killi ve kontrol (kilsiz) olmak üzere] iki seviyelidir. Sadece iki seviye ortalaması olmasından kaynaklı herhangi bir ortalama karşılaştırma testine tabii tutulmadan direk varyans analizindeki F testine göre karşılaştırmalar yapılmıştır. Sulama faktörü × uygulama faktörü interaksiyon ortalamaları 4 adet olmasından dolayı TUKEY testi ortalama karşılaştırma metoduyla karşılaştırılarak gruplar elde edilmiş olup, önem düzeyine göre harflendirilmiştir (Bek ve Efe, 1987; Efe ve ark., 2000).

3. Bulgular ve Tartışma

Ayvalık zeytin çeşidinin pomolojik değerlerine ait TUKEY testi ortalama karşılaştırma grupları Tablo 2.'de verilmiştir. Ayvalık çeşidinde; ağaç başına verim (10,598 kg), 100 dane meyve ağırlığı (322,153 g), meyve boyu (21,257 cm), meyve eni (16,597 cm), meyve eti ağırlığı (251,947 g), meyve eti oranı [0,782 (%)] ve meyve eti/çekirdek oranı [3,589 (%)] bakımından sulu şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan ağaçlar en yüksek değerleri almıştır. Meyve şekil indeksi (boy/en) (1,338) bakımından kuru şartlarda yetiştirilen (kontrol) Ayvalık çeşidi ağaçları en yüksek değerleri almıştır. Buna karşılık, 100 dane çekirdek ağırlığı (93,447 g), çekirdek boyu (16,173 cm) ve çekirdek eni (9,283 cm) bakımından kuru şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan Ayvalık çeşidi ağaçları en yüksek değerleri almıştır.

Gemlik zeytin çeşidinin pomolojik değerlerine ait TUKEY testi ortalama karşılaştırma grupları Tablo3.'de verilmiştir. Gemlik çeşidinde; ağaç başına verim (27,067 kg), 100 dane meyve ağırlığı (301,553 g), meyve boyu (21,643 cm), meyve eni (15,763 cm), meyve eti ağırlığı (239,253 g), meyve eti oranı [0,793 (%)], meyve eti/çekirdek oranı [3,840 (%)], 100 dane çekirdek ağırlığı (63,30 g), çekirdek eni (7,857 cm) bakımından sulu şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan ağaçlar en yüksek değerleri almıştır. Buna karşılık, meyve şekil indeksi (boy/en) (1,435) ve çekirdek boyu (15,61 cm) bakımından kuru şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan Gemlik çeşidi ağaçlar en yüksek değerleri almıştır.

Ayvalık zeytin çeşidinin 2017 Ağustos ve Aralık ayları arasında ölçülen sürgün uzunluğu değerlerine ait TUKEY testi ortalama karşılaştırma grupları Tablo 4.'de verilmiştir. 15.08.2017 tarihinde en yüksek değeri 17,1 cm ile sulu şartlarda yetiştirilen kontrol grubu almıştır. 15.09.2017 tarihinde en yüksek değeri 18,5 cm ile sulu şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan grup almıştır. 15.10.2017 tarihinde en yüksek değeri 20 cm ile sulu şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan ve kontrol grubu almıştır. 15.11.2017 tarihinde 21,6 cm ve 15.12.2017 tarihinde 22,5 cm ile en yüksek değeri sulu şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan grup almıştır.

Gemlik zeytin çeşidinin 2017 Ağustos ve Aralık ayları arasında ölçülen sürgün uzunluğu değerlerine ait TUKEY testi ortalama karşılaştırma grupları Tablo 5.'de verilmiştir. 15.08.2017 tarihinde 18,4 cm, 15.09.2017 tarihinde 19,6 cm, 15.10.2017 tarihinde 20,8 cm, 15.11.2017 tarihinde 22,1 cm, 15.12.2017

tarihinde 23,3 cm ile en yüksek değerleri sulu şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan grup almıştır.

Ayvalık ve Gemlik zeytin çeşitleri Hunterlab renk analiz cihazında analiz edilmiş olup, renk (L* a* b*) değerlerine ait TUKEY testi ortalama karşılaştırma grupları Tablo 6.'de verilmiştir. Ayvalık zeytin çeşidi gurubunda L* değeri bakımından 42,743 değer ile ve a* değeri bakımından 7,47 değer ile en yüksek değeri sulu şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan grup alırken, b* değeri bakımından 20,60 değer ile en yüksek değeri sulu şartlarda yetiştirilen kontrol grubu almıştır. Gemlik zeytin çeşidi grubunda L* değerleri bakımından 25,113 değer ile en yüksek değeri kuru şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan grup alırken, a* değeri bakımından 3,333 değer ile ve b* değeri bakımından 0,487 değer ile en yüksek değeri sulu şartlarda yetiştirilen kontrol grubu almıştır.

Ayvalık ve Gemlik zeytin çeşitlerinin protein oranı ve kuru madde değerlerine ait TUKEY testi ortalama karşılaştırma grupları Tablo 7.'de verilmiştir. Ayvalık zeytin çeşidi gurubunda protein oranı bakımından %5,17 ile en yüksek değeri kuru şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan grup alırken, kuru madde bakımından en yüksek değeri %40,23 ile sulu şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan grup almıştır. Gemlik zeytin çeşidi grubunda protein oranı bakımından en yüksek değeri %4,04 ile kuru şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan grup alırken, kuru madde bakımından en yüksek değeri %53,45 ile sulu şartlarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulanan grup almıştır.

Spiers ve ark. (2004), kaolin kili uygulanan yaban mersininde ağaç başına verim değerlerinde artış olduğunu belirtmiş olup, bu araştırmayı destekler niteliktedir. Vanoğlu (2015), kaolin kili uygulanan Okitsu Wase mandarinlerinde ağaç başına verim değerleri kontrol gurubu verim değerlerine göre az bir miktar artış gösterdiğini belirtmiştir. Yücel (2010), kaolin kilinin karpuzda ve Glenn ve ark. (2003), kaolin kilinin elmalarda verim değerlerine etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. Vanoğlu (2015), Okitsu Wase mandarinlerinde kaolin kili uygulamasının meyve ağırlığına etkisini istatistiksel olarak önemli bulmuş olup, bu araştırmayı destekler niteliktedir. Ünalın (2015), kaolin kili uygulanan Gemlik zeytin çeşidinde meyve boyu, meyve eni, meyve eti ağırlığı ve meyve et/çekirdek oranı (%) değerlerini kontrol grubuna göre istatistiksel açıdan önemli bulmuş olup, bu araştırma kapsamında elde edilen bulguları destekler niteliktedir. İnce (2012), kaolin kili uygulanan narda (*Punica granatum* L.) L* değeri renk analiz sonucunu kontrol grubuna kıyasla istatistiksel açıdan önemli bulmuş olup, araştırmacının tespit ettiği sonuçlar ile araştırmamızın sonuçları uyum içindedir. Yılmaz ve Uzun (2021), Göksun, Göynük-98, Akman-98 fasulye çeşitlerinde kaolin kili uygulamışlar ve uygulanan kaolin kilinin fasulye çeşitlerindeki protein oranına etkisini istatistiksel açıdan önemli olduğunu saptamışlardır. Araştırma neticesinde elde ettiğimiz bulgular ilgili araştırmacıların sonuçları ile benzer niteliktedir. Saour ve Makee (2003), Kuzeybatı Suriye bölgesinde zeytinde kaolin kili uygulaması yapmışlar ve kuru madde (%) oranını tanık ağaçlara göre istatistiksel açıdan önemli olduğunu tespit etmişlerdir. Araştırma neticesinde elde ettiğimiz bulgular ilgili araştırmacıların sonuçları ile benzer niteliktedir.

Tablo2. Ayvalık çeşidinde kaolin kili-su uygulamalarının verim ve pomolojik özelliklere etkisi

	Ağaç başına verim (kg/ağaç)	100 dane meyve ağırlığı (g)	Meyve boyu (cm)	Meyve eni (cm)	Meyve şekil indeksi (boy/en)	Meyve eti ağırlığı (g)	Meyve eti oranı (%)	Meyve etinin/çekirdeğe oranı (%)	100 dane çekirdek ağırlığı (g)	Çekirdek boyu (cm)	Çekirdek eni (cm)
Ayvalık kaolin kili uygulanan (sulu)	10,588 a	322,153 a	21,257 a	16,597 a	1,281 bc	251,947 a	0,782 a	3,589 a	70,207 b	14,723 ab	8,257 b
Ayvalık kontrol (sulu)	9,408 a	168,053 c	16,660 b	12,670 b	1,315 ab	124,940 c	0,743 ab	2,899 ab	43,113 d	12,260 cd	7,047 bc
Ayvalık kaolin kili uygulanan (kuru)	5,923 b	253,767 b	19,380 a	14,803 a	1,309 b	160,320 b	0,632 b	1,716 b	93,447 a	16,173 a	9,283 a
Ayvalık kontrol (kuru)	4,420 b	157,747 d	16,327 b	12,200 c	1,338 a	96,027 d	0,609 bc	1,556 bc	61,720 c	13,700 bc	8,323 ab

Tablo 3. Gemlik çeşidinde kaolin kili-su uygulamalarının verim ve pomolojik özelliklere etkisi

	Ağaç başına verim (kg/ağaç)	100 dane meyve ağırlığı (g)	Meyve boyu (cm)	Meyve eni (cm)	Meyve şekil indeksi (boy/en)	Meyve eti ağırlığı (g)	Meyve eti oranı (%)	Meyve etinin/çekirdeğe oranı (%)	100 dane çekirdek ağırlığı (g)	Çekirdek boyu (cm)	Çekirdek eni (cm)
Gemlik kaolin kili uygulanan (sulu)	27,067 a	301,553 a	21,643 a	15,763 a	1,373 ab	239,253 a	0,793 a	3,840 a	62,300 a	15,397 ab	7,857 a
Gemlik kontrol (sulu)	20,700 b	226,733 b	19,147 b	14,240 a	1,344 b	173,223 b	0,764 ab	3,237 ab	53,510 c	14,493 b	7,620 b
Gemlik kaolin kili uygulanan (kuru)	14,033 c	208,240 c	18,977 b	13,220 b	1,435 a	150,400 c	0,722 b	2,599 bc	57,840 b	15,610 a	7,690 ab
Gemlik kontrol (kuru)	13,133 c	173,313 d	16,103 c	12,480 bc	1,290 bc	125,206 d	0,722 b	2,603 b	48,107 d	13,340 bc	7,577 bc

Tablo 4. Ayvalık zeytin çeşidinin 2017 Ağustos ve Aralık ayları arasında ölçülen sürgün uzunluğu (cm) değerlerine ait TUKEY testi ortalama karşılaştırma grupları

	15.8.2017	15.9.2017	15.10.2017	15.11.2017	15.12.2017
Ayvalık kaolin kili uygulanan (sulu)	17,0 ab	18,5 a	20 a	21,6 a	22,5 a
Ayvalık kontrol (sulu)	17,1 a	18,4 ab	20 a	21,3 ab	22,3 ab
Ayvalık kaolin kili uygulanan (kuru)	15,9 b	16,7 bc	17 b	18,7 cd	19,7 cd
Ayvalık kontrol (kuru)	15,8 bc	16,8 b	17 b	18,8 c	19,8 c

Tablo 5. Gemlik zeytin çeşidinin 2017 Ağustos ve Aralık ayları arasında ölçülen sürgün uzunluğu (cm) değerlerine ait TUKEY testi ortalama karşılaştırma grupları

	15.8.2017	15.9.2017	15.10.2017	15.11.2017	15.12.2017
Gemlik kaolin kili uygulanan (sulu)	18,4 a	19,6 a	20,8 a	22,1 a	23,3 a
Gemlik kontrol (sulu)	18,3 ab	19,5 ab	20,7 ab	21,9 ab	23 ab
Gemlik kaolin kili uygulanan (kuru)	17,2 b	18,3 b	19,5 b	20,7 b	21,7 b
Gemlik kontrol (kuru)	17,2 b	18,3 b	19,3 bc	20,4 bc	21,5 bc

Tablo 6. Ayvalık ve Gemlik zeytin çeşitlerinin renk (L* a* b*) değerlerine ait TUKEY testi ortalama karşılaştırma grupları

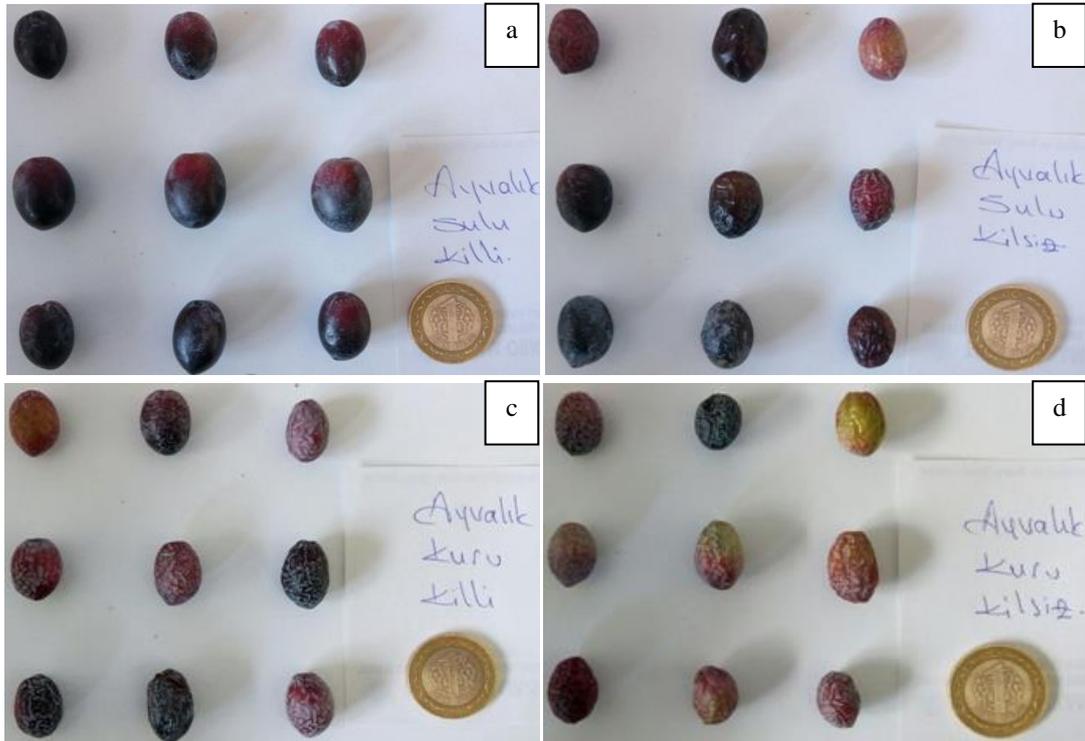
	L*	a*	b*		L*	a*	b*
Ayvalık kaolin kili uygulanan (sulu)	42,743 a	7,470 a	15,640 c	Gemlik kaolin kili uygulanan (sulu)	23,720 ab	3,333 a	0,487 a
Ayvalık kontrol (sulu)	40,533 b	3,427 b	20,620 a	Gemlik kontrol (sulu)	17,663 c	-0,227 bc	-2,107 bc
Ayvalık kaolin kili uygulanan (kuru)	40,523 b	-0,283 d	18,050 b	Gemlik kaolin kili uygulanan (kuru)	25,113 a	-0,440 cd	-2,883 cd
Ayvalık kontrol (kuru)	32,037 c	3,117 bc	10,790 d	Gemlik kontrol (kuru)	23,527 b	0,437 b	-1,637 ab

Tablo 7. Ayvalık ve Gemlik zeytin çeşitlerinin protein oranı (%) ve kuru madde (%) değerlerine ait TUKEY testi ortalama karşılaştırma grupları

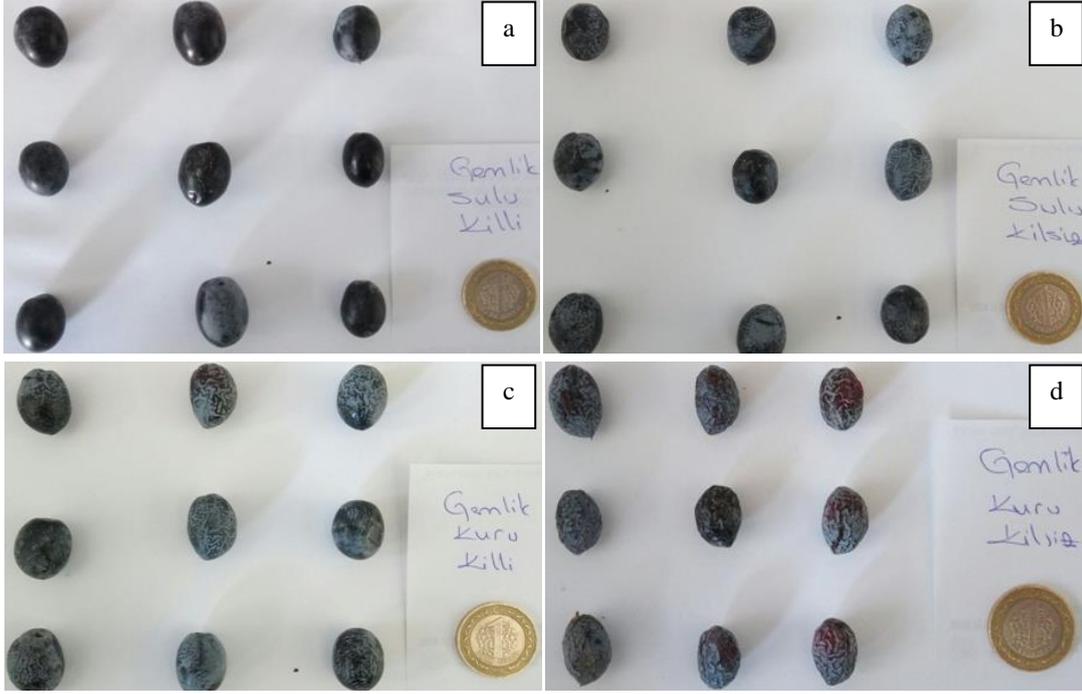
	Protein oranı (%)	Kuru Madde oranı (%)		Protein oranı (%)	Kuru Madde oranı (%)
Ayvalık kaolin kili uygulanan (sulu)	4,28 b	40,23 a	Gemlik kaolin kili uygulanan (sulu)	3,76 ab	53,45 a
Ayvalık kontrol (sulu)	3,81 bc	39,74 a	Gemlik kontrol (sulu)	3,61 b	49,74 ab
Ayvalık kaolin kili uygulanan (kuru)	5,17 a	36,69 b	Gemlik kaolin kili uygulanan (kuru)	4,04 a	43,15 c
Ayvalık kontrol (kuru)	5,00 a	35,95 b	Gemlik kontrol (kuru)	3,85 ab	41,1 cd

4. Sonuç

Hem sulu şartlarda hem de susuz şartlarda yetiştirilen Ayvalık ve Gemlik zeytin çeşitlerinin kaolin kili uygulanan ağaçlarından elde edilen meyvelerde ve kontrol grubu ağaçlardan elde edilen meyvelerde güneş yanıklığı zararı görülmemiştir (şekil 1 ve şekil 2). Fakat kuru şartlarda yetiştirilen kontrol grubu ağaçlarından elde edilen meyvelerde (şekil 1(d) ve şekil 2(d)) kaolin kili uygulanan ağaçlardan elde edilen meyvelere (şekil 1(c) ve şekil 2(c)) kıyasla daha fazla buruşmaların meydana geldiği saptanmıştır. 2017 yılında hem yağış miktarının çok az olması hem de hava sıcaklığının çok yüksek olmasından dolayı Ayvalık ve Gemlik çeşitlerinin sulu koşullarda yetiştirilen kontrol grubu ağaçlarının meyvelerinde de az da olsa buruşmalar tespit edilmiştir (şekil 1(b) ve şekil 2(b)). Ancak, Ayvalık ve Gemlik çeşitlerinin sulu koşullarda yetiştirilen ve kaolin kili uygulaması yapılan ağaçlarının meyvelerinde buruşmalar tespit edilmemiştir (şekil 1(a) ve şekil 2(a)). Bu bağlamda mevsimlerde meydana gelen düzensizliğe bağlı olarak yağışların az olmasından kaynaklı kuraklık günümüzde en büyük sorunlardan birisidir. Kuraklık sonucunda da meyvelerde buruşmalar meydana gelerek meyveler albenisini kaybetmekle birlikte meyvelerde fizyolojik, biyokimyasal ve fiziksel bozukluklara sebep olmaktadır. Kurak geçen mevsimlerde, yüksek sıcaklığın olduğu aylarda ve bunlara ilaveten su sıkıntısı yaşanan bölgelerde kaplama yapacak şekilde kaolin kili uygulamaları önerilebilir.



Şekil 1. Kaolin kili uygulanan (sulu) Ayvalık çeşidinin meyveleri (a)
Kontrol grubu (sulu) Ayvalık çeşidinin meyveleri (b)
Kaolin kili uygulanan (kuru) Ayvalık çeşidinin meyveleri (c)
Kontrol grubu (kuru) Ayvalık çeşidinin meyveleri (d)



Şekil 2. Kaolin kili uygulanan (sulu) Gemlik çeşidinin meyveleri (a)
Kontrol grubu (sulu) Gemlik çeşidinin meyveleri (b)
Kaolin kili uygulanan (kuru) Gemlik çeşidinin meyveleri (c)
Kontrol grubu (kuru) Gemlik çeşidinin meyveleri (d)

Teşekkür

Bu çalışma Yazgan TUNÇ'un yüksek lisans tez çalışmasından üretilmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranında katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

Bek Y., Efe E. Araştırma ve deneme metodları I. Adana: Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi; 1987.

Dumanoğlu H., Erdoğan V., Aygün A., Javadisaber J. Ankara ilinde "Granny Smith" elma çeşidinde ekstrem yaz iklimi koşullarının meyve kalite özellikleri üzerine etkisi. Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi 2009; 2(2): 193-199.

Efe E., Bek Y., Şahin M. SPSS'te Çözümleri ile istatistik yöntemler-II. Kahramanmaraş; Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi; 2000.

Glenn DM., Erez A., Puterka G., Grundrum P. Reflective particle films affect photosynthesis and yield in 'Empire' apple. Journal American Society Hortscience 2003; 128(3): 356-362.

- Glenn DM., Prado E., Erez A., McFerson J., Puterka GJ. A reflective, processed-kaolin particle film affects fruit temperature, radiation reflection, and solar injury in apple. *Journal of the American Society for Horticultural Science* 2002; 127(2): 188-193. <https://doi.org/10.21273/JASHS.127.2.188>
- Glenn DM., Puterka G., Vanderzwet T., Byers RE., Feldhake C. Hydrophobic particle films: a new paradigm for suppression of arthropod pests and plant diseases. *Journal of Economic Entomology* 1999; 92(4): 759-771. <https://doi.org/10.1093/jee/92.4.759>
- Hagidimitriou M., Katsiotis A., Menexes G., Pontikis C., Loukas M. Genetic diversity of major Greek olive cultivars using molecular (AFLPs and RAPDs) markers and morphological traits. *Journal of the American Society for Horticultural Science* 2005; 130(2): 211-217. <https://doi.org/10.21273/JASHS.130.2.211>
- İnce O. Narda (*Punica granatum* L.) kaolin uygulamasının meyve çatlatılmasının azaltılması üzerine etkisi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no: 29, Kahramanmaraş, Türkiye, 2012.
- Kılıç N., Türemiş NF. Ceviz yetiştiriciliğinde kaolin uygulamasının meyve kalitesi üzerine etkileri. *Derim* 2017; 34(2): 99-112. <https://doi.org/10.16882/derim.2017.287277>
- Saour G., Makee H. Effects of kaolin particle film on olive fruit yield, oil content and quality. *Advances in Horticultural Science* 2003; 17(4): 204-206.
- Spiers JD., Matta FB., Marshall DA., Sampson BJ. Effects of kaolin clay application on flower bud development, fruit quality and yield, and flower thrips [*Frankliniella spp.* (Thysanoptera: Thripidae)] populations of blueberry plants. *Small Fruits Review* 2004; 3(3-4): 361-373. https://doi.org/10.1300/J301v03n03_13
- Tabatabaei SJ. Effects of salinity and N on the growth, photosynthesis and N status of olive (*Olea europaea* L.) trees. *Scientia Horticulturae* 2006; 108(4): 432-438. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2006.02.016>
- Tunç Y. Sulu ve kuru koşullarda Gemlik ve Ayvalık (Edremit) zeytin çeşidinde (*Olea europaea* L.) kaolin kili uygulamasının güneş yanıklığı üzerine etkisi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no: 1-89, Kahramanmaraş, Türkiye, 2018.
- Tunç Y., Yılmaz KU. Hatay ili Hassa ilçesinde bulunan bazı yabani (delice) zeytin (*Olea europaea* L. subsp. *oleaster*) genotiplerinin çelikle köklenebilme durumlarının araştırılması. *Erciyes Tarım ve Hayvan Bilimleri Dergisi* 2022b; 5(2): 44-49. <https://doi.org/10.55257/ethabd.1171708>
- Tunç Y., Yılmaz KU. Hatay ili Hassa ilçesinde seleksiyon ile belirlenmiş bazı yabani (delice) zeytin (*Olea europaea* L. subsp. *oleaster*) genotiplerinin fidan kalite durumlarının araştırılması. *Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 2022a; 2(2): 156-173. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/kuzfad/issue/73921/1187930>

- Turanoğlu İ. Őanlıurfa Koşullarında Yetiştirilen Ayvalık zeytin çeşidinin morfolojik, fenolojik, pomolojik ve biyokimyasal özelliklerinin araştırılması. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no: 1-72, Kahramanmaraş, Türkiye, 2015.
- Ünalın B. Gemlik zeytin çeşidinde nanofiber bariyer yaprak gübresi, nanoteknolojik kalsit ve kaolin uygulamalarının verim ve kalite üzerine etkisi. Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no: 1, Őanlıurfa, Türkiye, 2015.
- Vanoğlu TG. Okitsu wase satsumalarında farklı doz ve zamanlardaki kaolin uygulamalarının bazı morfolojik, fizyolojik, verim ve kalite özelliklerine etkileri. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no: 1-75, Hatay, Türkiye, 2015.
- Yaőtartürk ZE. Sarılop incir çeşidinde bazı uygulamaların meyve kalitesi üzerine etkileri. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no: 1-99, Aydın, Türkiye, 2016.
- Yazıcı K., Kaynak L. Effects of kaolin and shading treatments on sunburn on fruit of Hicaznar cultivar of pomegranate (*Punica granatum* L. cv. Hicaznar). Acta Horticulturae 2009; 818: 167-174. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2009.818.24>
- Yılmaz N., Uzun T. Kaolin uygulamalarının bazı fasulye eőtlerinde tanede protein ve bazı mineral maddeler üzerine etkisi. Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi 2021; 11(2): 73-80. <https://doi.org/10.54370/ordubtd.953825>
- Yücel M. Kaolin kil (ince örtü kaplama teknolojisi) uygulamasının yüksek sıcaklık stresi altındaki karpuzlarda (*Citrullus Lanatus* (Thunb.) Matsum&Nakai) bitki büyüme ve gelişimi üzerine etkisi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no: 1-40, Kahramanmaraş, Türkiye, 2010.
- Yüksek A. Kaolin kil (ince örtü kaplama teknolojisi) ve gölgeleme uygulamalarının kirazda ikiz meyve oluşumunun azaltılmasına olan etkileri. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no: 1-51, Kahramanmaraş, Türkiye, 2009.



Etçi Damızlık Tavuklarda Yumurta Verimi ve Kalitesi Üzerine Rasyona İlave Edilen Organik Bağlı Mineral+Vit D Katkısının Etkisi

Alp ATAY^{1*}, Harun KUTAY², Ladine ÇELİK³, Nurten YILMAZ⁴, Yusuf UZUN⁵, Özcan YÜCELT⁶, Hasan Rüşti KUTLU⁷

¹Hakkari Üniversitesi, Çölemerik Meslek Yüksekokulu, Veterinerlik Bölümü, 3000, Hakkâri, Türkiye

^{2,3,4,7}Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, 01330 Adana, Türkiye

⁵DSM Animal Nutrition and Health, İstanbul, Türkiye

⁶Argovet İlaç San. Ve Tic. Ltd. Şti, Adana, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0002-9635-7105>

²<https://orcid.org/0000-0001-9163-4831>

³<https://orcid.org/0000-0003-3352-9181>

⁴<https://orcid.org/0000-0003-3867-509X>

⁵<https://orcid.org/0000-0002-0493-7787>

⁶<https://orcid.org/0000-0002-7371-5440>

⁷<https://orcid.org/0000-0002-3891-1534>

*Sorumlu yazar: alpatay1@gmail.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 30.09.2022

Kabul tarihi: 28.01.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Broyler damızlık tavuk

Organik mineral/vitamin karışımı

Yumurta verimi

Kabuk kalitesi

ÖZ

Mevcut çalışma, broyler damızlık tavuklarda yumurta verimi ve yumurta kabuk kalitesini artırmak amacıyla; organik bağlı çinko, manganez, demir, bakır, fosfor, magnezyum, kalsiyum ve vitamin D içeren rasyonun etkilerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Broyler damızlıklarla 4 grupta 6 hafta süreyle (2 hafta alıştırma dönemi standart yemleme + 4 hafta muamele yemlemesi) yürütülen denemede, standart vitamin ve iz mineral premiksi içeren broyler damızlık rasyonlarına 1,0- 1,5 ve 2.0 kg/ton düzeyinde organik esaslı mineral/vitamin karışımı ilave edilmiş, kontrol grubuna ise katkı yapılmamıştır. Her grupta 50 tavuk olmak üzere toplam 200 damızlık tavukla yürütülen çalışmada, gruplar eşit sayıda 5 alt gruba ayrılmış, grup düzeyinde yerde altlık sisteminde barındırılmıştır. Deneme sonunda elde edilen bulgular; yeme organik bağlı mineral+vitamin D katkısının yumurta verimi, yumurta ağırlığı ve yumurta kütesini artırdığını göstermiştir. Rakamsal olarak yemden yararlanma oranının olumlu etkilendiği çalışmada, yumurta kalitesi üzerine belirlenen etkinin, özellikle kabuk direnci için istatistiksel olarak önemli ($P<0.05$) olduğu saptanmış, kırık-çatlak ve kirli yumurta sayısının azaldığı, kuluçkalık özelliğine sahip yumurta sayısının da arttığı belirlenmiştir. Broyler damızlık tavuk yemlerine farklı düzeylerde ilave edilen organik bağlı mineral+vitamin D katkısının yumurta kalite ölçütlerini iyileştirici yönde etkiye sahip olduğu, özellikle ton yeme 1,0 kg/ton düzeyinde katkı kullanımının yumurta verimini, büyüklüğünü ve yumurta kabuk direncini, kuluçkalık yumurta sayısını artırdığı saptanmıştır.

Effect of Organic-Based Mineral+Vit D Supplementation on the Egg Yield and Quality of Broiler Breeders

Research Article

Article History:

Received: 30.09.2022

Accepted: 28.01.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Broiler breeder hens

Organic mineral/vitamin mixture

Egg production,

ABSTRACT

The present study aimed to determine the effect of a mixture of organic-based mineral+vitamin D containing zinc, manganese, iron, copper, phosphorus, magnesium, calcium, and vitamin D on egg production and egg shell quality of broiler breeder hens. A total of 200 Ross 308 broiler breeder hens were divided into four treatment groups with 5 replicates of 10 birds each for 6 weeks (2 weeks pre-treatment period having standard feeding + 4 weeks treatment feeding) period. The control group was fed a diet formulated without organic based minerals+vitamin D mixture, and the other three

groups' diets were supplemented with 1.0, 1.5, and 2.0 kg/tonne organic-based minerals+vitamin D mixture, respectively. According to data obtained in the trial showed that organic mineral/vitamin mixture supplements increased egg production, egg weight, and mass. Feed conversion efficiency was numerically greater in broiler laying hens fed the supplemented diet. The supplement increased eggshell strength significantly ($P<0.05$). In addition there was a decrease in cracked-egg rate and an increase number of hatching eggs. It was found that the dietary supplementation of organic based minerals+vit D mixture had positive impacts on egg quality parameters, especially the diet supplemented with 1.0 kg/tonne increased egg production, egg size, eggshell strength, and hatching eggs ratio.

To Cite: Atay A., Kutay H., Çelik L., Yılmaz N., Uzun Y., Yücelt Ö., Kutlu HR. Etçi Damızlık Tavuklarda Yumurta Verimi ve Kalitesi Üzerine Rasyona İlave Edilen Organik Bağlı Mineral+Vit D Katkısının Etkisi. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1395-1407.

Giriş

Sağlıklı ve dengeli beslenme ile bedensel ve zihinsel gelişim için tüketilmesi gereken hayvansal protein kaynaklarının en önemlilerinden biri piliç etidir. Piliç eti; insan beslenmesinde ihtiyaç olan bütün aminoasitleri yeterli ve dengeli miktarda içermektedir. Ayrıca piliç eti kırmızı ete göre yüksek miktarda doymamış yağ asitleri içermekte ve piliç etince zengin beslenme durumunda kolesterol seviyesinin çok düşük olduğu ve ateroskleroz (damar sertliği) riskinin azaldığı rapor edilmiştir (Anonim, 2014). Dünyada piliç eti üretimi beslenme değerinin üstünlüğü ve ucuz olmasından dolayı sürekli artış göstermektedir. Piliç eti üretimi 2000 yılında 68.7 milyon ton iken 2012 yılında %50 artış göstererek 103.5 milyon tona ulaşmıştır. Ülkemizde 1970'li yıllarda piliç eti üretimi aile işletmeciliği şeklinde sınırlı ve pahalı üretim olarak gerçekleştirilmiştir ve daha sonra nüfus artışı, şehirleşme, yerleşim alanlarının genişlemesi vb. gibi sebeplerden dolayı 1980'li yıllarda entegre tesis sayıları artmış ve sözleşmeli entegrasyon modeli yaygınlaşarak tavukçuluk büyük bir yapısal değişim göstermiştir. Bu gelişmelerin ardından 1990'lı yıllarda piliç eti üretimi için büyük yatırımlar yapılmaya başlamış ve bu yatırımlar sürdürülerek 2000'li yıllarda dünya ve Avrupa standartları yakalanmıştır. Ülkemizde kanatlı eti üretimi sürekli yükselerek 1991 yılında toplam 217.259 tondan 3,5 katına çıkarak 2000 yılında 742.382 tona ve 2016 yılında ise 10 katına çıkarak 2.102.000 tona ulaşmıştır (Anonim, 2017). Ülkemizde piliç eti üretimine hayvan materyali sağlayan damızlık hayvan varlığının büyümesi tavukçuluktaki bu gelişmeler sayesinde oluşmuştur. Türkiye'de 22'si entegre, 3'ü piyasaya hayvan materyali sağlayan toplam 25 firmanın yaklaşık 10,5 milyon ton etçi damızlık tavuk yetiştirdiği ile sektöre dinamik bir yapı kazandırdığı bilinmektedir (Uzun, 2018). Etlik civciv üreticisi olan bu firmalar ana damızlık üreticisi tarafından verilen beslenme programlarını uygulamaktadırlar ve bunun dışına çıkmayarak kendi içine dönük rutin bir besleme yapmaktadırlar. Diğer taraftan ise, sofralık yumurta üretimi amacı ile kullanılan yumurtacı tavuklarda rasyon mineral madde (makro ve iz mineral) seviye ve formları ile (inorganik/organik) yumurta verimi ve yumurta kalitesi arasında yakın bir ilişki olduğu bilinmektedir. Faka bu konuda farklı verim ve kalite artırıcı yöntemler uygulamaya aktarılmasına rağmen kuluçkalık yumurta üreten etçi damızlık tavuklarda bu tip girişimler yok denecek kadar azdır (Kutlu 2014). Sofralık yumurtalarda da olduğu gibi damızlık yumurta üretiminde de kayıplar bulunmaktadır. En önemli kayıpların başında %2-5 oranda pazarlanmayan veya damızlık

dışı bırakılan yumurtalar gelmektedir ve damızlık dışı bırakılan bu yumurtaların %80-90'ı kabukla ilgili (kırık veya çatlak) sorunlardır. Bilindiği gibi kırık veya çatlak kabuklu bir yumurta her türlü mikrobiyolojik kontaminasyona açıktır ve bu sebepten dolayı sofralık veya damızlık özelliğini kaybetmiştir. Bu nedenle sofralık veya kuluçkalık yumurta üretiminde kullanılan tavuklarda yumurta kabuk kalitesinin artırılması ve korunması önem kazanarak genetik, ıslah, hayvan refahı ve hayvan besleme dallarında araştırma konuları olmuştur (Roque ve Soares, 1994; Nys, 2001; Atik ve Ceylan, 2009). Yemlerle alınan Ca, P, Zn, Mn ve Cu minerallerin, hastalık ve ilaçların, genetik yapının, D vitamininin, yumurtlama döngüsünün, yaşın, bakımın ve çevre faktörlerinin (özellikle sıcaklık) yumurta kabuk kalitesi üzerinde büyük etkisi vardır (Kutlu, 2018). Uzun yıllardır yumurtacı tavuklarda sofralık yumurtaların kalitesini artırmak amacıyla kullanımı tavsiye edilen kabuk kalitesi üzerine esansiyel özelliğe sahip olan manganez, çinko ve bakır gibi organik bağlı iz mineraller ve kabuk oluşumunda etkili olan kalsiyum ve fosfor gibi makro mineraller ve vitamin D₃'nin etkili olduğu bilinmektedir (Kutlu, 2014). Ülkemizde çiftlik hayvanlarına sunulan iz elementler inorganik yapıda eriyebilir formda klorid veya sülfat olarak veya eriyemez formda oksit veya karbonat olarak premiks dahil edilmektedirler. Bu formlar içinde karışım haline getirilen iz elementler premiks içinde iç etkileşime girebilmekte ve sindirilebilirlikleri önemli oranda düşmektedir. Son yıllarda ileri teknoloji kullanımı ile hayvan besleme açısından esansiyel öneme sahip iz elementler enkapüle veya şelatlama yoluyla organik formlarda üretilmeye başlanmış, böylece premiks içinde iç etkileşimleri önlenmiş ve sindirilebilirlikleri çok daha yüksek iz element formları haline getirilmişlerdir (Kutlu ve Çelik, 2016). Damızlık tavuklarda kuluçkalık yumurtalarda kabuk kalitesini artırıcı yönde etkiye sahip olduğu bilinen tüm bu makro ve mikro besin maddelerinin organik formda özel formüle edilmiş bir katkı şeklinde yeme ilavesinin etçi damızlık tavuklarda yumurta kabuk kalitesini iyileştirici yönde etkiye sahip olacağı, kabuk kaynaklı kuluçkalık yumurta kayıplarını önleyeceği düşünülmektedir.

Mevcut çalışma, etçi damızlıklar için hazırlanan rasyonlarda organik formdaki makro mineral ve iz mineral ilavesinin yumurta verimi ve dış kalitesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Bu bağlamda etçi damızlık tavukların beslenmesinde kullanılan standart yemlere organik maddelerle şelatlanmış makro ve iz mineral ile vitamin D kaynaklarından oluşan özel bir katkının farklı oranlarda kullanımının yumurta verimi ve kuluçkalık yumurtalarda dış kalite parametreleri üzerine etkisi araştırılmış, kabuk kalitesindeki olumsuzluklardan kaynaklanan kuluçkalık yumurta kayıpları önlenmeye çalışılmıştır.

Materyal ve Metot

Hayvan materyali olarak 30 haftalık yaşta 200 adet Ross, 308 etlik damızlık tavuk ve 20 adet Ross 308 etlik damızlık horoz kullanılmıştır. Denemede damızlık üretici firmanın besin madde önerisine uygun olarak hazırlanan standart etçi damızlık tavuk yemi (ME= 2680 Kcal/Kg, Hp= %19) kullanılmıştır. Bu

yem standart vitamin ve iz mineral premiksi içermektedir. Damızlık tavuk yemine ait hammadde bileşimi ve besin madde içeriği Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Denemede kullanılan damızlık tavuk yeminin hammadde ve besin madde içeriği

Hammadde Bileşimi	%
Mısır	54,49
Soya Küspesi-46	10,00
Tam yağlı soya	9,64
Mermer tozu	7,71
Ayçiçeği küspesi-36	7,46
Mısır Gluten Unu-36	3,86
Et- Kemik Unu-35	2,48
DCP-18	1,57
Soya yağı	2,00
Tuz	0,24
Vitamin Ön Karışımı*	0,20
İz Mineral Ön Karışımı**	0,10
Sodyum bikarbonat	0,10
L-Lizin	0,06
Kolin-60	0,05
DL-Metionin	0,04
Toplam	100,00
Besin Madde İçeriği (analizle bulunan)	%
Kuru Madde	88,52
Ham Protein	19,00
Ham Sellüloz	3,58
Ham Yağ	3,71
Ham Kül	13,35
Nişasta	34,99
Besin Madde İçeriği (hesaplanan)	%
Metabolik Enerji (Kanatlı, kcal/kg)	2680
Kalsiyum	3,65
Toplam Fosfor	0,78
Yarayışlı fosfor	0,50
Sodyum	0,16
Lizin	0,87
Metionin	0,37
Metionin + Sistein	0,70
Triptofan	0,20
Tironin	0,70
Arjinin	1,20
İzolosin	0,76
Valin	0,89

* her iki kg vitamin ön karışımı içeriğinde 15.000.000 IU Vitamin A, 5.000.000 IU Vitamin D3, 100.000 mg vitamin E, 3.000 mg Vitamin K3, 3.000 mg Vitamin B1, 8.000 mg Vitamin B2, 60.000 mg Niasin, 15.000 mg Ca-D-Pantotenat, 5.000 mg Vitamin B6, 20 mg Vitamin B12, 2.000 mg Folik Asit, 200 mg D-Biotin ve 100.000 mg Vitamin C vardır.

** her bir kg iz mineral ön karışımı içeriğinde 120.000 mg Manganez, 80.000 mg Demir, 80.000 mg Çinko, 16.000 mg Bakır, 1.250 mg İyot, 200 mg Kobalt ve 300 mg Selenyum vardır.

Deneme boyunca damızlık horozların beslenmesinde damızlıkçı firma tavsiyelerine uygun olarak 2650 kcal/kg ME, %13 HP içeren standart horoz yemi kullanılmıştır. Araştırmada kullanılan organik bağlı mineral+vitamin D₃ katkısı Tablo 2’de verilen içeriğe uygun olarak proje kapsamında özel olarak hazırlanmıştır.

Tablo 2. Denemede kullanılan özel dizayn organik esaslı mineral-vitamin katkı bileşimi

İz Mineral Kaynağı	mg saf madde/kg karışım
Organik Selatlı Çinko Mintrex Zn (%17.5)	15,000
Organik Selatlı Manganez, Mintrex Mn (%15.5)	10,000
Organik Selatlı Bakır, Mintrex Cu (%18)	2,000
Organik Selatlı Demir, Glisin-Fe (%16)	5,000
Kalsiyum propiyonat	100,000
Organik Selatlı fosfor, Humik asit-fosfor şelatı (%7)	25,000
Vitamin D3 (IU)	1,000,000

Tablo 1’de rakamlar arasında kullanılan nokta virgül ile değiştirilmiştir. Çünkü Türkçe yazılan makalelerde arada virgül kullanılırken ingilizce makalelerde nokta kullanılmaktadır. Lütfen bütün tablolardaki rakamların arası virgül olarak değiştirilsin.

Çinko, manganez ve bakır için kullanılan organik şelat, metal ile koordine kovalent bağ oluşturmuş-metionin hidroksi analog şelatı olup, ileri teknoloji ürünü 3. kuşak şelat yapıdadır. Bu şelatlarda iz mineral içeriği değişken olmayıp, kimyasal olarak belirtilen oranda değişmez yapıdadır. Demir için kullanılan organik şelat glisin-demir şelatıdır. Organik fosfor kaynağı humik asit şelatıdır. Aynı zamanda bitkisel üretimde toprak besin elementi olarak da kullanılmaktadır. Mineral katkısı içeriğinde hem kalsiyum hem de propiyonik asit kaynağı olarak yer alan kalsiyum propiyonat; kalsiyum hidroksitin propiyonik asit ile reaksiyonu sonucunda oluşan organik bir tuzdur. Kimyasal formülü $Ca(OOCCH_2CH_3)_2$ olup, unlu mamüllerde ve ekmeklerde gıda koruyucusu olarak (kalsiyum propiyonat) da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özel katkı içinde kalsiyum metabolizmasındaki önemi nedeniyle vitamin D₃’e de ayrıca yer verilmiştir.

Denemede dört muamele grubu oluşturulmuş, kontrol rasyonunda organik esaslı iz mineral katkısı hiç kullanılmamış, ancak, muamele gruplarında sırasıyla 1.0, 1.5 ve 2.0 kg/ton yem düzeyinde kullanılmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Denemeye ait muamele grupları.

Gruplar	Muameleler
1	Kontrol- organik bağlı iz mineral katkısı yok
2	1,0 kg organik bağlı mineral-vitamin katkısı
3	1,5 kg organik bağlı mineral-vitamin katkısı
4	2,0 kg organik bağlı mineral-vitamin katkısı

Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Araştırma ve Uygulama Çiftliği Tavukçuluk Ünitesi Damızlık AR-GE kümesinde 30 haftalık yaşta denemeye alınan hayvanlara 2 hafta süreyle adaptasyon yemlemesi yapılmış; bu süre içinde standart (kontrol) damızlık yemleri (tavuk ve horoz) verilmiştir. Deneme grupların her birinde 5 horoz ve 50 tavuk olmak üzere, 5 alt grup düzeyinde her birinde 1 horoz ve 10 tavuk olarak toplamda 11 hayvan barındırılmıştır. Toplam kümesimizin ebattı 25×11m² ve her alt grup bölmesi 2×1.5 m² olup, ve her bir alt grup bölümünde bir adet 5 gözlü (25×43×35cm) grup folluk yerleştirilmiştir. Denemede olan toplam 4 grup ve her grup 5 alt gruptan oluşan toplam 20

alt grup bölmesinin her biri için hayvan başına 12 cm yemleme alanı hesaplanarak 1 adet kanal yemlik ve bir adet otomatik suluk tahsis edilmiştir. Deneme boyunca hayvanlar altlık sisteminde uygun olarak ve 7-8 cm kalınlığında taşlaş sahip olan beton zemin üzerinde yetiştirilmişlerdir. Deneme boyunca hayvanlara damızlık ırkı için uygun olarak tavsiye edilen yem miktarı (163g/tavuk/gün) ve su ise serbest olarak verilmiştir. Denemenin ilk iki haftasında (30 ve 31 hafta yaşta) bütün hayvanlar standart (kontrol yemi) yemleme programına tabi tutulmuştur. Adaptasyon sonrası tavuklar denemenin 3. haftasından (32. haftalık yaşta) itibaren deneme yemleri ile beslenmeye başlatılmışlardır. Deneme standart yemleme süreci olan 2 haftalık sürede dahil olmak üzere toplam 6 hafta süreyle yürütülmüştür ve bu süreçte haftanın 2. ve 5. gününde hayvanlardan elde edilen tüm yumurtalarda kalite kontrolü yapılmıştır. Denemede kullanılan damızlık hayvanlar için ışıklandırma programı hayvanların yaşı ve yumurta verimleri dikkate alınarak damızlıkçı firmanın tavsiyesi doğrultusunda uygulanmıştır. Damızlıkçı firma tavsiyesine uygun olarak horozlara önerilen miktarda standart yem verilmiş ve deneme süresince horozların çiftleşme performansları sürekli olarak izlenmiştir.

Deneme başında (muamele yemlemesi başlangıcı, 32. hafta yaş başı), hayvanların canlı ağırlıkları bireysel olarak belirlenmiş, deneme süresince hayvanların günlük yumurta verimi (g/adet, g/tavuk), kümes yumurta verimi (%), yemden yararlanma oranı (g yem tüketimi/g yumurta verimi) hesaplanmıştır. Deneme sonu (35. hafta yaş sonu) canlı hayvan sayısının deneme başı hayvan sayısına oranlanması ile yaşama gücü belirlenmiştir. Deneme başında (deneme rasyonları ile beslenme, 32. hafta yaş başı) tüm hayvanların bireysel olarak canlı ağırlıkları belirlenmiş ve deneme süresince günlük yumurta verimi, kümes yumurta verimi ve yemden yararlanma oranı hesaplanmıştır. Hayvanların yaşama gücü deneme sonu (35. hafta yaş sonu) canlı hayvan sayısının deneme başı canlı hayvan sayısına oranlayarak belirlenmiştir. Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootehni Bölümü, Yemler ve Hayvan Besleme ABD Laboratuvarın da denemede kullanılan rasyonların kuru madde, ham yağ, ham kül, ham protein ve ham selüloz miktarları AOAC (2000) yöntemleri ile yapılmıştır. Organik bağlı mineral katkısının kuluçkalık yumurta kalitesi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla elde edilen yumurtalarda yumurta eni- boyu, kabuk ağırlığı, kabuk kalınlığı ve kabuk kırılma direnci gibi dış kalite ölçütleri belirlenmiştir.

Denemede elde edilen veriler SAS (2000) paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Veriler tesadüf parselleri deneme planına uygun olarak General Linear Model (GLM)'de analiz edilmiştir. Doz denemesi olması nedeniyle ortogonal polinomlarda kontrast tanımlaması yapılarak Regresyon analizi uygulanmış, linear, quadratik ve kübik etki düzeyleri saptanmış, araştırma bulguları her deneme için grup ortalaması, önem seviyesi ve grup ortalamaları arası farkın standart hatası (SED, standard errors of the difference between means, SED) ile beraber verilmiştir.

Bulgular ve Tartışma

Yeme farklı düzeylerde ilave edilen organik esaslı mineral-vitamin katkısının yumurta kalite ölçütleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla denemenin başladığı gün bir kez ve deneme süresince haftada 2

kez yumurta dış kalite ölçümleri yapılmıştır. Haftada iki kez yapılan ölçümlerin ortalaması istatistiki analizlere tabi tutulmuştur.

Otuz iki hafta yaş başında denemeye alınan ve 4 hafta süreyle denemede tutulan damızlık tavuklara ait 28 günlük performans verileri Tablo 4'te, deneme başı yumurta dış kalite değerleri Tablo 5'te, deneme süresi ve deneme sonu dış kalite ölçütlerine ait bulgular Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 4. Broyler damızlık yemlerine eklenen organik bağlı mineral+vit D katkısının damızlıkların performansı üzerine etkisi

Parametre	Özel dizayn mineral/vitamin katkı düzeyi (kg/ton)				SED	İstatistiki Bulgular ¹			
	0	1,0	1,5	2,0		P=	L	Q	C
Kümes yumurta verimi (%)	75,03	76,19	75,4	72,71	0,93	0,19	*	-	-
Yumurta ağırlığı, (g/gün)	47,46	48,93	47,64	45,74	0,70	0,78	-	-	-
Yumurta ağırlığı (g/yumurta)	63,03	64,69	64,23	62,88	0,20	0,01	*	*	
Yumurta kütlesi (g/28 gün)	1320	1353	1333	1301	19,66	0,78	-	-	-
Yumurta verimi (adet/28 gün)	20,94	21,33	21,12	20,36	0,26	0,19	*		
Yem tüketimi (g/tavuk/gün)	163	163	163	163	-	-	-	-	-
Yemden yararlanma oranı (gyem/gyumurta)	3,50	3,38	3,44	3,51	0,05	0,82	-	-	-
Deneme başı canlı ağırlık (g/tavuk)	3841	3844	3850	3853	16,64	0,93			
Canlı ağırlık değişimi(g/tavuk)	+224,0	+222,8	+238,20	+194,40	13,40	0,71	-	-	-
Sayısal yumurta verileri (adet/grup/28 gün)									
Toplam yumurta	1038	1046	1035	1018					
Kırık-çatlak yumurta	68	62	65	62					
Kirli yumurta	31	24	25	29					
Çift sarılı yumurta	5	4	7	6					
Şekli bozuk yumurta	1	1	1	0					
Kuluçkalık yumurta	933	955	937	921					
Ölen tavuk	-	-	-	-					

¹ L: Lineer; Q: Quadratik; C: Kübik etki.

* P< 0.05.

Tablo 5. Broyler damızlık yemlerine eklenen organik bağlı mineral+vit D katkısının broyler damızlık tavuklarda deneme başı yumurta dış kalite analiz bulguları

Ölçüt	Özel dizayn mineral/vitamin katkı düzeyi (kg/ton)				SED	İstatistiki Bulgular ¹			
	0	1.0	1.5	2.0		P=	L	Q	C
Yumurta ağırlığı (g/adet)	62,44	63,07	63,84	61,85	0,42	0,39	-	-	-
Yumurta eni (mm)	44,39	44,62	44,78	44,37	0,09	0,34	-	-	-
Yumurta boyu (mm)	56,52	56,41	56,70	55,98	0,18	0,56	-	-	-
Kırılma direnci (g/cm ²)	3797,8	3785,0	3811,5	3871,5	75,4	0,27	-	-	-
Kabuk kalınlığı (Küt; µm)	330,98	336,68	333,95	328,07	2,29	0,57	-	-	-
Kabuk kalınlığı (Orta; µm)	332,19	339,80	337,98	337,59	2,21	0,43	-	-	-
Kabuk kalınlığı (Sivri; µm)	348,48	349,13	350,76	345,51	2,43	0,74	-	-	-
Kabuk kalınlık ortalama (µm)	337,22	341,87	340,90	333,72	2,04	0,53	-	-	-
Kırık sayısı (adet)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-
Kabuk ağırlığı (g/yumurta)	6,22	6,34	6,44	6,27	0,54	0,64	-	-	-

Tablo 6. Broyler damızlık yemlerine eklenen organik bağlı mineral+vit D katkısının broyler damızlık tavuklarda deneme süresi ve deneme sonu yumurta dış kalite analiz bulguları.

Ölçüt	Özel dizayn mineral/vitamin katkı düzeyi (kg/ton)				SED	İstatistiki Bulgular ¹			
	0	1.0	1.5	2.0		P=	L	Q	C
Birinci Hafta									
Yumurta ağırlığı (g/adet)	65,64	65,56	64,75	63,76	0,48	0,47	-	-	-
Yumurta eni (mm)	45,04	45,13	45,07	44,80	0,11	0,74	-	-	-
Yumurta boyu (mm)	57,61	57,27	57,13	56,71	0,21	0,50	-	-	-
Kırılma direnci (g/cm ²)	3930,2	4154,2	3953,5	3914,0	96,9	0,79	-	-	-
Kabuk kalınlığı (Küt; µm)	328,38	331,47	331,25	327,50	2,61	0,57	-	-	-
Kabuk kalınlığı (Orta; µm)	327,43	331,21	325,69	324,47	2,51	0,43	-	-	-
Kabuk kalınlığı (Sivri; µm)	344,40	342,95	340,22	345,50	2,57	0,74	-	-	-
Kabuk kalınlık ortalama (µm)	333,40	335,21	332,39	332,49	2,33	0,97	-	-	-
Kabuk ağırlığı (g/yumurta)	6,53	6,58	6,59	6,47	0,83	0,51	-	-	-
Kırık-Çatlak yumurta sayısı (adet)	0,02	0,03	0,11	0,06	0,02	0,29	-	-	-
İkinci Hafta									
Yumurta ağırlığı (g/adet)	64,07	66,20	64,78	62,39	0,54	0,11	-	-	-
Yumurta eni (mm)	45,00	45,56	45,17	44,82	0,11	0,12	-	-	-
Yumurta boyu (mm)	56,79	57,73	57,18	56,00	0,23	0,08	-	-	-
Kırılma direnci (g/cm ²)	3619,6	3953,7	3667,9	3724,0	70,0	0,29	-	-	-
Kabuk kalınlığı (Küt; µm)	323,48	320,32	303,53	315,32	2,30	0,01	*	-	*
Kabuk kalınlığı (Orta; µm)	320,77	317,66	305,65	310,70	1,92	0,02	*	-	-
Kabuk kalınlığı (Sivri; µm)	341,45	334,29	322,20	327,32	2,29	0,02	**	-	-
Kabuk kalınlık ortalama (µm)	328,57	324,09	310,46	317,78	1,94	0,01	**	-	-
Kabuk ağırlığı (g/yumurta)	6,31	6,45	6,43	6,27	0,34	0,21	-	-	-
Kırık sayısı (adet)	0,06	0,03	0,02	0,03	0,01	0,29	-	-	-
Üçüncü Hafta									
Yumurta ağırlığı (g/adet)	62,31	63,21	64,55	63,20	0,42	0,70	-	-	-
Yumurta eni (mm)	44,44	44,56	44,90	44,54	0,09	0,22	-	-	-
Yumurta boyu (mm)	56,86	57,18	57,48	57,39	0,18	0,51	-	-	-
Kırılma direnci (g/cm ²)	3679,1	3943,6	3691,0	3685,4	76,32	0,06	*	*	-
Kabuk kalınlığı (Küt; µm)	320,45	323,76	315,15	320,15	2,29	0,01	*	-	*
Kabuk kalınlığı (Orta; µm)	315,74	321,84	311,33	316,46	2,21	0,55	*	-	-
Kabuk kalınlığı (Sivri; µm)	334,62	338,37	334,65	337,95	2,43	0,90	-	-	-
Kabuk kalınlık ortalama (µm)	323,60	327,9	320,37	324,85	2,15	0,54	-	-	-
Kabuk ağırlığı (g/yumurta)	6,48	6,65	6,52	6,41	0,14	0,03	*	-	-
Kırık-Çatlak yumurta sayısı (adet)	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,29	-	-	-
Dördüncü Hafta									
Yumurta ağırlığı (g/adet)	62,61	64,41	63,25	62,74	0,48	0,28	-	-	-
Yumurta eni (mm)	44,32	44,89	44,89	44,52	0,65	0,22	-	-	-
Yumurta boyu (mm)	56,85	57,04	56,98	57,23	0,21	0,90	-	-	-
Kırılma direnci (g/cm ²)	3719,78	3913,11	3919,50	3644,76	96,92	0,04	*	*	-
Kabuk kalınlığı (Küt; µm)	330,88	323,68	325,45	318,60	2,61	0,45	-	-	-
Kabuk kalınlığı (Orta; µm)	321,66	319,51	320,10	315,69	2,51	0,55	-	-	-
Kabuk kalınlığı (Sivri; µm)	347,84	334,24	343,10	331,09	2,57	0,16	-	-	-
Kabuk kalınlık ortalama (µm)	333,46	325,81	329,55	321,79	2,30	0,37	-	-	-

)									
Kabuk ağırlığı (g/yumurta)	6,17	6,83	6,64	6,27	0,03	0,01	*	*	-
Kırık-Çatlak yumurta sayısı (adet)	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01	0,38	-	-	-

¹ L: Lineer; Q: Quadratik; C: Kübik etki.

* P<0.05, ** P<0.01.

Deneme sonu itibarıyla yumurta verimi, yumurta ağırlığı, performans ölçütleri bakımından muamele etkisi istatistiki olarak önemli (P<0.05) bulunmuş, özellikle 1,0 kg/ton düzeyinde verilen organik bağlı mineral+vit D katkısı yumurta verimini, yumurta ağırlığını, toplam yumurta kütlelerini artırmış, yemden yararlanma oranını ise rakamsal olarak iyileştirmiştir (Tablo 4). Yumurta kabuk kalitesini olumlu etkileyen özel katkı, kırık-çatlak ve kirli yumurta sayısını azaltmış, kuluçkalık özelliğe sahip yumurta sayısını ise artırmıştır.

Broyler damızlık tavuk yemlerine farklı düzeyde ilave edilen organik bağlı mineral-vitamin katkısı; tavuklarda yumurta verimi, yumurta ağırlığı ve 28 günde elde edilen toplam yumurta kütlelerini olumlu yönde etkilemiştir. Bu etki 1,5 kg/ton düzeyine göre 1,0 kg/ton düzeyinde daha net olarak gözlenirken, 2,0 kg/ton düzeyinde negatife dönmüştür. Bu bulgular, optimum performans için hazırlanan katkının standart iz mineral ve vitamin premiksleri içeren broyler damızlık tavuk yemlerinde 1,0 kg/ton düzeyinde ilave kullanımının daha efektif sonuçlar üreteceğini göstermektedir. Özellikle kuluçkalık özelliğe sahip yumurta sayısında ve yumurta büyüklüğündeki artışın kuluçka faaliyeti sonucu elde edilecek civcivlerin sayısını ve ağırlığını da olumlu yönde etkileyeceğini göstermektedir.

Mevcut çalışmada elde edilen bulgulara göre, yeme organik bağlı mineral+vit D katkısı ikinci haftadan itibaren kabuk özelliklerini etkilemeye başlamış yumurta ağırlığında, kabuk ağırlığında ve kabuk direncinde artış gözlenmiş, bu artış 1,0 kg/ton düzeyinde maksimize olduğu belirlenmiştir. Ancak, 2,0 kg/ton düzeyinde herhangi bir artış kaydedilmemiş, hatta bu dozda yumurta kalitesinde bir kısım kayıplar olduğu belirlenmiştir (Tablo 5 ve 6). Yapılan istatistiki analizde organik iz mineral katkısının yumurta kabuk kalitesi üzerine linear ve quadratik etkiye sahip olduğu görülmüştür. Buna göre organik bağlı mineral+vit D katkısı 1-1,5 kg/ton düzeyinde olumlu etkiye sahipken, 2 kg/ton düzeyinde etkisiz kaldığı veya olumsuz yönde etkiye sahip olduğu görülmüştür. Pek çok biyolojik parametrede olduğu gibi optimal besleme dozunun aşımı yumurta kalitesinin de olumsuz etkilendiğine işaret etmektedir. Bunda yüksek dozun neden olduğu antagonist etki ve muhtemelen buna bağlı fizyolojik dengenin bozulması etkilidir. Özellikle 1,0 kg/ton düzeyinde tespit edilen olumlu etkinin iz minerallerin ve vitamin D3'ün yumurta kalitesi üzerine olumlu etkisine bağlı olarak geliştiğini göstermektedir. Kullanılan katkı içinde önemli düzeyde yer alan mineral ve iz mineral kaynakların biyolojik yararlılığı yüksek organik formdadır. İz minerallerde özellikle manganez ve çinko yumurta kabuğuna direnç veren organik matriksin teşekkülünde büyük önem taşımaktadır. Bu iz minerallerden birinin veya her ikisinin yetersizliği kabuk organik matriksin formasyonu, kabuk oluşumu ve kalitesi ile yumurta verimini olumsuz etkilemektedir. Çinkonun, yumurta kabuğunun kalsiyum dışında diğer önemli bileşeni olan karbonatın oluşumu için gerekli enzim olan karbonik anhidrazın yapısına iştirak

ettiği uzun yıllardır bilinmektedir. Konuyla ilgili daha önce yürütülen araştırmalarda da çinkonun yumurta kabuk kalitesi üzerine olumlu etkisi bildirilmiştir (Zhang et al., 2017). Broyler damızlıklarda rasyonun çinko içeriğine bağlı olarak yumurta kalitesi (Amen ve Al Daraji, 2011), yumurta verimi ve yemden yararlanma oranını iyileştirdiği raporlanmıştır (Amen ve Al-Daraji, 2012)

Mevcut çalışmada yeme 1,0 kg/ton düzeyinde yapılan organik bağlı mineral/vitamin D katkısı ile kabuk kalitesindeki iyileşme yanında istatistiki olarak olmasa da rakamsal olarak yumurta ağırlığında 1-2 gramlık bir artış gözlenmiştir. Bu artışın rasyon içeriğinde yer alan iz minerallerin bir kısmının (çinko, bakır, manganez) metionin şelatı olması nedeniyle rasyona dolaylı olarak yapılan metionin ve glisin takviyesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Rasyon metionin düzeyi ile yumurta büyüklüğü ve yumurta (ak ve sarı) protein içeriği arasında pozitif bir ilişki olduğu uzun yıllardır bilinmektedir (Shafert ve ark., 1996). Denemeye konu katkı maddesi içeriğinde yer alan iz mineral şelatlarının temelde metionin esaslı olduğu dikkate alınırsa, katkı maddesi ile rasyona metionin takviyesi de yapılmaktadır. Ayrıca kabuk organik matriksinin temel ögesi olan kollajenin yapısında yer alması nedeniyle metionin yanında glisinin de büyük önem taşıdığı bilinmektedir (Kutlu, 2017). Bu tür katkıların ilave kullanımı ile ekstra olumlu etkiler elde edilmesi mümkün olduğu gibi, spekt değerleri tanımlandığı takdirde metionin içeriğine sahip hammadde olarak rasyonda kullanımı durumunda; rasyon içeriğinde daha az metionin kullanımına ve rasyonda dolaylı olarak ekonomi yaratılmasına da imkân sağlayabilecektir.

Yaşlı yumurtacı tavuk rasyonlarına organik formda çinko, bakır ve manganez katkısı ile broyler damızlıklarda %100 inorganik mineraller yerine %60 inorganik ve %40 organik formda çinko, bakır ve manganez kullanımının hayvanlardaki yumurta kabuk ağırlığı, yumurta kabuk kalınlığı ve erken dönem embriyo ölümlerini azalttığı bilinmektedir (Favero ve ark., 2013). Mevcut çalışmada yumurta kalitesinin iyileşmesine işaret eden en önemli parametrelerden biri olan kabuk direncindeki artış muamele gruplarında ikinci haftadan itibaren dikkat çekici özellik kazanmıştır. Yumurta kabuk kalınlığında ciddi bir artış olmadan, kabuk ağırlığındaki ve direncindeki artış, yumurta kabuğunun özgül ağırlığında bir artışa ve kalsifikasyonda iyileşme ile kabuğun mukavemetini artırıcı yönde sertleştiğine işaret etmektedir. Katkı içeriğinde yer alan tüm besin maddeleri kabuk kalitesini; kabukta organik matriks oluşumunu iyileştirici ve kalsifikasyonu düzenleyici yönde etkiye sahiptir.

Yumurtanın büyümesi yanında direncinin artmasına bağlı olarak kabuk kalitesinin de yükselmesi iz mineral-metionin-glisin şelatlarına bağlı olarak gözlenen ekstra olumlu bir etki olarak algılanmıştır. Bilindiği gibi yumurtanın büyümesine bağlı olarak kabuk incilmesi ve direncin düşmesi ile kırık-çatlak yumurta sayısında artış doğal kabul edilmektedir. Sıcaklık stresi etkisi altında ise yumurta küçülmekle birlikte yumurta kabuğu oluşumu için gerekli karbonat üretimindeki azalmaya bağlı olarak kabuk direncinde azalma, kırık çatlak sayısında artış üretim sürecinde en önemli sorunlardan biri olarak görülmektedir (Ajakaiye ve ark., 2011, Kilic ve Simsek, 2013). Özellikle sıcaklık stresi altında yumurta kabuk kalitesindeki kayıpların önlenmesine yönelik çalışmalarda pek çok besin maddesi denenmiş (Saleh ve ark., 2020; Fathi et al, 2018), yeme Vitamin C ilavesi yanında sodyum bikarbonat

ilavesi de kayda değer olumlu etkiler yaratmıştır. Mevcut çalışmada normal koşullarda elde edilen yumurta kalitesindeki artışın yüksek sıcaklık altında da gözlenebileceği, hatta bu koşullarda daha önemli olacağı düşünülmektedir.

İçeriğinde çinko-metionin, manganez-metionin, bakır-metionin şelatları yanında demir-glisin şelatı, humat-fosfor şelatı ile organik asit-kalsiyum tuzu ve vitamin D₃ içeren katkı, yumurta kabuk kalitesini iyileştirici yönde etkilere sahip bu besin maddelerince konsantre yapısı ile özellikle damızlık yumurta üretiminde katma değer sağlayıcı potansiyel taşımaktadır. Yemdeki kalsiyum yumurta kabuğu sentezi için yeterli olmayıp aynı zamanda vitamin D'ye de ihtiyaç duyulmaktadır. Bağırsak lümeninde emilimi bekleyen kalsiyum, D vitamini vasıtasıyla bağırsaktaki proteinlerin yapısına girerek emilmektedir ayrıca D vitamini kalsiyumu emildikten sonra vücudun farklı dokuları ve organlarına taşımada önemli göreve sahiptir (Lesson ve Summers, 2001). Kaliteli kalsiyum (bağırsaklardan emilim oranı yüksek organik esaslı) ve bağırsaklardan kalsiyum emilimini ve kan yoluyla ilgili dokulara taşınmasını destekleyen D3 vitamini içeren katkı, yumurta kabuk kalitesini iyileştirici çok yönlü (mineral/iz mineral/vitamin) etki için formüle edilmiş, mevcut deneme ile de bu etkinin elde edildiği gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen bulgular ayrıca, standart iz mineral premikslerinde kullanılmakta olan inorganik esaslı iz elementlerin ve vitamin premikslerinde kullanılmakta olan D3'ün (3.500/5.000 IU/kg yem) kullanım miktarlarının yumurta kabuk kalitesini maksimize etmede yeterli olmadığı, standart premikslere ilave olarak yeme organik bağlı mineral ve vitamin D3 takviyesinin damızlık tavuklarda yumurta kalitesini iyileştireceğini göstermektedir.

Sonuç

Broyler damızlık tavuk yemlerine farklı düzeylerde ilave edilen özel dizayn organik esaslı mineral-vitamin katkısının yumurta kalite ölçütlerini iyileştirici yönde etkiye sahip olduğu, özellikle ton yeme 1.0 kg/ton düzeyinde kullanımının yumurta verimini, büyüklüğünü ve yumurta kabuk direncini artırdığı, kırık-çatlak yumurta sayısını azalttığı, kuluçkalık özelliğe sahip yumurta sayısını ise artırdığı saptanmıştır. Çıkan her bir civcivin piliç eti üretimine getirisi dikkate alındığında, broyler damızlıklarda yumurta kalitesi artışı ile önemli kazanımlar sağlanabileceği görülmüştür. Kabuk mukavemeti bakımından daha kaliteli yumurta, daha yüksek sayıda kuluçkalık özellikte yumurta, kuluçka başarısı ve çıkış gücü anlamı da taşımaktadır. Organik bağlı mineral+vitamin D katkısı ile elde edilecek bu katma değer normal sıcaklıkta ve kabuk kalite sorunlarının çok daha sık yaşandığı yüksek sıcaklıklarda önemli olacağı düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacı Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranında katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Teşekkür

Bu alışma FBA-2014-2449 no'lu Bireysel Araştırma Projesi olarak Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Verilen maddi destek için teşekkür ederiz.

Kaynakça

- Ajakaiye JJ., Perez-Bello A., Mollineda-Trujillo A. Impact of heat stress on egg quality in layer hens supplemented with l-ascorbic acid and dl-tocopherol acetate. *Vetinarsky Arhiv* 2011; 81: 119-132.
- Amen MHM., Al-Daraji HJ. Zinc improves egg quality in Cobb500 broiler breeder females. *Int. Journal of Poultry Science* 2011; 10: 471-476.
- Amen MHM., Al-Daraji HJ. Effect of dietary zinc on productive performance of broiler breeder chickens. *International Journal of Applied Poultry Research* 2012; 1(1): 5-9.
- Anonim. Piliç eti sektör raporu. Üretim, Tüketim, Dış Ticaret, Sorunlar, Görüşler 2014. Besd-Bir, Beyaz Et Sanayicileri ve Damızlıkılar Birliği. Ankara.
- Anonim. Türkiye Kanatlı Eti Üretimi. 2017. http://www.besd-bir.org/assets/documents/Tyrkiye_kanatli_eti_yretimi.pdf. İnternet erişimi; 14.10.2017.
- AOAC. Official Method of Analysis, 17th ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington (USA). 2000.
- Atik Z., Ceylan N. Yumurta kabuk kalitesine mineral maddelerin etkisi. *Teknik Tavukçuluk Dergisi* 2009; 8: 50-57.
- Fathi M., Al-Homidan I., Al-Dokhail A., Ebeid T., Abou-Emera O., Alsagan A. Effects of dietary probiotic (*Bacillus subtilis*) supplementation on productive performance, immune response and egg quality characteristics in laying hens under high ambient temperature. *İtalian Journal of Animal Science* 2018; 17(3): 804–814
- Favero A., Vieira SL., Angel CR., Bess F., Cemin HS., Ward TL. Reproductive performance of Cobb 500 breeder hens fed diets supplemented with zinc, manganese, and copper from inorganic and amino acid-complexed sources. *Journal Applied Poultry Research* 2013; 22: 80-91.
- Kilic I., Simsek E. The effects of heat stress on egg production and quality of laying hens. *Journal of Animal and Veterinary Advances* 2013; 12: 42-47.
- Kutlu HR. Tavukların beslenmesi. In: *Tavukçuluk Bilimi: Yetiştirme, Besleme, Hastalıklar*. 2014. Edits. Türkoğlu, M., Sarıca, M, Genişletilmiş 4. Basım, Bey Ofset Matbaacılık, 651 sayfa, Ankara.

- Kutlu HR. Tavukların Beslenmesi. In: Tavukçuluk Bilimi: Yetiştirme, Besleme, Hastalıklar. Edits. Türkoğlu, M., Sarıca, M, Genişletilmiş 4. Basım, Bey Ofset Matbaacılık, 2018, 651 sayfa, Ankara
- Kutlu HR. Yumurta kabuk kalitesi ve iyileştirme yolları. Yumurta Bülteni, Mart, 2017, Sayı 37, Sayfa: 8-11.
- Kutlu HR., Çelik L. Yemler bilgisi ve yem teknolojisi. Ders Kitabı. Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi. Genel Yayın No:266, Ders Kitapları Yayın No:A-86, 2016.Adana.
- Leeson S., Summers JD. Scott's nutrition of the chicken. 4th Edit. University Books, PO Box 1326, Guelph, Ontario, Canada N1H 2001.6N8, 591 p.
- Nys Y. Recent developments in layer nutrition for optimising shell quality. 2001.Pages 42–52 in Proc. 13th European Symposium on Poultry Nutrition. Blankenberge, Belgium.
- Roque L., Soares MC. Effects of eggshell quality and broiler breeder age on hatchability. Poultry Scienci 1994; 73: 1838–1845.
- Saleh AA., Eltantawy MS., Gawish EM., Younis HH., Amber KA., El-Moneim A., Ebeid TA. Impact of dietary organic mineral supplementation on reproductive performance, egg quality characteristics, lipid oxidation, ovarian follicular development, and immune response in laying hens under high ambient temperature. 2020. Biological trace element research, 195(2): 506-514.
- SAS. User's Guide: Statistics, Version 8.0 Edition. SAS Institute, , 2000, SAS Inst, Cary, (USA).
- Shafert DJ., Carey JB., Prochaska JF. Effect of dietary methionine intake on egg component yield and composition. Poultry Science 1996; 75(9): 1080-1085.
- Uzun Y. Şahsi görüşme. Garip Tavukçuluk Gıda ve Yem San. Tic. A.Ş. Adana. 2018.
- Zhang YN., Zhang HJ., Wang J., Yue YH., Qi XL., Wu SG., Qi GH. Effect of dietary supplementation of organic or inorganic zinc on carbonic anhydrase activity in eggshell formation and quality of aged laying hens. Poultry Science 2017, 96: 2176–2183.

Effects of *Gundelia dersim* Exosome-Like Nanoparticles on Cell Viability in Human Colon and Lung Cancer Cell Lines

Fazilet ERMAN^{1*}, Gül KAYA², Semra TÜRKÖĞLU³

^{1,2,3} Health Sciences Faculty, Department of Nutrition and Dietetic, Firat University, 23119, Elazig, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0001-5181-4053>

²<https://orcid.org/0000-0001-5181-4053>

³<https://orcid.org/0000-0001-7682-0513>

*Corresponding author: ferman@firat.edu.tr

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 12.08.2022

Accepted: 02.02.2023

Published online: 05.07.2023

Key words:

Gundelia dersim

Exosome

Cancer

Cell viability

Exosomes are nano sized (30-100 nm) bioactive vesicles that constitute the smallest subgroup of extracellular vesicles (EVs). They have properties such as transporting genetic materials, maintaining intercellular communication, regulating immunity, and transmitting signals. Although plant-derived nanoparticles, which exhibit a wide range of therapeutic potential, have not been studied as extensively as in mammalian cells, there is an increasing number of research supporting their cross-kingdom effects. This study aims to investigate the cytotoxic effects of exosome-like nanoparticles isolated from the *Gundelia dersim* plant (GdENs), which is endemic to Turkey, on cell viability in human lung cancer (A549) and human colon cancer (HCT 116) cell lines. The isolated GdENs were imaged through nanoparticle tracking analysis (NTA). Protein analysis was performed with BCA (Bicinchoninic acid). The nanoparticles were applied on A549 and HCT116 cell lines. By conducting a Water-soluble tetrazolium salt-1 (WST-1) assay, the cytotoxic effect on these cell lines was studied. According to our findings, the increasing concentrations of isolated GdENs on, demonstrated cytotoxic effects by reducing cell viability in HCT 116 cell lines at 75, 100 and 250 µg/mL within 24, 48 and 72 hours. In A549 cell lines, it was determined that nanoparticles exhibited cytotoxic effects at 24 hours in all concentration units, but did not exhibit any cytotoxic effect by increasing cell viability at 72 hours. In conclusion, GdENs are thought to have therapeutic potential as an anticarcinogen if supported by more comprehensive studies.

Gundelia dersim Eksozom-Benzeri Nanopartiküllerin İnsan Kolon ve Akciğer Kanseri Hücre Hatlarında Hücre Canlılığı Üzerine Etkileri

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 12.08.2022

Kabul tarihi:02.02.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Gundelia dersim

Eksozom

Kanser

Hücre canlılığı

Eksozomlar; kalıtsal meteryal taşıma, hücreler arası iletişimi sağlama, bağışıklığı düzenleme ve sinyal iletmeye gibi özelliklere sahip olan ekstrasellüler veziküllerin (EV) en küçük alt grubunu oluşturan, nano boyutlardaki (30-100 nm) biyoaktif keseciklerdir. Geniş bir terapötik potansiyel sergileyen bitki türevli nanopartiküller, memeli hücrelerindeki kadar çok çalışılmamış olsa da bunların cross-kingdom etkilerini destekleyen araştırmaların sayısı giderek artmaktadır. Bu çalışmanın amacı; Türkiye için endemik olan *Gundelia dersim* bitkisinden izole edilen eksozom benzeri nanopartiküllerin (GdEN) insan akciğer kanseri (A549) ve insan kolon kanseri (HCT 116) hücre hatlarındaki hücre canlılığı üzerine sitotoksik etkilerini araştırmaktır. İzole edilen GdEN'ler, nanopartikül izleme analiziyle (NTA) görüntülenmiştir. BCA

(Bikinkoninik asit) ile protein analizi yapılmıştır. Nanopartiküller A549 ve HCT116 hücre hatlarına uygulanmıştır. Suda çözünür tetrazolyum tuzu-1 (WST-1) analizi yapıp bu hücre hatlarında GdEN'lerin sitotoksik etkisine bakılmıştır. Bulgularımıza göre, GdEN'lerin artan konsantrasyonları HCT 116 hücre hatlarında 24, 48 ve 72 saatte 75, 100 ve 250 µg/mL'de hücre canlılığını azaltarak sitotoksik bir etki göstermiştir. A549 hücre hatlarında ise nanopartiküllerin, tüm konsantrasyon birimlerinde 24 saatte sitotoksik etki gösterdiği, 72 saatte ise hücre canlılığını arttırarak sitotoksik etki göstermediği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, GdEN'lerin daha ileri çalışmalarla desteklenmesi durumunda anti kanserojen etki gösterebileceği düşünülmektedir.

To Cite: Erman F., Kaya G., Türkoğlu S. Effects of *Gundelia dersim* Exosome-Like Nanoparticles on Cell Viability in Human Colon and Lung Cancer Cell Lines. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1408-1420.

1. Introduction

Gundelia dersim is a thick perennial plant with a milky latex, often called “Kereng” or “Kenger”. The leaves are single-stemmed with strong-toothed thorns. The capitulum has few flowers, and it is morphologically homogeneous and discoid, densely concentrated in the head similar to *Eryngium* L. It is an endemic plant known for its milky gum-like secretion in the Tunceli region of Turkey (Figure 1). This secretion is used in ice cream production, for stomach disorders such as gastritis, ear disorders, to strengthen the jaw, and for chewing problems (Açar et al., 2021). Various species of the genus *Gundelia* have been used in traditional medicine systems to treat human diseases (gastric pain, vitiligo, chest pain, bronchitis, heart stroke, liver diseases, diarrhea, diabetes), and some species are found to harbour anti-cancer properties in their phytochemistry (Abu-Lafi et al., 2019; Dalar et al., 2019, Ertas et al., 2021).



Figure 1. *Gundelia dersim* plant (Açar et al., 2021)

The cell's ability to perform many tasks simultaneously in multicellular organisms is possible through intercellular communication. Extracellular vesicles (EVs) are nanovesicles heterogeneously released by eukaryotic cells and known to have important biological functions such as signal transduction, intercellular communication, immune regulation and genetic material transport. Exosomes constitute the smallest sub-group of EVs. They are bioactive vesicles of 30-100 nm size that can be obtained

from all body fluids (Kahraman et al., 2014; Ersöz et al., 2016; Yıldırım, 2018; İnanır and Ekici 2020, Nemati et al., 2022).

Exosomes are more common in mammalian cells. However, with recent studies, exosome-like nanoparticles have been obtained from many fruits and plants. Some examples of these sources include grapes, grapefruit, ginger, carrots, lemon, and blueberry. An increasing number of both in vivo and in vitro studies have been conducted to elucidate the roles of plant-derived exosome-like nanoparticles (PENs) in diseases and health (Taylor and Gerchel-Taylor, 2008; Yıldırım, 2018; İnanır and Ekici, 2020; Kameli et al., 2021). In a study examining the effect of grape EVs on intestinal stem cells, it was reported that oral administration of these EVs might provide protection from dextran sulfate sodium (DSS)-induced colitis in mice (Ju et al., 2013). In a similar study where ginger-derived EVs were administered to mice with DSS-induced colitis, it was presented that ginger-derived nanoparticles were mainly taken up by intestinal epithelial cells and macrophages and were nontoxic. At the same time, using different mouse models of colitis, these nanoparticles were reported to reduce acute colitis, enhance intestinal repair and prevent chronic colitis and colitis-related cancer (Zhang et al., 2016).

Moreover, it was reported that EVs isolated from *Dendropanax morbifera* and *Pinus densiflora* plants could exhibit cytotoxic effects on tumor cells (Kim et al., 2020). In another study, citrus-lemon-derived nanovesicles were reported to inhibit cancer cell proliferation in various tumor cell lines (Raimondo et al., 2015). The enormous therapeutic applications of PENs, such as their anti-carcinogenic and anti-inflammatory effects, their role in cell-to-cell communication and regulation of intestinal homeostasis, have become an area of interest in the field of biomedicine (Rome, 2019). A study of exosome-like nanoparticles derived from edible tea flowers has shown that these nanovesicles cause mitochondrial damage, cell cycle cessation, cell apoptosis, microbiota modulation, and they inhibit the growth of breast tumours and lung metastasis (Chen et al., 2021). Research on exosomes from wheat derivatives (*Triticum aestivum* L.) has demonstrated the wound healing properties of exosomes using both in vitro and in vivo approaches (Koçak, 2021). Although it has been suggested that PENs mediate cross-kingdom communication, the detailed mechanisms about their roles in pathogenic processes have not yet been fully elucidated. (Kim et al., 2022).

The aim of this study was to evaluate the putative therapeutic potential of exosome-like nanoparticles isolated from the *G. dersim* plant in human lung cancer (A549) and colon cancer (HCT 116) cells using an in vitro approach. *G. dersim* is an endemic plant for Turkey and a study examining the effects of plant exosomes on cancer has not been done before. Therefore, every study to be done on this subject will be the first and will be illuminating about the characteristics of the plant. It will contribute significantly to the development of new drugs as an alternative treatment option for cancer, which is one of the most serious and increasingly widespread problems of today.

2. Materials and Methods

2.1. Exosome Isolation

The *Gundelia dersim* plant was collected from Tunceli – Mazgirt (Gürbüzler road, Tunceli 14,2 km, 1390 m, 39°6'44" N / 39°42'30" E, 01,06.2021). The plant was ground in a mixer, and the mixture was filtered through a filter paper. The extract was centrifuged for 10 minutes at 1000 x g, 10 minutes at 20000 x g, and 30 minutes at 20 000 x g respectively, at room temperature. After each stage, the pellet was removed, and the supernatant was collected. Following the last centrifugation, the supernatant was filtered with a 0.22 µm filter. The PEG-DEX (Polyethylene Glycol- Dextran) solution that is used in the Aqueous two-phase systems (ATPS) isolation method (Kırbaş et al., 2019) was added at a 1:1 ratio (22.5 mL of PEG-DEX for 22.5 mL of extract). A wash solution with a 1:1 ratio (ATPS isolation solution with distilled water) was prepared for the washing process. The mixture was centrifuged at 1000 x g for 10 minutes at 4 °C. The wash solutions with buffered samples were centrifuged at 1000 x g for 10 minutes. 80% of the top phase was discarded. Wash solution at the same amount of the discarded part (36 mL) was added, and the solution was centrifuged at 1000 x g for 10 minutes at 4 °C. Repeating the washing process, the part above the phase line was discarded. The *G. dersim* exosomes obtained were stored at -20 °C.

2.2. Nanoparticle Tracking Analysis (NTA)

The determination of exosome amount and dimensional distribution is calculated by a blue laser beam at 488 nm via Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) (Özkan et al., 2021). GdENs were diluted 1:1000 with sterile nuclease-free water before measurements. The samples were placed in the chamber of the test device (Nanosight NS300 (Malvern, UK)) and a video was recorded at 25 frames/s. The video was evaluated by the NTA software version 3.3.301 Nanosight. For each exosome, the two-dimensional Stokes-Einstein equation was used at least 5 times to analyze the particle size of exosomes and Brownian motions and particle motion velocities were utilized. Additionally, Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) was used to evaluate the particle size of isolated exosomes.

2.3. Protein Analysis with BCA

The protein concentration was determined by using the BCA protein analysis (Thermo Fisher) kit. Bovine Serum Albumin (BSA) was used as standard. Serial dilutions of the standard were prepared. Exosomes were diluted at a 1:5 ratio (5 µL of exosomes, 20 µL of H₂O). Water was used as a blank and 10 µL of diluted exosome, water and standards were added in wells. Next, B and A solutions were mixed at a 1:50 ratio, and 200 µL of the mixture was supplied to each well. The plate was incubated for 30 minutes (CO₂ incubator). Absorbances were read at 570 nm in a spectrophotometer (Thermo Scientific, USA).

2.4. Cell Lines and Passaging

The human colon cancer (HCT116) and human lung cancer (A549) cell lines were bought from ATCC (American Type Culture Collection). Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM: High-glucose, glutamine) was used as the culture medium of the cell lines, and this medium was enriched with 10% (V/V) fetal bovine serum (FBS) and 1% (V/V) PSA (10.000 units/mL of penicillin, 10.000 µg/mL of streptomycin, 25 µg/mL of amphotericin B). The cells were incubated in the humidified 37°C incubator with 5% of CO₂ (Özkan et al., 2021). As the first step of the transition of the adhering cells, the surface of the bottles was washed with Ca²⁺ and Mg²⁺-free 1 x DPBS (Dulbecco's phosphate-buffered saline solution). The cell-surface interaction was separated with 0.025 % (W/V) trypsin for 3-5 minutes at 37°C. The detached cells were collected on the live cell culture and centrifuged at 1300 rpm for 5 minutes. The pellet was dissolved in the live cell culture. DMEM with exosome-depleted FBS (%10) was used for the exosome treatment. To determine the number of cells per unit volume, 10 µL of cells with media were added to the hemocytometer (Hausser Scientific, Horsham, Pennsylvania, USA) and the cells in the 4 outer squares were counted under the microscope. To determine the average number in each square, the value resulting was divided by 4. The number of cells counted in the 4x4 area is the amount of cells in 0.0001 mL, so the result was multiplied by 10⁴ to find the number of cells per milliliter. The value resulting was also multiplied by 10 (dilution factor) to obtain the final number of cells per milliliter.

2.5. Treatment with Exosomes and WST-1 Assay Analysis

100 µL of PBS was placed to each of the edge wells of a 96 well plate. 100 µL (5000 cell) of cell suspension with media (DMEM) were cultured into each well, and the plate was kept in the CO₂ incubator. Twenty four later, the preparation of the cell culture, the media in the wells were removed, and fresh media (DMEM) was added to control groups (150 µL to each well). 150 µL of exosomes with media ranged between 25-250 µg/mL, was added into the control groups, and they were left for incubation (CO₂ incubator) (Kocak et al., 2016). Exosome concentration was determined by NTA. Following the exosome treatment for 24, 48, 72 h; the excess part was discarded leaving 90 µL in the wells. 10 µL of WST-1 stain was added to each well, and the plate was incubated for 30 minutes (CO₂ incubator). Measurements were made in the spectrophotometer device (at 540 nm wavelength). Four independent tests were performed to create the growth percentage against control cells while cell viability was calculated as a percentage based on the measured absorbance values.

2.6. Statistical Analysis

Statistical analysis of the data was performed using two-way ANOVA and IBM SPSS Statistics software (v 22.0, IBM, Armonk, NY, USA). P < 0.05 was considered statistically significant. Datas were evaluated at 95% confidence interval.

3. Results

3.1. Nanoparticle Tracking Analysis (NTA)

Isolated GdENs were characterized based on their size and morphology. According to Figure 2, the diameters of the particles are between 30 nm to 230 nm. This finding is in line with the literature (Raposo and Stoorvogel, 2013). Since the contents of nanoparticles may vary, they are distinguished by their distinct size and morphology. According to the results, D10 (particle diameter corresponding to 10% cumulative small size distribution) was 79,4, D50 (the median diameter of particle size distribution) was 113,8, and D90 (the particle diameter corresponding to 90% cumulative small particle size distribution) was 163.8 nm. Nanoparticle concentrations were obtained as $2,53 \times 10^{12}$ particles/mL. The mean mode size was 109.1 ± 3.2 nm. The resulting graphs are demonstrated in Figure 2 and Figure 3.

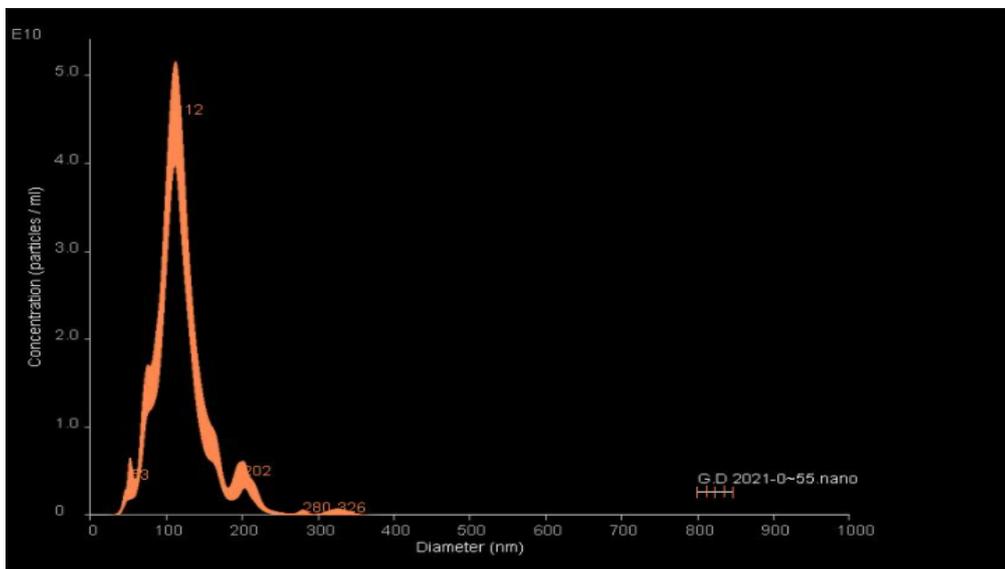


Figure 2. Concentration/Diameter Graph of Nanoparticles

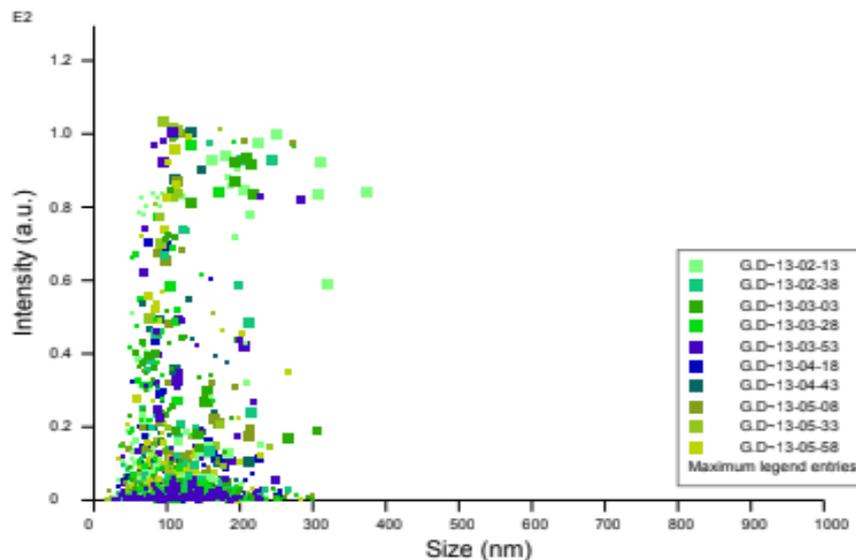


Figure 3. Intensity/Size Graph of Nanoparticles

3.2. Protein Analysis

The protein content of nanoparticles was calculated as 0.3875 µg/mL using the standard curve obtained from serial dilutions of Bovine Serum Albumin, which is used as a standard. The BCA test is a widely used colorimetric method to estimate the protein concentration in samples (Morton and Evans, 1992). The proteins detected in the tests are important indicators of the existence of GdENs.

3.3. Cell Viability (WST-1) Analysis

To determine the toxic dose of the exosomes like nanoparticles obtained from *Gundelia darsim* on cancer cells, a cell viability test was performed by employing a WST-1 assay test. The operation principle of WST-1 depends on the division of tetrazolium salt by a cellular mitochondrial dehydrogenase to form a formazan (Yin et al., 2013). The increase in cell viability increases the number of mitochondrial dehydrogenases, thus a saturated colour becomes generated. With this method, cell viability is measured through colorimetric ways (Koçak, 2021). The cell viability of the treated cells was calculated according to the viability of control cells.

In response to increasing doses of GdENs and treatment time periods, the cell viability of the HCT116 cell line was evaluated relative to control cells (n=4). A decrease of 20-30% at 100 and 250 µg/mL concentrations occurred in the 24-hour incubation period in the HCT116 cell line compared to control cells. For the 48-hour incubation at 75, 100, and 250 µg/mL concentrations, the decrease was 30-40%, while it was 10-30% in the 72-hour incubation at 75, 100 and 250 µg/mL concentrations. At the HCT116 cell line, no cytotoxic effect was observed at 24, 48, and 72 hours and 25 and 50 µg/mL, however, a significant cytotoxic effect ($p < 0.05$) was observed by reducing the cell viability by a mean ratio of 25% at 75, 100 and 250 µg/mL (Figure 4).

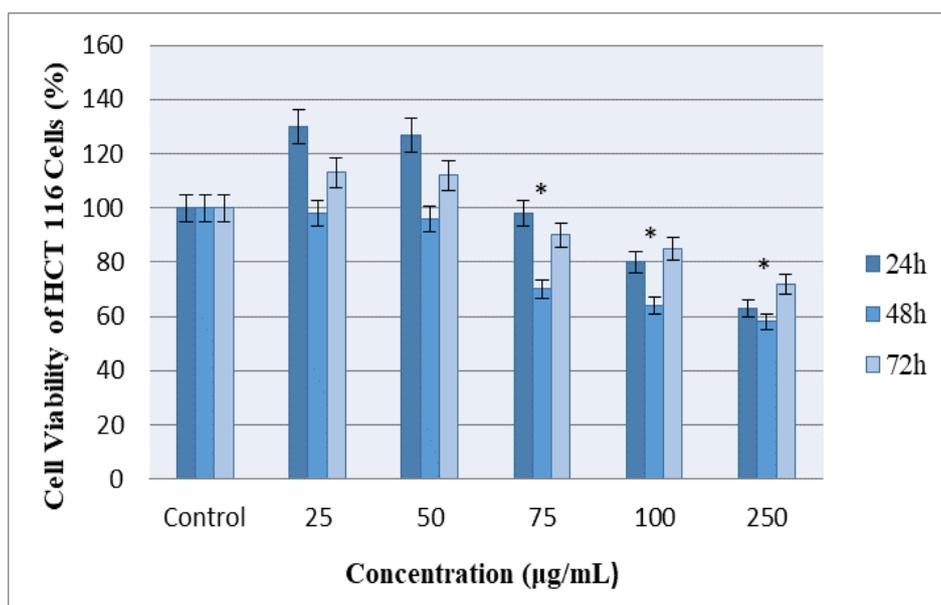


Figure 4. HCT116 Cell Viability (%) / Concentration Graph.

The cell viability results of the A549 cell line against the increasing doses and treatment periods with GEs are presented in Figure 5. Although in all 24, 48, and 72-hour incubation periods there were increases in cell viability proportional to the increased concentrations in the A549 cell line, after the 24-hour incubation a 30-35% decrease occurred in all concentrations compared to control cells, and following the 48-hour period, there was a 20% decrease in the 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ concentration, and 10% decrease in the 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ concentration. After the 72-hour waiting duration of the same cell line, an increase of 10% was observed in the 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ concentration, and a 60% of the increase in the 100 and 250 $\mu\text{g}/\text{mL}$ concentrations. Cell viability of the A549 cell line was evaluated relative to control cells in response to increasing doses of GdENs and treatment times (n=4). While it was observed that a significant cytotoxic effect ($p<0.05$) was observed in the A549 cell line, reducing cell viability by 21% at 24, 48, and 72 hours and only at 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$, nanoparticles added to the cells at high concentrations did not demonstrate cytotoxic effects. On the contrary, they increased viability (Figure 5).

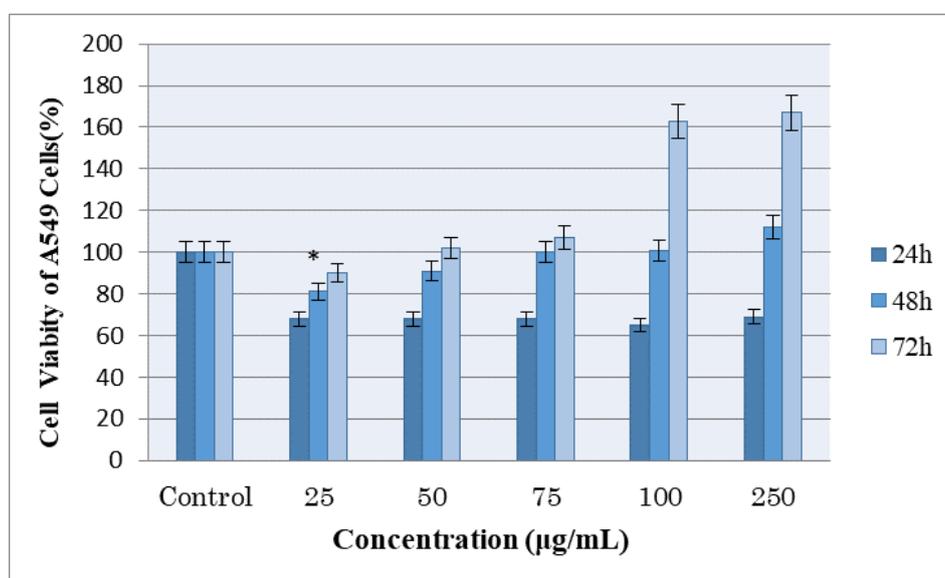


Figure 5. A549 Cell Viability (%) / Concentration Graph.

4. Discussion

Recently, PENs have become the center of attention due to their excellent biocompatibility, anti-inflammatory activities and antitumor capacities (Chen et al., 2022). Numerous studies reported that PENs exhibited anti-cancer effects. In the study with exosomes obtained from garlic, exosomes were given to metastatic breast cancer, small cell lung cancer, and colon cancer cells, and the effects of plant exosomes on cancer cells were examined. Garlic exosomes have not had significant toxicity on normal cells but have been shown to have an effect in reducing cancer cell viability (Yıldırım, 2018). In another study conducted on cancer cell proliferation of garlic-derived small extracellular vesicles (SEVs), it was reported that increasing doses of garlic SEVs did not demonstrate a significant

cytotoxic effect on the viability of normal human dermal fibroblast (HDF) cells. On the contrary, it significantly increased the proliferation of HDF cells when exposed to low doses of garlic SEVs (Özkan et al., 2021). In a study investigating the biological activities of exosome-like nanovesicles isolated from cabbage (Cabex) and red cabbage (Rabex) in human cells, cabex increased the proliferation of human keratinocyte (HaCaT) and murine macrophage (RAW 264.7) cells 72 hours after the treatment, and it was concluded that cabex and rabex generally increased the cell proliferation without demonstrating a cytotoxic effect (You et al., 2021).

In the current study, the effects of exosome-like nanoparticles isolated from *Gundelia dersim*, an endemic plant in Türkiye, on cell viability in HCT 116 and A549 cell lines were investigated. Polyethylene glycol was used in the isolation of GdENs by ATPS method to enrich the concentration and isolation efficiency. Dextran has surface properties that allow selective separation by specifically attacking exosomes and pushing/excluding the remaining extracellular vesicles. The two-phase separation allows exosomes to remain in the lower DEX phase, while contaminants and proteins remain in the upper PEG phase (Kim et al., 2015). This method provides a more inexpensive and easier way to isolate extracellular vesicles such as exosomes (Konoshenko et al., 2018).

In a study investigating the cytotoxic and antigenotoxic effects of different extracts of *G. dersim* plant, it was reported that the plant did not have any cytotoxic effect in the range of 0.25-50 mg/L concentrations (Aydin, 2022). In the literature review on this matter, no study on the cell viability of GdENs in cancer cells was found. However, certain studies were conducted with *Gundelia tournefortii* extracts. Jamshidzadeh et al. reported that these extracts could provide protection against CCl₄-induced liver damage at doses of 200 and 300 mg/kg, but were less effective at doses higher than 300 mg/kg (Jamshidzadeh et al., 2005).

Various concentrations (25, 50, 100 and 200 µg/mL) of gold nanoparticles obtained from *Gundelia tournefortii* leaf extract were reported to have a significant cytotoxic effect on ovarian sarcoma (Skov-3), human colorectal adenocarcinoma (Caco-2) and glioblastoma (U118) cells and suppressed the viability of cancer cell lines by 14-59% at 25 µg/mL after 48 hours (Keskin et al., 2022). In another study, *Gundelia tournefortii* extracts exhibited anticancer effects on HCT 116 cell lines by MTT assay (Abu-Lafi et al., 2019). Additionally, the same plant extracts provided a significant cytotoxic effect on the breast cancer cell line (MCF-7) at 24 and 48 hours, and a decrease in cell viability was observed depending on the dose and time (Özaltun and Daştan, 2019). Lemon juice (*Citrus limon* L.) derived vesicles (5 or 20 µg/ml) were reported to inhibit tumor cell viability in A549, SW480 (human colorectal adenocarcinoma cell line) and LAMA84 cell lines for 24, 48 or 72 hours in a dose and time dependent manner compared to untreated cells by MTT viability assay. At 48 hours, 20 µg/ml nanovesicles demonstrated a 50% viability reduction in three cell lines (Raimondo et al., 2015).

In our study, GdENs exhibited a cytotoxic effect by decreasing cell viability by 25% ($p<0.05$) at 75, 100 and 250 µg/mL at all time points in the HCT 116 cell line (Figure 4). In the A549 cell line, GdENs decreased cell viability by 21% ($p<0.05$) at 25 µg/mL at all time points and by 35% ($p<0.05$)

at 24 hours at all concentrations. At 100 and 250 µg/mL, the cell viability increased (Figure 5). The findings obtained from both other plant-derived nanovesicles and *Gundelia tournefortii* studies are in agreement with our findings. However, we think that GdENs may not exhibit a cytotoxic effect at low concentrations in HCT 116 cells but may show cytotoxic effects at higher concentrations. Furthermore, we would like to point out that we did not have the opportunity to evaluate the apoptotic effects of nanovesicles on cancer cells with electron microscope images to support our results, which is a limitation of our study.

5. Conclusion

From our study, it was concluded that nanoparticles isolated for the first time from *G. dersim* can be evaluated as exosome-like nanoparticles in terms of size, morphology and protein content. In addition, this study showed that GdENs can exhibit a cross-kingdom communication and have an anticarcinogenic potential, given their cytotoxic effects on cancer cells at certain concentrations and at certain time periods. If our results are supported by more comprehensive studies (electron microscope images, apoptotic effects etc.) GdENs as a natural agent may become the focus of interest of drug researchers in the near future as promising new-generation therapeutics.

Acknowledgements

We thank Professor Doctor Fikrettin Sahin from Yeditepe University for all his support and contributions during the execution of our experimental studies. This work was supported by Scientific Research Projects Coordination Unit of Firat University (FUBAP Project number: SYO:20.03) and includes the results of the master's thesis.

Conflict of Interest

The authors declare that they do not any conflicts of interest.

Author's Contributions

The contribution of the authors is equal.

References

- Abu-Lafi S., Rayan B., Kadan S., Abu-Lafi M., Rayan A. Anticancer activity and phytochemical composition of wild *Gundelia tournefortii*. *Oncology Letters* 2019; 17(1): 713-717.
- Açar M., Akbulut GB., Taşar N. Anatomical, palynological and biochemical studies on *Gundelia dersim* Vitek, Yüce & Ergin (Asteraceae) an endemic of Turkey. *Journal of the Institute of Science and Technology* 2021; 11(3): 1781-1791.

- Aydın S. Endemik *Gundelia dersim* bitkisinin farklı ekstraktlarının sitotoksik ve antigenotoksik etkilerinin araştırılması. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Master's Thesis, page no:64, Balıkesir, Turkey, 2022.
- Chen Q., Li Q., Liang Y., Zu M., Chen N., Canup BS., Luo L., Wang C., Zeng L., Xiao B. Natural exosome-like nanovesicles from edible tea flowers suppress metastatic breast cancer via ROS generation and microbiota modulation. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 2021; 12(2): 907-923.
- Chen N., Sun J., Zhu Z., Cribbs AP., Xiao B. Edible plant-derived nanotherapeutics and nanocarriers: recent progress and future directions. *Expert Opinion on Drug Delivery* 2022; 19(4): 409-419.
- Dalar A., Zengin G., Mukemre M., Bengu AS., İşler S. *Gundelia rosea* seed: Evaluation of biopharmaceutical potential and bioactive composition. *South African Journal of Botany* 2019; 125: 505-510.
- Ersöz E., Can OB., Uzunoğlu S. Eksozomların kanserdeki rolü. *Celal Bayar Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2016; 3(1): 144-152.
- Ertas A., Fırat M., Yener I., Akdeniz M., Yigitkan S., Bakir D., Cakir C., Yilmaz MA., Ozturk M., Kolak U. Phytochemical fingerprints and bioactivities of ripe disseminules (fruit-seeds) of seventeen *Gundelia* (kenger-kereng diken) species from anatolia with chemometric approach. *Chemistry & Biodiversity* 2021; 18(8): e2100207.
- İnanır C., Ekici L. Eksozomlar: Kompozisyonları, biyolojik fonksiyonları ve biyo aktif bileşiklerin taşınmasındaki potansiyelleri. *Akademik Gıda Dergisi* 2020; 18(4): 421-432.
- Jamshidzadeh A., Fereidooni F., Salehi Z., Niknahad H. Hepatoprotective activity of *Gundelia tourenfortii*. *Journal of Ethnopharmacology* 2005; 101(1-3): 233-237.
- Ju S., Mu J., Dokland T., Zhuang X., Wang Q., Jiang H., Xiang X., Deng ZB., Wang B., Zhang L., Roth M., Welti R., Mobley J., Jun Y., Miller D., Zhang HG. Grape exosome-like nanoparticles induce intestinal stem cells and protect mice from dss-induced colitis. *Molecular Therapy* 2013; 21(7): 1345-1357.
- Kameli N., Dragojlovic-Kerkache A., Savelkoul P., Stassen FR. Plant-derived extracellular vesicles: current findings, challenges, and future applications. *Membranes* 2021; 11(6): 411.
- Kahraman T., Güçlüler G., Gürsel İ. Eksozomlar: Tanı ve işletmede doğal nanokesecek adayları. *Türk İmmünoloji Dergisi* 2014; 2(2): 34-40.
- Keskin C., Baran A., Baran MF., Hatipoğlu A., Adican MT., Atalar MN., Husynova I., Khalilov R., Ahmadian E., Yavuz Ö., Kandemir Sİ., Eftekhari A. Green synthesis, characterization of gold nanomaterials using *Gundelia tourenfortii* leaf extract, and determination of their nanomedicinal (antibacterial, antifungal, and cytotoxic) potential. *Journal of Nanomaterials*, 2022; 2022, 7211066.
- Kırbaş OK., Bozkur BT., Asutay A., Mat B., Ozdemir B., Öztürkoğlu D., Ölmez H., İşlek Z., Şahin F., Taşlı PN. Optimized isolation of extracellular vesicles from various organic sources using aqueous two-phase system. *Scientific Reports* 2019; 9(1): 1-11.

- Kim J., Shin H., Kim J., Kim J., Park J. Isolation of high-purity extracellular vesicles by extracting proteins using aqueous two-phase system. *Plos One* 2015; 10(6): 0129760.
- Kim K., Yoo HJ., Jung JH., Lee R., Hyun JK., Park JH., Na D., Yeon JH. Cytotoxic effects of plant sap-derived extracellular vesicles on various tumor cell types. *Journal of Functional Biomaterials* 2020; 11(2): 22.
- Kim J., Li S., Zhang S., Wang J. Plant-derived exosome-like nanoparticles and their therapeutic activities. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* 2022; 17(1): 53-69.
- Kocak P., Canikya S., Batukan M., Attar R., Şahin F., Telci D. Comparison of enzymatic and nonenzymatic isolation methods for endometrial stem cells. *Turkish Journal of Biology* 2016; 40(5): 1081-1089.
- Koçak P. The effect of wheat (*Triticum Aestivum L.*) Derived exosomes on wound healing. Yeditepe University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Biotechnology, Doctora Thesis, page no: 129, İstanbul, Turkey, 2021.
- Konoshenko MY., Lekchnov EA., Vlassov AV., Laktionov PP. Isolation of extracellular vesicles: general methodologies and latest trends. *BioMed Research International* 2018; 8545347.
- Morton RE., Evans TA. Modification of the bicinchoninic acid protein assay to eliminate lipid interference in determining lipoprotein protein content. *Analytical Biochemistry* 1992; 204(2): 332-334.
- Nemati M., Singh B., Mir RA., Nemati M., Babaei A., Ahmadi M., Rasmi Y., Golezani AG., Rezaie J. Plant-derived extracellular vesicles: a novel nanomedicine approach with advantages and challenges. *Cell Communication and Signaling* 2022; 20(1): 1-16.
- Özaltun B., Daştan T. Evaluation of antimicrobial activities and in vitro cytotoxic activities of *Gundelia tournefortii L.* plant extracts. *SDÜ Tıp Fakültesi Dergisi* 2019; 26(4): 436-442.
- Özkan İ., Koçak P., Yıldırım M., Ünsal N., Yılmaz H., Telci D., Şahin F. Garlic (*Allium Sativum*)-derived sevs inhibit cancer cell proliferation and induce caspase mediated Apoptosis. *Scientific Reports* 2021; 11(1): 1-11.
- Raimondo S., Naselli F., Fontana S., Monteleone F., Dico AL., Saieva L., Zito G., Flugy A., Manno M., Bella MAD., Leo GD., Alessandro R. citrus limon-derived nanovesicles inhibit cancer cell proliferation and suppress cml xenograft growth by inducing trail-mediated cell death. *Oncotarget* 2015; 6(23): 19514-19527.
- Rome S. Biological properties of plant-derived extracellular vesicles. *Food & Function* 2019; 10(2): 529-538.
- Raposo G., Stoorvogel W. Extracellular vesicles: Exosomes, microvesicles and friends. *Journal of Cell Biology* 2013; 200(4): 373-383.
- Taylor DD., Gercel-Taylor C. MicroRNA signatures of tumor-derived exosomes as diagnostic biomarkers of ovarian cancer. *Gynecologic Oncology* 2008; 110(1): 13-21.

- Yin LM., Wei Y., Wang Y., Xu YD., Yang YQ. Long term and standard incubations of wst-1 reagent reflect the same inhibitory trend of cell viability in rat airway smooth muscle cells. *International Journal of Medical Sciences* 2013; 10(1): 68.
- You JY., Kang SJ., Rhee WJ. Isolation of cabbage exosome-like nanovesicles and investigation of their biological activities in human cells. *Bioactive Materials* 2021; 6(12): 4321-4332.
- Zhang M., Viennois E., Prasad M., Zhang Y., Wang L., Zhang Z., Han MK., Xiao B., Xu C., Srinivasan S., Merlin D. Edible ginger-derived nanoparticles: A novel therapeutic approach for the prevention and treatment of inflammatory bowel disease and colitis-associated cancer. *Biomaterials* 2016; 101: 321-340.

A Novel Generation PV Panel Assisted Hybrid Rotary Energy System with Improved Performance and Design Qualities

Abdurrahman YAVUZDEGER^{1*}, Fırat EKINCI²

¹Adana Alparslan Türkeş Science and Technology University, Energy Systems Engineering, Adana

²Adana Alparslan Türkeş Science and Technology University, Energy Systems Engineering, Adana

¹<https://orcid.org/0000-0001-8058-4672>

²<https://orcid.org/0000-0002-4888-7881>

*Corresponding author: ayavuzdeger@atu.edu.tr

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 11.02.2022

Accepted: 10.02.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Renewable energy

Solar energy

Building integrated photovoltaic

Engineering optimization

Greenhouse gases emission have become a worldwide issue. Various research and development studies have been carried out to mitigate the damage caused by global warming to the environment. The number of applications of solar and wind energy in various hybrid structures has greatly expanded. Planning the amount of space necessary for solar and wind energy system installations is one of the most difficult aspects of these energy systems. A novel generation rotary energy system (RES) is proposed in this paper for places with high solar and wind energy potential. By supplying energy demand from a hybrid construction, space will be saved. Solar panels are mounted on the side surfaces of RES. The designed controller for the RES has recorded the power produced by the RES by operating it at various rotational speeds in experimental studies on the roof of Adana Alparslan Turkes Science and Technology University (ATU). The RES that has been developed is intended to be integrated into high-rise buildings. According to the results of the experiments, the RES has a great deal of potential to become an industrial product, if it can be manufactured at higher power levels.

Geliştirilmiş Performans ve Tasarım Özelliklerine Sahip Yeni Nesil Bir PV Panel Destekli Hibrit Döner Enerji Sistemi

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 11.02.2022

Kabul tarihi:10.02.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Yenilenebilir enerji

Güneş enerjisi

Binaya entegre fotovoltaik

Mühendislik optimizasyonu

Sera gazları emisyonu dünya çapında bir sorun haline gelmiştir. Küresel ısınmanın çevreye verdiği zararı azaltmak için yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı enerji sistemleri geliştirilmelidir. Çeşitli hibrit yapılarda güneş ve rüzgar enerjisi uygulamalarının sayısı önemli ölçüde artmıştır. Güneş ve rüzgar enerjisi sistem kurulumları için gerekli alan miktarının planlanması bu enerji sistemlerinin en zor yönlerinden bir tanesidir. Bu makalede, güneş ve rüzgar enerjisi potansiyeli yüksek yerler için yeni nesil bir döner enerji sistemi (DES) önerilmiştir. Enerji talebini hibrit bir yapıdan karşılayarak yerden tasarruf sağlanacaktır. DES için tasarlanan kontrolcü, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi (ATU) çatısında yapılan deneysel çalışmalarda DES'i çeşitli dönme hızlarında çalıştırarak ürettiği gücü kaydetmiştir. Geliştirilen DES'in yüksek binalara entegre edilmesi amaçlanmıştır. Deneylerin sonuçlarına göre, DES daha yüksek güç seviyelerinde üretilebilirse endüstriyel bir ürün olma potansiyeline sahiptir.

To Cite: Yavuzdeğer A., Ekinci F. A Novel Generation PV Panel Assisted Hybrid Rotary Energy System with Improved Performance and Design Qualities. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1421-1433.

1. Introduction

Energy is a necessary phenomenon for human life to continue in a safe and comfortable manner. The dependency and need of people for energy are clearly observed in every aspect of our lives. Energy means almost the same as oxygen to survive for humans. More energy supply is evaluated as an advanced indicator for the countries. Today, there are many different ways to meet energy needs with new technological developments. Energy demand has become an important criterion for measuring the level of development of countries (Tasaki et al., 2021). Improvements in environmental technologies play a significant role in reducing the energy use of developed countries. These countries should consider environmental technologies when developing energy-saving policies (Paramati et al., 2022; Żywiołek et al., 2022). Alternative energy production systems such as hybrid solar and wind energy systems have emerged to provide energy demand. Although wind and solar energy are environmentally friendly, unfortunately, these energy sources also have disadvantages. In order to minimize the disadvantages of solar and wind energy, hybrid energy systems created using these two renewable energy sources are recommended. Many studies have been carried out on size-cost optimization algorithms, techno-economic analysis and power electronics converter topologies to ensure maximum efficiency from hybrid energy systems (Khan et al., 2018; Roy et al., 2022). To solve the power quality problems that occur in hybrid energy systems, optimum sizing studies should be performed (Badwawi et al., 2015; Jayasankar and Vinatha, 2016). The fluctuations of energy production in renewable energy can be mostly occurred in one day. In order to eliminate this problem studies focusing on subjects such as Maximum Power Point Tracking (MPPT), solar and wind power prediction are seen in literature (Calcabrini et al., 2019; Shuvho et al., 2019; Singh and Mohapatra, 2019). Furthermore, solar radiation estimation, cost analysis and optimization algorithms has been working on among the most studied topics. The main purpose of these studies is to increase the energy efficiency from solar and wind energy systems.

Many research and development studies have been carried out on solar and wind energy systems to improve the performance of these energy systems. Successful integration of the photovoltaic (PV) energy system and the swirling wind turbine energy system has been achieved. The vertical axis wind turbine used in this new energy system has a helical three-blade. Performance results of helical blade models with six different twist angle angles were observed. According to the analysis results obtained, the proposed system has 69% efficiency and the optimum rotational speed range has 67 kW output power at 30-34 revolutions per minute (rpm). In addition, the proposed system is presented to be more economical than the single PV energy system (He et al., 2019). In China, use of a photovoltaic energy system and an energy storage method are provided as an auxiliary power source to meet the energy needs of a passenger train. The control of this auxiliary power system are examined in detail. Energy-saving and emission reduction are clearly observed with the proposed system (Wei et al., 2016). In order to improve the performance of photovoltaic energy systems under partial shading conditions, a

new analytical model is proposed considering the effect of both series and shunt resistance. According to the obtained data, the reliability of the developed analytical model has been demonstrated. It has also been proven that it can be used to model grid-integrated photovoltaic energy systems (Vankadara et al., 2022). As a result of overheating of solar PV panels, panel efficiency decreases so various studies are carried out to increase the energy produced by keeping the panel temperature at an optimum level. Due to the rapidly increasing global water crisis, strategies are being developed to ensure environmental sustainability. (Khan et al., 2022). A novel application in which water in reverse osmotic systems is used to cool PV panels has been proposed in the literature. The payback time, electrical and thermal performance of the solar energy system in the solar PV panel-supported reverse osmotic system have been investigated experimentally (Talebnejad et al., 2022). Inadequate insulation systems in buildings directly affect energy consumption. The effects of the integration of the solar PV panel with the most suitable insulation system according to the roof structure on the energy consumption of the buildings are examined in detail. In addition, it is concluded that the shadow of the PV arrays on the roofs reduces the consumed energy for cooling by 17% in the summer period (D'Agostino et al., 2022). Partial shading conditions are one of the most important problems that negatively affect the power produced in solar PV energy systems. To eliminate the situations where this problem arises, a comprehensive review of recent MPPT techniques is presented. According to the use of various MPPT methods, the reduction rates of power losses are examined comparatively (Mishra et al., 2022; Jalil et al., 2022). Hybrid MPPT algorithms are widely recommended to improve the performance of maximum power tracking techniques. The performance of a hybrid algorithm consisting of a combination of Harris Hawk optimization and traditional Perturb and observe (P&O) algorithms is observed in MATLAB software in different weather conditions. The performance of the developed hybrid algorithm is compared with four different algorithms and the superiority of the proposed algorithm is presented in detail (Hafeez et al., 2022). It is observed that the performance of the MPPT algorithm is increased by modifying the traditional MPPT algorithms introduced in the literature. A modified P&O algorithm has been developed to improve the MPPT efficiency in photovoltaic panels. The PV system tracking efficiency of the proposed algorithm, which reaches 99.7%, has been proven in MATLAB by comparing it with traditional MPPT algorithms (Ali et al., 2022). In order to utilize solar energy with maximum efficiency, performance results of ten different MPPT algorithms have been compared and presented in detail. In addition, it is explained that solar energy is an indispensable energy source for our future. The optimized Incremental Conductance and P&O algorithms are clearly observed in terms of their cost and performance. Also, MPPT systems are compared in terms of cost (Faranda et al., 2008). The effect of the developed control algorithm and the P&O algorithm on the output power of the PV panel is presented comparatively. The results obtained provide high gain with the proposed transducer and quickly track maximum power point in moving partial shading conditions (Raizada and Verma, 2018). The design and performance analysis results of a new energy system consisting of rotational PV panels are performed. The availability of this system

has been observed in supplying the energy need for buildings. The efficiency of the proposed new design PV system under different artificial light has been tested. Among the seven different artificial lights, Metal Halide Lamp has artificial light that increases the efficiency of the proposed system the most. High-pressure sodium lamp has the lowest artificial light performance in obtaining energy from the proposed system (Bagheritabar et al., 2018). For the hybrid energy system at maximum efficiency, an MPPT controller is developed. Thus, the power quality problem caused by loading and ambient conditions is minimized. Simulation results obtained from MATLAB software and the effects of the designed controller on the hybrid energy system are presented in detail (Sharma et al., 2018).

The main aim of this paper is to present an effective hybrid RES in places with high solar and wind energy potential. The design and manufacture of the developed system are discussed in detail in the following sections of the paper.

2. Material and Method

Hybrid energy systems, in particular, can be made up of various structures that combine solar and wind energy. Hybrid energy system topologies vary depending on whether the loads are alternating current or direct current. The I-V characteristics and efficiency of PV panels are based on mathematical modeling of PV cells. The equivalent circuit model of the solar cell was presented by Lorenzo in 1994 (Lorenzo, 1994). Single-diode mathematical model of a PV cell is shown in Figure 1.

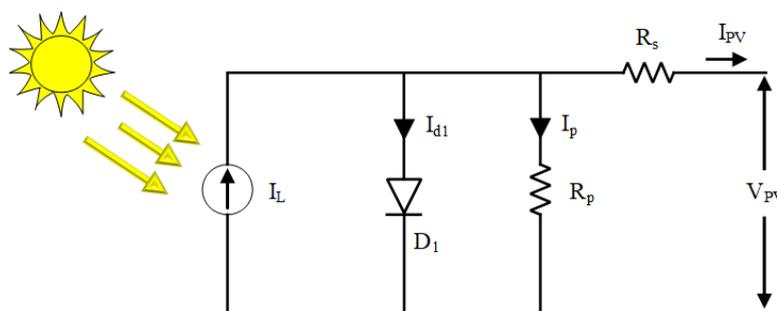


Figure 1. Mathematical modeling of PV cells with one diode

The I-V characteristic of a solar cell is basically the practical model of PV cell based on Equations (1) and (2) below.

$$I_{PV} = I_{d1} \left[\exp\left(\frac{q \cdot V_{PV}}{kT} - 1\right) \right] \quad (1)$$

$$I_{PV} = I_L - I_{d1} \left[\exp\left(\frac{q(V_{PV} + R_s \cdot I_{PV})}{n \cdot k \cdot T} - 1\right) \right] - \frac{V_{PV} + R_s \cdot I_{PV}}{R_p} \quad (2)$$

where ideality factor is (n), series resistance is (R_s), parallel resistance is (R_p), Boltzmann constant is (k) (1.381×10^{-23} J/K), electron charge is (q) (1.602×10^{-19} C), and solar cell temperature is (T). Equation (3) can be utilized to express the solar cell voltage by using Equation (2). Also, (R_p) has been ignored.

$$V_{PV} = \frac{n \cdot k \cdot T}{q} \ln \left[\frac{I_L + I_{d1} - I_{PV}}{I_{d1}} \right] - R_s \cdot I_{PV} \quad (3)$$

In the solar cell module, the number of serial cells is expressed as N_s and the number of parallel cells is expressed as N_p . Figure 2 illustrates the equivalent circuit model for various PV cell configurations. Serial cells are increased in order to increase the voltage level in PV modules.

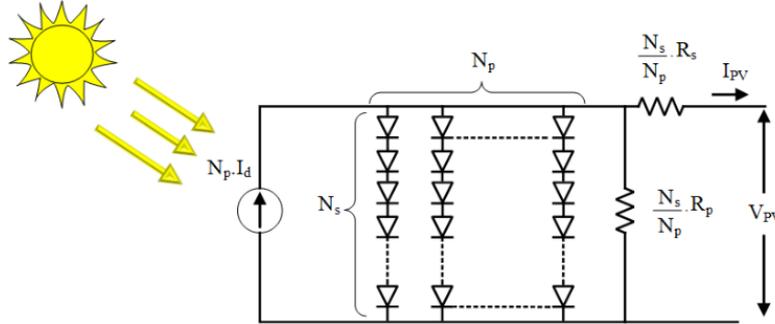


Figure 2. Solar cell module electrical equivalent circuit with diode in series/parallel

The total current and voltage expression of the solar cell module whose equivalent circuit is as in Figure 2 is shown in Equation (4) and Equation (5), respectively.

$$I_{PV} = N_p \cdot I_d - N_p \cdot I_{d1} \left[\exp \left(q \left(\frac{V_{PV}}{N_s} + \frac{I_{PV} \cdot R_s}{N_p} \right) k \cdot T \cdot A \right) - 1 \right] - \left(\frac{N_p \cdot V_{PV}}{N_s} + I_{PV} \cdot R_s \right) / R_p \quad (4)$$

$$V_{PV} = \frac{N_s \cdot n \cdot k \cdot T}{q} \ln \left[\frac{I_L + I_{d1} - I_{PV} + N_p}{I_{d1} \cdot N_p} \right] - \frac{N_s}{N_p} R_s \cdot I_{PV} \quad (5)$$

where A is area of cell, the output current of the solar cell module is I_{PV} and the output voltage of the solar cell module is V_{PV} .

There are many critical parameters that affect the efficiency of photovoltaic energy systems. These parameters include shading, dusting, reflection, humidity, temperature, panel location, panel angle, air pollution, environmental factors, location, and panel cleaning. To obtain maximum efficiency from solar energy, the effects of these parameters on solar energy systems should be examined in detail. Because the changes in these critical parameters directly affect the amount of energy to be obtained from solar energy systems. Temperatures rises are undesirable in PV energy systems. As shown in Figure 3, special air ducts and the rotation movement of the RES has been prevented the panels from overheating.



Figure 3. The special air ducts of the RES

The some parts of prototype are produced utilizing 3D printer. The production method has been made more cost-effective. Moreover, the RES is made up of lightweight components. The RES is 210 mm in height and 295 mm in diameter. Number of ten solar panels have been integrated on the RES at certain intervals. During rotational motion, the wires of the panels installed on the developed RES become entangled. To overcome this problem, a slip ring was used in the RES. The RH50.S0605 hollow shaft series slip ring for RES has been used. Figure 4 illustrates the dimensions for the slip ring utilized in the RES. The successful integration of RES components produced by 3D printer with PV panel and slip ring is presented in Figure 5.

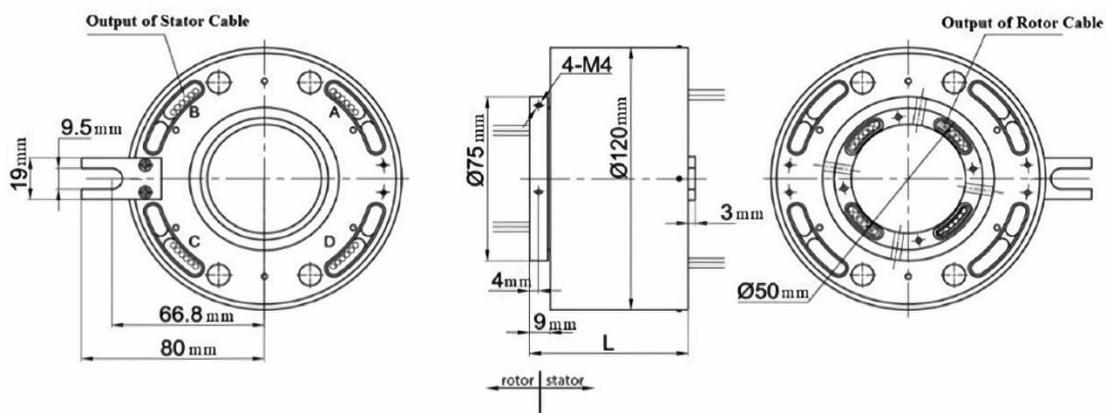


Figure 4. Dimensions of the slip ring

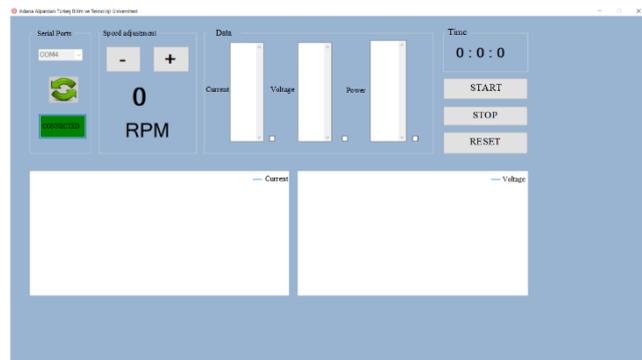


Figure 5. The proposed RES

In experimental studies, the controller interface controls the rotational speed of the RES. The rotating speed of RES can be adjustable up to 100 rpm. Thanks to the developed controller, the graphics of current and voltage values are created instantly in controller interface. In this way, these values of the RES can be observed at the time. Figure 6 illustrates the controller and controller program's interface. The "RS-232" serial communication provides data flow between the developed program and the proposed RES. In this serial communication, the program interface receives the output voltage and current data of the rotary system. Rotational speed (rpm) data is sent to the controller through the program interface. This program shows the time-dependent graph of the current and voltage values it receives. The received and sent data are recorded in the Comma Separated Values (CSV) format. Thus, this data can be used in data processing programs such as Matlab, Excel, etc.



(a)



(b)

Figure 6. (a) The controller of the RES (b) the controller program's interface

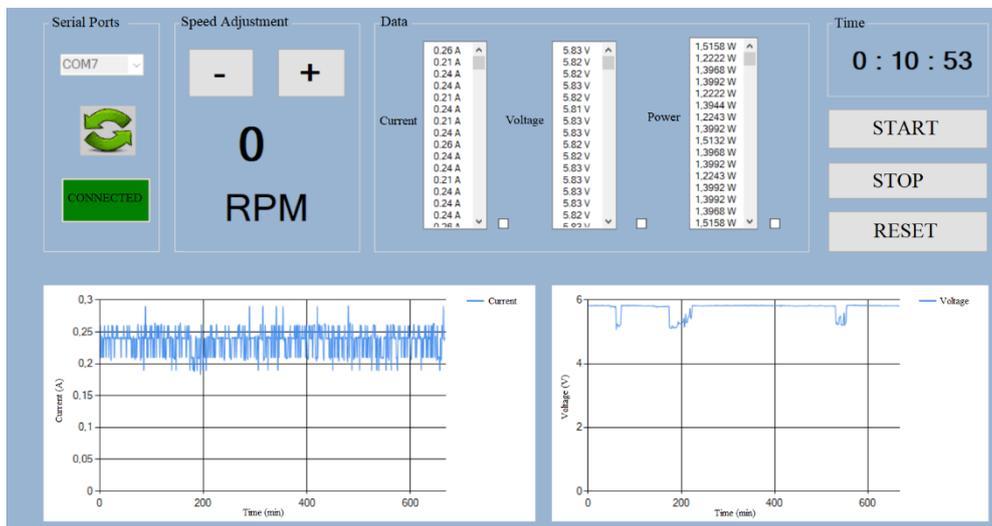
3. Results and Discussion

The performance analysis are conducted to assess the prototype system's reliability and efficiency under various climate conditions. The proposed RES has been installed on the roof of the ATU as shown in Figure 7.

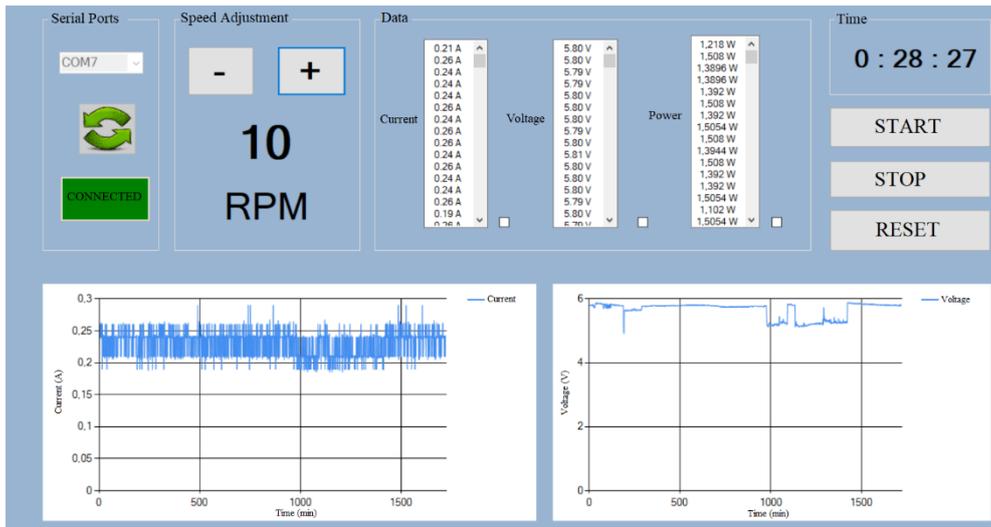


Figure 7. The experimental setup consisting of RES, controller and PLC measuring station

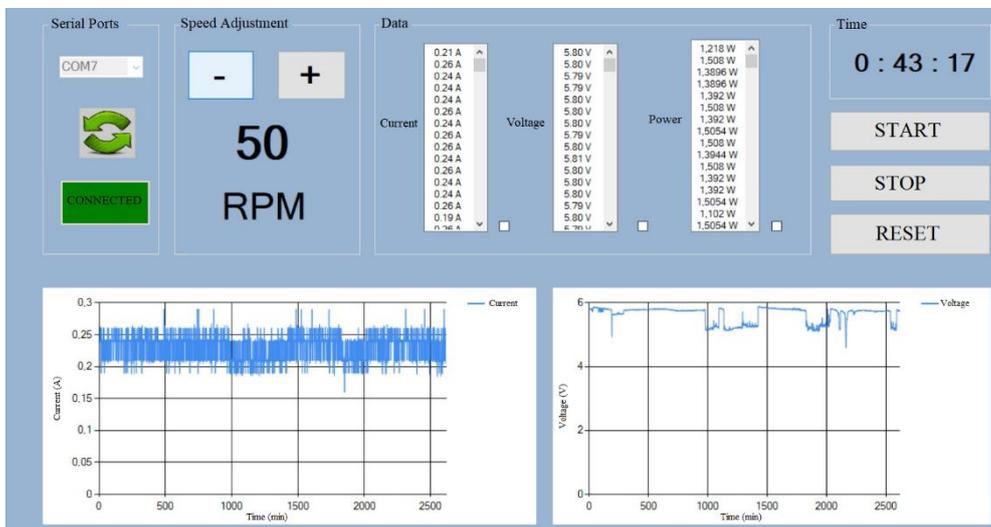
The controller of the RES has recorded output power, current, and voltage data with one-second logging interval. The RES's data curves at 0 rpm, 10 rpm, 50 rpm and 100 rpm are shown in Figure 8, respectively.



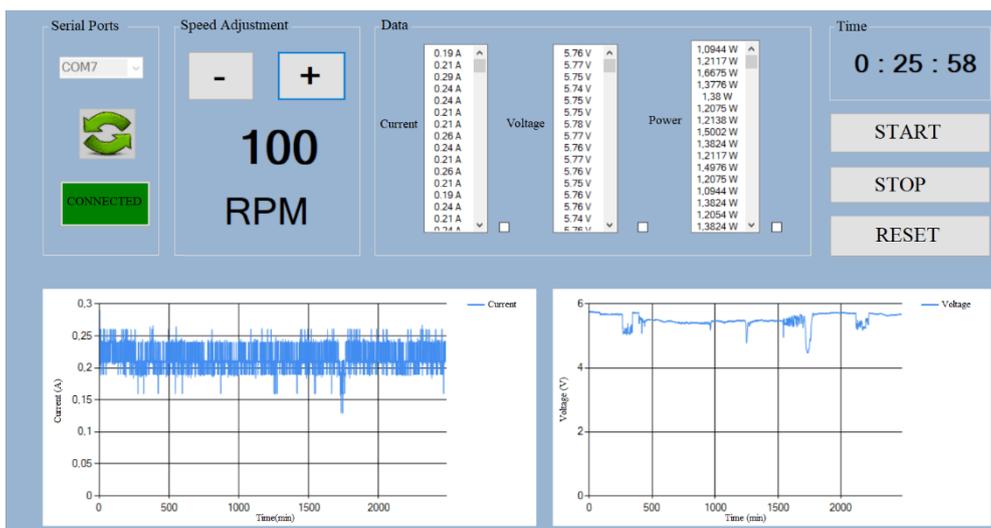
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 8. The RES's current and voltage curves at 0 rpm, 10 rpm, 50 rpm and 100 rpm, respectively.

The PLC measuring station collects data the solar radiation and ambient temperature in the experimental studies. These data have been instantly examined from the Human-Machine Interface display in the PLC measuring station. The solar radiation and RES's output power values under various climate conditions are given in Table 1. It is observed that the lowest and highest solar radiation values at the experimental studies are 110 W/m² and 1210 W/m² respectively. According to the experimental results, the effect of rotation speed up to 50 rpm on the output power could not be observed significantly. The highest output power is measured 1.8067 W at 100 rpm and 1089 W/m².

Table 1. The solar radiation and output power values of the RES.

Rpm	Solar Radiation (W/m²)	RES Output Power (W)
0	1155	1.6120
10	1210	1.7893
50	1035	1.7777
100	1089	1.8067

As dusting on the solar PV panel surface and panel temperature directly affect the energy produced these two parameters are of vital importance in solar PV panel applications. A RES has been developed to minimize these two problems. Thanks to the rotation movement creating a natural cooling effect, heat accumulation on the surface of the Solar PV panel is prevented. Moreover, as a result of the rotational movement of the proposed RES and the position of the PV panels on RES, dust accumulation on the PV panels is prevented. Thus, it has been observed that in the developed RES, these problems are overcome by rotational motion. The RES in the coming years will be designed at higher power levels and will contribute to daily energy consumption in homes.

4. Conclusion

Energy demand has increased with the rapid growth in technological developments in recent years. Carbon emissions increase significantly due to energy production systems based on fossil fuels to meet the energy demand. To overcome this negative situation should be studied environmentally friendly energy systems by developing energy systems based on renewable energy sources. This paper, it is aimed to bring a novel rotary hybrid system to the literature and to provide the necessary data for the transformation of this prototype into a product. It is presented that the design and manufacturing of RES. The 3D printer technology is used in the manufacture of the proposed RES. As a result, low cost, lightness, extended life, and reliability are all guaranteed. A detailed evaluation has been made thanks to the data obtained from experimental results. Experimental studies of the RES at operated different rpm have been performed to observe the effect of the rotation speed on the output power between 110 W/m² and 1210 W/m² solar radiation. It's likely that the RES will be developed into a commercial product with more power levels.

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the Scientific Project Unit of Adana Alparslan Turkes Science and Technology University (Project Number: 19103006) for full financial support.

Statement of Conflict of Interest

Authors have declared no conflict of interest.

Author's Contributions

The contribution of the authors is equal.

References

- Ali AIM., Mohamed HRA. Improved P&O MPPT algorithm with efficient open-circuit voltage estimation for two-stage grid-integrated PV system under realistic solar radiation. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems* 2022; 137: 107805.
- Badwawi RA., Abusara M., Mallick T. A review of hybrid solar pv and wind energy system. *Smart Science* 2015; 3: 127–138.
- Bagheritabar M., Bagheitabar H., Kashani MMR., Khodashenas, NS. Photovoltaic systems with rotational panels to harvest natural and artificial light for electrical production. *5th International Conference on Electrical and Electronic Engineering (ICEEE)*, 2018; 211–214.
- Calcabrini A., Ziar H., Isabella O., Zeman M. A simplified skyline-based method for estimating the annual solar energy potential in urban environments. *Nature Energy* 2019; 4(3): 206–215.
- D'Agostino D., Parker D., Melià P., Dotelli G. Optimizing photovoltaic electric generation and roof insulation in existing residential buildings. *Energy and Buildings* 2022; 255: 111652.
- Faranda R., Leva S., Maugeri V. MPPT techniques for PV systems: Energetic and cost comparison. *IEEE Power and Energy Society General Meeting-Conversion and Delivery of Electrical Energy in the 21st Century*, 2008; 1–6.
- Hafeez MA., Naeem A., Akram M., Javed MY., Asghar AB., Wang Y. A novel hybrid MPPT technique based on harris hawk optimization (HHO) and perturb and observer (P&O) under partial and complex partial shading conditions. *Energies* 2022; 15: 5550.
- He Y., Zhang M., Li W., Su J., Kase K., Yu CW., Gu Z. Feasibility of a new helical blade structure for a PV integrated wind turbine in a heat-driven swirling wind field. *Energy* 2019; 185: 585–598.
- Jalil MF., Khatoon S., Nasiruddin I., Bansal RC. Review of PV array modelling, configuration and MPPT techniques. *International Journal of Modelling and Simulation* 2022; 42: 533–550.
- Jayasankar VN., Vinatha U. Implementation of adaptive fuzzy controller in a grid connected wind-solar hybrid energy system with power quality improvement features. *2016 Biennial*

- International Conference on Power and Energy Systems: Towards Sustainable Energy (PESTSE), Bangalore: IEEE; 2016, p. 1–5.
- Khan FA., Pal N., Saeed SH. Review of solar photovoltaic and wind hybrid energy systems for sizing strategies optimization techniques and cost analysis methodologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018 ; 92: 937-947.
- Khan SAR., Ponce P., Yu Z., Golpîra H., Mathew M. Environmental technology and wastewater treatment: Strategies to achieve environmental sustainability. *Chemosphere* 2022; 286: 131532.
- Lorenzo E. *Solar electricity: Engineering of photovoltaic systems*, Earthscan/James & James, 1994.
- Mishra VL., Chauhan YK., Verma KS. A critical review on advanced reconfigured models and metaheuristics-based MPPT to address complex shadings of solar array. *Energy Conversion and Management* 2022; 269: 116099.
- Paramati SR., Shahzad U., Doğan B. The role of environmental technology for energy demand and energy efficiency: Evidence from OECD countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022; 153: 111735.
- Raizada S., Verma V. Step up gain converter with fast MPPT control under moving partial shading for train rooftop PV-DC- μ G. *IEEE International Conference on Electrical Systems for Aircraft, Railway, Ship Propulsion and Road Vehicles & International Transportation Electrification Conference (ESARS-ITEC)*, 2018; 1–6.
- Roy P., He J., Zhao T., Singh YV. Recent advances of wind-solar hybrid renewable energy systems for power generation: A review. *IEEE Open J Ind Electron Soc* 2022; 3: 81–104.
- Sharma A., Singh HP., Sinha SK. Performance enhancement of integrated solar-wind hybrid energy system using MPPT. *3rd International Innovative Applications of Computational Intelligence on Power, Energy and Controls with Their Impact on Humanity (CIPECH)*, 2018; 1–4.
- Shuvho MBA., Chowdhury MA., Ahmed S., Kashem MA. Prediction of solar irradiation and performance evaluation of grid connected solar 80KWp PV plant in Bangladesh. *Energy Reports* 2019; 5: 714–722.
- Singh SN., Mohapatra A. Repeated wavelet transform based ARIMA model for very short-term wind speed forecasting. *Renewable Energy* 2019; 136: 758–768.
- Talebnejad R., Kamfiroozi S., Ebadi H., Vahabi SH., Sepaskhah AR., Ghobadian B., Savoldi L. A new cooling method for photovoltaic panels using brine from reverse osmosis units to increase efficiency and improve productivity. *Energy Conversion and Management* 2022; 251: 115031.
- Tasaki T., Tajima R., Kameyama Y. Measurement of the importance of 11 sustainable development criteria: How do the important criteria differ among four Asian countries and shift as the economy develops? *Sustainability* 2021; 13: 9719.
- Vankadara SK., Chatterjee S., Balachandran PK. An accurate analytical modeling of solar photovoltaic system considering R_s and R_{sh} under partial shaded condition. *Int J Syst Assur Eng Manag* 2022; 13: 2472–2481.

Wei M., Wei W., Ruonan H., Ziyi W. Auxiliary power supply system of passenger train based on photovoltaic and energy storage. IEEE 11th Conference on Industrial Electronics and Applications (ICIEA), 2016; 784–788.

Żywiołek J., Rosak-Szyrocka J., Khan MA., Sharif A. Trust in renewable energy as part of energy-saving knowledge. Energies 2022; 15: 1566.

Estimating Personal Water Consumption Using Artificial Intelligence Methods

Derya BIRANT^{1*}, Irem CALMAZ², Irem OKUR³

^{1,2,3}Dokuz Eylul University, Engineering Faculty, Department of Computer Engineering, 35390, Izmir

¹<https://orcid.org/0000-0003-3138-0432>

²<https://orcid.org/0000-0002-8569-4413>

³<https://orcid.org/0000-0002-7837-1624>

*Corresponding author: derya@cs.deu.edu.tr

Research Article

Article History:

Received: 03.06.2022

Accepted: 10.02.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Artificial intelligence

Machine learning

Water consumption

Water footprint

Regression

ABSTRACT

The estimation of water consumption is a crucial task in achieving global sustainability targets and addressing the long-term water needs of citizens. While some efforts have been done to estimate individual water footprints, there is still limited research in this area. To address this limitation, this article proposes a new artificial intelligence-based model, called *WaterAI*, to predict individuals' water consumption scores by taking into account indirect and direct water use through the water footprint indicator. It compares four different machine learning algorithms (linear regression, LASSO regression, gradient boosting, and extreme gradient boosting) to determine the best one for water consumption estimation. The data were collected with a questionnaire survey. The experimental results show that the proposed model can be successfully used to predict personal water consumption scores in an effective way.

Yapay Zeka Metotlarını Kullanarak Kişisel Su Tüketimi Tahminleme

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 03.06.2022

Kabul tarihi: 10.02.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Yapay zeka

Makine öğrenmesi

Su tüketimi

Su ayak izi

Regresyon

ÖZ

Su tüketiminin tahmini, küresel sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşmada ve vatandaşların uzun vadeli su ihtiyaçlarını karşılamada çok önemli bir görevdir. Bireysel su ayak izlerini tahmin etmek için bazı çalışmalar yapılmış olsa da, bu alanda hala sınırlı miktarda araştırma bulunmaktadır. Bu sınırı gidermeye yönelik olarak, bu makale, su ayak izi göstergesi aracılığıyla dolaylı ve doğrudan su kullanımını dikkate alarak bireylerin su tüketim puanlarını tahmin etmek için *WaterAI* adlı yeni bir yapay zeka tabanlı model önermektedir. Su tüketimi tahmini için en iyi modeli belirlemek adına dört farklı makine öğrenme algoritmasını (doğrusal regresyon, LASSO regresyonu, gradyan artırma ve aşırı gradyan artırma) karşılaştırmaktadır. Veriler bir anket çalışması ile toplanmıştır. Deneysel sonuçlar, önerilen modelin, kişisel su tüketim skorunu etkili bir şekilde tahmin etmek için başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

To Cite: Birant D., Calmaz İ., Okur İ. Estimating Personal Water Consumption Using Artificial Intelligence Methods. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1434-1451.

1. Introduction

“Water” is involved in all areas of life. Individuals consume a large amount of water from food production to daily life consumption. In the last few years, water demand is increasing whereas some groundwater and surface resources are decreasing. Considering the impact of the increasing population, increasing resource consumption, and climate change, water shortage is expected to affect some of the world's population. Therefore, the issue of water management has become of great

significance in recent years in global systems. Water consumption estimation is a crucial task in an efficient management system. Individuals are unaware of their global consumption beyond thinking about the bill. Therefore, this research proposes an innovative mindfulness technique to monitor water consumption across an application.

The process for calculating the water footprint contains direct and indirect water usage. *Direct water consumption* (domestic water) refers to the amount of water directly used by an individual and includes everyday life activities such as showering, cooking, hand/car washing, tea/coffee drinking, and toilet flushing. *Indirect water consumption* (virtual water) stands for the water consumed for producing industrial goods, agricultural products, and energy. For example, it refers to the water that has been used to produce the food, paper, wood, clothing, and industrial goods consumed. This study considers both indirect and direct water consumption.

The water footprint of a process, product, or organization plays a fundamental role in the management of water consumption. However, individual water use events are also significant to reduce water consumption. Personal water consumption is influenced by many factors such as weather (air humidity and temperature), exposure frequency, daily habits, food-related behaviors, transportation modes, energy systems, and labor intensity, as well as household sizes. For raising awareness of water consumption, it is necessary to understand the concepts of water footprint and predict it by using a tool. Increasing awareness about individual water consumption via a tool is an important issue for water management and decision-making processes in line with the challenges that arose from water scarcity. With this motivation, this study aims to develop a tool to predict individual water consumption scores and then motivate people to change their behavior according to their scores.

The main contributions of this study can be summarized as follows. (i) It proposes a new artificial intelligent-based model, called *WaterAI*, to estimate the water consumption scores of urban residents by considering the indirect and direct water use through the water footprint concept. (ii) A new questionnaire survey was designed and conducted on residents in Turkey to collect quantitative data. (iii) This study is also original in that it compares four machine learning (ML) algorithms for personal water usage estimates, including linear regression (LR), LASSO regression, gradient boosting (GBoost), and extreme gradient boosting (XGBoost). The experimental results show that the proposed model can be successfully used to predict personal water consumption scores in an effective way.

The organization of this paper is as follows. Section 2 gives a brief survey of relevant studies. Section 3 explains the proposed approach. In addition, it also describes the machine learning algorithms used in this study. Furthermore, Section 3 gives detailed information about the questionnaire. Section 4 describes the experiments and presents the results obtained from various machine learning algorithms. Finally, Section 5 gives a general conclusion, as well as discusses directions for future work.

2. Related Work

Water footprint (WF) research is mainly at the product level (Brindha, 2020), process level (Li et al., 2021), organizational level (Kandanand, 2019), national level (ElFetyany et al., 2021), or individual level (Lee et al., 2019). In this study, we focused on personal water consumption since it plays a fundamental role in water management.

Recently, the issue of personal water footprint calculation has been studied in different countries such as Mexico (Lares-Michel et al., 2021), China (Pang et al., 2021), Saudi Arabia (Alqahtani et al., 2021), Spain (Gomez-Llanos, 2020), Taiwan (Lee, 2019), Iran (Sobhani et al., 2019), India (Harris et al., 2017) and Croatia (Stanic et al., 2015). Alropy et al. (2015) studied individual water footprints in Egypt. Their study aimed to estimate the components of the total water footprint, as well as its external and local water resources. The results of their study showed that most of the water consumption of an individual (90%) was caused by agricultural and food commodities. They also predicted the total demand for water for industrial, domestic, and agricultural use to efficiently manage water resources in Egypt.

Mahjabin et al. (2018) investigated the scaling of the WF of 65 mid-to-large-sized United States cities by utilizing both the social interaction network model of cities and empirical forecasts. They calculated the urban WF which tends to present sublinear scaling behavior with both gross domestic product and population. As a result, they reported that large cities are more productive and water footprint efficient than mid-sized ones.

It is important to explore the impacts of climate change on the WF. Mokhtar et al. (2021) used machine learning methods to model green and blue water footprints, including random forest, reduced error pruning tree, random tree, and additive regression. For these models, they analyzed six different scenarios with a combination of climate variables. The results reported in their study may assist in mitigation plans such as development plans for food security and policies for sustainable water use. Haida et al. (2019) also studied the relationship between the WF concept and climate change. They proposed a bottom-up approach in cooperation with a partner school in Austria. They aimed to assist young people to be aware of their daily habits and change some actions to reduce their water footprint. According to the findings, the total indirect personal water footprint can be achieved by reducing the consumption of mostly dairy products followed by cereal products.

Özbaş et al. (2022) aimed to determine the impact of the COVID-19 pandemic on individual water consumption in Turkey, and for this purpose, they investigated the differences between personal water footprints before and during the pandemic. According to their findings, the average water footprint has been calculated as 4178.42 L/day before the COVID-19 epidemic while it has been figured out as 4606.18 L/day during the epidemic period. This is because of the fact that the frequency of some activities has been changed, such as laundry washing numbers, the count of showers, and cooking frequencies.

Pang et al. (2021) used decision tree and logistic regression methods to predict the water footprint, but they only focused on food consumption. The individual data about the diet characteristics and food intake of residents were particularly analyzed. Obringer et al. (2022) used the Random Forest algorithm to predict intra-city residential water consumption patterns by integrating demographic and climate data. Arsene et al. (2022) presented a machine-learning approach for monitoring and predicting water consumption by proposing an Internet of Things-based (IoT) solution in households. First, they used the K-Means clustering algorithm to extract distinctive water consumption patterns, and then they tested four supervised learning algorithms (decision tree, random forest, the Dense algorithm, and recurrent neural network) to determine the best one. While Zanfei et al. (2022) proposed an ensemble neural network model to estimate drinking water consumption, Wei et al. (2022) used Random Forest to forecast irrigation water consumption.

The effects of demographic characteristics (i.e., gender, city, age) on water consumption estimation have been investigated. Alqahtani et al. (2021) used regression analysis to determine the most important social and economic factors affecting the total individual water footprint. The results indicated statistical differences between the average estimates of individual water footprint and the source, especially educational level, income, and family size. Pang et al. (2021) showed that income and education level were positively related to the dietary water footprint. They also revealed that males and urban residents with a higher body mass index (BMI) consumed more dietary water than females and rural those with a lower BMI. They also reported that age exhibited an inverted U-shaped influence. Harris et al. (2017) used Spearman's rank correlation matrix to assess the relationships between blue water footprint (WF) and socio-demographic characteristics. They reported that the blue WF was associated with gender since males consumed more than females for each food category. They also revealed that rural participants had a lower WF compared to urban. Socio-economic indicators were associated, with WF increasing with higher educational levels and higher standard of living index. On the other hand, age was negatively and independently associated with blue WF. Obringer et al. (2022) found positive relationships, with higher income often leading to higher water consumption. They also reported that family size was essential because the increased number of people within a household leads to more water consumption.

Table 1 presents a comparison between the Water Footprint Network (WFN) tool (Hoekstra 2009) and WaterAI implemented in this study. Our tool has the advantages of applying machine learning methods, designing for mobile platforms, and giving recommendations to users to reduce their water footprint. While WFN conducted the survey globally (all around the world), the questionnaire in this study was carried out locally (in Turkey). In the future, a graphical representation of the results could be provided, similar to the WFN tool.

Table 1. Comparison between the relevant work and our work.

Property	Water Footprint Network	WaterAI (this study)
Machine learning	-	+
Mobile platform	-	+
Scope	Global	Local
Type	Personal WF	Personal WF
Graphical results	+	-
Recommendation to reduce WF	-	+

3. Material and Methods

3.1. Proposed Approach

Environmental footprints can be defined as indicators that measure human impacts on natural or environmental resources. Recently, a number of environmental footprints have been considered in scientific studies to assess the impacts of humanity exerts on the environment such as carbon footprint, energy footprint, land footprint, ecological footprint, water footprint, material footprint, cropland footprint, and fishing footprint (Ewing et al., 2012). This study focuses on the water footprint.

The *water footprint* (WF) is an indicator of qualitative and quantitative water consumption that considers both indirect and direct water use by a producer or consumer. Therefore, WF is an assessment of how much water is consumed. It gives explicit information about water appropriation for human activities or system operations. The water footprint was first proposed by Hoekstra in 2002 (Hoekstra and Hung, 2002). While working at the UNESCO-IHE Water Education Institute, he created the water footprint as a measure to evaluate the amount of water polluted or consumed to produce goods and services within a supply chain (Mekonnen and Hoekstra, 2010).

Water footprint (WF) can be calculated through two different approaches; bottom-up and top-down. A *bottom-up* approach refers to an analysis that includes the descriptions of individual processes. In this approach, each value chain link is individually explored and the direct/indirect water consumed to perform each activity and to produce each product are summed. Instead of calculating a national footprint, the bottom-up approach often uses local area (urban) data to calculate the WFs. The *top-down* approach covers different countries/regions and industrial sectors, providing a more comprehensive assessment of water consumption. It relies on economic valuation in a supply chain, inter-sectoral monetary transactions, and sectoral water consumption data. A top-down approach is a typical input-output analysis (IOA) and employs a multi-region input-output (MRIO) model. It has been often calculated at the national level by using global area data, including import and export trade data. The bottom-up approach is followed in this study since it is a popular approach in WF studies by its simplicity and relatively large data availability (Lee, 2019).

The water resources are divided into three types: blue, gray, and green. The total amount of direct and indirect water footprint includes these three resource types. The *blue water footprint* corresponds to the consumption of surface and groundwater resources. The food production industry and direct water consumption both contain a blue water footprint. The *green water footprint* refers to the direct use of rainwater or consumption of rainwater stored in the soil which can be termed as soil moisture. Farming, gardening, and forestry products are significantly affected by the green water footprint. The *gray water footprint* corresponds to the quantity of freshwater necessary to absorb pollutants in order to achieve particular water quality criteria.

An individual uses water directly and indirectly in their lives. The total consumption of water by the individual is calculated with the help of WF. Individual WF not only impresses locals but also affects cities and even nations. A person's dietary habits can affect water footprint results. For example, daily meat consumers use more water compared to vegetarians since meat production requires between 6 and 20 times more water than vegetables, fruits, and cereals (Bhagwat, 2019). Lares-Michel et al. (Lares-Michel et al., 2021) reported that 90% of an individual's water footprint comes from food production. From their daily showers to the jeans they wear every day, many human behaviors affect water resources. To increase awareness of water sustainability and individual water consumption, a tool that predicts the individual water footprint score can be developed. The tool can recommend solutions to users about how to save water according to their water consumption. Furthermore, using the tool, a person can be able to compare his/her water footprint score with the global water consumption score. A water footprint score can help people to understand their consumption behaviors and it can encourage them to change their lifestyles. For instance, people can observe their eating habits and how much food they waste in daily life.

The general architecture of the proposed approach, called *WaterAI*, is given in Figure 1. In the first step, the raw data, which was collected with a questionnaire survey, is retrieved from the database. In the data preprocessing step, the raw data is cleaned and normalized. After that, feature extraction and feature selection tasks are performed to obtain a proper and optimal feature set. In the next step, several machine learning algorithms are utilized to construct alternative models. In the evaluation step, the best model is selected to be used in deployment. Finally, in the last step, the model is used to predict the response for a given data.

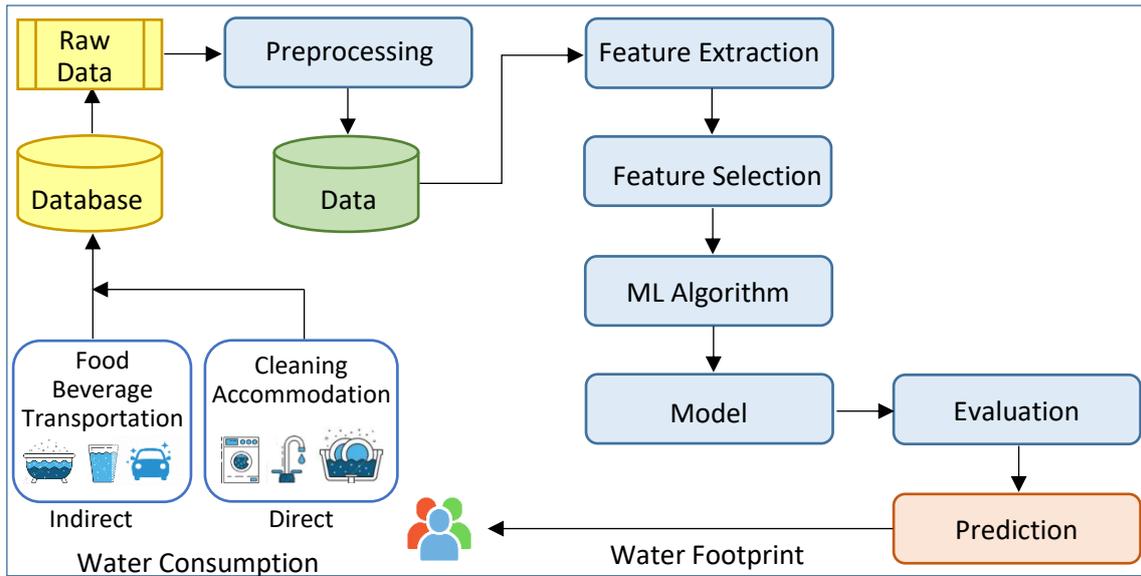


Figure 1. The general structure of the proposed WaterAI approach.

The main points of this study can be listed as follows. We propose an artificial intelligence-based model that tested several methods by considering both indirect and direct water consumption based on the following main features: food intake, beverage intake, accommodation-related info, cleaning habits, and transportation modes. In addition, a new questionnaire survey was designed and conducted on residents in Turkey to collect quantitative data. Furthermore, a mobile application was developed to give recommendations to users to reduce their water footprint.

3.2. Machine Learning Algorithms

Machine learning is a subfield of artificial intelligence that focuses on the application of algorithms that can generate patterns from data and create a predictive model. In this study, four different machine-learning algorithms were deployed. These algorithms are explained as follows.

Linear Regression: Linear regression is one of the supervised learning methods and builds a simple and interpretable regression-based model. It overcomes the overfitting well when using a cross-validation technique. In this study, a multiple linear regression model was constructed as given in Equation (1) (Su et al., 2012).

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_n X_n + \varepsilon \quad (1)$$

where y is the estimated value of the dependent variable, B_0 is the y -intercept of the regression line, B_n is the coefficient of the n -th independent variable (X_n), and ε is the residual term.

Least absolute shrinkage and selection operator (LASSO) Regression: LASSO regression (LR) is a statistical method that establishes a multivariate linear model between the set of x_i and the target y by

minimizing the least-squares. The LR explores the optimal parameters of weight and bias by imposing an L1-norm regularization term on the objective function. This process enables the sum of the absolute values of the weights to be minimized. The effect of the regularization is adjusted by multiplying the λ -constant. LR has the advantage of setting the coefficients of non-important variables to zero during the analysis. In other words, the algorithm determines a subset of variables in which only the strongest ones remain in the model. Therefore, it is beneficial when the dataset is highly correlated or has high dimensionality. The LASSO estimator is examined in regression problems by Equation (2) (Kwon et al., 2013).

$$\hat{\beta}_{Lasso} = \arg \min_{\beta} \|Y - X\beta\|_2^2 / 2n + \lambda \|\beta\|_1 \quad (2)$$

where $\|\beta\|_1 = \sum_j |\beta_j|$ and $\lambda > 0$ is a parameter that is specified by the user.

Gradient Boosting: Gradient boosting is a supervised machine learning algorithm. It is an ensemble learning approach that builds a stronger predictive model by forming multiple weak learning models. It is one of the boosting strategies that tries to reduce the model's bias error. It is flexible with the help of several hyper-parameter tuning options. The purpose is to determine a function $F(x)$ that approximates the output variable based on the input variables' values by providing a loss function $L(y, F(x))$ with a minimum value. The Gradient Boosting implies that $F(x)$ has the expanded form as given in Equation (3) (Chen et al., 2013).

$$F(X) = \sum_{m=0}^M \rho_m f(x; \tau_m) \quad (3)$$

where f is the weak learner with a weight ρ and a parameter set τ , and M is the number of iterations.

Extreme Gradient Boosting (XGBoost): XGBoost uses a gradient-boosting approach for decision trees. As a result of the distributed and parallel computation, fast model construction is feasible. Therefore, it can handle large datasets and the training time is highly fast. In order to avoid over-fitting, XGBoost enables row and column sampling. The estimated output of the model can be formalized as given in Equation (4) (Zhang et al., 2021):

$$\hat{y}_i = \sum_{k=1}^K f_k(x_i) , f_k \in \Gamma \quad (4)$$

where \hat{y}_i is the predicted value, K is the number of regression trees, Γ is the space of trees, $f_k(x_i)$ is the estimation score of the k -th regression tree and x_i represents the i -th sample.

3.3. Questionnaire Survey

In this study, the data was collected by a questionnaire survey, which was designed and held by consumers in Turkey from November to December 2022. Table 2 presents the survey questions, as well as their categories, types, and the amount of water consumed for the corresponding event. The questionnaire consists of 23 water consumption questions, in addition to 7 demographic information questions. While 12 questions are related to indirect water consumption, the rest of them are regarding direct water consumption. While most questions are about indoor activities, only two of them are related to outdoor activities. To evaluate the individual water footprint scores, the consumers are mainly questioned about daily and weekly habits. Individual water consumption was determined using five classes: food, beverage, accommodation, cleaning, and transportation. Respondents were asked to provide information about “food” consumption (weekly food intakes, such as meat, cereal, dairy, eggs, vegetables, fruits, and sugar), “beverage” consumption (the number of cups of tea and coffee per day), “accommodation” consumption (the number of showers, hand washing, teeth brushing, shaving, flushing, and garden watering), “cleaning” consumption (the number of times laundry and dishwasher are done) and “transportation” consumption (the number of car washing).

In order to ensure the validity and reliability of the study, the questions in the survey were selected from the questionnaires presented in the previous studies (Lee 2019; Hoekstra 2009). The water consumption values given in Table 2 were taken from (Mekonnen and Hoekstra, 2010).

Table 2. Survey questions and corresponding water consumption.

ID	Category	Type	Class	Question	Water Consumption
1	Indoor	Indirect	Food	Dietary habit (normal, vegetarian, vegan)	Normal > Vegetarian > Vegan
2	Indoor	Indirect	Food	Meat product consumption (weekly)	Chicken Meat: 4325 liter/kg Beef: 15415 liter/kg Sheep/Goat Meat: 8763 liter/kg
3	Indoor	Indirect	Food	Cereal and pulses product consumption (weekly)	Cereals: 1644 liter/kg Pulses: 4055 liter/kg
4	Indoor	Indirect	Food	Dairy product consumption (weekly)	Milk: 1020 liter/kg Butter: 5553 liter/kg Cheese: 3178 liter/kg
5	Indoor	Indirect	Food	Number of eggs consumption (weekly)	196 liter for each egg
6	Indoor	Indirect	Food	Vegetable consumption (weekly)	322 liter/kg
7	Indoor	Indirect	Food	Fruits consumption (weekly)	962 liter/kg
8	Indoor	Indirect	Food	Sugar and sweet consumption (daily)	Low = 140 Average = 490 High = 840
9	Indoor	Indirect	Beverage	How many cups of coffee do you take per day?	132 liter per cup

10	Indoor	Indirect	Beverage	How many cups of tea do you take per day?	27 liter per cup
11	Indoor	Direct	Accommodation	How many showers do you take in a week?	Number of times
12	Indoor	Direct	Accommodation	What is the avg. length of each shower? (minute)	12 liter per minute
13	Indoor	Direct	Accommodation	How many times per day do you wash your hands?	Number of times
14	Indoor	Direct	Accommodation	How many times per day do you brush your teeth?	Number of times
15	Indoor	Direct	Accommodation	How many times per week do you shave?	Number of times
16	Indoor	Direct	Accommodation	Do you leave the tap running when brushing your teeth and shaving?	Yes: 5 liters/minute and 4 minutes per event No: 1 liter per event and 4 minutes per event
17	Indoor	Direct	Accommodation	How many times per day do you flush?	5 liters for a dual flush toilet
18	Indoor	Direct	Cleaning	How many loads of laundry do you do in a week on average?	40 liters per cycle of washing
19	Indoor	Direct	Cleaning	If you wash your dishes by hand, how many times are dishes washed each day?	Number of times
20	Indoor	Direct	Cleaning	How long does the water run during each wash?	12 liters per minute
21	Indoor	Direct	Cleaning	If you have a dishwasher, how many times is it used each week?	35 liters per cycle of washing
22	Outdoor	Indirect	Transportation	If you have a car, how many times per month do you wash your car?	200 liters per event
23	Outdoor	Indirect	Accommodation	If you have a garden, how many times do you water your garden each week?	(Duration * 8 liters) per event

The total water consumption is calculated by summing direct and indirect consumptions as given in Equations (5) - (7).

$$WF_{Direct} = \text{Shower} + \text{Laundry} + \text{Tap Water} + \text{Toilet} + \text{Dish} + \text{Car} + \text{Garden} \quad (5)$$

$$WF_{Indirect} = \text{Meat} + \text{Cereal} + \text{Dairy} + \text{Egg} + \text{Vegetable} + \text{Fruit} + \text{Sugar} + \text{Coffee} + \text{Tea} \quad (6)$$

$$WF_{Total} = WF_{Direct} + WF_{Indirect} \quad (7)$$

Table 3 gives demographic information about the respondents such as their genders, education levels, ages, and income levels. In total, 546 surveys were conducted; 60.8% of respondents were female, 50.5% were 21-40 years old, and 72.9% of participants had Bachelor's degrees. The number of persons in the household is considered as the unit of reference for the consumption of water. The respondents live in various cities in Turkey such as Izmir, Antalya, Hatay, Istanbul, Ankara, and so on.

Since the survey data was collected from many people around the country under only several restrictions, the dataset had some missing and inconsistent values. For this reason, the acquired data was passed through the data-preprocessing step. First, the dataset was filtered by dropping several inconsistent rows by a human supervisor, who removed the ones that did not reflect probable content. Second, the missing values were filled by using the "mean" strategy in the Simple Imputer technique from the Scikit-Learn Python package (Pedregosa et al., 2011). In the feature selection phase, more informative features were chosen to improve the model's performance and accuracy. To implement this, the univariate linear regression test technique was used (Kramer, 2016), which basically gives priority scores to the features. A higher score means that the feature has a larger effect on the machine-learning model. After that, the Local Outlier Factor technique (Breunig et al., 2000) was utilized to drop the outliers that did not fit the pattern of the dataset. After this process, the number of rows in the dataset decreased from 546 to 533. Furthermore, the Label Encoding technique (Pedregosa et al., 2011) was used to convert the categorical variables into numerical label ones. Water consumption scores were calculated as the target column, by considering the water uses of individuals through the water footprint indicator.

Table 3. Demographic characteristics.

Information	Value	Count	Percentage (%)
Gender	Female	332	60.8
	Male	214	39.2
Age	20 years or younger	35	6.4
	21–40 years old	276	50.5
	41–60 years old	179	32.7
	61–80 years old	56	10.2
	Secondary school	8	1.5
Education	High school	41	7.5
	Bachelor's degree	398	72.9
	Master's degree	59	10.8
	Doctorate's degree	39	7.1
Place of residence	Ankara	29	5.3
	Antalya	127	23.3
	Hatay	88	16.1
	İzmir	128	23.4
	İstanbul	46	8.4
	Other	128	23.4
Income	< 5,000 TL	267	48.9
	5,000 – 15,000 TL	239	43.7
	> 15,000 TL	40	7.3
Number of persons in	1	60	11

your household	2	139	25.5
	3	150	27.5
	4	154	28.2
	5	35	6.4
	6	7	1.3
	7	1	0.2
	Water Bill	<100	284
>= 100		262	47.9

4. Experimental Studies

The machine learning part of the study was implemented in Python by using various libraries such as NumPy, Pandas, Scikit-Learn, and Matplotlib. To increase the performance of the models, the GridSearchCV method was used to carry out the hyperparameter tuning for the GBoost and XGBoost algorithms as given in Table 4. The default values were set for all other parameters. Fast Library for Automated Machine Learning (FLAML) was utilized to automatically determine the most accurate machine learning model at a low computational cost. The alternative methods were tested by using the 10-fold cross-validation technique. Hence, the dataset was split into 10 equal subsets, and each time, one of the sets is used for testing, while the rest ones are utilized for training.

Table 4. Parameter settings.

Algorithm	Parameter	Range	Selected value
Extreme Gradient Boosting	learning_rate	0.1, 0.2, 0.3, 0.4	0.1
	n_estimators	100, 500, 1000, 1500	1000
	max_depth	3, 5, 7, 9	7
	subsample	0.5, 0.7, 1.0	0.7
Gradient Boosting	learning_rate	0.1, 0.2, 0.3, 0.4	0.1
	n_estimators	100, 500, 1000, 1500	100
	max_depth	3, 5, 7, 9	3
	subsample	0.5, 0.7, 1.0	1.0
Linear Regression	fit_intercept	True	True
LASSO Regression	alpha	1.0	1.0

4.1. Evaluation Metrics

The evaluation process for constructing an effective model is the core of a machine learning system. The metrics give a result that is important for the reliability of the model. Different evaluation metrics are used for different problems. In this study, the experimental results are evaluated in terms of four metrics: mean absolute error (MAE), mean square error (MSE), root mean square error (RMSE), and coefficient of determination (R^2). MAE is the average of all absolute errors, as given in Equation (8).

It shows the average amount of inaccuracy expected from the prediction. MSE is the metric that presents the cumulative squared error between the actual and predicted values, as given in Equation (9). RMSE indicates how closely the estimated values correspond with the actual values and its formula is given in Equation (10). It is one of the most widely-used evaluation metrics for measuring the quality of the model. R^2 is used to measure the performance of the model by explaining the relationship between the independent and dependent variables and its formula is given in Equation (11).

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |P_i - O_i| \quad (8)$$

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2 \quad (9)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2} \quad (10)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - P_i)^2}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2} \quad (11)$$

where n is the number of samples, P_i is the predicted value, and O_i is the observed value.

4.2. Experimental Results

Table 5 shows the comparative results of four machine learning algorithms (Linear Regression, LASSO Regression, Gradient Boosting, and Extreme Gradient Boosting) in terms of three metrics. A lower MSE, MAE, or RMSE value means greater accuracy. It is possible to see from the results that the LASSO Regression has very successful prediction outcomes. LASSO regression produced the lowest RMSE value (13.87) which means that it is the best one. It is probably because of the fact that LASSO regression has the advantage of improving accuracy by performing variable selection depending on the magnitude of the tuning parameter, therefore, setting the non-significant coefficients to zero during the regression analysis. It was observed that the XGBoost algorithm was the least successful one in predicting water consumption scores compared to other algorithms.

Table 5. The performances of machine learning algorithms in terms of MSE, MAE, and RMSE.

Algorithm	MSE	MAE	RMSE
Linear Regression	193.71	10.49	13.91
LASSO Regression	192.62	10.39	13.87
Gradient Boosting	195.51	09.04	13.98
Extreme Gradient Boosting	323.35	11.49	17.98

Figure 2 shows the R^2 values for each machine-learning algorithm. The results explain how the regression model is good at predicting personal water consumption scores. It quantifies whether the model fits the dataset well or not, where the highest R^2 value indicates the best fit. Out of all the implemented machine learning methods, the LASSO Regression algorithm seems to have the best prediction performance (0.85). The main reason behind this achievement is that LASSO has the advantage of making feature selections by reducing the coefficients of unimportant features. The outcome of the method is of a highly satisfactory level, therefore, it indicates that the model has validity in predicting water consumption scores of people.

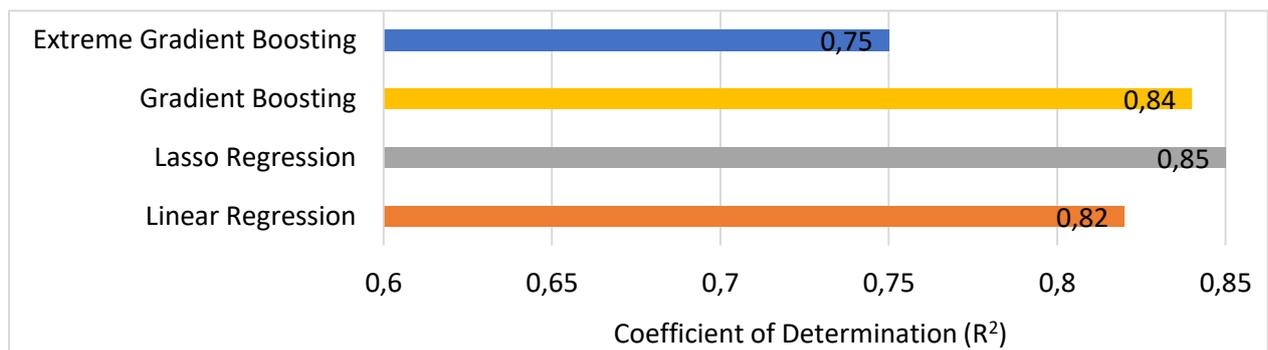


Figure 2. Comparison of machine learning algorithms in terms of coefficient of determination (R^2).

4.3. Discussion

In this study, four machine learning algorithms (LR, LASSO, GBoost, and XGBoost) were applied to the dataset and compared in terms of four metrics: MSE, MAE, RMSE, and R^2 . The best one is a model that has a high R^2 value and small MSE, MAE, and RMSE values. These ML algorithms were selected since they are among the widely-used and popular regression algorithms (Carrera and Kim, 2020; Moscato et al., 2022). They have various advantages such as high efficiency, robustness to overfitting, and low computational cost. The other main reason behind the selection of these algorithms is to be able to test both single and ensemble-based methods.

According to the experimental results, the following conclusions were drawn:

- Machine learning algorithms successfully predicted personal water consumption scores with low error values (i.e., $MAE < 11.5$). This can be interpreted that they can be used to handle water footprint prediction problems.

- The lowest MSE (192.62) and RMSE (13.87) values were produced by LASSO regression. In addition, the highest R^2 value (0.85) was also achieved by the same algorithm. This means that it is the most robust and responsive model.
- To be able to predict the water consumption score of a person, both direct and indirect water usage may be taken into account through the water footprint indicator.
- When making a prediction, the following information can be considered: food intake (meat, cereal, dairy, eggs, vegetables, fruits, and sugar), beverage intake (tea and coffee), accommodation-related info (showers, hand washing, teeth brushing, shaving, flushing, and garden watering), cleaning habits (laundry and dishwasher) and transportation modes (car).

5. Conclusion and Future Work

The prediction of individual water consumption is important for the conservation of water for future generations. This paper proposes a new artificial intelligent-based model, called *WaterAI*, to estimate the water consumption scores of urban residents by considering the indirect and direct water use through the water footprint concept. A new survey study was designed and conducted on individuals living in Turkey. This study compares four different machine learning algorithms to determine the best one for water consumption estimation, including linear regression, LASSO regression, gradient boosting, and extreme gradient boosting. The experimental results show that the proposed model can be successfully used to predict personal water consumption scores in an effective way.

In future work, similar intelligent models can be constructed to estimate other environmental footprints such as energy footprint, land footprint, ecological footprint, material footprint, cropland footprint, and fishing footprint.

Conflict of Interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

Author's Contributions

The contribution of the authors is equal.

References

- Alropy I., Kotb A., Al-Hindi A. An economic study of the role of foreign trade in water demand management in the Arab Republic of Egypt according to the concept of virtual water. *Egyptian Journal of Agricultural Economics* 2015; 25(1): 219-232.
- Alqahtani SH., Alropy ET., Kotb AA., Alaagib SEB. Estimation of the standard model of the water footprint of individuals in the Kingdom of Saudi Arabia. *Arabian Journal of Geosciences* 2021; 14: 1-12.

- Arsene D., Predescu A., Pahont B., Chiru CG., Apostol ES., Truica CO. Advanced strategies for monitoring water consumption patterns in households based on IoT and machine learning. *Water* 2022; 14: 1-20.
- Bhagwat VR. Food safety and human health - Safety of water used in food production. India: Academic Press; 2019.
- Breunig MM., Kriegel HP., Ng RT., Sander J. LOF: identifying density-based local outliers. In *Proceedings of the ACM SIGMOD International Conference on Management of Data 2000*; 29(2): 93-104.
- Brindha K. Virtual water flows, water footprint and water savings from the trade of crop and livestock products of Germany. *Water and Environment Journal* 2020; 34: 656-668.
- Chen Y., Jia Z., Mercola D., Xie X. A gradient boosting algorithm for survival analysis via direct optimization of concordance index. *Computational and Mathematical Methods in Medicine* 2013; 2013: 1-8.
- ElFetyany M., Farag H., Ghany SHAE. Assessment of national water footprint versus water availability - Case study for Egypt. *Alexandria Engineering Journal* 2021; 60: 3577–3585.
- Ewing BR., Hawkins TR., Wiedmann TO., Galli A., Ercin AE., Weinzettel J., Steen-Olsen K. Integrating ecological and water footprint accounting in a multi-regional input–output framework. *Ecological Indicators* 2012; 23: 1-8.
- Gómez-Llanos E., Durán-Barroso P., Robina-Ramírez R. Analysis of consumer awareness of sustainable water consumption by the water footprint concept. *Science of The Total Environment* 2020; 721: 1-11.
- Haida, C., Chapagain, AK., Rauch, W., Riede, M., Schneider, K. From water footprint to climate change adaptation: Capacity development with teenagers to save water. *Land Use Policy* 2019; 80: 456-463.
- Harris F., Green RF., Joy EJM., Kayatz B., Haines A., Dangour AD. The water use of Indian diets and socio-demographic factors related to dietary blue water footprint. *Science of The Total Environment* 2017; 587: 128-136.
- Hoekstra AY. Human appropriation of natural capital: A comparison of ecological footprint and water footprint analysis. *Ecological Economics* 2009; 68(7): 1963-1974.
- Hoekstra AY., Hung PQ. Virtual water trade: a quantification of virtual water flows between nations in relation to international crop trade. *UNESCO-IHE Delft - Value of Water Research Report Series* 2002; 11: 1-120.
- Kandananond K. The application of water footprint and six-sigma method to reduce the water consumption in an organization. *International Journal of Geomate* 2019; 17(61): 21-27.
- Kramer O. *Scikit-Learn: machine learning for evolution strategies*. *Studies in Big Data* 2016; 20: 45-53, Springer, Cham.

- Kwon S., Han S., Lee S. A small review and further studies on the LASSO. *Journal of the Korean Data & Information Science Society* 2013; 24: 1077-1088.
- Lares-Michel M., Housni FE., Cervantes VGA., Carrillo P., Nava RMM., Cañedo CL. Eat well to fight obesity and save water: the water footprint of different diets and caloric intake and its relationship with adiposity. *Frontiers in Nutrition* 2021; 8: 1-18.
- Lee YJ. Ecological footprint and water footprint of Taipei, *Sustainability* 2019; 11: 1-16.
- Lee YJ., Tung CM., Lee PR., Lin SC. Personal water footprint in Taiwan: a case study of Yunlin county. *Sustainability* 2016; 8: 1-12.
- Li X., Ren J., Wu Z., Wu X., Ding X. Development of a novel process-level water footprint assessment for textile production based on modularity. *Journal of Cleaner Production* 2021; 291: 1-12.
- Mahjabin T., Garcia S., Grady C., Mejia A. Large cities get more for less: Water footprint efficiency across the US. *PloS One* 2018; 13(8): 1-17.
- Mekonnen MM., Hoekstra AY. The green, blue and grey water footprint of farm animals and animal products, *Research Report Series* 2010; 48: 1-50.
- Mokhtar A., He H., He W., Elbeltagi A., Maroufpoor S., Azad N., He H., Alsafadi K., Gyasi-Agyei Y., He W. Estimation of the rice water footprint based on machine learning algorithms. *Computers and Electronics in Agriculture* 2021; 191: 1-15.
- Obringer R., Nateghi R., Ma Z., Kumar R. Improving the interpretation of data-driven water consumption models via the use of social norms. *Journal of Water Resources Planning and Management* 2022, 148: 1-12.
- Özbaş EE., Akın Ö., Güneysu S., Özcan HK., Öngen A. Changes occurring in consumption habits of people during COVID-19 pandemic and the water footprint. *Environment, Development and Sustainability* 2022; 24(6): 8504-8520.
- Pang Z., Yan D., Wang T., Kong Y. Disparities and drivers of the water footprint of food consumption in China. *Environmental Science and Pollution Research International* 2021; 28(44): 62461-62473.
- Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A., Michel V., Thirion B., Grisel O., Blondle M., Prettenhofer P., Weiss R., Dubourg V., Vanerplas J., Passos A., Cournapeau D., Brucher M., Duchesnay MPE. Scikit-learn: machine learning in Python. *Journal of Machine Learning Research* 2011; 12: 2825-2830.
- Sobhani SR., Rezazadeh A., Omidvar N., Eini-Zinab H. Healthy diet: a step toward a sustainable diet by reducing water footprint. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2019; 99(8): 3769-3775.
- Stanic S., Spetic M., Buzov I. The water footprint of an individual: a hidden dimension of sustainability. *International Journal of Interdisciplinary Environmental Studies* 2015; 10(3): 13-25.

Su X., Yan X., Tsai CL. Linear regression. *WIREs Computational Statistics* 2012; 4: 275-294.

Wei S., Xu T., Niu GY., Zeng R. estimating irrigation water consumption using machine learning and remote sensing data in Kansas high plains. *Remote Sensing* 2022; 14: 1-15.

Zanfei A., Menapace A., Granata F., Gargano R. An ensemble neural network model to forecast drinking water consumption. *Journal of Water Resources Planning and Management* 2022; 148: 1-10.

Zhang W., Wu C., Zhong H., Li Y., Wang L. Prediction of undrained shear strength using extreme gradient boosting and random forest based on Bayesian optimization. *Geoscience Frontiers* 2021; 12: 469-477.

Teknoloji Geliştirme Bölgelerinde Ar-Ge Faaliyetinde Bulunan Firmaların Sıralama Problemine Bulanık Hibrit Bir Yaklaşım

Kübra ATEŞ^{1*}, Cenk ŞAHİN²

¹Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Adana

²Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Adana

¹<https://orcid.org/0000-0002-3337-7969>

²<https://orcid.org/0000-0002-6076-7794>

*Sorumlu yazar: ktumay@cu.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 10.09.2022

Kabul tarihi: 13.02.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Bulanık AHP

Bulanık TOPSIS

Teknoloji geliştirme bölgeleri

Şirketlerin sıralanması

Ar-Ge

ÖZ

Teknoloji geliştirme bölgeleri üniversitelerin sanayi işbirlikleri ve kurumlarıyla bilgi paylaştığı ve alanında geniş bir şirket yelpazesine sahip olan bölgelerdir. Gelişen teknoloji ve rekabet, Araştırma ve Geliştirme (Ar-Ge) faaliyetleri yürüten teknoloji geliştirme bölgelerindeki firmaları yenilik yapmaya zorlamış ve böylece bu firmalar sanayi kuruluşlarına farklı projeler önererek ve yenilikler yaparak kendilerini kanıtlamaya çalışmışlardır ve hükümet tarafından bazı promosyonlar alabilecekleri için hala da çalışmaktadırlar. Şirketlerin sıralanmasına ilişkin yöntem, finansal teşvikler ve altyapıdan Ar-Ge faaliyetlerine kadar bir dizi kritere sahiptir. Kriterlerin çoğu, karar vericilerin bulanık sayılarla ifade edebileceği dilsel terimlere dayanmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada, Bulanık Analitik Hiyerarşi Süreci ve Bulanık TOPSIS yöntemlerinin birleştirilmesiyle, Ar-Ge faaliyetleri yürüten firmaların sıralanması problemi hibrit bir model kullanılarak çözülmüştür. Bu çalışma için alanında uzman kişiler ile beyin fırtınası yapılarak anketler oluşturulmuştur. Anket sonuçlarına göre dört farklı ana karar kriteri ve 16 alt kriter oluşturulmuştur. Yöntemin uygulanabilmesi için ise üç rastgele şirket dikkate alınmıştır. Ayrıca Türkiye'nin bazı teknoloji geliştirme bölgelerinden yine uzmanların görüşleri alınarak Ar-Ge faaliyetleri konusunda bir ağ oluşturulmuştur. Önerilen hibrit model, Türkiye'de Çukurova Üniversitesi Teknoloji Geliştirme Bölgesi'nde Ar-Ge faaliyetleri yürüten şirketlerin sıralanması için bir vaka çalışmasına başarıyla uygulanmıştır. Gerçek veriler kullanılarak, önerilen yaklaşımın uygulanabilirliği gösterilmiş ve önerilen yöntemle elde edilen en iyi alternatif Türkiye'deki Çukurova Üniversitesi Teknoloji Geliştirme Bölgesi'ndeki üç şirket için karşılaştırılmıştır.

A Hybrid Fuzzy Model To The Ranking Problem of Companies Operating R&D Activities in Technology Innovation Centers

Research Article

Article History:

Received: 10.09.2022

Accepted: 13.02.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Fuzzy AHP

ABSTRACT

Technology innovation centers are innovation centers that have a wide range of companies within their structure, through which universities cooperate with industry and share information with institutions. Developing technology and competition have forced to make innovations, the companies in technology innovation centers operating Research and Development (R&D) activities have tried to prove themselves by

proposing different projects to industrial organizations and making innovations and they are still working since they may get some promotions from the government. A decision for ranking companies has a number of criteria, which range from financial incentives and infrastructure to R&D activities. Most of the criteria are based on linguistic terms that decision makers can express with fuzzy statements. For this reason, in this study, the problem for ranking the companies operating R&D activities is solved by using a hybrid model, combining the Fuzzy Analytic Hierarchy Process and Fuzzy TOPSIS methods. Four different main decision criteria, 16 sub-criteria and three random companies were considered for this study. A network was formed, and surveys were carried out with the opinions of the experts on R&D activities and including experts from some technology development zones of Türkiye. The proposed hybrid model was applied successfully to a case study for the ranking the companies operating R&D activities in Çukurova University Technology Development Zone in Türkiye. Using actual data, it is showed the applicability of the proposed approach and compare the best alternative obtained by the proposed method for three companies in Çukurova University Technology Development Zone in Türkiye.

To Cite: Ateş K., Şahin C. A Hybrid Fuzzy Model To The Ranking Problem of Companies Operating R&D Activities in Technology Innovation Centers. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1452-1468.

1. Introduction

The basis of the infrastructure of the national innovation system is technology innovation centers, business incubators, technology and parks. These centers are called in different names in the countries. They are designed for the rapid transmission of developments in production, development of high-tech and competitive products (Kulikova et al., 2016).

Technology innovation centers are where universities share information with industry collaborations and institutions and have a wide range of companies in its field. These centers foster university–industry collaboration which targets combining academic and industrial resources to conduct research and development focused on industry-oriented problems and innovation and, additionally, educating a workforce capable of advancing national technological and economic goals (Khorsheed and Al-Fawzan, 2014). These companies are operating within the technology innovation centers or by providing benefit to the outside institutions and organizations to commercialize their projects. Developing technology and competition have forced to make innovations and it has triggered the collaboration of companies in the technology innovation centers with the industry. When we look at the World, besides the research and the development activities of the companies in Silicon Valley is one of the pioneers in the market. Silicon Valley can be said to lead the technology development regions in the World with different innovative products. The rapidly developing technology and competitiveness of universally developing technology continued to increase the importance of technology innovation centers. Considering the current situation in the World, the determination of the innovative success of the companies within the Technology innovation centers plays an important role both for the companies and the economy. Recently, the most innovative company lists are formed conducting surveys by different global media company such as Forbes. The surveys include different factors from value creation to industry peer review. This list is not exhaustive, and it is possible to

consider many other factors. Therefore, determination of the innovative success of companies can be evaluated as a multi-criteria decision-making problem.

Saaty and Ozdemir (2003) conclude *“to serve both consistency and redundancy, it is best to keep the number of elements seven or less. It appears that Miller’s seven plus or minus two is indeed a limit, a channel capacity on our ability to process information.”* This explains why multi-criteria decision-making models are widely used, as they provide an effective method for acquiring solutions to complex decision-making problems. There exists a geometric system that consists of m -points in a n -dimensional space for a decision-making problem where multi-attributes (n) are considered for alternatives (m) (Baykasoğlu et al., 2013). Analytic Hierarchical Model (AHP), fuzzy AHP and fuzzy Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution (TOPSIS) methods are examples of multi-criteria decision-making models. These methods have been used in different areas including alternative selections, marketing decisions, performance assessments, resource allocations, quality management etc., and we refer readers to the study of Mardani et al., (2015) for a comprehensive two-decade review (1994 to 2014) on fuzzy multiple criteria decision-making techniques and applications. In particular, one application area for multi-criteria decision-making models is to find solutions to ranking problems. Ozkan et al., (2019) have evaluated the R&D performance of cities in Turkiye. They have used the DEMATEL and ANP methods together while determining the performance criteria of cities. They have made a suggestion using the VIKOR method to list the cities. Yu et al., (2019) have proposed an integrated supplier selection approach that includes the risk attitude of the decision maker using ANN, AHP and TOPSIS methods. Mashal and Alsaryrah (2019) have proposed a fuzzy analytical hierarchy process model for determining suitable internet of things applications for each user. Dincer (2019) has applied integrated multi-criteria decision-making methods to measure the market competition and concentration in the European Banking Sector. Luna et al., (2020) have proposed a new solution to the problem in the sector with fuzzy TOPSIS by determining appropriate criteria to solve the excess consumption and management confusion in aquaculture.

According to the researchers and the opinion of the experts, it is understood worldwide that there are no certain criteria for companies’ innovative success ranking. The aim of this study is to make an objective and quantitative evaluation of the companies operating R&D activities. A decision for ranking companies has a number of criteria, which range from financial infrastructure to R&D activities. Most of the criteria are based on linguistic terms that decision makers can express with fuzzy statements. For this reason, in this study the problem of ranking the companies is solved by using a hybrid model, combining the Fuzzy Analytic Hierarchy Process and Fuzzy TOPSIS methods. To the best knowledge of the authors, the study has the distinction of being the first in this field. Four different main decision criteria, sixteen sub criteria and three random companies were considered for this study. A network was formed, and surveys were carried out with the opinions of the experts on R&D activities and from different technology innovation centers of Turkiye. The fuzzy AHP

technique, which is one of the MCDM methods, was used to determine the weights and fuzzy TOPSIS method was used for the ranking stage of the companies. After the integration of these methods, several companies operating R&D activities in Çukurova University Technology Development Zone were applied for ranking problems and the results of the method were discussed.

2. Fuzzy Sets and Fuzzy Numbers

Zadeh (1965) was the first researcher who had the idea of fuzzy set theory: he proposed such a theory to handle vagueness in human thought and expression. Membership grades constitute the basics of objects found within a fuzzy set class definition. In this definition, each object is given a membership attribute and a membership function sets this attribute between 0 and 1.

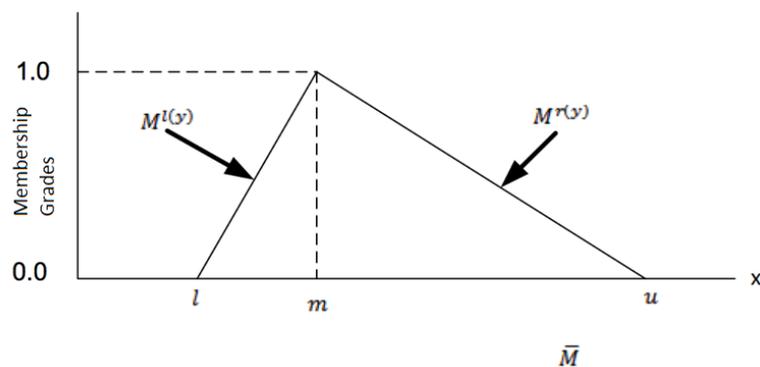


Figure 1. A triangular Fuzzy Member (Cheng, 2004)

The tilde symbol, ‘~’, is placed above to show that the number represents a fuzzy set. As seen in Fig.1, parameter l represents the smallest possible value, m is the most promising value and u is the largest possible value. A fuzzy event is defined by three parameters $\{l, m, u\}$ and known as a triangular fuzzy number (TFN), \tilde{M} .

The membership function of a TFN could be given as;

$$triangle(x; l, m, u) = \left\{ \begin{array}{ll} 0, & x \leq l. \\ \frac{x-l}{m-l}, & l \leq x \leq m. \\ \frac{u-x}{u-m}, & m \leq x \leq u. \\ 0, & u \leq x \end{array} \right\} \quad (1)$$

A fuzzy number is always characterized using its corresponding left and right membership degrees, where left side and right-side representation of a fuzzy number are denoted by $l(y)$ and $r(y)$, respectively.

$$\begin{aligned} \tilde{M} &= (M^{l(y)}, M^{r(y)}) \\ &= (l + (m - l)y, u + (m - u)y), \quad y \in [0, 1] \end{aligned} \quad (2)$$

3. Proposed Model

The proposed model was designed to be used in single level multi-attribute decision making (MADM) problems. Fig. 2 shows a general MADM hierarchy when a single decision objective and criteria hierarchies are considered. The goal of the decision-making process is situated on top of the decision hierarchy. In the first stage, criteria set (C), and alternatives (A) are determined according to the context of the decision problem. A common approach to list the alternatives and criteria set is to conduct a market analysis. The method assigns this step to the decision makers, and then the goal is solved through the evaluation of the alternatives according to the criteria provided by the decision makers.

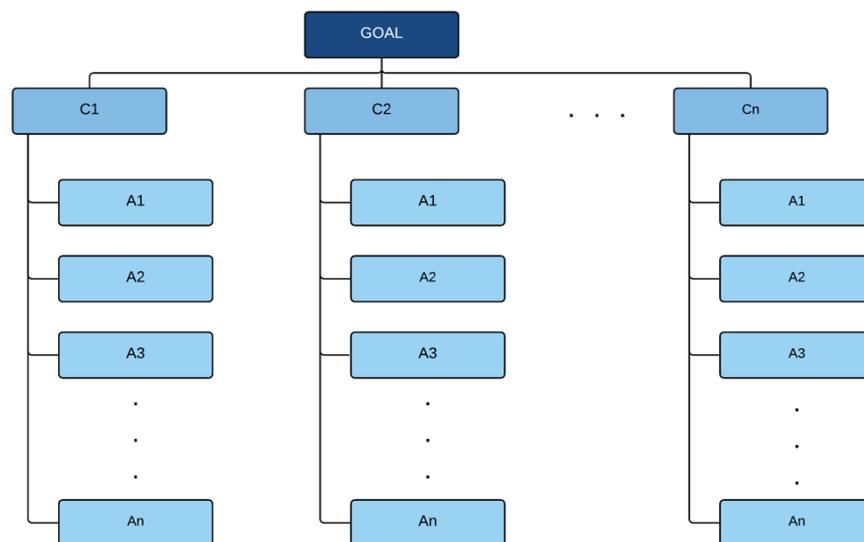


Figure 2. Criteria and Goal Hierarchy

In the second stage, Chang's extent analysis model (1996) is used in order to calculate criteria weights. Ranking of the alternatives are obtained in the third stage of the model by using fuzzy TOPSIS method. In order to solve MADM, our hybrid model combines theoretical fundamentals from Chang's extent analysis with fuzzy TOPSIS. Fig. 3 shows the activity diagram for the proposed hybrid model.

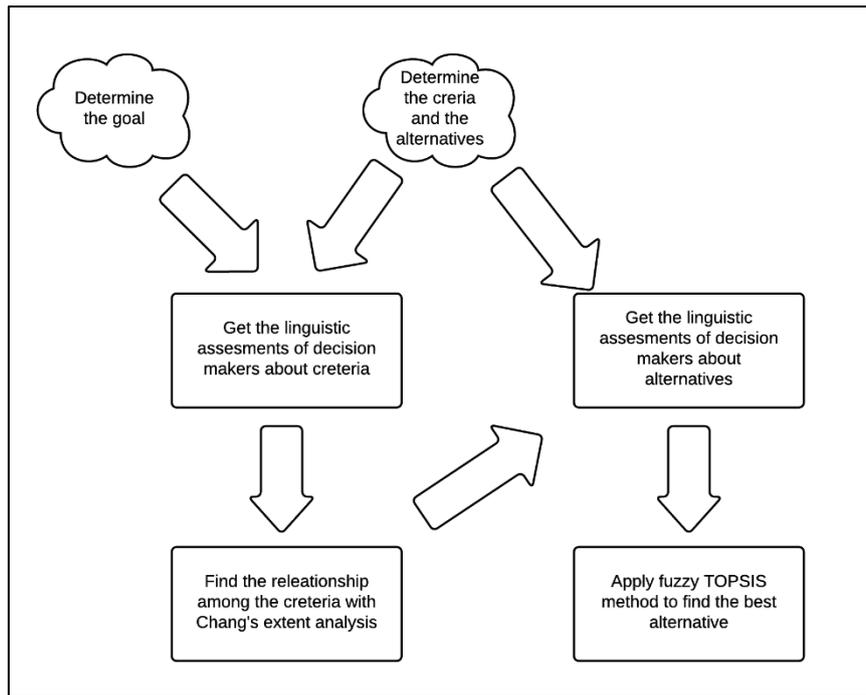


Figure 3. Hybrid Model Activity Diagram

3.1. Fuzzy analytic hierarchy process for criteria weights

The root of FAHP is extended to fuzzy set theory, which was proposed by Zadeh (1965). Instead of using crisp values, Buckley (1985) utilized fuzzy ratios. By doing so, Buckley (1985) introduced hierarchical structures analysis environment.

In the second stage of the proposed model, the weights of criteria are calculated by using Chang's extent analysis. Initially, we define $X = \{x_1, x_2, x_3, \dots, x_n\}$ and $G = \{u_1, u_2, u_3, \dots, u_m\}$ as an object set, and as a goal set, respectively. According to the principles of Chang's extent analysis (1996), each object is taken correspondingly, and extent analysis for each of the goal, g_i is implemented in order to obtain the values of m extent analyses with the following signs:

$$M_{g_i}^1, M_{g_i}^2, \dots, M_{g_i}^m, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

where $M_{g_i}^j$ ($j = 1, 2, \dots, m$) are triangular fuzzy numbers. After these assumptions are defined, Chang's extent analysis includes four main steps:

Step 1: The value of fuzzy synthetic extent with respect to the i^{th} object is defined as,

$$S_i = \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \otimes \left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \right]^{-1} \quad (4)$$

where \otimes sign represents the multiplication operation on fuzzy numbers. Fuzzy addition operation of m extent analysis values is performed for particular matrixes such that:

$$\sum_{j=1}^n M_{g_i}^j = \left(\sum_{j=1}^m l_j, \sum_{j=1}^m m_j, \sum_{j=1}^m u_j \right) \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j = \left(\sum_{i=1}^n l_i, \sum_{i=1}^n m_i, \sum_{i=1}^n u_i \right) \quad (6)$$

$$\left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \right]^{-1} = \left(\frac{1}{\sum_{i=1}^n u_i}, \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i}, \frac{1}{\sum_{i=1}^n l_i} \right) \quad (7)$$

Step 2: The degree of possibility of $M_2 = (l_2, m_2, u_2) \geq M_1$ is defined as $V(M_1 \geq M_2) = \sup_{x \geq y} [\min(\mu_{M_1}(x), \mu_{M_2}(y))]$ and it can be denoted as:

$$V(M_2 \geq M_1) = hgt(M_1 \cap M_2) = \mu_{M_1}(d) = \begin{cases} 1, & \text{if } m_2 \geq m_1, \\ 0, & \text{if } l_1 \geq u_2, \\ \frac{l_1 - u_2}{(m_2 - u_2) - (m_1 - l_1)}, & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (8)$$

where $hgt(M_1 \cap M_2)$ stands for the height of a fuzzy set and it is the supremum (maximum) of the membership grades of $(M_1 \cap M_2)$ and d is the ordinate of the highest intersection point between μ_{M_1} and μ_{M_2} . The values of $V(M_1 \geq M_2)$ and $V(M_2 \geq M_1)$ are needed in order to compare accordingly.

Step 3: The degree possibility for a convex fuzzy number to be greater than k convex fuzzy numbers M_i ($i = 1, 2, \dots, k$) can be defined by

$$V(M \geq M_1, M_2, \dots, M_k) = V[(M \geq M_1) \text{ and } (M \geq M_2) \cdots \text{and } (M \geq M_k)] \quad (9)$$

$$= \min V(M \geq M_i), i = 1, 2, 3, \dots, k$$

Assume that, $d(A_i) = \min V(S_i \geq S_k)$, for $i = 1, 2, 3, \dots, n; k \neq i$. Then, the weight vector is given by $W' = (d'(A_1), d'(A_2), \dots, d'(A_n))^T$, where A_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) are n elements.

Step 4: Normalized weight vectors $W = (d(A_1), d(A_2), \dots, d(A_n))^T$ are obtained after normalization.

W is a non-fuzzy number that represents priority weights of attributes (Chang, 1996).

3.2. Fuzzy TOPSIS for alternative ranking

In the third stage of the proposed model, the alternatives are ranked using fuzzy TOPSIS method. There are numerous techniques in order to sort the alternatives based on a criterion set such as fuzzy ELECTRE, fuzzy TOPSIS, fuzzy AHP, fuzzy PROMETHEE and fuzzy MCDM approaches (Baykasoğlu et al., 2013; Sangaiah and Thangavelu, 2013; Gopal et al., 2018). TOPSIS method was first proposed by Hwang and Yoon (1981). TOPSIS method is built on the shortest distance and longest distance mechanism. A preferable solution should have a short distance to the positive-ideal solution and long distance to negative ideal solution. Therefore, in order to be ranked first an alternative must have both shortest distance to positive ideal solution and farthest distance to negative ideal solution at the same time. The term *Ideal solution* is used to show the best criteria value, which is attainable from the alternatives in consideration. *Negative ideal solution* is used to indicate the opposite: worst criteria value which is attainable from the alternatives in consideration (Hwang and Yoon, 1981). However, it is not generally feasible to get direct value from a decision maker about any criteria in a typical decision problem.

When decision maker evaluations are vague, fuzzy logic substitutes as a good method to be used in solving MADM problems. When fuzzy theory is used along with TOPSIS method then it is called fuzzy TOPSIS. Fuzzy TOPSIS is developed as an extension of TOPSIS in order to encapsulate linguistic evaluations of alternatives and criteria. A great number of applications for fuzzy TOPSIS could be found in the literature (Baykasoğlu et al., 2013; Mardani et al., 2015; Sangaiah et al., 2017; Biswas et al., 2016).

3.2.1. Alternative set definition and obtaining decision maker linguistic assessment

At the beginning of the Fuzzy TOPSIS method, the alternatives are assessed with respect to each criterion using linguistic values given in Table 1, accordingly.

Table 1. Saaty's 1–9 linguistic scale (Saaty, 1989)

Linguistic terms	Triangular fuzzy numbers	Intensity of importance
Equal	$\tilde{1}$	(1,1,1)
Weak	$\tilde{3}$	(2/3,1,3/2)
Fairly strong	$\tilde{5}$	(3/2,2,5/2)
Very strong	$\tilde{7}$	(5/2,3,7/2)
Absolutely	$\tilde{9}$	(7/2,4,9/2)

The fuzzy assessment values are held in \tilde{Y} matrix. \tilde{y}_{ij} holds the specific assessment of the decision maker for alternative i according to criteria j where $(i = 1, 2, \dots, k)$, $(j = 1, 2, \dots, l)$ and k is the number of alternatives and l is the number of criteria at the lowest level of the decision hierarchy.

3.2.2. Normalizing fuzzy assessment matrix

Normalized value $\tilde{n}_{ij} = (n_{ij,l}, n_{ij,m}, n_{ij,u})$ for alternative i according to criteria j is calculated as;

$$\tilde{n}_{ij} = \frac{\tilde{x}_{ij}}{\sqrt{\sum_{i=1}^m (s(\tilde{x}_{ij}, 0))^2}}, j = 1, \dots, n \quad (10)$$

where; $s(\tilde{x}_{ij}, 0) = \frac{1}{4}(x_{ij,l} + 2x_{ij,m} + x_{ij,u})$

3.2.3. Calculating the weighted normalized decision matrix

The weights found in section 3.1 are used while calculating \tilde{v}_{ij} . The weighted matrix $\tilde{v}_{ij} = (v_{ij,l}, v_{ij,m}, v_{ij,u})$ is calculated as;

$$\tilde{v}_{ij} = w_j * \tilde{n}_{ij} \quad (11)$$

3.2.4. Determining the positive ideal solutions and negative ideal solutions

The set of positive ideal solutions and negative ideal solutions are given as follows;

$$A^+ = \{\tilde{v}_1^+, \tilde{v}_2^+, \dots, \tilde{v}_n^+ = \{(\tilde{v}_{uj} | j \in J), (\tilde{v}_{dj} | j \in J')\}\} \quad (12)$$

$$A^- = \{\tilde{v}_1^-, \tilde{v}_2^-, \dots, \tilde{v}_n^-\} = \{(\tilde{v}_{dj} | j \in J), (\tilde{v}_{uj} | j \in J')\} \quad (13)$$

where J is associated with the positive criteria while J' is associated with the negative criteria.

3.2.5. Positive and negative distance calculations of alternatives

Each distance is calculated according to following equations;

$$d_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^n (s(\tilde{v}_j^+, \tilde{v}_{ij})^2)}, i = 1, 2, \dots, m; \quad (14)$$

$$d_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^n (s(\tilde{v}_j^-, \tilde{v}_{ij})^2)}, i = 1, 2, \dots, m)$$

(15)

3.2.6. Calculating the relative distances and alternative ranking

Relative distances are computed according to following equations;

$$cl_i^+ = \frac{d_i^+}{d_i^+ + d_i^-}, i = 1, 2, \dots, k \quad (16)$$

$$cl_i^- = \frac{d_i^-}{d_i^+ + d_i^-}, i = 1, 2, \dots, k \quad (17)$$

As mentioned before, in classical TOPSIS method, the most preferred alternative should simultaneously have the shortest distance from the positive ideal solution and the farthest distance from the negative ideal solution, which also certainly reflects the rational of human choice. Finally, the best alternative could be determined by using cl_i^+ and cl_i^- parameters.

4. Application of The Proposed Hybrid Model to The Ranking Problem of The Companies Operating R&D Activities

The aim of this study is to determine the success rankings of companies R&D activities by using hybrid method using fuzzy AHP and fuzzy TOPSIS methods. First of all, 4 steps of fuzzy AHP method were applied to this problem and weights were obtained for performance criteria. In the second stage of the study, the fuzzy TOPSIS method was applied with these weights.

4.1. Stage 1: Goal, criteria and hierarchy determination

In this stage, the criteria and their hierarchy were determined. The goal definition for the proposed selection problem was given as; “*Select the most innovative company among three different companies operating in Cukurova Technology Development Zone of Turkiye*”. In order to gather the required information pertaining to the selection problem, meetings were held with experts on R&D, including experts from different technology development zones of Turkiye. During these meetings, the selection criteria were determined. As a result of the study, the criteria were established under 4 main criteria. These main criteria (MC) are the status of the companies about Financial Infrastructure (MC₁), R&D Activities (MC₂), Institutionalization Sustainability and Ecosystem Development Activities (MC₃) and Intellectual Property (MC₄), respectively. Sub-criteria are also determined for Each main criterion, resulting a hierarchal diagram. there are 3 sub-criteria of the financial incentives and infrastructure main criteria: the share of the staff income tax exemption in the total income (C₁₁), the share of the social security institution tax in the total personnel expense (C₁₂) and the share of corporate tax exemption in total income (C₁₃). The number of sub-criteria related to R&D activities is seven. These criteria include the share of R&D personnel in total staff (C₂₁), the share of R&D expenses in total income (C₂₂), the share of completed projects in the number of ongoing projects (C₂₃), the share of government supported projects in the total number of projects (C₂₄), The ratio of the budget of government supported projects to the total budget (C₂₅), the ratio of the budget of domestic supported projects to the total budget (C₂₆), the share of the budget of the international supported projects in the total budget (C₂₇). The number of sub-criteria for

institutionalization sustainability and ecosystem development activities is three. These criteria are the share of previous year in income of last year income (C_{31}), the share of export revenue in total income (C_{32}), and the share of R & D income in total domestic income (C_{33}). The number of sub-criteria for the last main criterion, Intellectual Property, is three as well. These criteria are the share of the number of registered domestic patent applications in the total number of patent applications (C_{41}), the share of the total number of international patent applications in the total number of patent applications (C_{42}), the share of the registered utility model number in the total utility model applications (C_{43}).

4.2. Stage 2: Finding criteria weights

After determining criteria, the evaluation table was created after a series of meetings with the experts where they outlined their opinions about criteria based on the scale given in Table 2. During these meetings, a consensus shown in Table 3 is reached about criteria.

Table 2. Pair wise comparison scale

Linguistic expression	Triangular Fuzzy Numbers	
	Number	Equivalent of the number
Equally important	(1,1,1)	(1,1,1)
Poorly more important	(2/3, 1, 3/2)	(2/3, 1, 3/2)
Fairly more important	(3/2, 2, 5/2)	(2/5, 1/2, 2/3)
Highly more important	(5/2, 3, 7/2)	(2/7, 1/3, 2/5)
Extremely more important	(7/2, 4, 9/2)	(2/9, 1/4, 2/7)

Table 3. Pairwise comparison matrix for main criteria

	MC ₁	MC ₂	MC ₃	MC ₄
MC ₁	(1,1,1)	(1,1,1)	(1,1,1)	(1,1,1)
MC ₂	(1,1,1)	(1,1,1)	(1.5, 2,2.5)	(0.4,0.5,0.67)
MC ₃	(1,1,1)	(0.4,0.5,0.67)	(1,1,1)	(0.67,1,1.5)
MC ₄	(1.5, 2,2.5)	(1,1,1)	(0.67,1,1.5)	(1,1,1)

After applying Step 1 procedures of Chang's methodology to Table 3, the following fuzzy synthetic extent values (S) for each of main criteria were calculated accordingly.

$$\begin{aligned}
 S_{MC1} & (4, 4, 4) \times (1/19.34, 1/17, 1/15.14) = (0.21, 0.24, 0.26) \\
 S_{MC2} & (3.9, 4.5, 5.17) \times (1/19.34, 1/17, 1/15.14) = (0.20, 0.26, 0.34) \\
 S_{MC3} & (3.07, 3.5, 4.17) \times (1/19.34, 1/17, 1/15.14) = (0.16, 0.21, 0.28) \\
 S_{MC4} & (4.17, 5, 6) \times (1/19.34, 1/17, 1/15.14) = (0.22, 0.29, 0.40)
 \end{aligned}$$

Based on the previously calculated fuzzy synthetic extent values and procedures in Step 3, the following $V(S_i > S_j)$ values were obtained. Values are found as explained in step two of Chang's methodology.

Table 4. Degree of possibility fuzzy number assessment for main criteria

$V(S_i > S_j)$	S_{MC1}	S_{MC2}	S_{MC3}	S_{MC4}
S_{MC1}	-	0.80	1.00	1.00
S_{MC2}	0.44	-	0.70	1.00
S_{MC3}	1	1	-	1.00
S_{MC4}	1	1	0.42	-

Next, the weight for each criterion was calculated by applying the following equation to Table 4;

$d(A_i) = \min V(S_i \geq S_k)$. Therefore, the minimum values of rows were used for calculating W_G . Then, W_G values were normalized between 0 and 1.

$$W_G = (0.44 \quad 0.80 \quad 0.42 \quad 1.00)$$

$$\text{Normalized } W_G = (0.16 \quad 0.30 \quad 0.16 \quad 0.38)$$

Weights give the decision makers the importance of the criteria. Thus, criteria importance depends on the magnitude of such criteria weight. According to calculated weights, MC_4 (Intellectual Property) is the most important criteria among them.

4.2.1 Finding sub criteria weights

After determining sub-criteria for all main criteria, calculations were created based on applying procedures of Chang's methodology. Table 5 shows the weights of the main criteria and the weights obtained by integrating the weights of the sub criteria in accordance with the hierarchical structure formed after the weights of each sub-criterion have been found.

Table 5. Integration of main criteria weights to lower criteria weights

Main Criteria	Main Criteria Weights	Sub-Criteria	Sub-Criteria Weights	Integration of Weight of Main Criteria and Sub-Criteria
MC_1	0.16	C_{11}	0.68	0.11
		C_{12}	0.16	0.02
		C_{13}	0.16	0.02
MC_2	0.30	C_{21}	0.26	0.08
		C_{22}	0.21	0.06
		C_{23}	0.21	0.06

			C ₂₄	0.14	0.04
			C ₂₅	0.14	0.04
			C ₂₆	0.14	0.04
			C ₂₇	0.09	0.03
MC ₃	0.16		C ₃₁	0.46	0.07
			C ₃₂	0.23	0.04
			C ₃₃	0.53	0.08
MC ₄	0.38		C ₄₁	0.29	0.11
			C ₄₂	0.24	0.09
			C ₄₃	0.47	0.18

If the first three rankings of the sub-criteria are to be made; Institutionalization Regarding the main criterion of Sustainability and Ecosystem Development Activity, stating the ratio of R&D revenue to total domestic income C₃₃ takes first place. In the second place, C₄₁, stating the ratio of the number of registered domestic patents of the intellectual property main criterion to the total number of patents, and C₄₂ stating the ratio of the number of registered patents of the intellectual property main criterion to the total number of patent applications. Other criteria are from small to large respectively; C₂₇, C₂₄, C₂₆, C₂₅, C₂₃, C₂₂, C₂₁, C₃₁, C₁₂, C₁₃, C₁₁, C₃₁, C₄₃, C₃₃. The lowest criterion is C₂₇, which is the ratio of the budget of the projects supported abroad to the total budget of all projects.

4.3. Stage 3: Applying Fuzzy TOPSIS

At this stage of the study, a case study was performed on three random companies operating R&D activities in Çukurova University Technology Development Zone using fuzzy TOPSIS method. The experts evaluated these three alternative companies with regards to the evaluation criteria using linguistic terms (The designation of alternative companies is coded as A1, A2 and A3). The linguistic terms were converted to fuzzy values using Table 1. After getting fuzzy values for the port site selection problem, the normalized fuzzy assessment table was derived. Weights obtained were used in order to find weighted normalized decision matrix, given in Table 6.

Table 6. Weighted normalized decision matrix

Criterion	A1	A2	A3	Criterion	A1	A2	A3
C ₁₁	(0.1, 0.1, 0.1)	(0.0, 0.1, 0.1)	(0.0, 0.0, 0.0)	C ₂₆	(0.1, 0.1, 0.1)	(0.1, 0.1, 0.1)	(0.1, 0.1, 0.1)
C ₁₂	(0.0, 0.0, 0.1)	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	C ₂₇	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)
C ₁₃	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	C ₃₁	(0.0, 0.0, 0.1)	(0.1, 0.1, 0.1)	(0.0, 0.0, 0.1)
C ₂₁	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	C ₃₂	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)
C ₂₂	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	C ₃₃	(0.4, 0.5, 0.5)	(0.3, 0.3, 0.4)	(0.4, 0.5, 0.5)

C ₂₃	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	C ₄₁	(0.1, 0.1, 0.1)	(0.1, 0.1, 0.1)	(0.1, 0.1, 0.1)
C ₂₄	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	C ₄₃	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)
C ₂₅	(0.3, 0.4, 0.6)	(0.3, 0.4, 0.6)	(0.3, 0.4, 0.6)	C ₄₃	(0.0, 0.1, 0.1)	(0.0, 0.1, 0.1)	(0.0, 0.1, 0.1)

Positive and negative ideal solutions were found after finding the weighted normalized matrix. A⁺ and A⁻ sets were found as follows;

$$A^+ = \{(0.07, 0.09, 0.10), (0.02, 0.02, 0.02), (0.01, 0.02, 0.02), (0.03, 0.04, 0.05), (0.03, 0.04, 0.04), \dots, (0.05, 0.06, 0.07)\}$$

$$A^- = \{(0.02, 0.03, 0.04), (0.00, 0.00, 0.01), (0.01, 0.02, 0.02), (0.05, 0.05, 0.06), (0.03, 0.04, 0.04), \dots, (0.00, 0.00, 0.00)\}$$

Table 7 presents the positive and negative distances to the ideal solution based on the fuzzy TOPSIS method.

Table 7. Distance values of each alternative from the positive and negative ideal solutions

Alternative	d ⁺	d ⁻
A1	0.037298	0.182848
A2	0.051695	0.033387
A3	0.062093	0.189333

Based on the positive and negative distances to the ideal solution, relative distances were calculated by using the equations (16). Table 8 shows the relative distances (Equations 17) to the ideal solution for given three alternative determination of performance index of companies and the best choice (A1, A2, A3). After we examined the results, we could conclude that A2 is the best determination of performance index of companies a cl⁺ value of 0.60 and a cl⁻ value of 0.39. A3 takes second determination of performance index of companies in the preferred order and A1 is the last choice.

Table 8. Relative distances

Alternative	cl ⁺	cl ⁻
A1	0.169425	0.830575
A2	0.607593	0.392407
A3	0.246965	0.753035

5. Conclusion

In recent years, the performance rankings have been among the important issues for almost all areas of our daily life and different industries such as universities and accordingly, the companies operating R&D activities have been affected from this. At the same time, it is thought that the performance

rankings of companies can increase the competition and the encouragement between them. For this reason, it is necessary to list the performance ranks of the companies operating R&D activities especially in the Technology Innovation Centers and to reveal the growth-contraction states within themselves.

In this study, first of all, criteria for evaluating companies have been established. It is aimed to evaluate the R&D work performances of the companies in the technology development zones. In this evaluation, the criteria that can be used by each firm located in the technopolis regions in Turkey were determined by questionnaires with the help of expert opinions. In the survey studies, common parameters that will determine the R&D performances of the companies in the best way have emerged. Then, objective and quantitatively results were obtained by applying fuzzy AHP and fuzzy TOPSIS methods. As a result of the applied hybrid method, it has been determined that the most important criterion among these parameters is intellectual property. Thanks to the proposed hybrid method, the objectivity of the survey studies was also tried to be increased. As a result, the most important main criteria on for evaluating companies is found as intellectual property with 0.38.

The main aim of this study to determine the criteria using the opinions of experts, improve the survey and develop a method that can reach more accurate results by using scaling method. With this study companies will be able to see the competition with other companies about their current situation and at the same time they will be able to encourage themselves for further studies. The proposed approach can be applied to all companies operating R&D activities that cover the criteria. However, the first limitation of the study is considered to be the number and content of the criteria included. Some criteria may not apply to companies located in some countries. These criteria should be updated according to the conditions and needs of each country. In the following studies, the results can be compared by using the fuzzy MCDM having different methods.

Compliance with Ethical Standards

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest. No conflict of interest exists in the submission of this manuscript, and manuscript is approved by all authors for publication.

Authorship Contributions

All the authors contributed to the development, analysis, and writing: Conceptualization, C.Ş. and K.T.A.; methodology, K.T.A.; validation, C.Ş. and K.T.A.; formal analysis, C.Ş. and K.T.A.; investigation, K.T.A.; writing—original draft preparation, K.T.A.; writing—review and editing, C.Ş. and K.T.A.; visualization, K.T.A.; All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

References

- Baykasoğlu A., Kaplanoğlu V., Durmuşoğlu Z.D.U., Şahin C. Integrating fuzzy DEMATEL and fuzzy hierarchical TOPSIS methods for truck selection. *Expert Systems with Applications* 2013; 40(3): 899-907.
- Biswas P., Pramanik S., Giri B.C. TOPSIS method for multi-attribute group decision-making under single-valued neutrosophic environment. *Neural Computing and Applications* 2016; 27:727-737.
- Buckley JJ. Fuzzy hierarchical analysis. *Fuzzy Sets and Systems* 1985; 17(3): 233-247.
- Chang DY. Applications of the extent analysis method on fuzzy AHP. *European Journal of Operational Research* 1996; 95(3): 649-655.
- Cheng CB. Group opinion aggregation based on a grading process: A method for constructing triangular fuzzy numbers. *Computers & Mathematics with Applications* 2004; 48(10-11): 1619-1632.
- Chu TC. Selecting plant location via a fuzzy TOPSIS approach. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2002; 20(11): 859-864.
- Das P. In search of best alternatives: a TOPSIS driven MCDM procedure for neural network modeling. *Neural Computing and Applications* 2010; 19(1): 91-102.
- Dincer H. HHI-based evaluation of the European banking sector using an integrated fuzzy approach. *Kybernetes* 2019; 48: 1195-1215.
- Gopal J., Sangaiah AK., Basu A., Gao XZ. Integration of fuzzy DEMATEL and FMCDM approach for evaluating knowledge transfer effectiveness with reference to GSD project outcome. *International Journal of Machine Learning and Cybernetics* 2018; 9: 225-241.
- Hwang CL., Yoon K. Multiple attribute decision making, methods and applications: A state of the art survey lecture notes in economics and mathematical systems. 1981; Springer-Verlag, New York, NY.
- Hwang CL., Yoon K. Multiple attributes decision making methods and applications. 1981; Springer, Berlin Heidelberg.
- Khorsheed MS., Al-Fawzan MA. Fostering university–industry collaboration in Saudi Arabia through technology innovation centers. *Innovation* 2014; 16(2): 224-237.
- Kulikova NN., Kolomyts ON., Litvinenko IL., Gurieva LK., Kamberdiyeva SS. Features of formation and development of innovation centers generate. *International Journal of Economics and Financial Issues* 2016; 6(1S): 74-80.
- Luna M., Llorente I., Cobo A. A fuzzy approach to decision-making in sea-cage aquaculture production. *International Transactions in Operational Research* 2020; 1-25.

- Mardani A., Jusoh A., Zavadskas EK. Fuzzy multiple criteria decision-making techniques and applications—Two decades review from 1994 to 2014. *Expert Systems with Applications* 2015; 42(8):4126-4148.
- Mashal I., Alsaryrah O. Fuzzy analytic hierarchy process model for multi-criteria analysis of internet of things. *Kybernetes* 2019; 2509-2520.
- Özkan B., Özceylan E., Çetinkaya C. A GIS-based DANP-VIKOR approach to evaluate R&D performance of Turkish cities. *Kybernetes* 2019; 48: 2266-2306.
- Saaty TL. Hierarchical-multiobjective systems. *Control-Theory and Advanced Technology* 1989; 5(4): 485-489.
- Saaty TL., Ozdemir MS. Why the magic number seven plus or minus two. *Mathematical and Computer Modelling* 2003; 38(3): 233-244.
- Sangaiah A., Thangavelu A. An exploration of FMCDM approach for evaluating the outcome/success of GSD projects. *Open Engineering formerly Central European Journal of Engineering* 2013; 3 (3): 419-435.
- Sangaiah AK., Gopal J., Basu A., Subramaniam PR. An integrated fuzzy DEMATEL, TOPSIS, and ELECTRE approach for evaluating knowledge transfer effectiveness with reference to GSD project outcome. *Neural Computing and Applications* 2017; 28:111-123.
- Sangaiah AK., Subramaniam PR., Zheng X. A combined fuzzy DEMATEL and fuzzy TOPSIS approach for evaluating GSD project outcome factors. *Neural Computing and Applications* 2015; 26(5): 1025-1040.
- Yu C., Zou Z., Shao Y., Zhang F. An integrated supplier selection approach incorporating decision maker's risk attitude using ANN, AHP and TOPSIS methods. *Kybernetes* 2019; 49: 2263-2284.
- Zadeh LA. Fuzzy Sets. *Information and Control* 1965; 8: 338-353.

Enhancement of Shear Strength in Lap Joints with Different Surface Patterns

Harun YAKA^{1*}, Levent SEMİZ², Harun AKKUŞ³

¹Amasya University, Mechanical Engineering Department, Amasya, Türkiye

²Amasya University, Department of Chemistry and Chemical Processing Technology, Amasya, Türkiye

³Niğde Ömer Halisdemir University, Department of Automotive Technology, Niğde, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0003-4859-9609>

²<https://orcid.org/0000-0002-3218-4663>

³<https://orcid.org/0000-0002-9033-309X>

*Corresponding author: harun.yaka@amasya.edu.tr

Research Article

Article History:

Received: 03.10.2022

Accepted: 24.02.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Shear strength

Epoxy

Lap joint

Surface pattern

CNC

ABSTRACT

In this study, surface patterning with CNC vertical machining center was applied to the aluminum surface for the enhancement of the shear strength of the epoxy-bonded lap joints. It was found that the pattern shape affected shear strength and among vertical, square, horizontal, 45 degree and diamond patterns, 45-degree provided the highest shear strength of 24.6 MPa. Moreover, the pattern features also affected the shear strength. A decrease in the depth led to slightly lower shear strength, whereas an increase in the depth gave a slight enhancement. The optimum depth was found as 300 µm and the obtained shear strength was calculated as 25.5 MPa. Additionally, an increase in the width length led to lower shear strength. On the other hand, a decrease in the width length provided higher shear strength. The increment became smaller as the width length increased. Also, after a point, the trend reversed and the shear strength decrease slightly. The optimum width length and the corresponding shear strength were found as 1.0 mm and 28.0 MPa, respectively.

Farklı Yüzey Desenli Bindirmeli Bağlantılarda Kesme Mukavemetinin İyileştirilmesi

Araştırma Makalesi

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 03.10.2022

Kabul tarihi: 24.02.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Kesme mukavemeti

Epoksi

Bindirmeli bağlantı

Yüzey deseni

CNC

ÖZ

Bu çalışmada, epoksi ile bağlanmış bindirmeli bağlantıların kayma mukavemetinin artırılması amacıyla, alüminyum yüzeylere CNC ile yüzey desenleme işlemi uygulanmıştır. İşleme şeklinin kayma mukavemetini etkilediği görülmüş ve dikey, kare, yatay, 45 derece ve baklava şekillerinden 45 derece şeklinin 24,6 MPa ile en yüksek mukavemeti verdiği gözlenmiştir. Ayrıca şekil özelliklerinin de mukavemeti etkilediği anlaşılmıştır. Derinlikteki azalma daha düşük kayma mukavemetine yol açarken, artma ise daha yüksek değerler sağlamıştır. Optimum derinlik 300 µm olarak bulunmuş ve elde edilen kayma mukavemeti 25,5 MPa olarak hesaplanmıştır. Bunların yanı sıra, şekil genişliğinin artması daha düşük mukavemete yol açmıştır. Diğer yandan genişliğin azalması ise daha yüksek mukavemet sağlamıştır. Ayrıca, bir noktadan sonra trend tersine dönmüş ve mukavemette azalma gözlenmiştir. Optimum genişlik ve sağladığı kayma mukavemeti sırasıyla 1,0 mm ve 28,0 MPa olarak bulunmuştur.

To Cite: Yaka H., Semiz L., Akkuş H. Enhancement of Shear Strength in Lap Joints with Different Surface Patterns. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1469-1480.

1. Introduction

Lap joints are more advantageous than traditional methods such as welding, riveting, or bolt joints since they provide lighter structure designs, good stress distribution, and short application time with lower costs (Hunter et al., 2017). Unlike the lap joints, the biggest disadvantage of bolted nut connections is that the fasteners increase the weight of the system. In addition, since the fasteners are generally made of steel and its alloys, they are subject to corrosion according to the working environments. This reduces the life of the connection system (Böhm et al., 2022).

In lap joints, epoxy adhesives have been utilized to join the metal parts in various industries such as civil infrastructure, automotive, marine engineering, and aerospace (Ayatollahi et al., 2017). They have ease of application and can apply to large surface areas (Wang et al., 2016). However, they suffer from cracking both in the epoxy layer and between epoxy-substrate interfaces when they are exposed to shear strength. The most common cracking occurs in the interface. Hence, it is important to enhance the epoxy-substrate surface interaction to increase the shear strength. Since it is well known that surface features and treatments play an important role in this interaction, various studies have been conducted on the surface treatments such as sandblasting, sandpaper polishing, sanding, shot blasting, surface patterning (longitudinal grooves, transverse grooves, dimples and grids), grit blasting, electrical discharge, plasma treatment, chemical (acid (HCl, nitric acid, sulfuric acid/sodium dichromate, chromic acid etchings), NaOH etching, photopolymerization grafting, polymer coating), electrochemical phosphoric acid anodizing, forest product laboratory etching, sulfuric acid anodizing, laser treatment (laser surface texturing, laser-induced line patterning, fiber laser treatment), zirconium conversion treatment, silane treatment, alkaline degreasing, vibratory shot peening, anodizing with vibrational shot peening, aluminum patching, composite layer production by an in-situ reaction synthesis, embedding a wavy net-like thermoplastic insert, micro-mesh printing, surface functionalization (Wang et al., 2017; Nemati et al., 2018; Coban et al., 2019; Feng et al., 2019; Kwon et al., 2019; Mehr et al., 2019; Morfini et al., 2019; Pizzorni et al., 2019; Rudawska et al., 2019; Shokrian et al., 2019; Akiyama et al., 2020; Baby et al., 2020; Bangash et al., 2020; Bora et al., 2020; Delzendehrooy et al., 2020; Kanani et al., 2020; Li et al., 2020; Mandolfino et al., 2020; Pawlik et al., 2020; Sim et al., 2020; Sorrentino et al., 2020; Sun et al., 2020; Van Dam et al., 2020; Xie et al., 2020; Yudhanto et al., 2020; Zhang et al., 2020; Suzuki et al., 2021; Tuovinen et al., 2021; Safari et al., 2022). They have focused on increasing the surface roughness of the substrate and enhancing the mechanical interlocking between epoxy and substrate to improve their interaction by increasing the surface area of the substrate. Among these treatments, surface patterning is advantageous due to ease of application, high precision control on parameters, reproducibility, and cost-effectiveness. It has been observed that generally sandblasting and chemical abrasions are used to increase the surface roughness. It was determined that the method of increasing the surface roughness with the surface pattern was not used. Surface patterning can be easily obtained by surface machining with a computer

numerical control (CNC) machine. Moreover, by CNC, different patterns can be applied to the surface. Furthermore, pattern features should be optimized since very small features prevent thick and viscous adhesive solution from penetrating microcavities on the surface during the curing period of the adhesive. Thus, dilution or pretreatment of the adhesive solution should be needed for these surfaces (Wang et al., 2017). To avoid this extra treatment, the feature size could be adjusted and full penetration of the adhesive into these features can be acquired.

In this study, various surface patterns were processed with a CNC machine onto the aluminum surface to achieve high shear strength for the lap joints bonded with epoxy adhesives. The dependency of the shear strength to epoxy/hardener ratio, the pattern shape and features were also evaluated. The most suitable epoxy/hardener ratio and the most suitable surface pattern were determined.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Lap joint test specimens were made from Al 7075-T6. Its chemical and mechanical properties can be seen in Table 1. The Demarin Epo 300 brand epoxy-based adhesive was utilized for the adhesion of the lap joints. Ethanol and acetone were obtained from Sigma-Aldrich (Merck) and used as received.

Table 1. The chemical and mechanical properties of Al 7075-T6

Mechanical Properties		Chemical composition (%)	
Tensile stress (MPa)	570	Zn	5.50
Yield stress (MPa)	505	Si	0.13
Density (kg m ⁻³)	2810	Mn	0.30
Elongation (%)	11	Cr	0.28
Hardness (HB)	102	Ti	0.20
Elastic modulus (N mm ⁻²)	72000	Cu	2
Poisson Ratio	0,33	Mg	2.9
		Al	88.69

2.2. Substrates and Surface Preparation

The shear strength test specimens were produced from Al 7075-T6. The dimensions of the specimen can be seen in Fig. 1.

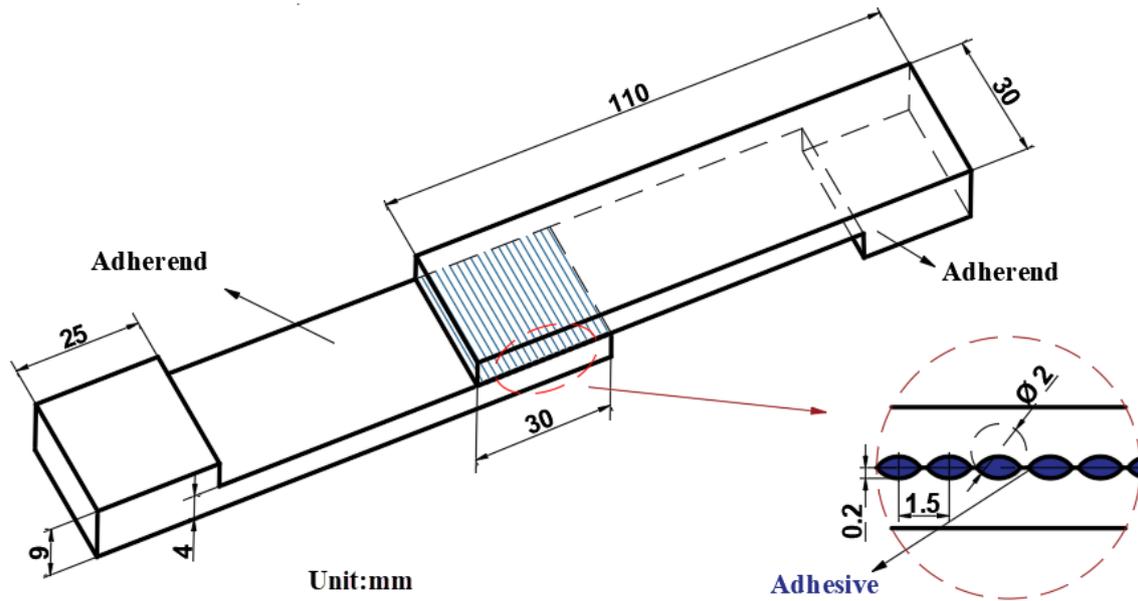


Figure 1. The sketch of the shear strength test specimen

To achieve enhanced bonding strength, substrate surfaces were processed with Pro-X PPF-22020 2F spherical carbide end mill cutter having a diameter of 2 mm. For the cutting parameters, the cutting speed was adjusted as $58 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ and the feed rate in the x, y, and z axis was utilized as 350, 350 and $300 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. The depth of the end mill cutter indentation was 0.2 mm. The surface patterns were processed with TAKUMA JVH-710 CNC vertical machining center (Fig. 2). The sketches of the surface patterns can be seen in Fig. 3. Burnishing was applied to the test specimen surface after surface patterning. The surface of the specimen was cleaned with ethanol and acetone before utilization to prevent dirt and oil occurrence on the test specimen surface.

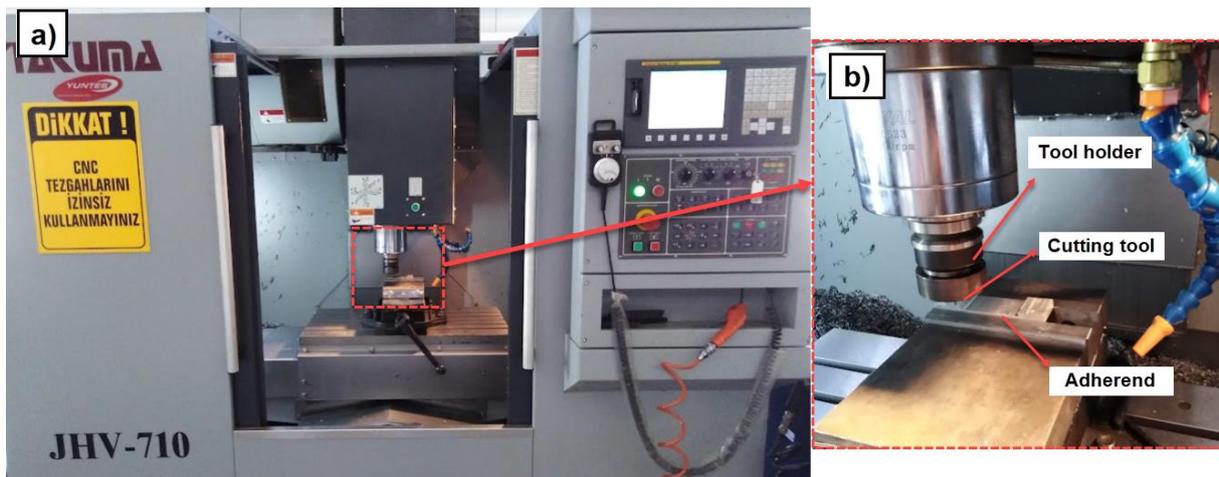


Figure 2. Machining of samples on CNC machine, a) the CNC vertical machining center utilized for the surface patterns, b) the image of the machining adherend

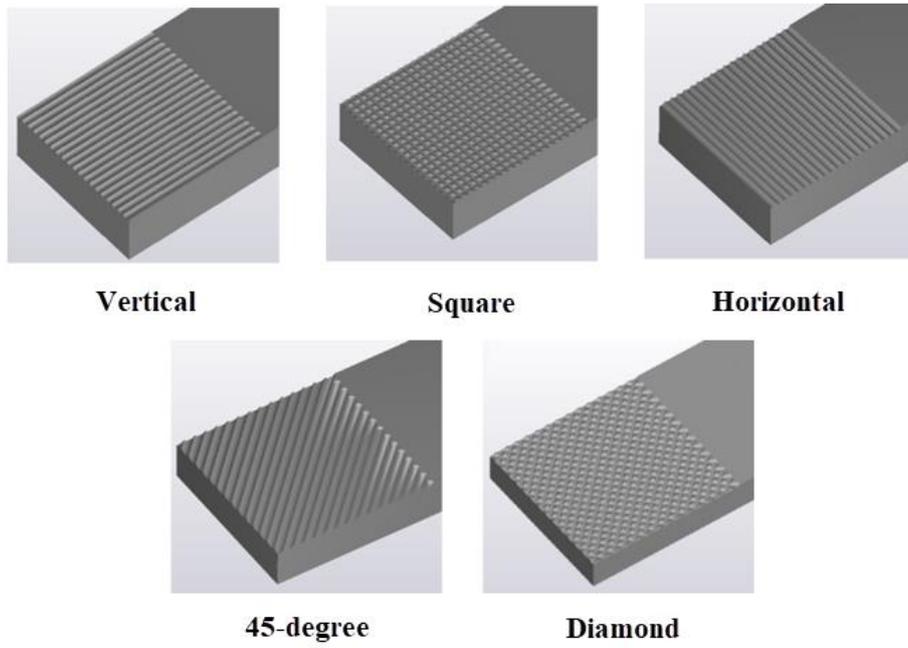


Figure 3. The sketches of the surface patterns

2.3. Shear Strength Test

The shear strength tests were conducted via the Alşa test machine (Fig. 4) with a displacement rate of 2 mm min^{-1} .

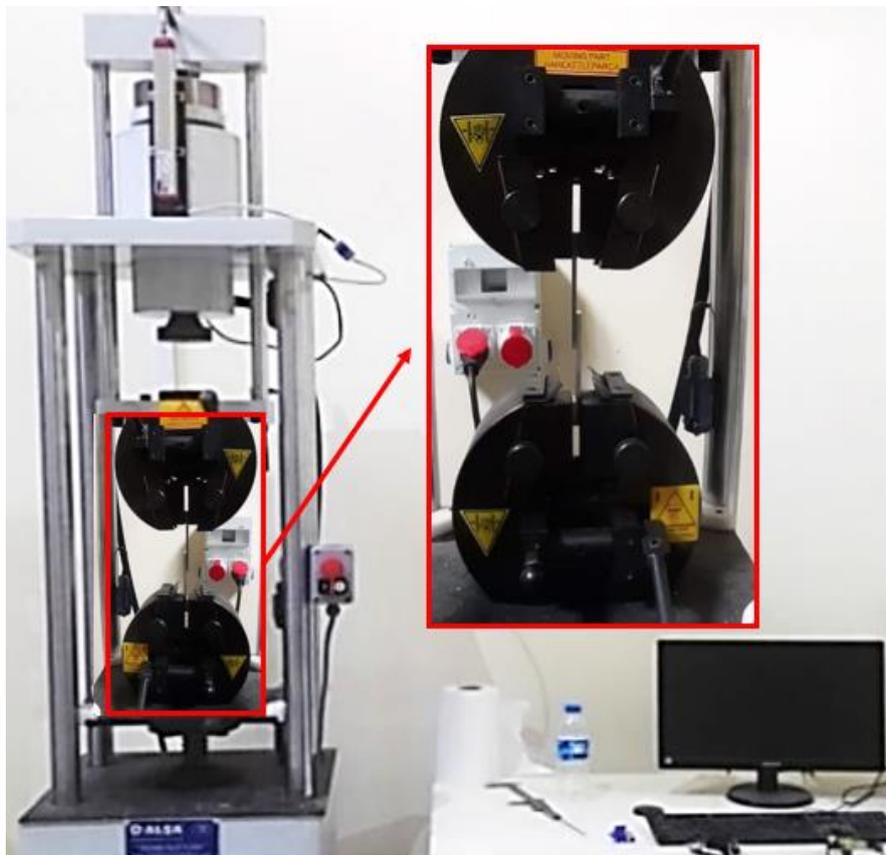


Figure 4. The shear strength test machine

3. Results and Discussion

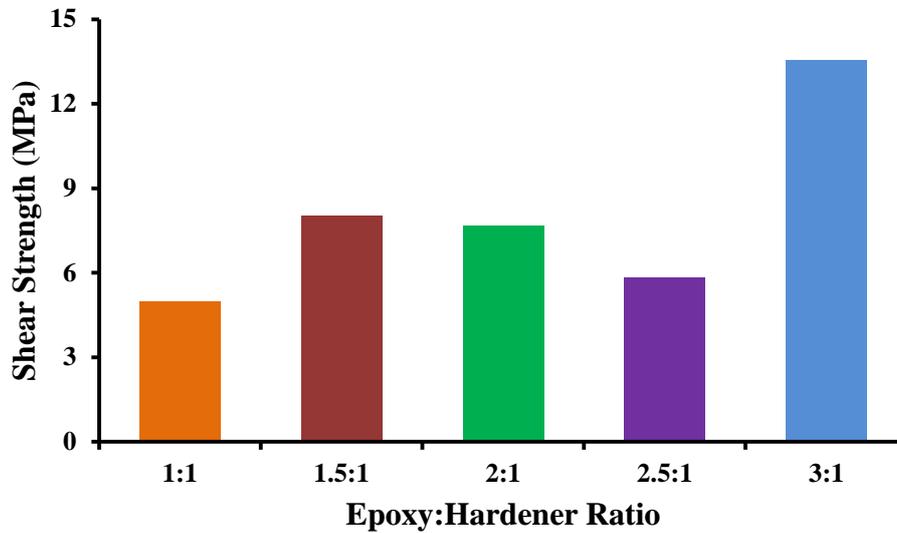


Figure 5. The effect of epoxy/hardener ratio on the shear strength

It is well known that surface characteristics have an important role in the adhesion of epoxy to the adherent surface. The mechanical interlocking between epoxy and an adherent surface interface can enhance adhesion strength. Thus, improving the mechanical interlocking can play an important role in the enhancement of joint strength. The improvement in mechanical interlocking can be obtained by surface treatment (Baburaj et al., 2007). Thus, for this purpose, various patterns were processed onto the aluminum surface to achieve higher adhesion strength between the epoxy and the aluminum surface for the enhancement of lap joint shear strength (Fig. 6). The shape and direction of the patterns were differentiated to find the best pattern that could demonstrate highest shear strength in the lap shear tests. Surface roughnesses against the shear stress direction increase the peel strength (Van Dam et al., 2020). Different shapes engraved on the surfaces change the surface roughness and shape of the roughness. The effects of pattern shape and direction could be easily seen in Fig. 7. The lowest shear strength was observed for the horizontal pattern and found as 16.9 MPa. Moreover, the shear strength increased as the pattern shape was changed to square, vertical, and diamond patterns, and it was calculated as 19.9, 21.9, and 23.0 MPa, respectively. The highest value was observed for 45-degree patterns and it was measured as 24.6 MPa. The results showed that surface patterning affected the shear strength of epoxy-bonded lap joints and the values depended on the pattern shape. With this result, the adhesion strength of sandpaper polished substrate was increased by 81% after being processed with 45-degree patterns.

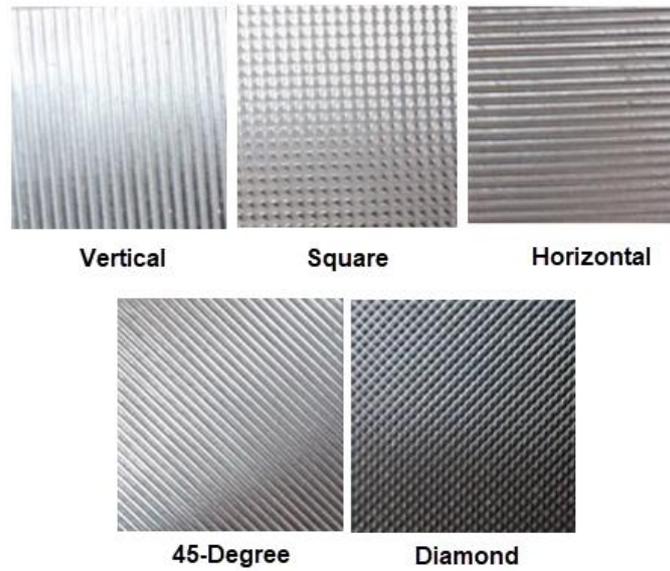


Figure 6. The surface patterns of the lap joints

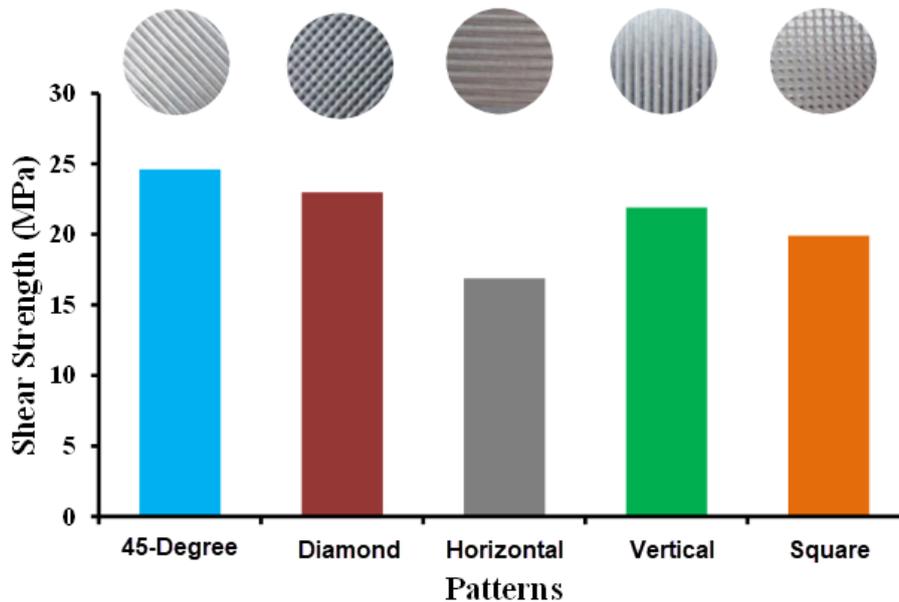


Figure 7. Shear strength test results of various surface-shaped specimens

Besides the surface pattern shape, the pattern dimensions could also affect the adhesion strength of the epoxy onto the aluminum surface. To examine the dimension effect, the pattern of 45 degrees that provided the highest shear strength was utilized with lower and higher widths and depths. It can be seen from Fig. 8 that, an increase in the depth provided slight enhancement whereas a decrease in the depth led to slightly lower shear strength. From this result, it could be concluded that the depth of the pattern affected the shear strength slightly and 300 μm could be regarded as the optimum depth for the epoxy application with a shear strength of 25.5 MPa. On the other hand, the width length demonstrated more effect on the shear strength. As the width length decreased, the roughness and area of the metal surface increased. Thus, the epoxy had more surface area to interact and the adhesion

between epoxy and metal surface was enhanced (Kanani et al., 2020). This increase provided a positive impact on the shear strength. When width lengths were 2.5, 2.0, 1.5, and 1.0 mm, the shear strengths were found as 20.3, 24.6, 27.1, and 28.0 MPa, respectively. Moreover, the increment became smaller as the width length increased. Also, after a point, the trend reversed and the shear strength decreased slightly. This may be due to the epoxy penetration problem into the channels having lower dimensions. When the dimensions decreased, the viscous epoxy could not effectively fill the channels and voids and air bubbles occurred. The epoxy-metal surface interaction suffered from this condition and the shear strength decreased (Rudawska et al., 2019). Moreover, the increase in the width length led to a decrease in the shear strength. Since fewer channels with higher dimensions provided lower roughness and surface area for the epoxy adhesion, the adhesion strength decreased and the shear strength value also showed decrement.

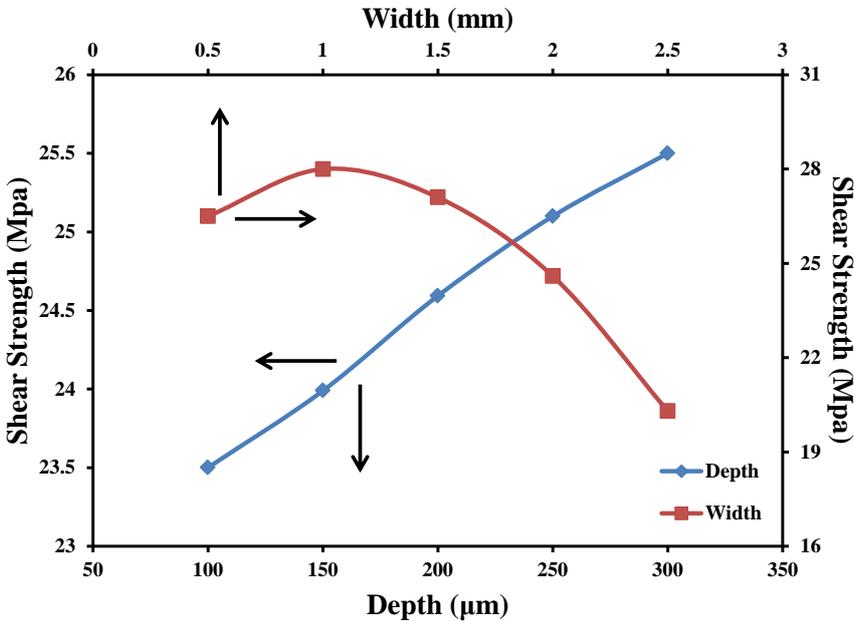


Figure 8. Best shape with different channel widths and depth

4. Conclusion

Various surface patterns were processed with CNC vertical machining center on an aluminum surface to increase the shear strength of the lap joints bonded with epoxy adhesives. It was found that the shear strength was pattern-shape dependent. Among the patterns vertical, square, horizontal, 45 degrees and diamond patterns, 45 degrees were utilized, and 45 degrees demonstrated the highest enhancement. The shear strength increased from 13.6 to 24.6 MPa after the application of 45-degree patterns. Moreover, it was found that the pattern features also affect the shear strength. A decrease in the depth led to slightly lower shear strength, whereas an increase in the depth provided slight enhancement.

The optimum depth was found as 300 μm and the obtained shear strength was calculated as 25.5 MPa. Furthermore, an increase in the width length led to a decrease in the shear strength. On the other hand, a decrease in the width length provided higher shear strength. The increment became smaller as the width length increased. Also, after a point, the trend reversed and the shear strength decrease slightly. The optimum width length and the corresponding shear strength were found as 1.0 mm and 28.0 MPa, respectively. These results showed that patterning can enhance the shear strength of the lap joints bonded with epoxy adhesives.

Acknowledgments

This study was supported by Amasya University Scientific Research Coordination Unit under project number FMB-BAP 20-0436.

Statement of Conflict of Interest

The authors have declared no conflict of interest.

Author's Contributions

The authors contributed equally.

References

- Akiyama H., Fukata T., Sato T., Horiuchi S., Sato C. Influence of surface contaminants on the adhesion strength of structural adhesives with aluminum. *The Journal of Adhesion* 2020; 96(15): 1311-1325.
- Ayatollahi MR., Nemati Giv A., Razavi SMJ., Khoramishad H. Mechanical properties of adhesively single lap-bonded joints reinforced with multi-walled carbon nanotubes and silica nanoparticles. *Journal of Adhesion* 2017; 93(11): 896-913.
- Baburaj EG., Starikov D., Evans J., Shafeev GA., Bensaoula A. Enhancement of adhesive joint strength by laser surface modification. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2007; 27(4): 268-276.
- Baby M., Periya VK., Sankaranarayanan SK., Maniyeri SC. Bioinspired surface activators for wet/dry environments through greener epoxy-catechol amine chemistry. *Applied Surface Science* 2020; 505: 144414.
- Bangash MK., Casalegno V., Das AK., des Ambrois SDLP., Ferraris M. Surface machining of Ti6Al4V by means of micro-electrical discharging to improve adhesive joining. *Journal of Materials Processing Technology* 2020; 286: 116813.

- Bora MÖ., Çoban O., Akman E., Oztoprak BG., Kutluk T. Comparison of novel surface treatments of Al 2024 alloy for al/cfrp adhesive bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2020; 103: 102721.
- Böhm M., Vaněrek J., Procházka J., Jerman M., Černý, R. Determination of tensile shear strength of lap joints of planed and sanded beech wood. In *AIP Conference Proceedings* 2022, November; 2611(1): 040009. AIP Publishing LLC.
- Coban O., Akman E., Bora MÖ., Genc Oztoprak B., Demir A. Laser surface treatment of CFRP composites for a better adhesive bonding owing to the mechanical interlocking mechanism. *Polymer Composites* 2019; 40(9): 3611-3622.
- Delzendehrooy F., Ayatollahi MR., Akhavan-Safar A., da Silva LFM. Strength improvement of adhesively bonded single lap joints with date palm fibers: Effect of type, size, treatment method and density of fibers. *Composites Part B: Engineering* 2020; 188: 107874.
- Feng Z., Zhao H., Tan C., Zhu B., Xia F., Wang Q., Song X. Effect of laser texturing on the surface characteristics and bonding property of 30CrMnSiA steel adhesive joints. *Journal of Manufacturing Processes* 2019; 47: 219-228.
- Hunter R., Möller J., Vizán A., Pérez J., Molina J., Leyrer J. Experimental study of the effect of microspheres and milled glass in the adhesive on the mechanical adhesion of single lap joints. *The Journal of Adhesion* 2017; 93(11): 879-895.
- Kanani AY., Hou X., Ye J. A novel dissimilar single-lap joint with interfacial stiffness improvement. *Composite Structures* 2020; 252: 112741.
- Kwon DJ., Kim JH., Kim YJ., Kim JJ., Park SM., Kwon IJ., Park JM. Comparison of interfacial adhesion of hybrid materials of aluminum/carbon fiber reinforced epoxy composites with different surface roughness. *Composites Part B: Engineering* 2019; 170: 11-18.
- Li X., Ehrhardt M., Lorenz P., Han B., Lai S., Zimmer K., Ni X. Influence of surface treatment with infrared nanosecond laser on adhesion performance of adhesion-bonded carbon fiber/epoxy composite. *Journal of Adhesion Science and Technology* 2020; 34(13): 1399-1425.
- Mandolino C., Obeidi M., Lertora E., Brabazon D. Comparing the adhesion strength of 316L stainless steel joints after laser surface texturing by CO2 and fiber lasers. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2020; 109(3): 1059-1069.
- Mehr ME., Aghamohammadi H., Abbandanak SH., Aghamirzadeh GR., Eslami-Farsani R., Siadati SMH. Effects of applying a combination of surface treatments on the mechanical behavior of basalt fiber metal laminates. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2019; 92: 133-141.
- Morfini I., Goglio L., Belingardi G., Nassar SA. Effect of autoclave cure time and bonded surface roughness on the static and fatigue performance of polyurethane film Adhesive Single lap joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2019; 92: 37-43.

- Nemati Giv A., Ayatollahi MR., Razavi SMJ., Khoramishad H. The effect of orientations of metal macrofiber reinforcements on mechanical properties of adhesively bonded single lap joints. *The Journal of Adhesion* 2018; 94(7): 541-561.
- Pawlik M., Lu Y., Le H. Effects of surface modification and graphene nanoplatelet reinforcement on an adhesive joint of aluminum alloys. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2020; 99: 102591.
- Pizzorni M., Lertora E., Gambaro C., Mandolino C., Salerno M., Prato M. Low-pressure plasma treatment of CFRP substrates for epoxy-adhesive bonding: an investigation of the effect of various process gases. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2019; 102(9): 3021-3035.
- Rudawska A., Zaleski K., Miturska I., Skoczylas A. Effect of the application of different surface treatment methods on the strength of titanium alloy sheet adhesive lap joints. *Materials* 2019; 12(24): 4173.
- Safari A., Farahani M., Ghabezi P. Experimental study on the influences of different surface treatment processes and adhesive type on the aluminum adhesive-bonded joint strength. *Mechanics Based Design of Structures and Machines* 2022; 50(7): 2400-2413.
- Shokrian MD., Shelesh-Nezhad K., Najjar R. The effects of Al surface treatment, adhesive thickness and microcapsule inclusion on the shear strength of bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2019; 89: 139-147.
- Sim KB., Baek D., Shin JH., Shim GS., Jang SW., Kim HJ., Roh JU. Enhanced surface properties of carbon fiber reinforced plastic by epoxy-modified primer with plasma for automotive applications. *Polymers* 2020; 12(3): 556.
- Sorrentino L., Marfia S., Parodo G., Sacco E. Laser treatment surface: An innovative method to increase the adhesive bonding of ENF joints in CFRP. *Composite Structures* 2020; 233: 111638.
- Sun F., Pruncu CI., Penchev P., Jiang J., Dimov S., Blackman BRK. Influence of surface micropatterns on the mode I fracture toughness of adhesively bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2020; 103: 102718.
- Suzuki A., Noritake K., Takata N., Kobashi M. Joint strength of Fe/epoxy resin hybrid structure via porous Fe/TiB₂ composite layer synthesized by in-situ reaction process. *Journal of Materials Processing Technology* 2021; 288: 116843.
- Tuovinen J., Salstela J., Karim MR., Koistinen A., Suvanto M., Pakkanen TT. High adhesion between aluminum and unsaturated polyester through hierarchical surface patterning. *The Journal of Adhesion* 2021; 97(5): 417-437.
- Van Dam JPB., Abrahami ST., Yilmaz A., Gonzalez-Garcia Y., Terry H., Mol JMC. Effect of surface roughness and chemistry on the adhesion and durability of a steel-epoxy adhesive interface. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2020; 96: 102450.

- Wang B., Bai Y., Hu X., Lu P. Enhanced epoxy adhesion between steel plates by surface treatment and CNT/short-fibre reinforcement. *Composites Science and Technology* 2016; 127: 149-157.
- Wang B., Bai Y., Hu X., Lu P. Shear strength of the epoxy adhesive joint between steel substrates with indented patterns. *The Journal of Adhesion* 2017; 93(9): 657-666.
- Xie Y., Yang B., Lu L., Wan Z., Liu X. Shear strength of bonded joints of carbon fiber reinforced plastic (CFRP) laminates enhanced by a two-step laser surface treatment. *Composite Structures* 2020; 232: 111559.
- Yudhanto A., Almulhim M., Kamal F., Tao R., Fatta L., Alfano M., Lubineau G. Enhancement of fracture toughness in secondary bonded CFRP using hybrid thermoplastic/thermoset bondline architecture. *Composites Science and Technology* 2020; 199: 108346.
- Zhang Y., Hasegawa K., Kamo S., Takagi K., Takahara A. Enhanced adhesion effect of epoxy resin on carbon fiber-reinforced Poly (ether ether ketone) via surface-initiated photopolymerization of glycidyl methacrylate. *Polymer* 2020; 209: 123036.

Large Eddy Simulation of the Biased Wake Flow Downstream of Circular Cylinders with a Slit

Tural TUNAY^{1*}

¹Adana Alparslan Türkeş Science and Technology University Faculty of Engineering Department of Mechanical Engineering, Adana, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0001-5994-4565>

*Sorumlu yazar: ttunay@atu.edu.tr

Research Article

Article History:

Received: 08.11.2022

Accepted: 24.02.2023

Published online: 05.07. 2023

Keywords:

Cylinder

LES

Passive flow control

Slit

Biased wake flow

ABSTRACT

The characteristics of flow around slit-inserted cylinders were investigated using the three-dimensional large eddy simulation (LES). In the investigations, three different slit width-to-cylinder diameter ratios, i.e., $s/D = 0.1, 0.2$ and 0.3 , together with regular cylinder were used. Slits were placed inside the cylinders with a zero-inclination angle, $\beta = 0^\circ$. The Reynolds number of the flow was $Re_D = 3900$ based on the cylinder diameter, D , and free stream velocity, U_∞ . The results presented that the jet flow emerging from the slits deviated in crossflow direction forming a biased wake flow downstream of the slit cylinders. Compared with the regular cylinder, relative per cent reductions in drag coefficients of the slit cylinders with $s/D = 0.1, 0.2$ and 0.3 were $3.1\%, 11.3\%$ and 6.5% , respectively. The rates of turbulence quantities in downstream wakes of the slit cylinders were reduced. Formations of shear layers in the downstream wake changed drastically as the slit width-to-diameter ratio, s/D , increased.

Yarıklı Dairesel Silindirlerin Yönlenmiş Aşağı Girdap Akışının Büyük Girdap Simülasyonu

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 08.11.2022

Kabul tarihi: 24.02.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Silindir

BGS (Büyük girdap simülasyonu)

Pasif akış kontrolü

Yarıklı

Yönlenmiş girdap akışı

ÖZ

İçerisine yarıklı yerleştirilmiş silindirlerin etrafındaki akışın özellikleri, üç boyutlu büyük girdap simülasyonu (BGS) kullanılarak araştırılmıştır. Araştırmalarda, normal silindir ile birlikte üç farklı yarıklı genişliği-silindir çapı oranına, örneğin, $s/D = 0.1, 0.2$ ve 0.3 , sahip silindirler kullanılmıştır. Yarıklar silindirlerin içine serbest akış yönüyle sıfır eğim açısı, $\beta = 0^\circ$, yapacak şekilde yerleştirilmiştir. Silindir çapına, D , ve serbest akış hızına, U_∞ , bağlı olarak akışın Reynolds sayısı $Re_D = 3900$ 'dür. Sonuçlar, yarıklardan çıkan jet akışının çapraz akış yönünde yönlendiğini ve silindirlerin girdap bölgesinde yönlenmiş bir akış yapısı oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Normal silindir ile karşılaştırıldığında, $s/D = 0.1, 0.2$ ve 0.3 olan yarıklı silindirlerin sürüklenme katsayılarındaki göreceli yüzde azalmalar sırasıyla $3.1\%, 11.3\%$ ve 6.5% 'dir. İçerisine yarıklı yerleştirilmiş silindirlerin aşağı bölgesinde oluşan girdaplı akış yapısının maksimum türbülans değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Yarıklı genişliği-silindir çapı oranı, s/D , değeri arttıkça, silindirlerin aşağı akış bölgesinde oluşan kayma tabakalarının oluşumları büyük ölçüde değiştiği gözlemlenmiştir.

To Cite: Tunay T. Large Eddy Simulation of the Biased Wake Flow Downstream of Circular Cylinders with a Slit.. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1481-1499.

1. Introduction

Circular cylinders have simple geometries that exhibit most of the flow characteristics occurring in the flow around bluff bodies. For example, the flow around a cylinder has a large-unsteady downstream wake with shear layers on both sides. Thus, understanding of the characteristics of flow around circular cylinders gives essential information about the general characteristics of the flow around bluff bodies that exist in many industrial applications, with relatively low computational costs. Additionally, the study of the flow around circular cylinders helps to develop new flow control methods and assess their efficiency.

There are various ways of controlling the characteristics of flow around cylinders, which can be classified into two groups, e.g., active and passive flow control methods. Among them, inserting a slit inside a cylinder is one way of the passive flow control methods around a circular cylinder. Both Igarashi (1978, 1982) and Bao et al. (2018) conducted studies to understand the effects of different inclination angles of the slits on the flow characteristics around the circular cylinder at different Reynolds numbers. Despite the difference in their Reynolds numbers, both of them defined three different flow patterns around the circular cylinder for a different range of the inclination angle of the slit. For the range of $0^\circ \leq \beta \leq 40^\circ - 45^\circ$, a lower mean drag coefficient and root-mean-square lift coefficient were reported due to an increase in the base pressure and downstream movement of the vortex formation region which were caused by the self-injection of the fluid flow into the wake region. Bao et al. (2018) stated that the relative reduction ratio of the mean drag coefficient reached the maximum of 28.6% at $s/D = 0.3$ and $\beta = 0^\circ$. For the range of $40^\circ - 45^\circ \leq \beta \leq 60^\circ$, both studies found that the effects of the slit on the flow characteristics were too small. For the range of $60^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$, the reduction in base pressure coefficient and shedding frequency due to boundary layer suction was observed which caused a greater mean drag coefficient and root-mean-square lift coefficient than the regular cylinder. Olsen and Rajagopalan (2000) observed that the relationship between the Strouhal and the Reynolds numbers was significantly different for the cylinder with a slit normal to the flow where St_D was always higher than for a circular cylinder over the range of $60 < Re_D < 1000$. Junwei et al. (2012) presented that the vortex shedding frequency of the slit cylinder was faster than the regular cylinder.

A slit with zero-inclination angle, $\beta = 0^\circ$, placed inside a cylinder connects the front and rear stagnation regions on the cylinder at which there is a high-pressure difference between them. Thus, it balances the pressure difference between the front and rear surfaces of the cylinder by increasing pressure in the downstream wake of the cylinder. Accordingly, in the previous literature, Sheng and Chen (2016) reported a favourable reduction of drag and lift coefficients with rising the width of the slit with $\beta=0^\circ$. Baek and Karniadakis (2009) stated that a slit in circular cylinders would be effective in suppressing vortex-induced vibrations by either weakening or detuning the vortex shedding. Ordia et al. (2017) found that the slit width was an important parameter in determining the strength of the vortices. At higher slit widths, the configuration behaved like a dual bluff body, and strong crisscross

vortex shedding was observed. Gao et al. (2017a,b) presented bi-stable flow patterns in the near wake of the slit cylinder with $\beta = 0^\circ$ with $s/D = 0.075$. They concluded that bi-stable flow occurs due to interaction between the symmetric-mode jet vortices and the asymmetric-mode shear layer instability behind the cylinder. Ordia et al. (2017) defined different flow regimes according to the Reynolds number for the flow around the slit cylinder with $\beta = 0^\circ$. Whereas at low Reynolds numbers, i.e., $Re_D < 500$, the vortex shedding occurred only in the outer shear layers, at higher Reynolds numbers, i.e., $Re_D > 1000$, the vortex shedding occurred in both the inner and the outer shear layers. The wake flow downstream of the slit cylinder at a higher Reynolds number exhibits more complex interactions between the shear layers and vortices that need to be understood in detail. The wake flow downstream of the regular circular cylinder at higher Reynolds numbers, i.e., between $1000 < Re < 2 \times 10^5$, was defined as a shear-layer transition regime by Williamson (1996). In this range of the Reynolds numbers, the wake flow was characterized by increased base suction and 2-D Reynolds stress levels together with decreased Strouhal number and the formation length of the mean recirculation region compared with lower Reynolds numbers flow. The previous numerical studies on the investigation of the flow characteristics around the slit cylinders have been mainly conducted at the Reynolds numbers below $Re_D = 500$ by using 2-D computational flow fields. Thus, there is a need to understand the unsteady and three-dimensional characteristics of the flow field around the slit cylinders at higher Reynolds numbers by using accurate turbulence-resolving simulations, e.g., large eddy simulation (LES).

The present study investigated the characteristics of the flow field around the slit-inserted cylinders with three different slit width to cylinder diameter ratios, i.e., $s/D = 0.1, 0.2, \text{ and } 0.3$. Three-dimensional large eddy simulations (LES) was used to resolve the flow field. The Reynolds number of the flow was $Re_D = 3900$ based on the diameter of the cylinder, D , and the free-stream velocity, U_∞ .

2. Test Cases and Numerical Method

2.1. Test Cases and Geometry of the Computational Domain

The geometric details of the test cases used in the present study were shown in Figure 1(a). As presented in the figure, three different slit width-to-cylinder diameter ratios, s/D , were used in the investigations. The diameters of all cylinders were the same and equal to $D = 0.05$ m. Slits were placed inside the cylinders with a zero-inclination angle to the free-stream flow, $\beta = 0^\circ$, so that they were parallel to the direction of the incoming free-stream flow. The height of the cylinders was equal to the height of the computational domain. Additionally, Figure 1(b) shows the geometric details of the computational flow domain. The length, width, and height of the computational flow domain in terms of the cylinder's diameter were $40D \times 20D \times \pi D$, respectively. The cylinders were located in the channel such that the upstream length between its centre and inlet of the channel was $10D$ in the

direction of the flow, i.e., x-direction. The cylinders were also located at mid-point in the crossflow direction, i.e., z-direction.

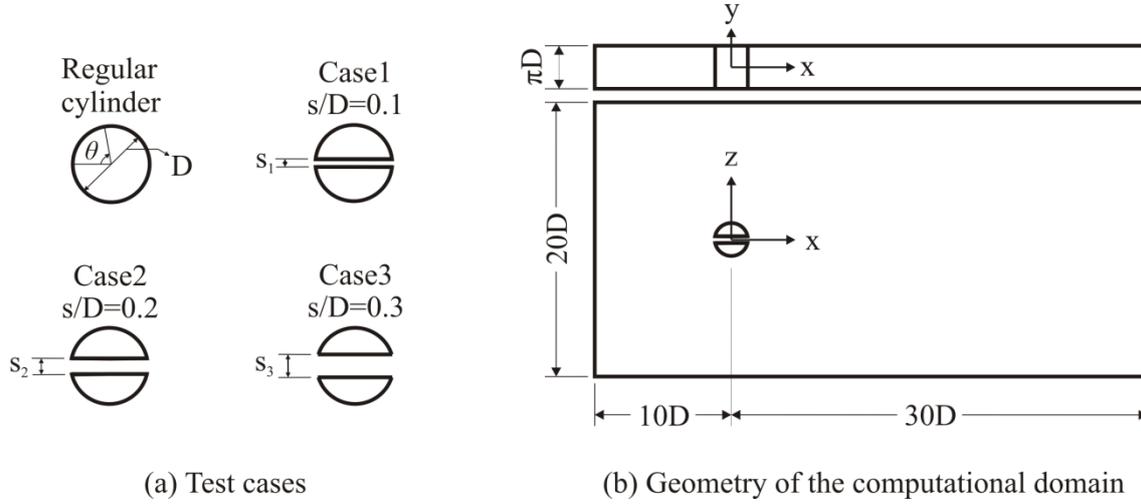


Figure 1. Test cases and geometric dimensions of the computational domain.

2.2. Governing Equations and Numerical Methods

Space-filtered incompressible continuity and Navier-Stokes equations given in Equations (1) and (2) were used in the solutions of the turbulent flow field around cylinders with the aid of the large eddy simulation (LES).

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{u}_i \bar{u}_j) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 \bar{u}_i}{\partial x_j \partial x_j} - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} \quad (2)$$

Governing equations given in Equations (1) and (2) were discretized using the finite volume method. Pressure-based segregated algorithm including SIMPLEC and PRESTO methods were used. The point implicit (Gauss-Seidel) linear equation solver in conjunction with an Algebraic Multigrid (AMG) method were used to solve the resultant scalar system of equations. Commercial CFD software, Ansys Fluent, was used for the calculations. The time step used in the computations was 0.0025s. The total simulation time in all simulations was 160s. The last 120 seconds of the simulations were used to compute time-averaged values of the flow variables.

2.3. Boundary Conditions and Computational Mesh

Boundary conditions used in the computations are presented in Figure 2. A steady uniform velocity profile, $U_\infty = 0.078297$ m/s with a zero-turbulence rate, was used as an inlet boundary condition. At the outlet, diffusion fluxes for all flow properties in the exit direction were assumed to be zero. The surfaces of the cylinders were treated as a no-slip boundary condition. The top and bottom surfaces of the channel were set as periodic boundary condition which uses the flow conditions at the fluid cell

adjacent to the opposite periodic plane. Lateral surfaces of the channel were treated as slip surfaces using symmetry boundary conditions. The initial conditions of the flow cases were computed from the previous solution of the steady RANS simulations. The Reynolds number of the flow was $Re_D=3900$ which is based on the free-stream velocity of the flow, $U_\infty = 0.078297$ m/s, and diameter of the cylinders, $D = 0.05$ m.

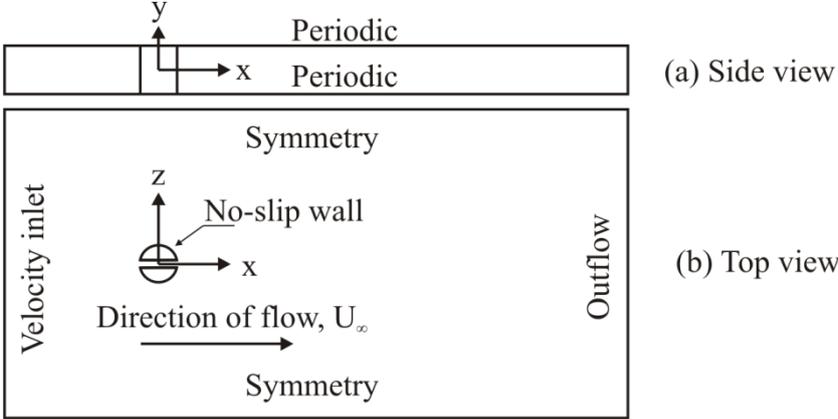


Figure 2. Boundary conditions of the computational fluid domain.

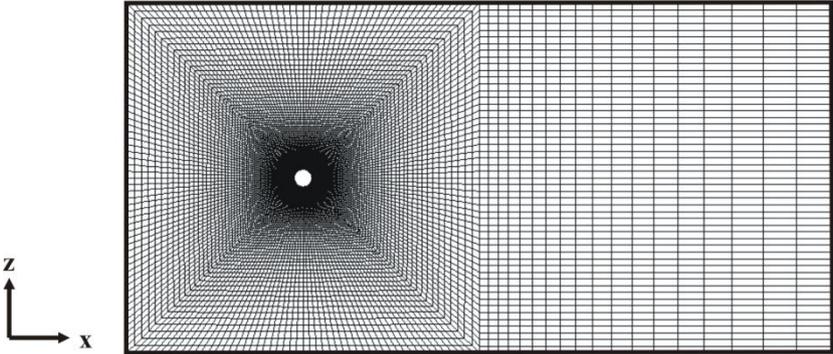


Figure 3. The general structure of the computational grid.

The general structure of the computational grid is shown in Figure 3. For the mesh independency study of the computational grid, six different meshes are used. The lowest and the highest number of computational cells employed in the meshes are 992160 and 2612792, respectively. Their details are given in Table 1. In the table, the results of the drag coefficient, C_D , the location of the separation point, θ_{SP} , the length of downstream wake, L_w/D , and the dimensionless wall distance, y^+ , were compared while improving the structure of the meshes. The results of the meshes were also compared with the experimental results obtained from the literature. In the table, h_v represents the distance between the first grid point of the meshes and the cylinder surfaces. Stretching mesh was used in the vertical direction of the cylinder surface. In addition to that, uniform meshes are used on the circumference and through the height of the cylinders and they are represented by h_θ and h_y in Table 1, respectively. The results of the regular cylinder-mesh 5 showed similar results to the results of the regular cylinder-mesh 6. Besides, their drag coefficient and separation point results were close to the

corresponding results of Afgan et al. (2011) and Kravchenko and Moin (2000). Thus, the mesh structure in the regular cylinder - mesh 5 was selected for use in the investigations.

Table 1. The details of the meshes used in the independency study and the comparison of their results with the results taken from the previous literature.

Studies	C_D	θ_{SP} ($^\circ$)	L_w/D	y_{max}^+	h_v (mm)	h_θ (mm)	h_y (mm)
Regular cylinder – mesh 1	1.142	90.0	1.582	4.01	0.5	0.98	2
Regular cylinder – mesh 2	1.056	87.8	1.940	1.98	0.25	0.98	2
Regular cylinder – mesh 3	1.055	87.8	1.822	0.79	0.1	0.98	2
Regular cylinder – mesh 4	1.025	87.0	1.954	0.80	0.1	0.875	2
Regular cylinder – mesh 5	1.004	86.6	2.104	0.80	0.1	0.75	2
Regular cylinder – mesh 6	1.004	86.6	2.105	0.80	0.1	0.75	1.625
Afgan et al. (2011)	1.020	86					
Kravchenko and Moin (2000)	1.040	88					

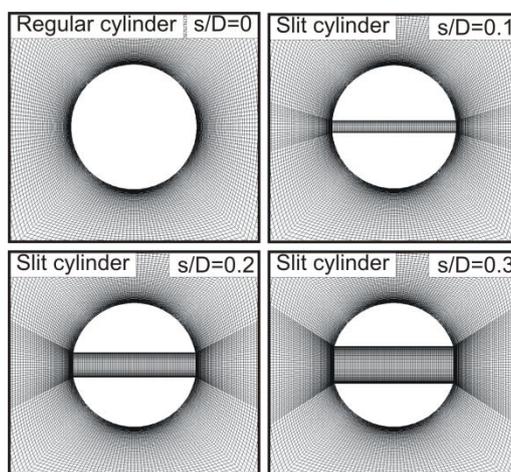


Figure 4. Close view of the computational grid around the cylinders used in the study.

In constructing the meshes for slit cylinders, while keeping the same mesh structure of the regular cylinder, new meshes which are compliant with the mesh structure around the regular cylinder were added in the slits. A close view of the mesh structures around the regular and slit cylinders are given in Figure 4.

The near wall region around the cylinders contained most of the computational cells to resolve the boundary layers on the cylinder surfaces properly. As presented in Figure 5, the maximum values of the dimensionless wall distance, $y_{max}^+ < 0.8$, on both regular and slit cylinders.

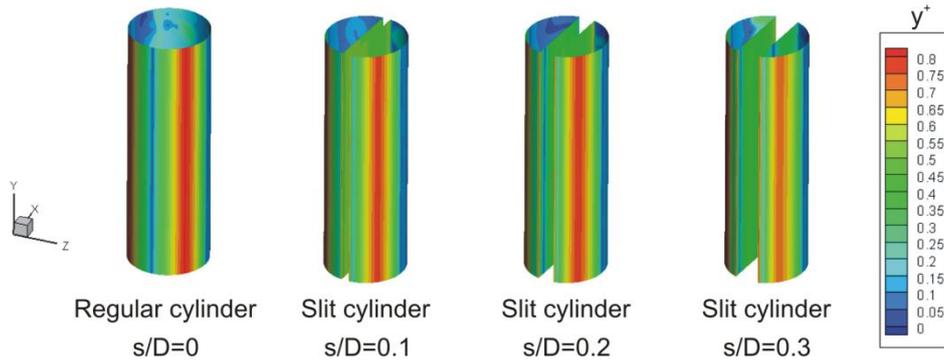


Figure 5. The value of dimensionless wall distance, y^+ , on the cylinder's surfaces.

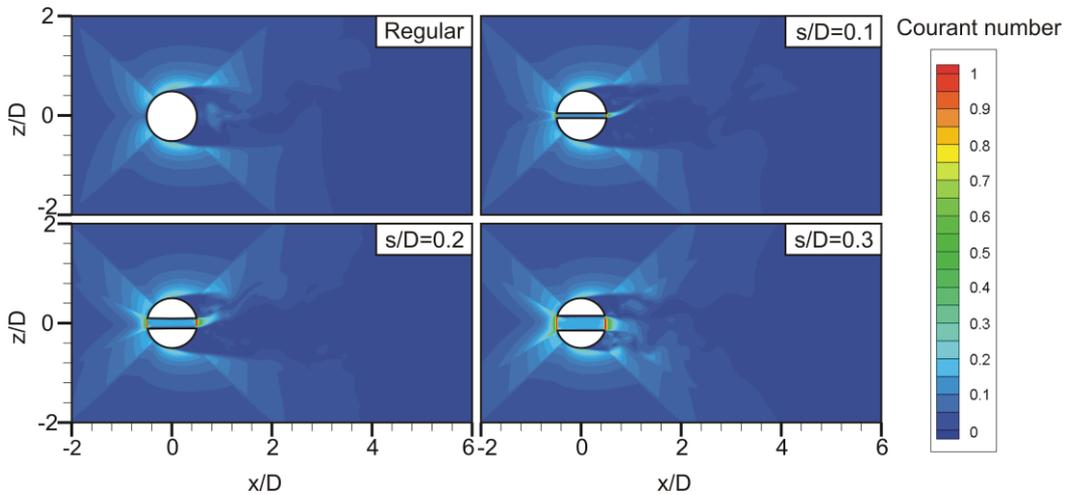


Figure 6. The contours of instantaneous cell Courant number.

Figure 6 shows the values of the instantaneous cell Courant number around the cylinders. In general, the values of the cell Courant number were well below 1. The maximum values of the cell Courant number in the cases of regular cylinder and slit cylinders with $s/D = 0.1, 0.2$ and 0.3 were 0.32, 0.90, 0.93, 0.98, respectively.

3. Results and Discussion

In this section, the results of the large eddy simulations (LES) of the flow around the regular and the slit cylinders were presented and discussed in detail. The study aimed to investigate the characteristics of flow around the slit cylinders. The slits were inserted inside the cylinders with zero inclination angle, $\beta = 0^\circ$ to the free-stream flow. Three different slit width to cylinder diameter ratios were used, e.g., $s/D = 0.1, 0.2$ and 0.3 . The Reynolds number of the flow was $Re_D = 3900$ based on the cylinder's diameter, D , and incoming free stream flow, U_∞ .

3.1. Pressure Field Results

The time-averaged pressure coefficient, $\langle C_p \rangle$, results around the regular and the slit cylinders were given in Figure 7. The results of the regular cylinder presented well-known characteristics of the flow around the circular cylinders in which there was an axial symmetry between the flow structures in the

crossflow direction. There were a high-pressure stagnation region in the upstream part and a low-pressure wake region in the downstream part of the regular cylinder. On the other hand, after placing the slit inside the cylinders, the symmetry of the flow field around the regular cylinder deteriorated gradually with increasing the slit width to cylinder diameter ratio, s/D . The minimum values of the pressure in downstream wakes of the slit cylinders with $s/D = 0.1$ and 0.2 increased which caused the reductions in their drag coefficients. Asymmetric locations of the minimum pressure regions occurred in the downstream wake of the slit cylinders whereas only one symmetric minimum pressure region occurred in the downstream wake of the regular cylinder. These asymmetries in $\langle C_p \rangle$ contours generated biased wake flows in the downstream wake of the slit cylinders. The location of the minimum pressure region in the downstream wake came closer to the rear end of the cylinders with $s/D = 0.2$ and 0.3 .

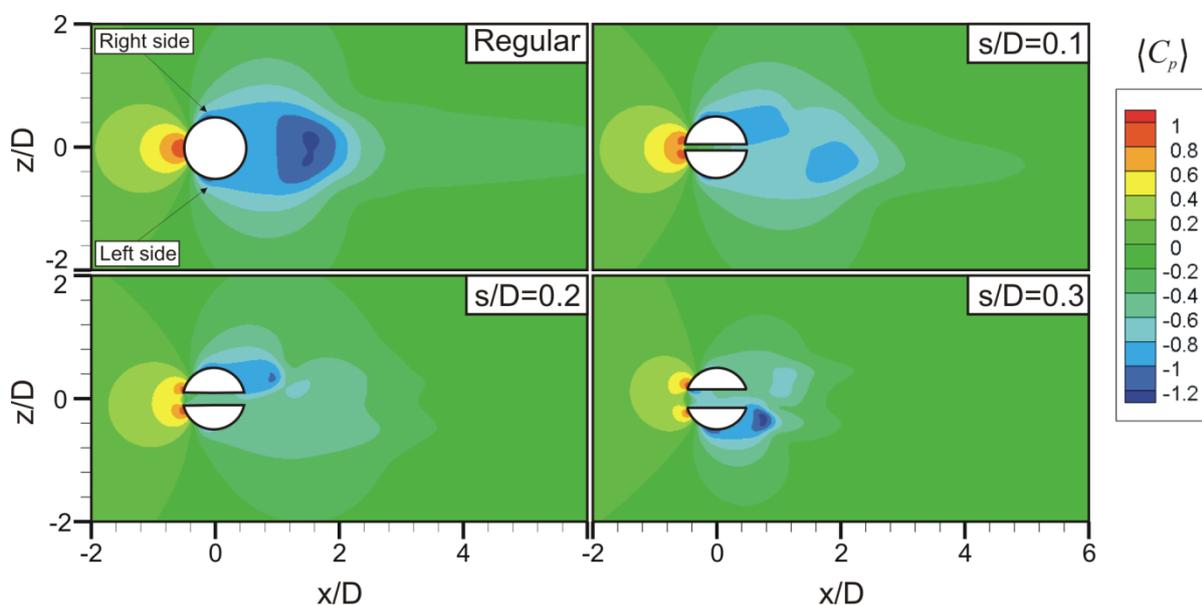


Figure 7. Contours of mean pressure coefficient, $\langle C_p \rangle$, in the vertical symmetry plane at $y/D=0$.

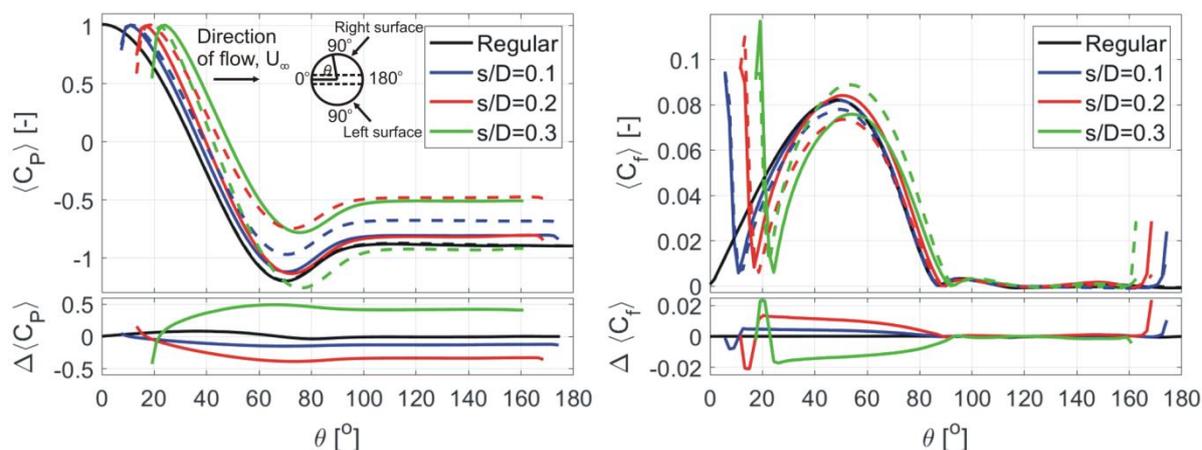


Figure 8. Results of time-averaged pressure coefficient, $\langle C_p \rangle$, and skin-friction coefficient, $\langle C_f \rangle$, on the circumference of the regular and the slit cylinders at $y/D = 0$. Solid and dashed lines show the results on the right and left surfaces of the cylinders, respectively.

The biases observed in the formation of the $\langle C_p \rangle$ contours in the wake flow downstream of the slit cylinders could be related to the interaction of the upstream flow with the slit geometry of the cylinders. In Figure 8, a comparison between the results of the time-averaged pressure coefficient, $\langle C_p \rangle$, and skin-friction coefficient, $\langle C_f \rangle$, on the right and left surfaces of the cylinders were given. The designations of the right and the left surfaces of the cylinders were shown in Figure 8.

In the subfigures of Figure 8, the differences between the $\langle C_p \rangle$ and the $\langle C_f \rangle$ results on the right and the left surfaces were also given at each location on the cylinder's surfaces. Results of the regular cylinders showed small differences which were the reason for the symmetry of the flow field around it. However, in the case of the slit cylinders, differences between the results on the right and the left surfaces increased as their s/D values increased. Differences started at the beginning of the surfaces on the upstream part of the cylinders, i.e., at $\theta_0 = 0^\circ, 5.7^\circ, 11.5^\circ, 17.5^\circ$ for the regular and the slit cylinders with $s/D = 0.1, 0.2$ and 0.3 , respectively. Then, the differences changed their signs around the stagnation points, θ_S , on the upstream part of the cylinders. Locations of the stagnation points, θ_S , and the separation points, θ_{SP} , on the right and the left surfaces of the cylinders were given in Table 2. The differences in the $\langle C_p \rangle$ results reached their absolute maximums before the separation points, and then they became fixed in the separated flow region on the downstream part of the cylinders. On the other hand, the $\langle C_f \rangle$ results showed significant differences between the right and the left surface before the separation points on the upstream part of the cylinders. As a result, the bias in the locations of the minimum $\langle C_p \rangle$ in the downstream wake of the cylinders were on the same side as the cylinders' surfaces on which the values of $\langle C_f \rangle$ was higher on their upstream part and $\langle C_p \rangle$ was lower on their downstream part.

Table 2. Locations of the stagnation points, θ_S , and the separation points, θ_{SP} , on the right and the left surfaces of the cylinders.

		Regular	$s/D = 0.1$	$s/D = 0.2$	$s/D = 0.3$
Stagnation Point, $\theta_S(^{\circ})$	Right surface	0	10.8	16.7	24
	Left surface		11.3	18.2	22.4
Separation Point, $\theta_{SP}(^{\circ})$	Right surface	86.6	88.3	90	91.7
	Left surface	86.6	88.3	88.3	93.4
$\theta_{SP} - \theta_S(^{\circ})$	Right surface	86.6	77.5	73.3	67.7
	Left surface	86.6	77	70.1	71.0

Comparisons of the locations of the stagnation and the separation points between the right and the left surfaces of the cylinders were given in Table 2. In line with the results of $\langle C_p \rangle$ and $\langle C_f \rangle$ presented in Figure 8, there were asymmetry between the locations of the stagnation and the separation points on the right and left surfaces of the slit cylinders with $s/D = 0.2$ and 0.3 . For example, the flow separations occurred with a delay of $\Delta\theta = 1.7^\circ$ on the right and the left surfaces of the slit cylinders with $s/D = 0.2$ and 0.3 , respectively. Comparisons given in Table 2 revealed that the bias of the wake

flow was on the same side of the cylinder on which there was a larger distance between the stagnation and the separation points, i.e., $\theta_{SP} - \theta_{S,Front} = 77.5^\circ, 73.3^\circ$ and 71.0° , on the right and left surfaces of the slit cylinders with $s/D = 0.1, 0.2$ and 0.3 , respectively. That meant the locations of flow separations delayed on the surfaces of the slit cylinders which were on the same side as the crossflow direction of the biased flow in the downstream wake.

Table 3. Time-averaged drag $\langle C_D \rangle$ and lift $\langle C_L \rangle$ coefficients.

Force coefficients	Regular	$s/D = 0.1$	$s/D = 0.2$	$s/D = 0.3$
$\langle C_D \rangle$	1.004	0.973	0.891	0.939
$\langle C_L \rangle$	0.0025	0.140	0.380	-0.522

Time-averaged drag, $\langle C_D \rangle$, and lift, $\langle C_L \rangle$, coefficients of the cylinders were given in Table 3. Compared with the regular cylinder, $\langle C_D \rangle$ values of the slit cylinders decreased in amounts between 3% and 11.3%. The smallest $\langle C_D \rangle$ was obtained from the slit cylinder with $s/D = 0.2$. However, its $\langle C_L \rangle$ increased significantly due to the biased wake flow. In line with the crossflow direction of the biased flow in the downstream wake of the slit cylinders, $\langle C_L \rangle$ of the slit cylinders took either positive or negative values.

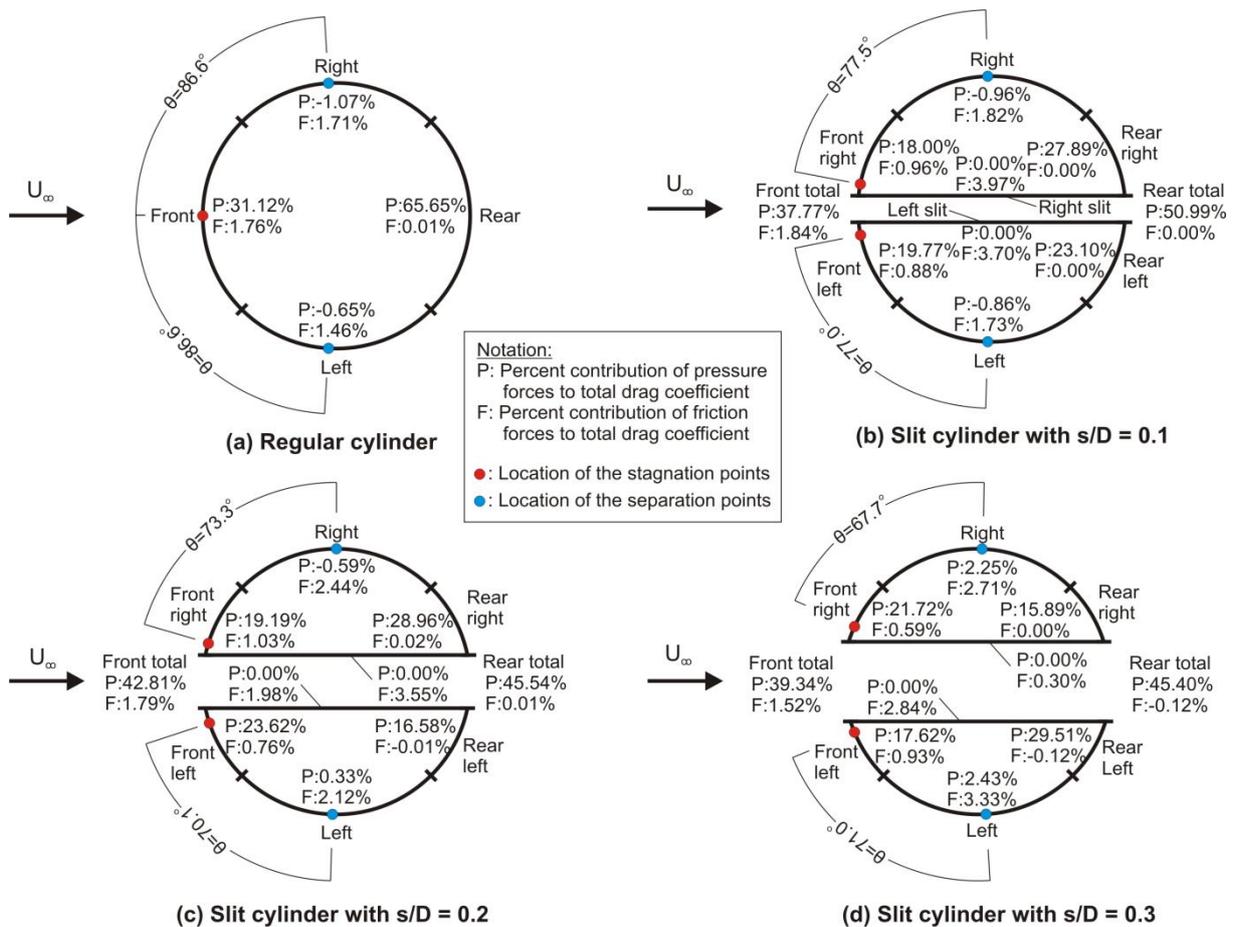


Figure 9. Per cent contribution of the cylinders' surfaces to their drag coefficients, $\langle C_D \rangle$.

In order to understand the relations between the $\langle C_D \rangle$ and s/D , decomposition of the $\langle C_D \rangle$ based on contributions of the cylinders' surfaces were investigated in both Figures 9 and 10. In all slit cylinders, as presented in Figure 9, there were asymmetry between the contributions of the right and left parts on the front and the rear surfaces of the cylinders to the $\langle C_D \rangle$ which deteriorated the balancing forces on the cylinders. Results given in the figures showed that the rear surface of the regular cylinder contributed to its $\langle C_D \rangle$ the most with an amount of 65.66%. The slits decreased the contribution of the rear surface to $\langle C_D \rangle$ considerably until $s/D = 0.2$, e.g., a maximum 20.11% reduction was achieved with a slit cylinder with $s/D = 0.2$. However, a further increase of the slit width to $s/D = 0.3$ lost the benefits and caused an increase in the contribution of both the rear and the side surfaces to $\langle C_D \rangle$ as shown in Figure 10. The increase in the contribution of the side surfaces to $\langle C_D \rangle$ could be related to the shifting of the stagnation points on the front surfaces of the cylinders towards the sides which caused an increase in pressure forces on the side surfaces.

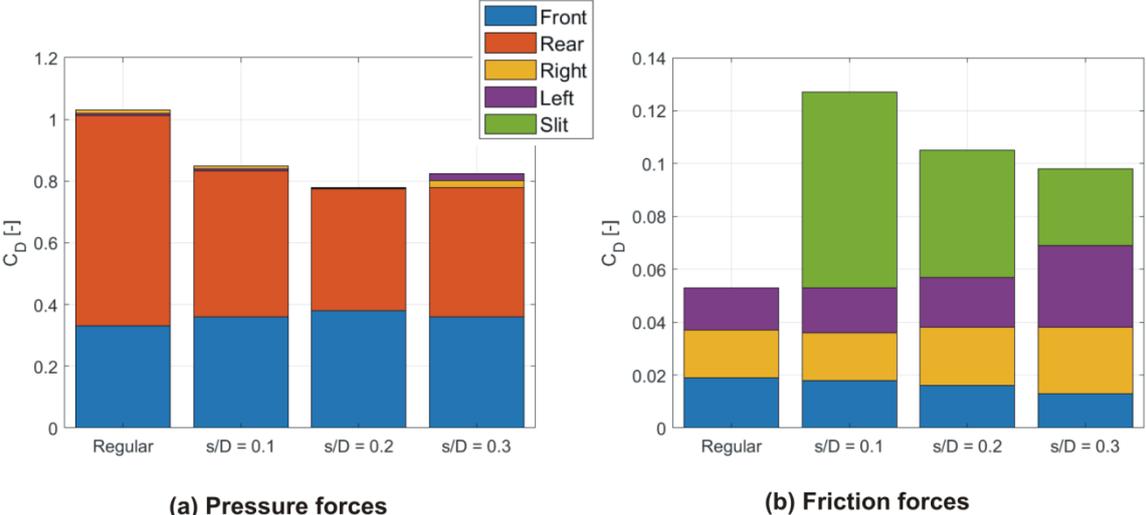


Figure 10. Decomposition of the time-averaged drag force coefficients, $\langle C_D \rangle$, based on the contributions of the pressure and the friction forces on the surfaces of the cylinders.

The spectral analysis of the lift coefficient of the cylinders are given in Figure 11. As the results of spectral analysis, the main frequencies obtained in the cases of the regular cylinder and cylinders with $s/D = 0.1, 0.2$ and 0.3 were $f = 0.32, 0.37, 1.09$ and 1.22 , respectively. In addition to the main frequencies, there were secondary frequencies in the cases of slit cylinders with $s/D = 0.1, 0.2$ and 0.3 , which were $f = 1.07, 2.22$ and 2.42 , respectively. The main frequencies of the regular and slit cylinders with $s/D = 0.1, 0.2$ and 0.3 corresponded to the Strouhal numbers of $St = \frac{fD}{U_\infty} = 0.2, 0.24, 0.70$ and 0.78 , respectively.

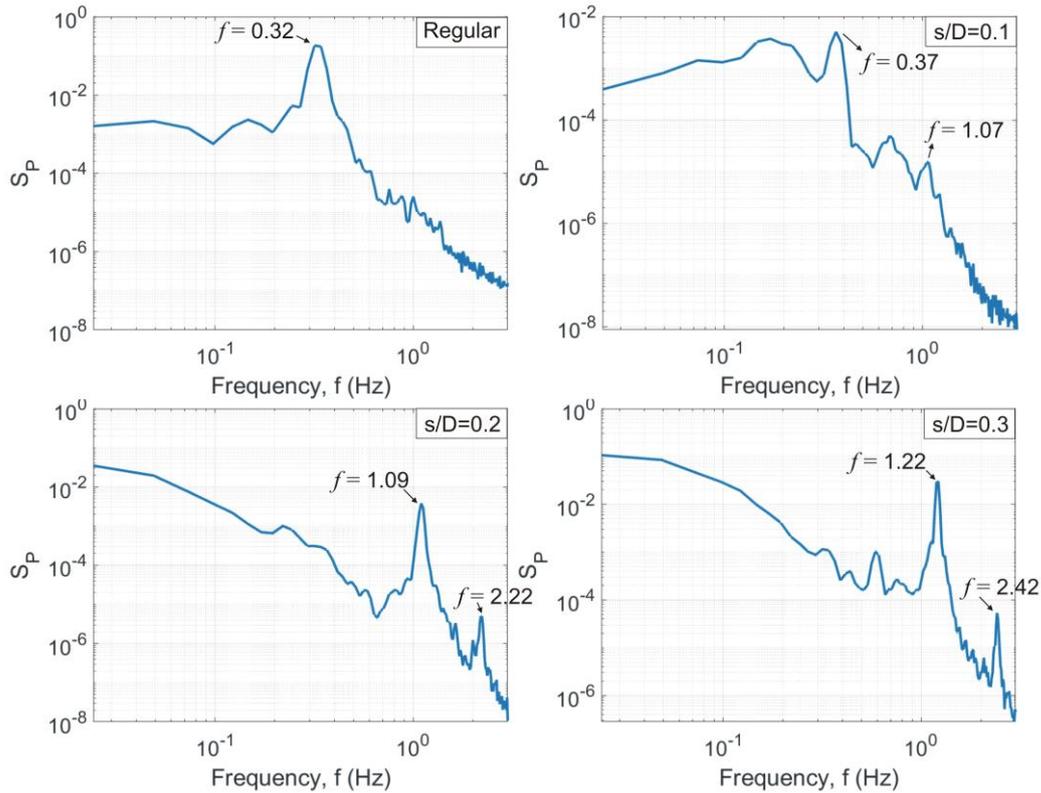


Figure 11. The spectral analysis of the lift coefficient, C_L , of the cylinders, S_p .

3.2. Velocity Field Results

In this section, both time-averaged and instantaneous velocity field results were presented and discussed. The results of time-averaged streamlines, $\langle \psi \rangle$, and velocity magnitudes, $(\langle u \rangle^2 + \langle v \rangle^2)^{1/2} / U_\infty$, of the flows around the regular and slit cylinders were presented in Figure 12. The flow structures, e.g., two focuses and one saddle point, in the downstream wake of the regular cylinder showed symmetry around the axis of the cylinder in the direction of the free-stream flow. On the other hand, in the cases of the slit cylinders, the slits, which connected the stagnation points on the front and the rear surfaces of the cylinders, generated a jet flow inside the downstream wake region. These jet flows emerging from the slit cylinders with $s/D = 0.1$ and 0.2 tried to divide the wake into two parts and increased the momentum of the flow inside the wake. Thus, the lengths of downstream wake regions of the slit cylinders with $s/D = 0.1$ and 0.2 became longer than that of the regular cylinder as presented in Figure 12, e.g., up to 33% longer length of the downstream wake was observed. In the case of the slit cylinder with $s/D = 0.3$, halves of the cylinder behaved like two separate bodies which were placed close to each other. Thus, separate wakes developed downstream of each half of the slit cylinder with $s/D = 0.3$. The length of the wake region downstream of the slit cylinder with $s/D = 0.3$ was significantly shortened when compared with the results of other slit cylinders with $s/D \leq 0.2$ and the regular cylinder.

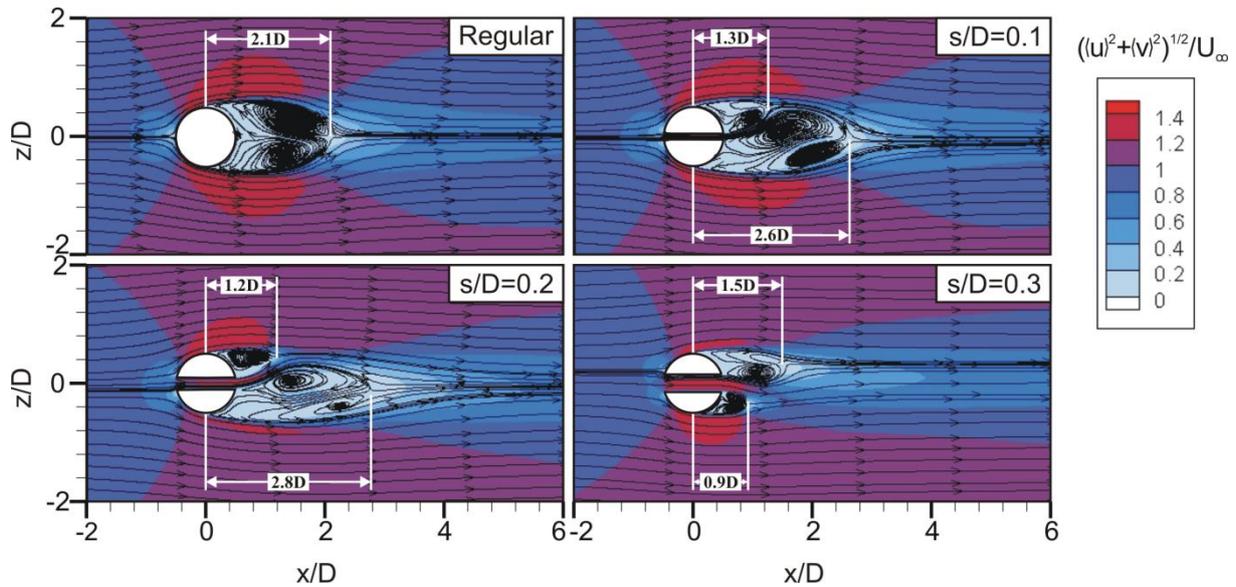


Figure 12. Patterns of mean streamlines, $\langle\psi\rangle$, and contours of mean velocity magnitude,

$$(\langle u \rangle^2 + \langle v \rangle^2)^{1/2}/U_\infty.$$

The jet flows emerging from the slits diverted in either right (or positive z -direction) or left (or negative z -direction) crossflow directions depending on the size of the s/D . Such as, whereas the jet flow diverted to the right crossflow direction (positive z -direction) for $s/D = 0.1$ and 0.2 , it diverted to the left crossflow direction (negative z -direction) for $s/D = 0.3$. The directions of the jet flow's deviations were relevant to the locations of the separation points of the flow on the sides of the slit cylinders as presented in Table 2 previously. The locations of the stagnation points, θ_S , which formed on the front surfaces of the cylinders due to the incoming free-stream flow were also given in Table 2. Whereas one stagnation point developed on the front surface of the regular cylinder, two stagnation points developed on the front surfaces of each half of the slit cylinders because of the slits placed inside the cylinders. Similar to the asymmetry observed in the locations of the separation points, θ_{SP} , the locations of the stagnation points on the right and left parts of the front surfaces of the slit cylinders were asymmetric with each other. For example, whereas stagnation points formed at earlier locations on the right part of the slit cylinders with $s/D = 0.1$ and 0.2 than their left part with amounts of $\Delta\theta_{S,Front} = 0.5^\circ$ and 1.5° , respectively, it formed earlier on the left part of the slit cylinder with $s/D = 0.3$ with an amount of $\Delta\theta_{S,Front} = 1.6^\circ$. As the slit width increased, amounts of the asymmetry between the locations of the stagnation points formed on the right and left surfaces of the slit cylinders increased. Thus, the change of the locations of the stagnation points and the separation points with a change in the slit width showed the same pattern which could be related to the deviation in the direction of the jet flow in the downstream wake region.

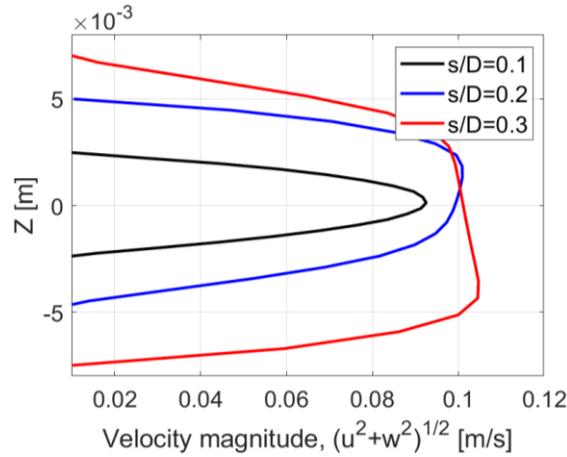


Figure 13. Profiles of the mean velocity magnitudes, $(\langle u \rangle^2 + \langle v \rangle^2)^{1/2}$, at the location of the slit exits for different slit width to cylinder diameter ratios, s/D .

Profiles of the time-averaged velocity magnitudes at the locations of the slit exits of each cylinder were given in Figure 13. Whereas the velocity magnitude results of the slit cylinder with $s/D = 0.1$ showed a symmetric profile, the results of the slit cylinders with $s/D = 0.2$ and 0.3 lost their symmetry and distorted in the same direction with the crossflow direction of the biased jet flow in the downstream wake. The momentum coefficients of each jet flow emerging from the slits with $s/D = 0.1, 0.2, 0.3$ were $C_{\mu} = 0.0092, 0.0265, 0.0474$, respectively. Thus, as the slit width increased, the amount of momentum inserted by the jet flow inside the downstream wake increased. Accordingly, Gao et al. (2017b) had stated that the jet vortices became stronger with the increase of s/D value because the self-issuing jet was strengthened as the slit became larger. Ordia et al. (2017) had also stated that changing the slit width changed the flow resistance of the slit.

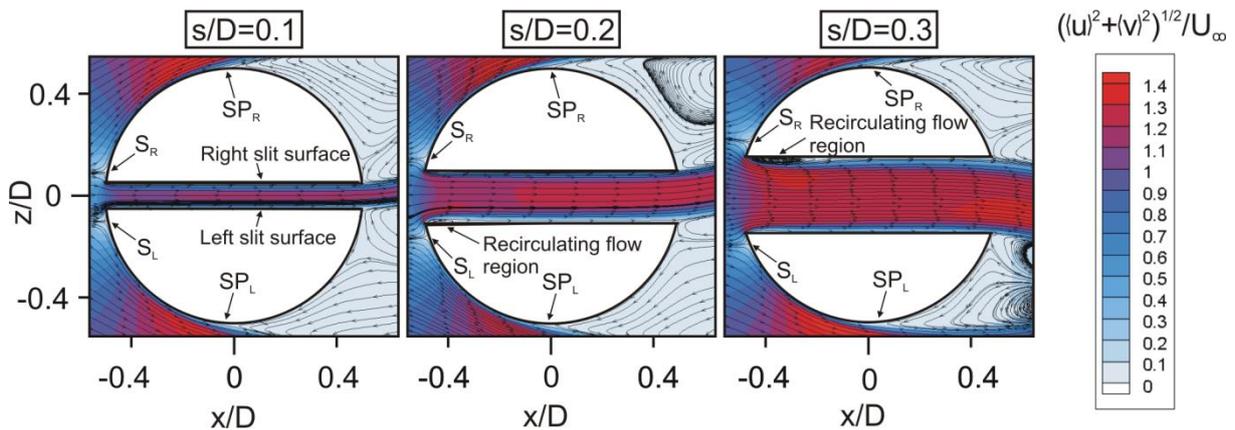


Figure 14. Close view of the contours of the velocity magnitude, $(\langle u \rangle^2 + \langle v \rangle^2)^{1/2}/U_{\infty}$, and time-averaged streamlines, $\langle \psi \rangle$, through the slits placed inside the cylinders.

In order to understand the effects of the slit's width on the jet flow, close views of the contours of the velocity magnitude and time-averaged streamlines through the slits of the cylinders were presented in Figure 14. Just after the entrance into the slits, recirculating flow regions formed on the inside surfaces

of the slit with $s/D = 0.2$ and 0.3 . Whereas the recirculating flow region formed on the left surface inside the slit with $s/D = 0.2$, it formed on the right surface inside the slit with $s/D = 0.3$ with a larger size. These flow regions caused an asymmetric contraction in the cross-section of the jet flow at the entrance of the slits which distorted the velocity profiles of the jet flow through the end of the slits. As presented in Figure 15(a), just after the inlet of the slits, sudden drops and then fast recoveries in the pressure coefficients occurred in short distances on the slit surfaces inside the cylinders. Accordingly, as presented in Figure 15(b), the friction coefficient results converged to zero after the entrance of the slits. Through the end of the slits, whereas a gradual decrease of the pressure coefficients occurred on the surfaces of the slits which are on the same side as the deviations of the jet flows, pressure recoveries occurred on the opposite surfaces of the slits. For example, there were pressure recoveries on the left surfaces of the slits with $s/D = 0.1$ and 0.2 and on the right surface of the slit with $s/D = 0.3$.

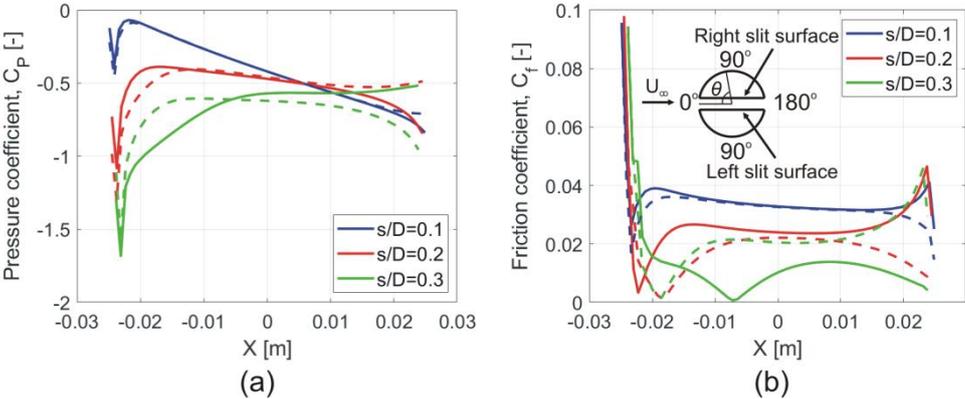


Figure 15. Pressure and friction coefficients on the slit surface inside the cylinders at $y/D = 0$. Solid and dashed lines show the results on the right and the left slit surfaces inside the cylinders, respectively.

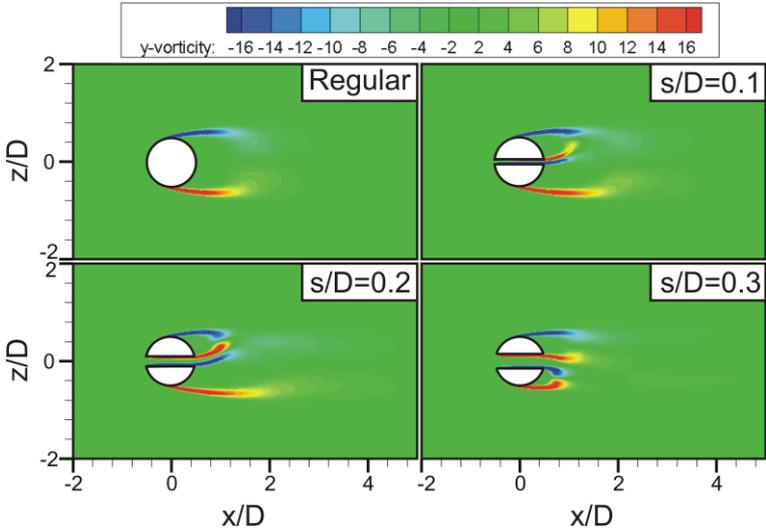


Figure 16. Mean vorticity, $\langle \omega_y \rangle$, concentrations in the vertical symmetry plane at $y/D = 0$. White and red dots on the figures represent the locations of the predominant shedding frequencies of the velocities.

Investigations of the characteristics of the vorticity concentrations around the cylinders can elaborate an understanding of the interaction between the jet flow due to the slits and the downstream wake. As presented in Figure 16, two symmetrically located vorticity concentrations which rotated in the opposite direction to each other formed on each side of the regular cylinder. On the other hand, the slit cylinders produced an additional vorticity concentrations pair which interacted with the outer vorticity concentrations due to the deviation of the jet flow in crossflow directions. As a result of these interactions between the inner and the outer vorticity concentrations, both the shape of the outer vorticity concentrations and their shedding characteristics were changed. For example, the length of the vorticity contours in the downstream wake of the slit cylinders with $s/D = 0.1$ and 0.2 increased when compared with that of the regular cylinder. Structures of the vorticity concentrations in the downstream wake of the slit cylinder with $s/D = 0.3$ looked like the structures of the vorticity concentrations which formed in the downstream wake of dual bluff bodies, e.g., side by side placed two cylinders (Afgan et al., 2011).

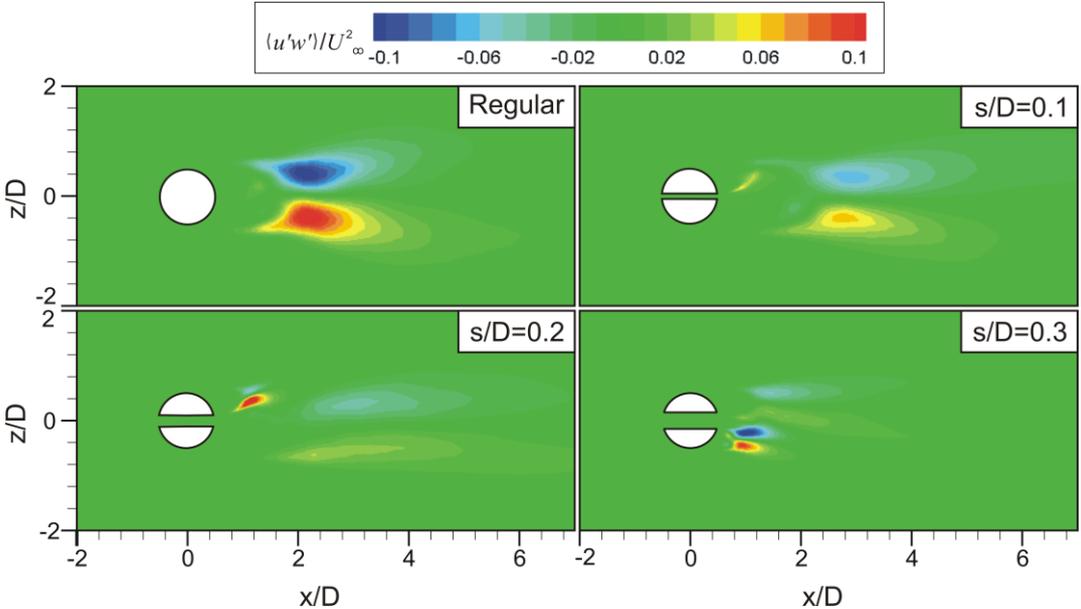


Figure 17. Contours of normalized mean Reynolds stress, $\langle u'w' \rangle / U_\infty^2$, in the vertical symmetry plane at $y/D = 0$. White and red dots on the figures represent the locations of the predominant shedding frequencies of the velocities.

Figure 17 revealed that the maximum magnitude of time-averaged Reynolds stress, $\langle u'w' \rangle$, in the downstream wake of the slit cylinder with $s/D = 0.1$ and 0.2 decreased dramatically when compared with the corresponding results of the regular cylinder due to the effects of the jet flow emerging from the slits. As a result of the jet flow, additional shear layers developed in the near wake of the cylinders which interact with the outer shear layers. Whereas the maximum value of the Reynolds stresses occurred in the far wake of the regular cylinder and slit cylinder with $s/D = 0.1$, their locations came closer to the near wake region of the slit cylinders with $s/D = 0.2$ and 0.3 . In order to present the relationship between the Reynolds stresses and the shedding characteristics of the flow, the white and

red dots which show the locations of the predominant shedding frequency locations were left on the figures.

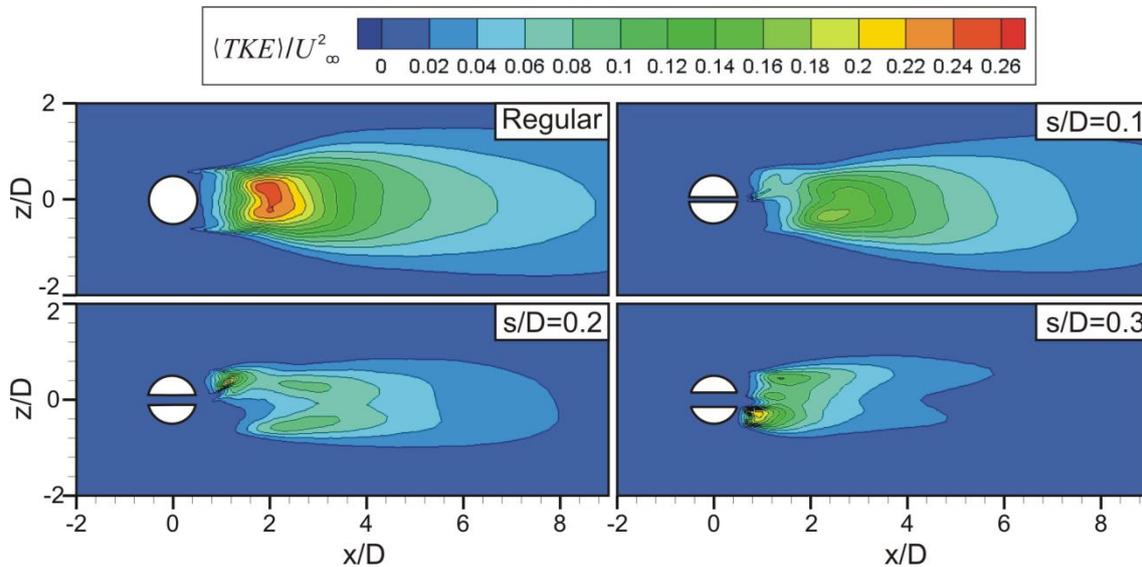


Figure 18. Contours of normalized mean turbulent kinetic energy, $\langle TKE \rangle / U_\infty^2$, in the vertical symmetry plane at $y/D = 0$.

Figure 18 apparently presented that the slits inserted inside the cylinder reduced both the maximum turbulent kinetic energy, TKE, and the size of its area covered in the downstream wake. On the other hand, in the near wake region of the slit cylinders with $s/D = 0.2$ and 0.3 , new regions, in which the amount of the TKE increased, occurred.

4. Conclusion

The characteristics of flow around slit-inserted cylinders were investigated in the present study. In the investigations, three different slit width-to-diameter ratios, $s/D = 0.1, 0.2$ and 0.3 , were used. The slits were placed inside the cylinders at a zero-inclination angle with incoming free stream flow.

The results presented that the slits inserted inside the cylinders modified the locations of critical flow points on their surfaces, e.g., locations of the stagnation and the separation points. For example, asymmetry happened between the locations of the stagnation and separation points on the right and left surfaces of the slit cylinders. Additionally, the slits caused the direction of the jet flows, which were occurred in the downstream wake of the cylinders, to deviate in the crossflow directions of the flow. As a result, the biased wake flow developed downstream of the slit cylinders. The characteristics of the downstream wake changed slightly in the case of the slit cylinder with $s/D = 0.1$ when compared to the regular cylinder. On the other hand, in the cases of slit cylinders with $s/D = 0.2$ and 0.3 , both the shedding frequencies of the flow and the geometry of the wake flow downstream of the cylinders changed drastically. In all cases of the slit cylinders, while the drag coefficients of the slit cylinders decreased, their lift coefficients and Strouhal numbers increased. Finally, when compared

with the regular cylinder, the slit-inserted cylinders reduced the maximum value of TKE in their downstream wakes.

Acknowledgements

The author acknowledges the support of the Mechanical Engineering Department, Adana Alparslan Turkes Science and Technology University, for providing computational support for this study.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author.

Author's Contributions

The author's contributed to the study fully.

References

- Afgan I., Kahil Y., Benhamadouche S., Sagaut P. Large eddy simulation of the flow around single and two side-by-side cylinders at subcritical Reynolds numbers. *Physics of Fluids* 2011; 23(075101):1-17. doi: 10.1063/1.3596267
- Baek H., Karniadakis GE. Suppressing vortex-induced vibrations via passive means. *Journal of Fluids and Structures* 2009; 25:848 – 866. doi: 10.1016/j.jfluidstructs.2009.02.006
- Bao Z., Qin G., He W., Wang Y. Numerical investigation of flow around a slotted circular cylinder at low Reynolds number. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics* 2018; 183:273–282. doi:10.1016/j.jweia.2018.11.010
- Gao DL., Chen WL., Li H., Hu H. Flow around a slotted circular cylinder at various angles of attack. *Experiments in Fluids* 2017a; 58(132):1-15. doi:10.1007/s00348-017-2417-8
- Gao DL., Chen WL., Li H., Hu H. Flow around a circular cylinder with slit. *Experimental Thermal and Fluid Science* 2017b; 82:287–301. doi:10.1016/j.expthermflusci.2016.11.025
- Igarashi T. Flow characteristics around a circular cylinder with a slit (1st report, flow control and flow patterns). *Bulletin of the JSME* 1978; 21(154): 656-664.
- Igarashi T. Flow characteristics around a circular cylinder with a slit (2nd report effect of boundary layer suction). *Bulletin of the JSME* 1982; 25(207):1389-1397.
- Junwei W., Jinwen Y., Yi H., Feng B. Experimental study of slit cylinder vortex shedding in circulating water channel. *International Conference on Measurement, Information and Control (MIC)*, 18-20 May 2012, 225-229, Harbin.
- Kravchenko AG., Moin P. Numerical studies of flow over a circular cylinder at $Re_D=3900$. *Physics of Fluids* 2000; 12(2):403-417.
- Olsen JF., Rajagopalan S. Vortex shedding behind modified circular cylinders. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics* 2000; 86:55-63.

- Ordia L., Venugopal A., Agrawal A., Prabhu SV. Vortex shedding characteristics of a cylinder with a parallel slit placed in a circular pipe. *Journal of Visualization* 2017; 20:263–275. doi: 10.1007/s12650-016-0398-y.
- Sheng WJ., Chen W. Features of flow past a circular cylinder with a slit. *Sharif University of Technology Scientia Iranica Transactions B: Mechanical Engineering* 2016; 23(5):2097-2112.
- Williamson CHK. Vortex dynamics in the cylinder wake. *Annual Review of Fluid Mechanics* 1996; 28:477-539.

Malatya İlinde Üretilen Peynirlerden İzole Edilen *Bacillus cereus* Suşlarında Enterotoksin Kodlayan Genler ile Antibiyotik Direncinin Araştırılması

Hayriye Yeşim CAN^{1*}, Kardelen Banu SARI²

¹ Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Bölümü, 31060, Hatay

² Seher Entegre Tavukçuluk, 44210, Malatya

¹ <https://orcid.org/0000-0002-5191-6268>

² <https://orcid.org/0000-0003-1621-5105>

*Sorumlu yazar: yesimcan@mku.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihçesi:

Geliş tarihi: 03.11.2022

Kabul tarihi: 19.02.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Bacillus cereus

Peynir

Antibiyotik

Enterotoksin

Gen

ÖZ

Bu çalışmada, Malatya ilinde üretilen ve halk tarafından yaygın olarak tüketilen yöresel köy tipi peynir örneklerinde, i) *Bacillus cereus*'un varlığının belirlenmesi, ii) izolatlarda enterotoksin genlerinin polimeraz zincir reaksiyonu (PZR) ile saptanması ve iii) antibiyotik direncinin belirlenmesi amaçlandı. Analize alınan toplam 75 adet peynir örneğinin 55'inde (%73,3) *B. cereus* saptandı. Yapılan moleküler analizler sonucunda, toplam 55 adet izolat *B. cereus* yönünden hemolizin geni hedef alınarak doğrulandı. Bu izolatlardan 3'ünün sadece *nhe* genini, 1'inin ise hem *nhe* hem de *cytK* genlerini taşıdığı tespit edildi. Ancak izolatların hiçbirisinde *hbl* genine rastlanılmadı. Antibiyotik duyarlılık testi sonucunda, izolatların tamamı (%100) sefoksitine karşı dirençli olarak bulundu. Ayrıca, %94,5 ile rifampin, %87,2 ile penisilin, %58,1 ile eritromisin, %56,3 ile gentamisin ve %12,7 ile kloramfenikol dirençliliği tespit edildi. İzolatların %94,5'inin çoklu antibiyotik direnci gösterdiği belirlendi. Gıda güvenliği ve halk sağlığı kapsamında değerlendirildiğinde, çalışmadan elde edilen bulgular, sağlıklı peynir üretimi için gerekli teknolojik ve hijyenik önlemlerin alınması yönünde hem süt endüstrisine hem de halka önemli bilgiler sunmaktadır. Ayrıca, izolatların yüksek düzeyde çoklu antibiyotik direnci göstermesi, bu konuda alınacak önlemlere bağlı olarak halk sağlığının korunmasına katkı sağlayacaktır.

Investigation of Enterotoxin-Encoding Genes and Antibiotic Resistance in *Bacillus cereus* Strains Isolated from Cheese Produced in Malatya Province

Research Article

Article History:

Received: 03.11.2022

Accepted: 19.02.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Bacillus cereus

Cheese

Antibiotic

Enterotoxin

Gene

ABSTRACT

In this study, it was aimed, i) to determine the presence of *Bacillus cereus* in local village type cheese samples produced in Malatya and consumed widely by the people of Malatya, ii) detection of enterotoxin genes in the isolates by polymerase chain reaction (PCR), and iii) determination of antibiotic resistance. *B. cereus* was detected in 55 (73.3%) of 75 cheese samples in total. After molecular analysis, a total of 55 isolates were confirmed as *B. cereus* by targeting the hemolysin gene. It was determined that 3 of these isolates carried only the *nhe* gene, and 1 of them carried both *nhe* and *cytK* genes. However, no *hbl* gene was found in any of the isolates. As a result of the antibiotic susceptibility test, all of the isolates (100%) were resistant to cefoxitin. Also, resistance to rifampin with 94.5%, penicillin with 87.2%, erythromycin with 58.1%, gentamicin with 56.3%, and chloramphenicol with 12.7% were found. It was determined that 94.5% of the isolates showed multiple antibiotic resistance. Within the scope of food safety and public health, these findings can give important

information to the both dairy industry and public in order to take the necessary technological and hygienic measures for healthy cheese production. In addition, determination of very high level of multiple antibiotic resistance among the isolates will contribute to the protection of public health depending on the measures to be taken in this regard.

To Cite: Can HY., Sarı KB. Malatya İlinde Üretilen Peynirlerden İzole Edilen *Bacillus cereus* Suşlarında Enterotoksin Kodlayan Genler ile Antibiyotik Direncinin Araştırılması. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1500-1512.

1. Giriş

Bacillus cereus, Gram pozitif, aerob ya da fakültatif anaerob, endospor oluşturma yeteneğine sahip bir bakteri olup, insanlarda emetik ve diyarel sendrom olmak üzere, iki tip gıda kaynaklı enfeksiyona neden olmaktadır (Liu ve ark., 2020). Etken patojenitesini farklı tipte ürettiği toksinler aracılığıyla göstermektedir. Bu amaçla, hemolizin BL (Hbl), non-hemolitik enterotoksin (nhe), sitotoksin K (cytK) ve enterotoksin FM (entFM) gibi diyarden sorumlu enterotoksinleri ve emetik toksini (cereulide) sentezler (Logan, 2012; Tewari ve Abdullah, 2015; Walker-York-Moore ve ark., 2017; Pei ve ark., 2018; Gdoura-Ben Amor ve ark., 2018). Enterotoksinlerden farklı olarak, emetik toksini ısıya ve aside dirençli bir peptid olup, kontamine gıdada sentezler. Emetik form, tipik bir gıda intoksikasyonu olup, kontamine gıda tüketiminden 1-5 saat sonra mide bulantısı ve kusma ile seyrederek. Diyarel form, bir Toksi-enfeksiyon olup, etken toksinlerini intestinal kanalda gelişirken sentezlemektedir. Kontamine gıda tüketiminden 8-16 saat sonra ortaya çıkan diyare ve abdominal ağrı gibi semptomlarla karakterizedir (McKillip, 2000; Wijnands ve ark., 2006; Gao ve ark., 2018; Adame-Gomez ve ark., 2020; Hammad ve ark., 2021). Her iki sendromda da semptomlar genellikle 24 saatten daha az sürmektedir. Bu nedenle, *B. cereus* kaynaklı gıda enfeksiyonları düşük düzeylerde rapor edilmektedir (Tewari ve Abdullah, 2015; Abraha ve ark. 2017; Gdoura-Ben Amor ve ark., 2018). Bununla birlikte, *B. cereus*, immun sistemi baskılanmış kişilerde fırsatçı bir patojen olarak, endoftalmit, endokardit, pnömoni, septisemi, gastrit, osteomyelit ve hepatit gibi ciddi seyirli ekstraintestinal enfeksiyon ve yangısal reaksiyonlara yol açabilir (McKillip, 2000; Gao ve ark., 2018; Pei ve ark., 2018; Hammad ve ark., 2021).

B. cereus aslında bir toprak saprofiti olup, doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Sporlu bir bakteri olması ve sporlarının ısıya direnç göstermesi, buzdolabı sıcaklığında gelişebilmesi ve toksin üretebilmesi nedeniyle gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından potansiyel bir tehlike oluşturur (McKillip, 2000; Özdemir, 2003; Wijnands ve ark., 2006; Gündogan ve Avcı, 2014; Abraha ve ark., 2017; Gdoura-Ben Amor ve ark., 2018; Pretorius ve Buys, 2021). Üreme sıcaklığı aralığı oldukça geniş olup (4-50 °C), 45 °C'nin üzerinde ve 7 °C'nin altında üreyebilen termofilik ve psikrotrof suşlarının olduğu bilinmektedir (Tewari ve Abdullah, 2015).

Spor formu bakterinin olumsuz koşullara karşı daha dirençli olmasını sağlayarak, çevreye ve gıdalara bulaşmasında önem taşır (Kotiranta ve ark., 2000; Logan, 2012). *B. cereus*'un çiğ sütün doğal bir kontaminantı olduğu, düşük düzeylerde de olsa spor formunda çiğ sütte sıklıkla bulunabileceği ve yaz mevsimi boyunca sütteki düzeyinin arttığı belirtilmiştir (Becker ve ark., 1994; Larsen ve Jorgensen,

1997; Tewari ve Abdullah, 2015; Liu ve ark., 2020). Dolayısıyla, süt ve ürünlerini sıklıkla kontamine ederek, kalite kusurlarına yol açabilir (Ahmed ve ark., 1983; Wong ve ark., 1988; McKillip, 2000; Pei ve ark., 2018). Ayrıca, *B. cereus*'un süt hayvanlarında ciddi seyirli mastitise yol açtığı bilinmektedir (Schiefer ve ark., 1976; Becker ve ark., 1994). *B. cereus* süte toprak, hava, su, gübre, yem, hayvanın meme başından ve sağım yapanlardan geçebildiği gibi, ayrıca süt sağım ekipmanlarında da etkenin sporlarına rastlanılmaktadır. Süt sağım ekipmanlarında bulunabilen sporların yukarıda belirtilen diğer kaynaklardaki sporlara göre daha yavaş germine olabildiği ve yavaş germine olan sporların hızlı germinasyona sahip sporlara göre daha dirençli oldukları belirtilmiştir. Sporları hidrofobik özellikte olup, temizlik ve dezenfeksiyon işlemi yetersiz uygulandığında alet ve ekipman yüzeylerine tutunarak biyofilm tabakası oluşturmaktadır. Bunun sonucunda kontaminasyon riski artmaktadır (Becker ve ark., 1994; Larsen ve Jorgensen, 1997; Kotiranta ve ark. 2000; Özdemir, 2003; Magnusson ve ark., 2007; Logan, 2012; Gdoura-Ben Amor ve ark., 2018; Pretorius ve Buys, 2021). Etkenin sporlarının pastörizasyondan sonra da canlılığını sürdürebileceği belirtilmiştir. Hızlı germine olabilen sporları 72 °C'de 10 sn süre ile pastörizasyon işleminden sonra, sütte 20 °C'de 24 saat içerisinde germine olabilirler (Becker ve ark., 1994; Stenfors Arnesen ve ark., 2008; Logan, 2012; Pei ve ark., 2018; Liu ve ark., 2020). Bu durum, pastörize süt üretiminde teknolojik kusurlara, raf ömrünün kısılmasına, ekonomik kayıplara ve gıda güvenliği problemlerine yol açabilir (Ahmed ve ark., 1983; Kotiranta ve ark., 2000; Magnusson ve ark., 2007; Logan, 2012; Gao ve ark., 2018). Öte yandan, bazı *B. cereus* suşları insanlarda probiyotik amaçlı da kullanılabilen ve spor formunda probiyotik ürünlerde uzun süre canlılığını korumakta ve mide asit bariyerini de kolaylıkla aşabilmektedir. Bu tür probiyotik ürünler, başta Vietnam olmak üzere Güneydoğu Asya'da yaygın olarak pazarlanmakta, yine son dönemde batıda da bu konuya ilgi hızla artmaktadır (Logan, 2012; Liu ve ark., 2020).

B. cereus rekabetçi yeteneği zayıf bir bakteri olmasına rağmen, gıdalara uygulanan ısı işlemi yarışmacı floranın baskılanmasına, *B. cereus*'un florada baskın hale gelmesine ve oda sıcaklığında muhafaza sırasında sporların germinasyonuna neden olabilmektedir (Mc Killip, 2000; Gdoura-Ben Amor ve ark., 2018).

B. cereus pastörize süt ve ürünlerinin raf ömrünü belirlemede etkin rol oynamaktadır (Becker ve ark., 1994; Magnusson ve ark., 2007). Özellikle psikrotrofik suşları soğukta muhafaza sırasında (7 °C'nin altında) gelişerek, birtakım ekstrasellüler enzimler (proteaz gibi) salgılayarak süt ve ürünlerinde bozulmaya yol açabilir (Te Giffel ve ark. 1997, McKillip, 2000, Tewari ve Abdullah, 2015, Abraha ve ark. 2017, Pretorius ve Buys, 2021). Sporları UHT (utrahigh heat treatment) süt üretiminde yıkımlanabilmekte, ancak lipolitik ve proteolitik enzimleri tamamen inhibe edilememektedir. Dolayısıyla, oda sıcaklığında aktive olan bu enzimler uzun ömürlü sütlerde arzu edilmeyen tat, aroma ve yapı oluşumuna neden olabilir (Becker ve ark., 1994; Larsen ve Jorgensen, 1997; Özdemir, 2003; Logan, 2012).

Antibiyotik direnci patojen bakterilerde ortaya çıkan önemli bir halk sağlığı ve gıda güvenliği sorunu olup halen güncelliğini korumaktadır. Antibiyotiklerin tedavi amaçlı hayvansal üretimde ve beşeri

hekimlikte aşırı ve bilinçsizce kullanımını sonucunda ortaya çıktığı bildirilmektedir. Genellikle hayvansal gıdaların tüketimiyle dirençli suşların insanlara geçtiği bilinmektedir. Plazmid kökenli aktif antibiyotik direnç mekanizmasına sahip olan patojen bir bakteri, bunu floradaki diğer patojen bakterilere de aktarabilir. Bununla birlikte, gıda kaynaklı patojen bakterilerde çoklu antibiyotik direncinin tespit edilmesi ise endişe vericidir. Bu durumda, dirençli bakterilerin ortaya çıkmasına neden olan antibiyotiğin klinik etkinliği azalarak, günümüzde tedavisi zorlaşan antibiyotiklere dirençli infeksiyonlar ortaya çıkmaktadır (WHO, 2020; WHO, 2021). *B. cereus*'un üç farklı tipte beta-laktamaz enzimini sentezleyebilmesi virülensi açısından önemli olup, buna bağlı olarak üçüncü kuşak sefalosporinler de dahil olmak üzere, genellikle beta-laktam grubu antibiyotiklere direnç göstermektedir (Kotiranta ve ark., 2000).

B. cereus'un çiğ sütün doğal bir kontaminantı olduğunu dikkate aldığımızda, kontamine sütün peynir üretiminde kullanılması sonucunda etken son ürüne geçebilir. Ayrıca, peyniri tüketime hazır bir gıda olarak değerlendirdiğimizde, enterotoksijenik ve antibiyotiklere dirençli *B. cereus* suşları halk sağlığı açısından potansiyel bir tehlike oluşturabilir. Bu amaçla, bu çalışmada Malatya ilinde üretilen ve halk tarafından da yaygın olarak tüketilen yöresel köy peyniri örneklerinde *B. cereus* varlığı tespit edilerek, elde edilen izolatlarda enterotoksin genlerinin varlığı ile izolatların bazı antibiyotiklere karşı dirençliliği araştırıldı.

2. Materyal ve Metot

Çalışma kapsamında, Malatya ilinde peynir pazarı ile şarküterilerde yaygın olarak satılan ve evlerde de geleneksel yöntemlerle üretilen ve halk tarafından 'Malatya peyniri' olarak adlandırılan yöresel köy peyniri örnekleri toplanarak, materyal olarak kullanıldı. Bu amaçla, her biri yaklaşık 150-200 g olan toplam 75 adet peynir örneği, aseptik koşullarda toplanarak, soğuk zincirde laboratuvara ulaştırıldı ve aynı gün analize alındı.

2.1. *B. cereus*'un İzolasyon ve İdentifikasyonu

Bu amaçla, öncelikle peynir örneklerinde klasik kültür tekniği ile *B. cereus* izolasyonu (Tallent ve ark., 2012) gerçekleştirildi. Elde edilen izolatlar hemolizin geni hedef alınarak PCR yöntemi ile doğrulandı (Wang ve ark., 1997). Ön zenginleştirme için, her bir peynir örneğinden aseptik koşullarda homojen olarak steril polietilen poşetlere 10'ar g tartıldı. Örneklerin üzerine polimiksin B içeren Tryptic Soy Broth'dan 90 ml eklendi. Hazırlanan örnekler stomacher'de (Interscience, France) 2 dk süre ile homojenize edildi ve daha sonra, 30 °C'de aerob koşullarda 24 saat süre ile inkübasyona bırakıldı. İnkübasyonun sonunda Brilliance *Bacillus cereus* agara çizme plak yöntemi ile ekimler yapıldı. Plaklar 30 °C'de aerob koşullarda 24-48 saat süre ile inkübasyona bırakıldı. İnkübasyonun sonunda, agarda üreyen turkuaz yeşili renkteki koloniler *B. cereus* şüpheli olarak değerlendirildi.

2.2. Pozitif kontrol

Çalışmada pozitif kontrol olarak, Halk Sağlığı Genel Müdürlüğü, Ulusal Tip Kültür Koleksiyonu Laboratuvarından temin edilen *B. cereus* suşu kullanıldı.

2.3. Moleküler Analizler

Şüpheli kolonilerden kaynatma yöntemi kullanılarak DNA ekstraksiyonu yapıldı (Adame-Gómez ve ark., 2020). Steril ependorf tüplerine 100'er mikrolitre Dnaz/Rnaz içermeyen saf su konuldu. Öze yardımıyla alınan şüpheli koloniler, ependorf tüplerine aktarıldı ve tüpler vorteksleildi. Sıcak su banyosunda 95 °C'de 10 dakika kadar bekletildi. Sıcak su banyosundan çıkarılan tüpler, kuru buz üzerine alınarak, 4 °C'ye kadar soğutuldu. Daha sonra 10.000x g'de 10 dk santrifüj edildi. Tüpün dibindeki tortu kısmına değmeden, süpernatant kısmından 60-80 µl kadar pipetle alınarak, steril ependorf tüplerine aktarıldı. Elde edilen DNA'lar, ileri analizler için -20 °C'de stoklandı.

Elde edilen DNA'lar, Wang ve ark. (1997) tarafından önerilen amplifikasyon koşulları ve primer çiftleri kullanılarak hemolizin geni hedef alınarak *B. cereus* yönünden PCR ile doğrulandı (Tablo 1). PCR miksi, DreamTaq Green PCR master miks (2X)'den 12,5 µl, 10 pmol/µl konsantrasyonda hazırlanan her bir primerden 0,625 µl, saf sudan 9,25 µl ve hedef DNA'dan 2 µl ilave edilerek, total hacim 25 µl olacak şekilde hazırlandı. Daha sonra, hazırlanan örnekler Thermal Cycler'da (Boeco TC Pro, Germany) amplifikasyon işlemine tabi tutuldu. Amplifikasyon koşulları, 94 °C'de 15 sn ön denatürasyon, 35 siklus şeklinde tekrarlayan 94 °C'de 3 sn denatürasyon, 50 °C'de 10 sn primer bağlanması, 74 °C'de 35 sn primer uzaması ile son olarak, 74 °C'de 2 dk ilave uzama aşamalarını içerecek şekilde uygulandı.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan primer çiftleri ve amplikon büyüklükleri

Hedef gen	Primer sekansı (5'- 3')	Amplikon büyüklüğü (bp)	Referans
Hemolizin geni	BC-1, CTGTAGCGAATCGTACGTATC	185	Wang ve ark. (1997)
	BC-2, TACTGCTCCAGCCACATTAC		
<i>hbl</i>	HD2 F, GTA AAT TAI GAT GAI CAA TTTC HA4 R, AGA ATA GGC ATT CAT AGA TT	1091	
<i>nhe</i>	NA2 F, AAG CIG CTC TTC GIA TTC	766	Ehling-Schulz ve ark.(2006)
	NB1 R, ITI GTT GAA ATA AGC TGT GG		
<i>cytK</i>	CK F2, ACA GAT ATC GGI CAA AAT GC	421	
	CK R5, CAA GTI ACT TGA CCI GTT GC		

Doğrulanmış izolatlarda diyarel toksin genlerinin (*nhe*, *hbl*, *cytK*) varlığı multipleks PCR yöntemi ile belirlendi. Bu amaçla, Ehling-Schulz ve ark. (2006) tarafından önerilen amplifikasyon koşulları ve primer çiftleri kullanıldı. PCR miksi, 5 µl 10xPCR buffer, 1 µl 10 mM dNTP karışımı, 1 U Taq DNA

Polimeraz, 10 pmol/µl konsantrasyondaki her bir primerden *hbl*, *cytK* ve *nhe* genleri için sırasıyla 5 µl, 2 µl, 1,5 µl ve 6 µl 25 mM MgCl₂ ilave edilerek hazırlandı. Karışımın üzerine örnek DNA'larından 1'er µl eklenerek, toplam 50 µl'lik karışım amplifikasyon işlemine tabi tutuldu.

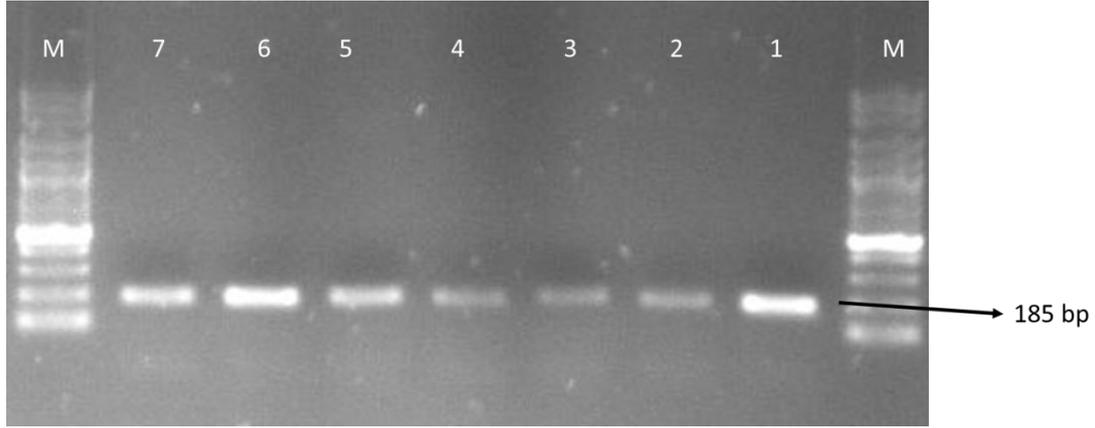
Amplifikasyon koşulları, 94 °C'de 15 dk ön denatürasyon, 30 siklus şeklinde tekrarlayan 95 °C'de 30 sn denatürasyon, 49 °C'de 30 sn primer bağlanması, 72 °C'de 1 dk primer uzaması ile son olarak, 72 °C'de 2 dk ilave uzama aşamalarını içerecek şekilde uygulandı. Elde edilen ampliconlar, %1,5'lik konsantrasyonda hazırlanan agaroz jeldeki kuyucuklara yüklenerek, 120 voltta 1 saat süreyle elektroforez (CS-300V, England) işlemine tabi tutuldu. Bu işlemin sonunda, her bir toksin geni için spesifik olan ampliconlar, DNA ladder yardımıyla UV transilluminatörlü bilgisayarlı jel dokümantasyon sisteminde (UVP, USA) incelendi.

2.4. Antibiyotik Direncinin Belirlenmesi

Elde edilen izolatların antimikrobiyel duyarlılıkları disk difüzyon yöntemi ile belirlendi. Bu işlem, Mueller-Hinton agarda, penisilin (10 IU/disk), gentamisin (10 µg/disk), rifampin (5 µg/disk), kloramfenikol (30 µg/disk), eritromisin (15 µg/disk) ve sefoksitin (30 µg/disk) antibiyotik diskleri kullanılarak yapıldı. *B. cereus* yönünden doğrulanan ve -20 °C'de stoklanan izolatlar, Brain-Hearth Infusion Broth'a pasajlandı. Broth'lardaki bakteri yoğunluğu %0,85'lik steril fizyolojik tuzlu su ile 0,5 McFarland olarak ayarlandı. Daha sonra, kültür süspansiyonlarından steril pamuk svap ile alınarak, Mueller-Hinton Agara svap yöntemi ile inokulum yayıldı. Antibiyotik diskleri steril bir pens yardımıyla agar yüzeyi ile tamamen temas edecek şekilde eşit olarak yerleştirildi. Aerob koşullarda 37 °C'de 24 saat süre ile inkübasyona bırakıldı. İnkübasyonun sonunda, antibiyotik içeren disklerin çevresindeki inhibisyon zonlarının çapları ölçülerek kaydedildi. CLSI (2015)'in *Staphylococcus* spp. için belirlediği kriterler dikkate alınarak, izolatlar belirtilen antibiyotiklere karşı dirençli, orta düzeyde dirençli ya da duyarlı olarak sınıflandırıldı.

3. Bulgular

Analize alınan toplam 75 adet peynir örneğinin 55'inde (%73,3) *B. cereus* saptandı. Yapılan moleküler analizler sonucunda, toplam 55 adet *B. cereus* izolatı elde edildi (Şekil 1). Elde edilen 55 izolatın 4'ünün (%7,2) enterotoksin oluşumundan sorumlu en az bir geni taşıdığı saptandı. Bu izolatlardan 3'ünün (%5,4) sadece *nhe* genini, 1'inin (%1,8) ise *nhe* ve *cytK* genlerini birlikte taşıdığı tespit edilirken, izolatların hiçbirisinde *hbl* genine rastlanılmadı.



Şekil 1. Elde edilen *B. cereus* suşlarının agaroz jel elektroforez görüntüsü [M; DNA marker (100 bp), 1: Pozitif kontrol, 2-7: *B. cereus* olarak doğrulanan izolatlar (185 bp)]

B. cereus olarak doğrulanan 55 izolatın 6 farklı antibiyotiğe karşı dirençlilikleri araştırıldı. Antibiyotik dirençlilik sonuçları incelendiğinde, 1 izolat en az bir antibiyotiğe, 2 izolat en az iki antibiyotiğe, 11 izolat en az üç antibiyotiğe, 23 izolat en az dört antibiyotiğe, 13 izolat en az beş antibiyotiğe ve 5 izolat ise test edilen antibiyotiklerin tamamına karşı dirençli olarak saptandı. İzolatların %94,5'inin çoklu antibiyotik direnci (aynı anda üç ya da daha fazla antibiyotiğe karşı dirençlilik durumu) gösterdiği bulundu.

Çalışmada izolatların tamamı (%100) sefoksitine karşı dirençli olarak belirlendi. Bunu sırasıyla, %94,5 ile rifampin, %87,2 ile penisilin, %58,1 ile eritromisin, %56,3 ile gentamisin ve %12,7 ile kloramfenikol izledi (Tablo 2).

Tablo 2. İzolatların çalışmada kullanılan antibiyotiklere dirençlilik düzeyleri (n=55)

Antibiyotikler	Dirençli n (%)	Orta düzeyde dirençli n (%)	Duyarlı n (%)
B-laktam grubu			
Penisilin	48 (87,27)	0	7 (12,72)
Sefoksitin	55 (100)	0	0
Aminoglikozidler			
Gentamisin	28 (50,90)	3 (5,45)	24 (43,63)
Fenikoller			
Kloramfenikol	7 (12,72)	0	48 (87,27)
Makrolid grubu			
Eritromisin	18 (32,72)	14 (25,45)	23 (41,81)
Diğerleri			
Rifampin	50 (90,90)	2 (3,63)	3 (5,45)

n: pozitif izolat sayısı

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, analize alınan peynir örneklerinin *B. cereus* ile kontaminasyonun yüksek düzeyde bulunması (%73,3), üretimde kullanılan sütün yüksek düzeyde *B. cereus* sporu içermesi ile üretimde çiğ sütün kullanılması ya da yetersiz pastörizasyon ve pastörizasyon sonrası kontaminasyonlar ile açıklanabilir. Antibiyotik duyarlılık testi sonucunda, izolatların beta-laktam grubu antibiyotiklere (penisilin, sefoksitin) oldukça yüksek düzeylerde dirençli olması, *B. cereus*'un beta-laktamaz enzimi sentezleyen bir bakteri olmasından kaynaklanabilir.

Bu kapsamda, ülkemizde yürütülen çalışmaları incelediğimizde, Van'da tüketime sunulan çiğ süt ve otlu peynir örneklerinde *B. cereus* sırasıyla %10 ve %1,3 düzeylerinde saptanmıştır (Ağaoğlu ve ark., 1999). Farklı olarak, Hakkari'de üretilen otlu peynir örneklerinde *B. cereus*'a rastlanılmamıştır (Tekinşen, 2004). Ankara'da yaz aylarında satışa sunulan 120 adet pastörize süt örneğinin 56'sında (%46,6) *B. cereus* tespit edilmiştir (Özdemir, 2003). Ankara'da yürütülen başka bir araştırmaya göre, çiğ süt örneklerinin %90 düzeyinde, beyaz peynir örneklerinin ise %70 düzeyinde *B. cereus* ile kontamine olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde, izolatlar beta-laktam grubu antibiyotiklere (ampisilin, penisilin) karşı dirençli olarak belirlenirken, ancak sefotaksim, kloramfenikol, siprofloksasin, eritromisin, gentamisin ve tetrasikline karşı duyarlı olarak saptanmıştır (Gundogan ve Avcı, 2014). Yine, süt, pastörize süt ve beyaz peynir örneklerinden izole edilen toplam 72 adet *Bacillus*'ların %41,6'sı beta-laktamaz pozitif olarak tespit edilerek, beta-laktamaz pozitif suşlar sırasıyla en çok peynirden (%60), daha sonra ise pastörize süt (%26,6) ile çiğ süttten (%13,3) izole edilmiştir (Uraz ve ark., 1996).

Bursa ilinde Yıbar ve ark. (2017) analize aldıkları çiğ süt, pastörize süt ve peynir örneklerinde *B. cereus*'u sırasıyla %3,8, %26, %10,4 düzeylerinde belirleyerek, peynir örneklerinden izole ettikleri suşlarda benzer şekilde çoklu antibiyotik direncini (2 ve üzerinde antibiyotiğe dirençlilik) %90,9 olarak çok yüksek düzeylerde bulunmuştur. Çalışmamızla uyumlu olarak, en yüksek dirençlilik beta-laktam grubu antibiyotiklere karşı saptanırken, kloramfenikole karşı da %10,5 düzeyinde bir dirençlilik tespit edilmiştir. Farklı olarak, izolatların tümü eritromisine karşı duyarlı olarak saptanmıştır. Ayrıca, izolatların enterotoksin üretiminden sorumlu *nhe* ve *hbl* genlerini taşıdığı bulunmuştur.

Hatay'da yöresel peynirlerde (Sürk ve Cara peynirleri) ve çiğ sütte *B. cereus* sırasıyla %16,6, %34,2 olarak saptanmıştır. Çiğ süttten elde edilen izolatların toksin geni taşımadığı, ancak peynirden izole edilen suşların bu çalışmadan daha yüksek düzeylerde olmak üzere, yalnız *nhe* genini (%60) taşıdığı belirlenmiştir (Can ve ark., 2022).

Yurt dışında yapılan çalışmaları incelediğimizde, Danimarka'daki 257 adet pastörize süt ürününün %56'sında *B. cereus* tespit edilerek, kontaminasyon düzeyinin yaz mevsiminde daha yüksek olduğu bulunmuştur (Larsen ve Jorgensen, 1997).

Çin'de Wong ve ark. (1988), *B. cereus*'u pastörize süttten %2 düzeyinde izole ederken, izolatlar benzer şekilde penisilinlere yüksek düzeyde dirençli olarak saptanmıştır, ancak izolatların kloramfenikol,

eritromisin, gentamisin, kanamisin, nalidiksik asit, streptomisin ve sülfametoksazol-trimetoprim karşı duyarlı oldukları bulunmuştur. Yaklaşık 30 yıl sonra, Çin’de yapılan başka bir araştırmaya göre, pastörize süt örneklerinin %27 düzeyinde *B. cereus* ile kontamine olduğu bulunmuştur. İzolatlarda *hbl*, *cytK* ve *nhe* genleri sırasıyla %45, %73 ve %93 düzeyinde tespit edilmiştir. Antibiyotik duyarlılık testi sonucunda, çalışmamıza benzer şekilde, izolatların büyük çoğunluğu beta-laktam grubu antibiyotikler (penisiline %99, sefoksitine %95 düzeyinde dirençli) ile rifampine (%97) dirençli olarak saptanmıştır. İzolatların tamamının gentamisin ve kloramfenikole karşı duyarlı olduğu, ancak eritromisin (%19), trimetoprim-sülfametoksazol, (%19) ve kanamisine (%15) karşı belli oranlarda direnç geliştiği ve izolatların %34 düzeyinde çoklu antibiyotik direnci gösterdiği bulunmuştur (Gao ve ark., 2018).

Batı Afrika’da üretilen yöresel peynirlerin %39’unda, çiğ süt örneklerinin %47’sinde ve yoğurt örneklerinin %35’inde *B. cereus* tespit edilerek, izolatların enterotoksin oluşumundan sorumlu genlerden en fazla *cytK* (%75), sonra ise sırasıyla *entFM* (%67), *nheABC* (%60), *hblACD* (%13) genlerini taşıdığı bulunmuştur. Benzer şekilde, izolatlar beta-laktam grubu antibiyotiklere karşı yüksek düzeyde dirençli olarak belirlenmiştir. Farklı olarak, izolatların tamamı rifampine karşı duyarlı olarak saptanırken, kloramfenikol direnci ise %0,01 olarak belirlenmiştir (Owusu-Kwarteng ve ark., 2017). Polonya’da marketlerde satışa sunulan taze, küflü ve olgunlaştırılmış peynirlerde *B. cereus* prevalansı sırasıyla %8,6, %52,5, %43,4 düzeylerinde, totalde ise kontaminasyon düzeyi %41,7 olarak bulunmuştur. Pastörize süt örneklerinde ise %30 düzeyinde etkene rastlanılmıştır. Peynir ve pastörize süt örneklerinden elde edilen *B. cereus* suşlarının enterotoksin üretiminden sorumlu genleri (*nhe*, *hbl*) yüksek düzeylerde (%75,9-89,1) taşıdığı tespit edilmiştir (Berthold-Pluta ve ark., 2019).

Mısır’da farklı marketlerden toplanan çiğ süt, pastörize süt ve peynir örneklerinde etken sırasıyla %85, %8,8 ve %10 düzeylerinde belirlenmiştir. Çalışmamızdan daha yüksek düzeylerde olmak üzere, *nheABC* gen kompleksi peynir izolatlarında sırasıyla %71, *hblACD* %50 ve *cytK* ise %54 düzeylerinde saptanmıştır. Mısır’da üretilen sütün %85’nin sokak sütü şeklinde satıldığı ve süt ürünlerinin halen geleneksel yöntemlerle üretildiği belirtilerek, süt ve ürünlerindeki toksijenik *B. cereus* suşlarının halk sağlığı açısından tehlike oluşturabileceği bildirilmiştir (Hammad ve ark., 2021).

Ahmed ve ark. (1983) tarafından incelenen 400 adet süt ve ürünlerinde, *B. cereus* sırasıyla çiğ süt, pastörize süt ve Cedar peynir örneklerinde %9, %35 ve %14 düzeylerinde saptanırken, yoğurtta belirlenememiştir. Hollanda’da analize alınan pastörize süt örneklerinde *B. cereus* %40 oranında saptanırken (Te Giffel ve ark., 1997), süt ve ürünlerinde %10 düzeyinde (Wijnands ve ark., 2006) bulunmuştur.

Doğu Etiyopya’daki marketlerde satılan çiğ süt örneklerinin %38,8 düzeyinde *B. cereus* ile kontamine olduğu ve pozitif örneklerden izole edilen suşların yüksek düzeyde beta-laktam grubu antibiyotiklere (penisilin ve ampisiline %100, amoksilin ve sefoksitine %80 düzeyinde dirençli) karşı dirençli oldukları bulunmuştur (Abraha ve ark., 2017).

Farklı olarak, Wijnands ve ark. (2006) süt ve ürünlerinden elde ettikleri izolatların %30 düzeyinde sadece *nhe*, %1,3 düzeyinde sadece *hbl* genini taşıdığını bulmuşlar, ancak *cytK* genine izolatlarda diğer toksin genleri ile birlikte rastlanılmıştır. İzolatlarda *nhe* ve *cytK* genlerinin birlikte bulunma düzeyi %7,5 olarak saptanırken, izolatların *hbl-nhe-cytK* genlerini aynı anda %20 düzeyinde taşıdığı belirlenmiştir.

Çalışmadan daha düşük düzeylerde olmak üzere, Meksika'ya özgü ve çiğ sütten yapılan peynirlerin %29,4 düzeyinde *B. cereus* ile kontamine olduğu belirlenerek, ancak elde edilen izolatların yüksek oranda (%91,3) toksijenik özelliğe sahip olduğu bulunmuştur (Adame-Gomez ve ark., 2020).

Tunus'ta 2014-2015 yılları arasında toplanan toplam 84 adet süt ürününde (çiğ süt, tereyağı ve peynir) *B. cereus* oldukça düşük düzeylerde (%4,8) tespit edilerek, filogenetik sınıflandırmada süt ürünlerinden elde edilen izolatların tamamı yetersiz sanitasyonu temsil eden oldukça riskli grupta yer almıştır (Gdoura-Ben Amor ve ark., 2018).

Sonuç olarak, gıda kaynaklı infeksiyon ve intoksikasyonların şekillenmesinde süt ve ürünleri özellikle de çiğ sütten üretilen peynirler bu kapsamda önemli bir risk oluşturulabilir. Çiğ süt *B. cereus* ile sıklıkla kontamine olabilmekte ve böyle sütlerin peynir üretiminde kullanılması ile etken son ürüne gecebilmektedir. Sporlu bir bakteri olması, toksin üretebilmesi ve bazı suşlarının buzdolabı sıcaklığında da gelişebilmesi dolayısıyla, süt ve ürünlerinde etken infeksiif doza ulaşabilir. Etkeni gıda zincirinden tamamen elimine etmek zor olmakla birlikte, bu amaçla, birtakım koruyucu önlemler alınabilir. Peynir retiminde kullanılacak sütün sağlıklı hayvanlardan hijyenik şartlarda elde edilmesi, pastörize edilerek kullanılması ve pastörizasyon sonrasında rekontaminasyonların engellenmesi, ayrıca peynir üretiminde yüksek asitliğin sağlanması, tuzun kullanılması, nakliye ve satış esnasında soğuk muhafazanın sağlanması gibi koruyucu önlemler ile etkenin gelişimi sınırlandırılabilir. Bununla birlikte, çalışmada antibiyotiklere dirençli suşların izole edilmesi sonucunda bu suşlar aracılığıyla antibiyotik direncinden sorumlu genler floradaki diğer patojen bakterilere aktarılabilir. Bu kapsamda, hayvan yetiştiriciliği ve hayvansal üretimde antibiyotiklerin daha bilinçli kullanılması gerekmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmaçılarının Katkı Oranı Beyan zeti

Yazarlar makaleye benzer oranda katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

Abraha A., Bikila T., Alemu S., Muktar Y. *Bacillus cereus* isolation and load from raw cow milk sold in markets of Haramaya District, eastern Ethiopia. International Journal of Food Contamination 2017; 4: 15.

Adame-Gmez R., Muoz-Barrios S., Castro-Alarcn N., Leyva-Vzquez MA., Toribio-Jimnez J.,

- Ramírez-Peralta A. Prevalence of the strains of *Bacillus cereus* group in artisanal Mexican cheese. *Foodborne Pathogens and Disease* 2020; 17(1): 8-14.
- Ağaoğlu S., Alemdar S., Ekici K., Güdücüoğlu H. Çiğ süt ve bazı süt ürünlerinde *Bacillus cereus*'un varlığının araştırılması. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi* 1999; 9(1): 5-7.
- Ahmed AA., Moustafa MK., Marth EH. Incidence of *Bacillus cereus* in milk and some milk products. *Journal of Food Protection* 1983; 46(2): 126-128.
- Becker H., Schaller G., von Wiese W., Terplan G. *Bacillus cereus* in infant foods and dried milk products. *International Journal of Food Microbiology* 1994; 23: 1-15.
- Berthold-Pluta A., Pluta A., Garbowska M., Stefańska I. Prevalence and toxicity characterization of *Bacillus cereus* in food products from Poland. *Foods* 2019; 8(7): 269.
- Can HY., Elmalı M., Karagöz A., Dişli HB. Psychrotrophic properties, toxigenic characteristics, and PFGE profiles of *Bacillus cereus* isolated from different foods and spices. *Ciência Rural* 2022; 52(4): 1-11.
- CLSI, Clinical and Laboratory Standards Institute. 2015. Performance standards for antimicrobial susceptibility testing; twenty-fifth informational supplement, M100-S25.
- Ehling-Schulz M., Guinebretiere MH., Monthán A., Berge O., Fricker M., Svensson B. Toxin gene profiling of enterotoxic and emetic *Bacillus cereus*. *FEMS Microbiology Letters* 2006; 260(2): 232-240.
- Gao T., Ding Y., Wu Q., Wang J., Zhang J., Yu S., Yu P., Liu C., Kong L., Feng Z., Chen M., Wu S., Zeng H., Wu H. Prevalence, virulence genes, antimicrobial susceptibility, and genetic diversity of *Bacillus cereus* isolated from pasteurized milk in China. *Frontiers in Microbiology* 2018; 9: 533.
- Gdoura-Ben Amor M., Siala M., Zayani M., Grosset N., Smaoui S., Messadi-Akrout F., Baron F., Jan S., Gautier M., Gdoura R. Isolation, identification, prevalence, and genetic diversity of *Bacillus cereus* group bacteria from different foodstuffs in Tunisia. *Frontiers in Microbiology* 2018; 9: 447.
- Gundogan N., Avci E. Occurrence and antibiotic resistance of *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus* in raw milk and dairy products in Turkey. *International Journal of Dairy Technology* 2014; 67(4): 562-569.
- Hammad AM., Eltahan A., Khalifa E., Abbas NH., Shimamoto T. Toxigenic potential of *Bacillus cereus* strains isolated from retail dairy products in Egypt. *Foodborne Pathogens and Disease* 2021; 18(9): 655-660.
- Kotiranta A., Lounatmaa K., Haapasalo M. Epidemiology and pathogenesis of *Bacillus cereus* infections. *Microbes and Infection* 2000; 2: 189-198.
- Larsen HD., Jørgensen K. The occurrence of *Bacillus cereus* in Danish pasteurized milk. *International Journal of Food Microbiology* 1997; 34(2): 179-186.

- Liu XY., Hu Q., Xu F., Ding SY., Zhu K. Characterization of *Bacillus cereus* in dairy products in China. *Toxins (Basel)*, 2020; 12(7): 454.
- Logan NA. *Bacillus* and relatives in foodborne illness. *Journal of Applied Microbiology* 2012; 112(3): 417-29.
- Magnusson M., Christiansson A., Svensson B. *Bacillus cereus* spores during housing of dairy cows: Factors affecting contamination of raw milk. *Journal of Dairy Science* 2007; 90(6): 2745-2754.
- McKillip JL. Prevalence and expression of enterotoxins in *Bacillus cereus* and other *Bacillus* spp., a literature review. *Antonie Van Leeuwenhoek* 2000; 77: 393-399.
- Owusu-Kwarteng J., Wuni A., Akabanda F., Tano-Debrah K., Jespersen L. Prevalence, virulence factor genes and antibiotic resistance of *Bacillus cereus* sensu lato isolated from dairy farms and traditional dairy products. *BMC Microbiology* 2017; 17(1): 65.
- Özdemir H. Pastörize sütlerde *Bacillus cereus*'un varlığı. *Gıda* 2003; 28(6): 611-614.
- Pei X., Yang S., Zhan L., Zhu J., Song X., Hu X., Liu G., Ma G., Li N., Yang D. Prevalence of *Bacillus cereus* in powdered infant and powdered follow-up formula in China. *Food Control* 2018; 93: 101-105.
- Pretorius C., Buys EM. Extended shelf life milk processing: Effect of simulated cleaning in place on the germination and attachment of *Bacillus cereus* spores. *International Journal of Dairy Technology* 2021; 74(1): 75-83.
- Schiefer B., Macdonald KR., Klavano GG., van Dreumel AA. Pathology of *Bacillus cereus* mastitis in dairy cows. *Canadian Veterinary Journal* 1976; 17(9): 239-243.
- Stenfors Arnesen LP., Fagerlund A., Granum PE. From soil to gut: *Bacillus cereus* and its food poisoning toxins. *FEMS Microbiology Letters* 2008; 32(4): 579-606.
- Tallent SM., Kotewicz KM., Strain EA., Bennett RW. Efficient isolation and identification of *Bacillus cereus* group. *Journal of AOAC International* 2012; 95(2): 446-451.
- Te Giffel MCT., Beumer RR., Granum PE., Rombouts FM. Isolation and characterisation of *Bacillus cereus* from pasteurised milk in household refrigerators in the Netherlands. *International Journal of Food Microbiology* 1997; 34(3): 307-318.
- Tekinşen KK. Microbiological and chemical quality of herb cheese manufactured in Hakkari. *Eurasian Journal of Veterinary Sciences* 2004; 20(2): 79-85.
- Tewari A., Abdullah S. *Bacillus cereus* food poisoning: international and Indian perspective. *Journal of Food Science and Technology* 2015; 52(5): 2500-2511.
- Uraz A., Arslan S., Gündoğan N. Çiğ süt, pastörize süt ve beyaz peynir örneklerinden izole edilen ve iyodometrik test yöntemiyle beta-laktamaz varlığı saptanan *Bacillus* türleri. *Gıda* 1996; 21(4): 275-280.
- Walker-York-Moore L., Moore SC., Fox EM. Characterization of enterotoxigenic *Bacillus cereus sensu lato* and *Staphylococcus aureus* isolates and associated enterotoxin production dynamics in milk or meat-based broth. *Toxins (Basel)* 2017; 9(7): 225.

- Wang RF., Cao WW., Cerniglia CE. A universal protocol for PCR detection of 13 species of foodborne pathogens in foods. *Journal of Applied Microbiology* 1997; 83(6): 727-736.
- WHO, Dünya Sağlık Örgütü. 2020. Antibiotic resistance.
<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/antibiotic-resistance>. Erişim tarihi: 25.10.2022.
- WHO, Dünya Sağlık Örgütü. 2021. Antimicrobial resistance.
<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/antimicrobial-resistance>. Erişim tarihi: 25.10.2022.
- Wijnands LM., Dufrenne JB., Rombouts FM., in 't Veld PH., van Leusden FM. Prevalence of potentially pathogenic *Bacillus cereus* in food commodities in The Netherlands. *Journal of Food Protection* 2006; 69(11): 2587-2594.
- Wong HC., Chang MH., Fan JY. Incidence and characterization of *Bacillus cereus* isolates contaminating dairy products. *Applied and Environmental Microbiology* 1988; 54(3): 699-702.
- Yıbar A., Çetinkaya F., Soyutemiz E., Yaman G. Prevalence, enterotoxin production and antibiotic resistance of *Bacillus cereus* isolated from milk and cheese. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi* 2017; 23 (4): 635-642.

Path Analysis, Genetic Variability and Correlation Studies of Related Characters for Forage Soybean (*Glycine max* (L.) Merrill)

Hatice HIZLI^{*}, Pınar CUBUKCU², Ahmet Korhan ŞAHAR³

^{1,2,3}Eastern Mediterranean Agricultural Research Institute, Adana /Türkiye

¹ <https://orcid.org/0000-0002-5451-1397>

² <https://orcid.org/0000-0001-8949-0832>

³ <https://orcid.org/0000-0003-2690-9821>

*Corresponding author: haticehizli@gmail.com

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 18.01.2023

Accepted: 06.04.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Path analysis
Genetic variation
Soybean
Heritability
Correlation

This study was conducted to evaluate the extent and pattern of genetic variability, reveal the genetic correlation among the traits and partition the genetic correlations into direct and indirect effects so as to estimate the direct and indirect effects of various traits on forage yield. 4 soybean varieties and lines were used at the experiment. The experiment design was a Randomized Block Design with six replications. The genotypic coefficient of variation (GCV) was lower than the phenotypic coefficient of variation (PCV). However, the difference in variability between these two estimates—was very close for some characters, very large for some others, and moderate in the rest. Regarding the genetic parameters, for forage yield, number of nodes, days to 50% flowering, and dry matter yield recorded high values for heritability (h^2) in the broad sense, genetic advance (GA), and also for genetic advance in percent (GAM%). The phenotypic correlation coefficients (r_p) were lower than genotypic correlation coefficients (r_g) for all traits all traits hence there was assigned a strong, natural connection between trait pairs. Forage yield results were positive and significant ($P<0.05$) for genotypic, phenotypic, and environmental correlation coefficients except for first pod height, days to 50% flowering, and crude protein ratio. Days to maturity had the greatest direct impact on forage yield, according to path coefficient analysis.

Yemlik Soyada (*Glycine max* (L.) Merrill) İlgili Karakterlerin Path Analizi, Genetik Değişkenliği ve Korelasyon Çalışmaları

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 18.01.2023

Kabul tarihi: 06.04.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Yol analizi
Genetik varyasyon
Kalıtım derecesi
Korelasyon
Soya

Bu çalışma, genetik değişkenliğin kapsamını ve modelini değerlendirmek, karakterler arasındaki genetik korelasyonu ortaya çıkarmak ve çeşitli karakterlerin yeşil ot verimi üzerindeki doğrudan ve dolaylı etkilerini tahmin etmek için yapılmıştır. Deneme, 4 soya çeşidi ve hattı ile Tesadüf Blokları Deseni ve altı tekerrürlü olarak yapılmıştır. Genotipik varyasyon katsayısından (GCV) fenotipik varyasyon katsayısı (PCV) daha düşük bulunmuştur. Ancak tüm karakterler için bu iki tahmin arasındaki fark değişkenliği bazılarında çok yakın, bazılarında çok büyük ve diğerlerinde orta düzeyde tespit edilmiştir. Genetik parametrelerle ilgili olarak, yeşil ot verimi, boğum sayısı, %50 çiçeklenme gün sayısı ve kuru ot verimi için geniş anlamda kalıtım derecesi (h^2), genetik ilerleme (GA) ve ayrıca genetik ilerleme

yüzdesi (%GAM) için yüksek değerler kaydedilmiştir. Genotipik korelasyon katsayıları (r_g), tüm karakterlerde fenotipik korelasyon katsayılarından (r_p) daha büyük bulunmuştur. Bu nedenle karakter çiftleri arasında güçlü bir doğal ilişki belirlenmiştir. Yem verimi ile genotipik, fenotipik ve çevresel korelasyon katsayılarının sonuçları ilk bakla yüksekliği, %50 çiçeklenme gün sayısı ve ham protein oranı dışında pozitif ve anlamlı bulunmuştur ($P<0.05$). Yol katsayısı analizi, olgunlaşma gün sayısı yem verimine maksimum doğrudan katkısı olduğunu ortaya çıkardı. Yol katsayısı analizlerine göre, yem verimi üzerinde en büyük doğrudan etki olgunlaşma gün sayısı tespit edilmiştir.

To Cite: Hızlı H., Cubukcu P., Şahar AK. Path Analysis, Genetic Variability and Correlation Studies of Related Characters for Forage Soybean (*Glycine max* (L.) Merrill). Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1513-1528.

1. Introduction

Soybean is one of the most widely used plants in industry and animal nutrition because it contains 40-42% protein, 18-22% fat, 30% carbohydrates, 5% mineral substances, and many vitamins (Nazlıcan, 2010; Sirtioglu, 2019). Soybean is a food raw material that cannot be substituted, especially since it meets the protein and energy needs in poultry nutrition (Kutlu, 2008). It is used as soybean grain, pulp, green and dry grass in the nutrition of ruminant animals, especially in cattle breeding (Kutlu, 2021). Moreover, many warm climate cereals are cultivated with legumes and wheat forage crops, sometimes alone or mixed in different proportions, and are widely used as silage in animal feed almost all over the world (Ergin and Kızıl Aydemir, 2018). It has been reported that the protein and energy contents of the feed content of silages obtained from a mixture of warm climate cereals and legume forage plants are superior to silages obtained from warm climate cereals alone (Altınok et al., 2005; Ayaşan, 2011; Kızıl Aydemir, 2018).

Although soybean cultivation has been carried out in Turkey for many years, the use of soybean as forage and the development of forage varieties is quite new. During the literature study, many important studies investigating the grain yield and grain yield characteristics of soybean were found, but no study was found on forage soybean varieties or lines (Basavaraja et al., 2005; Malik et al., 2006; Reni and Rao, 2013; Vaidya, 2019; Kuswanto et al., 2021). Soybean forage varieties are taller than other soybean varieties, have higher green and dry grass content, and are more suitable for mixed cultivation with warm climate cereals such as corn for silage production (Kızıl Aydemir, 2018). In this study, data collected from the characteristics containing yield components of soybean and candidate forage soybean lines were used.

Studies conducted on soybean have shown that yield and traits that affect yield vary according to genetic and environmental conditions (Ghanbari et al., 2018). It is necessary to reveal the relationships between the characters in the breeding programs (Bhuva et al., 2020; Mehra et al., 2020; Karyawati and Puspitaningrum, 2021). The correlation coefficient is generally used to determine the level of relations between traits. However, the level of interaction between independent features is determined by the correlation coefficient. Therefore, the result examined in biological events is formed by the joint effects of interrelated features. The correlation coefficient is generally used to determine the level

of relations between traits. However, the level of interaction between independent features is determined by the correlation coefficient. Therefore, the result examined in biological events is formed by the common effects of interrelated features. Therefore, while the correlation coefficient calculated between traits is insufficient alone for successful breeding programs, it is crucial to know the direct and indirect effects of traits on each other (Al-Jibouri et al., 1958; Dewey and Lu, 1959).

The success of an animal or plant breeding program is influenced by genetic diversity and the heritability of the traits. Breeders can choose a plan and employ precise selection criteria for the desired improvement with the use of genetic variability and heredity analysis. This study's objective was to estimate genetic variability, heritability and expose the genetic correlations among the traits of potential fodder soybean genotypes and lines in order to assess the direct and indirect effects of fourteen traits on green grass yield.

2. Materials and Methods

Materials

Forage soybean variety development studies were conducted at the EMARI from 2000. 1530, 517, Nazlıcan, and Turksoy varieties were used as a material in this experiment. The Experiment design was a Randomized Block Design with six replications. The number of genotypes is low but the number of replications is high because there were no forage soybean standard varieties during this study. After this trial results, Turkey's first forage soybean varieties were registered.

Statistical Analyses

Data were recorded for forage yield (FY), number of branches per plant (NB), plant height (PH), days to maturity (DM), number of nodes per plant (NN), first pod height (FPH), stem thickness (ST), weight of fresh pods per plant (WFP), days to 50% flowering (DF), dry matter ratio (DMR), dry matter yield (DMY), crude protein ratio (CP), Neutral Detergent Fiber (NDF), and Acid Detergent Fiber (ADF). Using the admitted formulas, the parameters phenotypic coefficient of variation (PCV) and genotypic coefficient of variation (GCV) (Burton, 1952), heritability (broad sense) h^2 (Lush, 1940), genetic advance (GA), and genetic advance as a percentage of the mean (GAM%) (Johnson et al., 1955) were estimated. The direct and indirect effects of Path analysis were also calculated for different components of forage yield using the procedure given by Dewey and Lu (1959). The GCV and PCV categories were evaluated using the Sivasubramanian and Madhavamenon (1973) scale (low 10%; moderate 10-20%; high >20%), the h^2 category using the Robinson (1966) scale (low 30%; moderate 30-60%; high >60%), and the GA and GAM% categories using the Johnson et al. (1955) scale (low 10%, moderate 10-20%, and high >20%). TNAU STAT statistical software was used to do the variance analysis of PV, GV, PCV, GCV, h^2 , GA, and GAM% parameters for the assessment of genetic variability, as well as the correlation and path coefficients study (Manivannan, 2014).

3. Results and Discussion

In the present study, the analysis of variance revealed highly significant differences except for first pod height, NDF, and ADF characters among the forage soybean lines and cultivar in the other all characters, which indicates the existence of considerable genetic variability for selection and breeding (Table 1). Chandrawat et al. (2017), Neelima et al. (2018), Erbil (2021), Reni and Rao (2013), Goonde and Ayana (2021), and Urdā et al. (2021) have also documented significant diversity in soybean.

Table 1. Analysis of variance for silage soybean lines and varieties

		Mean Squares						
Source of variance	Df	FY	DM	PH	FPH	NN	ST	NB
Genotype	3	2793514.86*	532.15**	795.95**	6.52	86.66**	3.19**	1.62*
Replication	5	68198.43	3.38*	33.25	4.05	0.37	0.33	1.50*
Error	15	113897.72	2.02	23.50	3.05	1.85	0.66	0.44

Source of variance	Df	WFP	DF	DMY	DMR	CPR	NDF	ADF
Genotype	3	2980.18*	478.06**	644997.94**	33.49**	13.13**	24.26	19.82
Replication	5	124.42	5.37**	8777.53	1.02	0.55	12.28	4.79
Error	15	716.16	1.26	13622.27	0.95	2.14	9.53	5.85

*: P<0.05; **: P<0.001; Df: Degrees of freedom; FY: Forage yield (kg/da), DM: Days to maturity (days), PH: Plant height (cm), FPH: First pod height (cm), NN: Number of nodes per plant(number), ST: Steam thickness (mm), NB: Number of branches per plant (number), WFP: Weight of fresh pods per plant (g), DF: Days to 50% flowering (days), DMY: Dry matter yield (kg/da), DMR: Dry matter ratio (%), CPR: Crude protein ratio (%), Neutral Detergent Fiber % (NDF); Acid Detergent Fiber % (ADF)

Range of variation, general mean (GMean), standard errors (S.E), coefficient of variation CV (%) as descriptive statistics estimates for the 14 characters studied in the silage soybean genotypes examined are shown in Table 2.

Table 2. The estimates of range of variation, means, standart errors (S.E), coefficient of variation CV (%)

Characters	Genotypes				Descriptive statistics				
	517	1530	Nazlıcan	Turksoy	Range	GMean	S.E.	CV	CD 5%
FY	4849.85	6310.95	5763.88	5001.87	4531.3 - 6771	5481.64	137.78	6.16	415.03
DM	111.5	127.83	120.5	106.67	105 - 130	116.63	0.58	1.22	1.75
PH	119.83	147.6	133.6	129.6	116 - 151.8	132.66	1.98	3.65	5.96
FPH	6.03	4.33	4.63	6.47	2.4 - 9.4	5.37	0.71	32.52	2.15
NN	20.8	28.4	24.57	20.2	18.2 - 30.6	23.49	0.56	5.8	1.67
ST	10.16	11.22	10.38	9.45	8.08 - 12.3	10.3	0.33	7.85	1
NB	3.8	4.3	4.57	3.4	2.4 - 5.8	4.02	0.27	16.51	0.82
WFP	95.33	124.4	125.93	80.67	50.8 - 175.2	106.58	10.93	25.11	32.91
DF	42.5	25.67	32	22.17	21 - 44	30.58	0.46	3.66	1.38
DMY	1294.83	2046.32	1748.58	1477.25	1226 - 2234.4	1641.75	47.65	7.11	143.53
DMR	26.71	32.42	30.33	29.54	25.5 - 33.25	29.75	0.4	3.27	1.2
CPR	14.68	11.58	12.07	13.93	10.4 - 17.2	13.07	0.6	11.2	1.8
NDF	42.08	46.28	42.3	42.43	34 - 51.9	43.28	1.26	7.13	3.8
ADF	33.33	36.27	37.23	37.1	31.4 - 42	35.98	0.99	6.72	2.97

FY: Forage yield (kg/da), DM: Days to maturity (days), PH: Plant height (cm), FPH: First pod height (cm), NN: Number of nodes per plant(number), ST: Steam thickness (mm), NB: Number of branches per plant (number), WFP: Weight of fresh pods per plant (g), DF: Days to 50% flowering (days), DMY: Dry matter yield (kg/da), DMR: Dry matter ratio (%), CPR: Crude protein ratio (%), Neutral Detergent Fiber % (NDF); Acid Detergent Fiber % (ADF)

Forage yield (6310.95 kg/da), days to maturity (127.83 days), plant height (147.60 cm), number of nodes per plant (28.40), stem thickness (11.22 mm), dry matter yield (2046.32 kg/da), dry matter ratio (32.42%), NDF (46.28%) were found highest in the 1530 genotype. Forage yield ranged from 4531.3 - 6771 kg/da. Forage yield was recorded in 1530 (6310.95 kg/da), Nazlıcan (5763.88 kg/da), and Turksoy (5001.87 kg/da), respectively. Days to maturity results were supported by Mesfin (2018), while reported lower by Malik et al. (2006), Chandrawat et al. (2017), Neelima et al. (2018), Kuswanto et al. (2021), and higher by Vaidya (2019). In addition, Kuswanto (2018) reported that the days to maturity were influenced by environmental factors. Some scientists have reported lower plant height (Aditya et al., 2011; Chandrawat et al., 2017; Mesfin, 2018; Neelima et al., 2018; Vaidya, 2019; Kuswanto et al., 2021). The first pod height ranged from 2.4 cm to 9.4 cm, being maximum (6.47 cm) in Turksoy, and above the general average of 5.37 cm, and the coefficient of variation between all genotypes was 32.52%. The first pod height range was reported higher by Joseph et al. (1983) and Malik et al. (2006). The number of nodes per plant results were supported by Kuswanto et al. (2021). The number of branches (4.57), the weight of pods per plant (125.934 g), and ADF (37.23%) were found maximum in Nazlıcan. The number of branches results were supported by Aditya et al. (2011); Kuswanto et al. (2021) while reported lower by Rasaily et al. (1986); Malik et al. (2006); Reni and Rao (2013); Malek et al. (2014), and higher by Chandrawat et al. (2017), and Jain

et al. (2018). The days to 50% flowering and crude protein ratio ranged from 21 to 44 days and from 10.4% to 17.2%, and were maximum in the 517 genotype i.e. 42.5 days and 14.68% respectively, while while these were minimum in the 1530 genotype i.e. 25.67 days and 11.58% respectively. The days to 50% flowering results were supported by Neelima et al. (2018), Kuswanto et al. (2021) while reported lower by Chandrawat et al. (2017), and higher by Malik et al. (2006), Aditya et al. (2011), Vaidya (2019). Dry matter yield ranged from 1226 kg/da to 2234.4 kg/da, and contribution from the 1530 genotype, Nazlıcan and Turksoy was 2046.32 kg/da, 1748.58 kg/da, and Turksoy 1477.25 kg/da, respectively.

The analysis of phenotypic variance (PV), genotypic variance (GV), phenotypic coefficient of variation (PCV), genotypic coefficient of variation (GCV), heritability (broad sense) h^2 , genetic advance (GA), and genetic advance as percent of the mean (GAM%) estimates for the investigational traits is shown in Table 3.

Table 3. The estimates of genetic components for traits of forage soybean lines and varieties.

Characters	Components						
	PV	GV	PCV	GCV	h^2	GA	GAM%
FY	560500.57	446602.8	13.66	12.19	79.68	1228.85	22.42
DM	90.38	88.36	8.15	8.06	97.77	19.15	16.42
PH	152.24	128.74	9.3	8.55	84.56	21.49	16.2
FPH	3.62	0.58	35.47	14.18	15.98	0.63	11.68
NN	15.99	14.13	17.02	16	88.41	7.28	31
ST	1.08	0.42	10.07	6.31	39.2	0.84	8.13
NB	0.64	0.2	19.87	11.04	30.89	0.51	12.64
WFP	1093.5	377.34	31.03	18.23	34.51	23.51	22.05
DF	80.72	79.47	29.38	29.15	98.44	18.22	59.58
DMY	118851.55	105229.3	21	19.76	88.54	628.78	38.3
DMR	6.37	5.42	8.48	7.83	85.16	4.43	14.88
CPR	3.97	1.83	15.25	10.36	46.11	1.89	14.49
NDF	11.98	2.46	8	3.62	20.5	1.46	3.38
ADF	8.18	2.33	7.95	4.24	28.47	1.68	4.66

FY: Forage yield (kg/da), DM: Days to maturity (days), PH: Plant height (cm), FPH: First pod height (cm), NN: Number of nodes per plant(number), ST: Steam thickness (mm), NB: Number of branches per plant (number), WFP: Weight of fresh pods per plant (g), DF: Days to 50% flowering (days), DMY: Dry matter yield (kg/da), DMR: Dry matter ratio (%), CPR: Crude protein ratio (%), Neutral Detergent Fiber % (NDF); Acid Detergent Fiber % (ADF)

Firstly, the relative magnitude of PCV and GCV for different characters was comparatively examined. PCV was higher than the GCV in all examined characters. Similar results were reported by Aditya et al. (2011) and Vaidya (2019). The fact that PCV is greater than GCV suggests that environmental

factors may influence the characters. However, while for some characters this difference was quite small, for others it was larger, showing how the characters are affected by inheritance factors as well as environmental factors. The phenotype of any quantitative character arises under the influence of genotypic and environmental factors and has different averages in different environments, so with phenotypic and genotypic variances, it is not possible alone to determine the extent of inheritance variation by the degree of PCV and the GCV (Chandrawat et al., 2017; Jain et al., 2018; Guleria et al., 2019). The difference between PCV and GCV in characters such as the first pod height, stem thickness, number of branches, weight of pods per plant, crude protein ratio, NDF and ADF, was quite large, which indicates that the role of the environment was also high. Heritability is a reliable measure of genetic improvement under selection for polygenic traits. The heritability of the characters the first pod height, stem thickness, number of branches, weight of pods per plant, crude protein ratio, NDF, and ADF was found to be 15.98, 39.2, 30.89, 34.51, 46.11, 20.5, and 28.47, respectively. The difference between PCV and GCV in the characters forage yield, days to maturity, plant height, number of nodes per plant, days to 50% flowering, dry matter yield, and dry matter ratio were quite less. According to the above-mentioned expression, we can see that the role of the environment is also minimum. The characters of days to maturity, plant height, dry matter ratio, NDF and ADF showed the lowest PCV and GCV, with similar results reported by Chavan et al. (2014), Chandrawat et al. (2017), Neelima et al. (2018), and Dutta et al. (2021) for days to maturity and by Guleria et al. (2019) for plant height. The heritability of the characters the forage yield, days to maturity, plant height, number of nodes per plant, days to 50% flowering days, dry matter yield, and the dry matter ratio were found to be 79.68, 97.77, 84.56, 88.41, 98.44, 88.54, and 85.16, respectively. Similar results of high heritability were reported by Chavan et al. (2014), Chandrawat et al. (2017), Guleria et al. (2019), Dutta et al. (2021) for the number of days to flowering; Chavan et al. (2014), Chandrawat et al. (2017), Neelima et al. (2018), Dutta et al. (2021) for the number of days to maturity; Chavan et al. (2014), Neelima et al. (2018), Guleria et al. (2019), Dutta et al. (2021), Kuswanto et al. (2021) for plant height; Chandrawat et al. (2017) for crude protein ratio. The presence of high GCV is indicative of good scope for breeding by hybridization followed by selection (Chavan et al., 2014). High heritability coupled with high genetic advance as GAM was recorded for the forage yield, the number of nodes per plant, the weight of pods per plant, the days to 50% flowering, and dry matter yield revealing the influence of additive gene action for these traits. Hence the improvement of these traits can be made through direct phenotypic selection. High heritability with low GAM was recorded for days to maturity, plant height, and dry matter ratio indicating the effect of non-additive gene action in crop improvement like heterosis breeding may be beneficial.

Table 4. Genotypic, phenotypic, environmental and simple correlation coefficients among traits

	DM	PH	FPH	NN	ST	NB	WFP	DF	DMY	DMR	CPR	NDF	ADF	
FY	r _g	0.9731**	0.9611**	-0.6657*	0.9844**	0.9779**	0.8971**	0.9819**	-0.3987	0.9936**	0.9422**	-0.6886*	0.5558*	0.5448*
	r _p	0.8776**	0.868**	-0.5665*	0.8933**	0.5609*	0.5298*	0.6393*	-0.3657	0.9707**	0.7741*	-0.6546*	0.4725*	0.3151
	r _e	0.2792	0.4467*	-0.2781	0.321	0.0407	0.226	0.3412	-0.2227	0.8921**	-0.0116	0.0158	0.114	0.1459
	r	0.9547**	0.9428**	-0.9433**	0.9839**	0.8575**	0.7737**	0.8719**	-0.3923	0.989**	0.9093**	-0.9741**	0.8203**	0.464
DM	r _g		0.8368**	-0.9875**	0.9976**	0.7437**	0.6878*	0.7323**	0.9731**	0.9101**	0.753**	-0.9685**	0.9844**	0.2355
	r _p		0.7532*	-0.5779	0.9274**	0.6884*	0.5138*	0.6704*	0.8776**	0.8708**	0.7169**	-0.6984*	0.4971	0.1498
	r _e		-0.1319	-0.4162	-0.0008	0.2011	-0.3677	0.4402	0.2792	0.4757	0.5187	-0.4391	0.4231	0.2019
	r		0.8214**	-0.9777**	0.9849**	0.9612**	0.8554**	0.9377**	0.9547**	0.903**	0.7462*	-0.8953**	0.7821*	0.2041
PH	r _g			-0.7064*	0.9129**	0.7802**	0.5941*	0.7335*	0.9611**	0.9937**	0.9056**	-0.7026**	0.8551**	0.7142**
	r _p			-0.4826*	0.8752**	0.5867*	0.3946	0.5088	0.868**	0.919**	0.8737**	-0.5563	0.4308	0.2869
	r _e			-0.282	0.6419*	0.4487	0.2785	0.3541	0.4467	0.4454	0.1348	0.3073	-0.179	-0.1914
	r			-0.7786**	0.9058**	0.7201*	0.5245*	0.6596*	0.9428**	0.9796**	0.9804**	-0.9096**	0.8908**	0.5729
FPH	r _g				-0.9212**	-0.884**	-0.9769**	-0.7893**	-0.9354**	-0.8613**	-0.6779*	0.9636**	-0.9875**	-0.5457*
	r _p				-0.6109	-0.5436*	-0.4081	-0.8652**	-0.5665*	-0.5279*	-0.4051	0.3385	-0.3552	-0.06
	r _e				-0.4502	-0.3354	-0.1179	-0.812**	-0.2781	-0.257	-0.0941	-0.0695	-0.216	0.0727
	r				-0.9488**	-0.8941**	-0.9347**	-0.9844**	-0.9433**	-0.8862**	-0.7363*	0.9289**	-0.6543*	-0.3075
NN	r _g					0.9566**	0.8818**	0.9843**	0.9754**	0.97**	0.8556**	-0.7046*	0.7513	0.3355
	r _p					0.7417**	0.5766*	0.6675*	0.8933**	0.8975**	0.7651*	-0.6017*	0.5443	0.2412
	r _e					0.5329*	0.4089	0.4494	0.321	0.341	0.1734	0.236	0.2764	0.2529
	r					0.9344**	0.7756*	0.881**	0.9839**	0.9566**	0.8386**	-0.9226**	0.8592	0.2988
ST	r _g						0.9323**	0.8467**	0.9779**	0.8864**	0.654*	-0.9317**	0.461	-0.116
	r _p						0.4583	0.4993	0.5609*	0.5615*	0.4675	-0.3435	0.448	0.0412
	r _e						0.2065	0.1812	0.0407	0.1489	0.2982	0.092	0.2034	0.1212

	r	0.7581**	0.8535**	0.8575**	0.7916*	0.5974*	-0.743*	0.8091**	-0.057
NB	r _g		0.9454**	0.8971**	0.8027**	0.6293*	-0.6151*	0.5921*	0.3665
	r _p		0.5031*	0.5298*	0.4456	0.2372	-0.2571	0.0469	0.0292
	r _e		0.1287	0.226	0.0916	-0.2671	0.259	-0.1378	-0.113
	r		0.9818**	0.7737*	0.6848*	0.5061*	-0.8044**	0.3489	0.2306
WFP	r _g			0.0394	0.8977**	0.7216**	-0.7564*	0.7775**	0.3941
	r _p			0.0459	0.5788*	0.4024	-0.3164	0.1885	0.019
	r _e			0.227	0.3016	0.036	0.2439	-0.0254	-0.1528
	r			0.04	0.7956*	0.623*	-0.8738**	0.5203*	0.2477
DF	r _g				-0.5261*	-0.7483*	0.4834	-0.5293*	-0.9804**
	r _p				-0.5061*	-0.6999*	0.3649	-0.3091	-0.5646*
	r _e				-0.3525	-0.3073	0.4277	-0.6413*	-0.4318
	r				-0.5225*	-0.7394*	0.4505	-0.4325	-0.834**
DMY	r _g					0.9732**	-0.7316**	0.734**	0.6438*
	r _p					0.9021**	-0.7137**	0.5233*	0.3792
	r _e					0.4378	-0.1425	0.2315	0.1954
	r					0.9598**	-0.9693**	0.8417**	0.5502*
DMR	r _g						-0.9955**	0.9848**	0.8576**
	r _p						-0.7125*	0.5192*	0.4688
	r _e						-0.3136	0.3136	0.1426
	r						-0.9191**	0.7896**	0.7228**
CPR	r _g							-0.7472**	-0.6614*
	r _p							-0.6326*	-0.5513*
	r _e							-0.6155*	-0.5019*
	r							-0.6885*	-0.6181*

	r_g	-0.1182
NDF	r_p	0.517*
	r_e	0.7235*
	r	0.1689

FY: Forage yield (kg/da), DM: Days to maturity (days), PH: Plant height (cm), FPH: First pod height (cm), NN: Number of nodes per plant(number), ST: Steam thickness (mm), NB: Number of branches per plant (number), WFP: Weight of fresh pods per plant (g), DF: Days to 50% flowering (days), DMY: Dry matter yield (kg/da), DMR: Dry matter ratio (%), CPR: Crude protein ratio (%), Neutral Detergent Fiber % (NDF); Acid Detergent Fiber % (ADF)

Table 4 shows that genotypic correlation coefficients (r_g) were found to be larger than phenotypic correlation coefficients (r_p). In such cases, it shows that there is a strong natural relationship between these character pairs. The results of the genotypic, phenotypic, and environmental correlation coefficients (r_e) given in Table 4 show that the forage yield has positive and significant ($P < 0.05$) correlation with days to maturity, plant height, number of nodes per plant, stem thickness, number of branches, weight of fresh pods per plant, dry matter yield, dry matter ratio, NDF and ADF. At genotypic level, forage yield showed highly significant positive correlation with days to maturity ($r_g = 0.9731$), plant height ($r_g = 0.9611$), number of nodes per plant ($r_g = 0.9844$), stem thickness ($r_g = 0.9779$), number of branches ($r_g = 0.8971$), weight of fresh pods per plant ($r_g = 0.9819$), dry matter yield ($r_g = 0.9936$), dry matter ratio ($r_g = 0.9422$), NDF ($r_g = 0.5558$) and ADF ($r_g = 0.5448$). On the other hand, forage yield showed highly significant negative correlation with the first pod height ($r_g = -0.6657$) and the crude protein ratio ($r_g = -0.6886$). The environmental correlation coefficient of forage yield was positive and significant with dry matter yield ($r_e = 0.8921$), positive and nonsignificant with dry matter ratio ($r_e = 0.2792$), plant height ($r_e = 0.4467$), number of nodes per plant ($r_e = 0.321$), stem thickness ($r_e = 0.0407$), number of branches ($r_e = 0.226$), weight of fresh pods per plant ($r_e = 0.3412$), crude protein % ($r_e = 0.0158$), NDF ($r_e = 0.114$), ADF ($r_e = 0.1459$).

Estimates of direct effect and indirect effect are presented in Table 5. In the current investigation, forage yield was considered as the resultant (dependent) variable, and days to maturity, plant height, first pod height, number of nodes per plant, stem thickness, number of branches, weight of fresh pods per plant, days to 50% flowering, dry matter yield, dry matter ratio, NDF and ADF were causal (independent) variables. Days to maturity had the highest positive direct effect (0.1409) on forage yield. Small and negligible negative indirect effect of this trait on forage yield was registered through plant height, first pod height, number of nodes per plant, and weight of fresh pods per plant. Relatively high and positive correlation between days to maturity (0.9731) was largely due to the highest positive direct effect and a positive indirect effect through NDF, number of branches per plant, dry matter yield, days to 50% flowering, ADF, crude protein ratio, and stem thickness (Table 5).

Table 5. Genotypic path analysis with direct (bold phase) and indirect components to forage yield silage soybean

	DM	PH	FPH	NN	ST	NB	WFP	DF	DMY	DMR.	CPR	NDF	ADF	r _g
DM	0.1409	-0.0261	-0.0211	-0.0059	0.027	0.0028	-0.0019	0.0041	0.0033	-0.2001	0.0087	0.0016	0.0054	0.9731**
PH	0.1371	-0.0268	-0.0183	-0.0062	0.0268	0.0031	-0.0022	0.0044	0.0009	-0.1833	0.0078	0.0015	0.0024	0.9611**
FPH	0.1354	-0.0224	-0.0219	-0.0049	0.0245	0.0022	-0.0013	0.0031	0.0055	-0.2001	0.0083	0.0018	0.0071	-0.6657*
NN	-0.1783	0.0353	0.0227	0.0047	-0.0336	-0.0035	0.0031	-0.0047	-0.0011	0.24	-0.0114	-0.0015	-0.0055	0.9844**
ST	0.1417	-0.0267	-0.02	-0.0059	0.0268	0.0029	-0.0019	0.0041	0.0022	-0.1954	0.0083	0.0016	0.0034	0.9779**
NB	0.1378	-0.0288	-0.0171	-0.0057	0.0273	0.0029	-0.002	0.0044	-0.0006	-0.1785	0.0075	0.0016	-0.0012	0.8971**
WFP	0.1264	-0.0273	-0.013	-0.0067	0.0236	0.0027	-0.0021	0.0053	-0.0014	-0.1617	0.0088	0.0009	0.0037	0.9819**
DF	0.1383	-0.0285	-0.0161	-0.0052	0.0264	0.003	-0.0027	0.0042	-0.0003	-0.1808	0.0093	0.0012	0.0039	-0.3987
DMY	-0.0562	0.0028	0.0144	0.0006	-0.0072	0.0002	-0.0004	0.0002	-0.0083	0.106	-0.0039	-0.0008	-0.0098	0.9936**
DMR	0.14	-0.0244	-0.0218	-0.0056	0.026	0.0025	-0.0017	0.0038	0.0044	-0.2014	0.0085	0.0016	0.0064	0.9422**
CPR	0.1327	-0.0202	-0.022	-0.0047	0.0229	0.0019	-0.0013	0.003	0.0062	-0.196	0.008	0.0015	0.0086	-0.6886*
NDF	-0.1533	0.026	0.0226	0.0066	-0.0278	-0.0027	0.0024	-0.0048	-0.004	0.2138	-0.008	-0.0011	-0.0066	0.5558*
ADF	0.1487	-0.0264	-0.026	-0.0046	0.029	0.0031	-0.0013	0.0033	0.0044	-0.2144	0.006	0.0015	-0.0012	0.5448*

FY: Forage yield (kg/da), DM: Days to maturity (days), PH: Plant height (cm), FPH: First pod height (cm), NN: Number of nodes per plant(number), ST: Steam thickness (mm), NB: Number of branches per plant (number), WFP: Weight of fresh pods per plant (g), DF: Days to 50% flowering (days), DMY: Dry matter yield (kg/da), DMR: Dry matter ratio (%), CPR: Crude protein ratio (%), Neutral Detergent Fiber % (NDF); Acid Detergent Fiber % (ADF)

The dry matter ratio showed the highest negative direct effect (-0.2014) on forage yield. The indirect effects of weight of fresh pods per plant, number of nodes per plant, first pod height, and plant height were negative but low in magnitude. The total correlation for dry matter ratio was significant and positive (0.9422) which was mainly due to the indirect positive contribution of days to maturity (0.14). According to the results of this study, indirect selection *via* days to maturity will be most effective for increasing forage yield (Table 5). Number of nodes per plant, stem thickness, number of branches per plant, days to 50% flowering and dry matter ratio had positive and direct effect on forage yield (0.0047), (0.0268), (0.0029), (0.0042), (0.008) respectively. Plant height, first pod height, weight of fresh pods per plant, dry matter yield, NDF and ADF had negative and direct effect on forage yield (-0.0268), (-0.0219), (-0.0021), (-0.0083), (-0.0011) and (-0.0012) respectively.

4. Conclusion

The analysis of variance revealed highly significant changes between the genotypes of all traits tested, indicating that the data from the aforementioned diverse material was highly variable. PCV values were higher than GCV, although the range between these two estimations for each character varied widely in some cases, moderately in others, and very significantly in a few. Regarding the genetic parameters, for forage yield, the number of nodes per plant, days to 50% flowering, and dry matter yield was recorded as high values for h^2 in the broad sense, for GA and also for GAM. It was suggested that soybean forage yield can be improved by the direct selection of genotypes with high values of forage yield, the number of nodes per plant, days to 50% flowering, and dry matter yield. The phenotypic correlation coefficients were lower than the genotypic correlation coefficients in all characters. Therefore, there determines a robust spontaneous relationship between character pairs. The results of the genotypic, phenotypic, and environmental correlation coefficients with the forage yield are positive and significant except for first pod height, days to 50% flowering, and crude protein ratio. An increase in these traits will eventually boost forage yield. The path coefficient study showed that days to maturity had the greatest direct contribution to forage yield.

Statement of Conflict of Interest

Authors have declared no conflict of interest.

Author's Contributions

The contribution of the authors is equal.

References

- Aditya JP., Bhartiya P., Bhartiya A. Genetic variability, heritability and character association for yield and component characters in soybean. *Journal of Central European Agriculture* 2011; 12(1): 27-34.
- Al-Jibouri HA., Miller PA., Robinson HF. Genotypic and environmental variances in an upland cotton cross of interspecific origin. *Agronomy Journal* 1958; 50(10): 633-636.
- Altınok S., Genç A., Erdoğan I. Farklı ekim şekillerinde yetiştirilen mısır ve soyadan elde edilen silajlarda kalite özelliklerinin belirlenmesi. Türkiye VI. Tarla Bitkileri Kongresi, 5-9 Eylül 2005, Antalya-Türkiye.
- Ayaşan T. Soya silajı ve hayvan beslemede kullanımı. *Erciyes Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi* 2011; 8(3): 193-200.
- Basavaraja GT., Naidu GK., Salimath PM. Evaluation of vegetable soybean genotypes for yield and component traits. *Karnataka Journal of Agricultural Sciences* 2005; 18(1): 27-31
- Bhuva RB., Babariya CA., Movaliya HM., Gadhiya JA., Balar VS. Correlation and path analysis for seed yield in soybean [*Glycine max* (L.) Merrill]. *Indian Journal of Pure & Applied Biosciences* 2020; 8(4): 375-380.
- Burton GW. Quantitative inheritance in grasses. Proc VI Intern Grassland Congress, August 17-23, PA, 1952; 277-283.
- Chandrawat KS., Baig KS., Hashmi S., Sarang DH., Kumar A., Dumai PK. Study on genetic variability, heritability and genetic advance in soybean. *International Journal of Pure & Applied Bioscience* 2017; 5(1): 57-63.
- Chavan RB., Pulate SC., Thakare DS. Assessment of existing genetic variability and diversity in soybean. *Biolife An International Quarterly Journal of Biology & Life Sciences* 2014; 2(3): 949-955.
- Dewey DR., Lu KH. A correlation and path-coefficient analysis of components of crested wheatgrass seed production. *Agronomy Journal* 1959; 51(9): 515-518.
- Dutta P., Goswami PK., Borah M. Assessment of genetic variability, heritability and genetic advance in soybean genotypes. *Electronic Journal of Plant Breeding* 2021; 12(4): 1461-1465.
- Erbil E. Determining the adaptability and exploring the potential of some soybean [*Glycine max* (L.) Merr.] varieties advance lines under the climatic conditions of South-Eastern Region of Turkey. *Legume Research-An International Journal* 2021; 44(8): 906-910.
- Ergin N., Kızıl Aydemir S. Importance of soybean plant on animal nutrition. *International Journal of Eastern Mediterranean Agricultural Research* 2018; 1(1): 143-157 (in Turkish).
- Ghanbari S., Nooshkam A., Fakheri BA., Mahdinezhad N. Assessment of yield and yield component of soybean genotypes (*Glycine max* L.) in north of Khuzestan. *Journal of Crop Science and Biotechnology* 2018; 21(5): 435-441.

- Goonde DB., Ayana NG. Genetic diversity and character association for yield and yield related traits in soybean (*Glycine max* L.) genotypes. *Journal of Agriculture and Food Research* 2021; 12(1): 280.
- Guleria H., Kumar P., Jyoti B., Kumar A., Paliwal A., Paliwal A. Genetic variability and correlation analysis in soybean (*Glycine max* (L.) Merrill) genotypes. *International Journal of Chemical Studies* 2019; 7(1): 1928-1932.
- Jain RK., Joshi A., Chaudhary HR., Dashora A., Khatik CL. Study on genetic variability, heritability and genetic advance in soybean [*Glycine max* (L.) merrill]. *Legume Research-An International Journal* 2018; 41(4): 532-536.
- Johnson HW., Robinson HF., Comstock RE. Estimates of genetic and environmental variability in soybeans. *Agronomy Journal* 1955; 47(7): 314-318.
- Joseph AJ., Smith AS., Danny RE. International soybean variety experiment, tenth report of results. *Internatinal Soybean Program INTSOY* 1983; 28: 1-18.
- Karyawati AS., Puspitaningrum ESV. Correlation and path analysis for agronomic traits contributing to yield in 30 genotypes of soybean. *Biodiversitas Journal of Biological Diversity* 2021; 22(3): 1146-1151.
- Kızıl Aydemir S. Farklı ekim oranlarının mısır-soyanın birlikte üretiminin bazı agronomik ve verim özellikleri üzerine etkisi. *Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology* 2018; 8(3): 305-311.
- Kuswanto H. Effect of planting dates on growth, yield, and phenology of different soybean lines grown under tidal swamp land. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science* 2018; 41(3): 1261-1274.
- Kuswanto H., Adie MM., Putri PH. Genetic variability, heritability, and genotypic correlation of soybean agronomic characters. *Buletin Palawija* 2021; 19(2): 117-125.
- Kutlu HR. Kanatlı hayvan besleme (teorik temel-pratik uygulama) ders notu. 2008. <https://silo.tips/download/kanatli-hayvan-besleme-teorik-temel-pratik-uygulama-5> (Erişim tarihi: 30.12.2021)
- Kutlu HR. Tüm yönleriyle silaj yapımı ve silajla besleme. 2010. <http://www.zootekni.org.tr/upload/file/silaj%20el%20ktabi.pdf> (Erişim tarihi: 30.12.2021)
- Lush JL. Intra-sire correlations or regressions of offspring on dam as a method of estimating heritability of characteristics. *Journal of Animal Science* 1940; 1940(1): 293-301.
- Malek MA., Rafii MY., Afroz MSS., Nath UK., Mondal MMA. Morphological characterization and assessment of genetic variability, character association, and divergence in soybean mutants. *The Scientific World Journal* 2014; 968796.
- Malik MFA., Qureshi AS., Ashraf M., Ghafoor A. Genetic variability of the main yield related characters in soybean. *International Journal of Agriculture and Biology* 2006; 8(6): 815-819.

- Manivannan N. TNAU STAT-Statistical package. Retrieved from <https://sites.google.com/site/tnaustat>, 2014.
- Mehra S., Shrivastava MK., Amrate PK., Yadav RB. Studies on variability, correlation coefficient and path analysis for yield associated traits in soybean [*Glycine max* (L.) Merrill]. Journal of Oilseeds Research 2020; 37(1): 56-59.
- Mesfin HH. Path analysis, genetic variability and correlation studies for soybean (*Glycine max* (L.) Merrill) for grain yield and secondary traits at Asosa, Western Ethiopia. Greener Journal of Plant Breeding Crop Science 2018; 6(3): 35-46.
- Nazlıcan AN. Soya yetiştiriciliği. 2010. https://arastirma.tarimorman.gov.tr/cukurovataem/Belgeler/Yeti%C5%9Ftiricilik/soya-yetistirciligi_1.pdf (Erişim Tarihi:30.12.2021)
- Neelima G., Mehtre SP., Narkhede GW. Genetic variability, heritability and genetic advance in soybean. International Journal of Pure & Applied Bioscience 2018; 6(2): 1011-1017.
- Rasaily SK., Desai ND., Kukadia MU. Genetic variability in soybean (*Glycine max* L. Merrill). Gujarat Agricultural University Research Journal 1986; 11(2): 57-60.
- Reni YP., Rao YK. Genetic variability in soybean [*Glycine max* (L) merrill]. International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences 2013; 3(4): 35-38.
- Robinson HF. Quantitative genetics in relation to breeding on centennial of Mendelism. Indian Journal of Genetics and Plant Breeding 1966; 26(1): 171-87.
- Sirtioglu I. Oilseeds and products annual - Turkey. USDA Foreign Agricultural Service-Global Agricultural Information Network, 2019; GAIN Report Number: TR9004.
- Sivasubramanian V., Madhavamenon P. Path analysis for yield and yield components of rice. Madras Agricultural Journal 1973; 60: 1217-1221.
- Urdă C., Suci V., Rusu T., Păcurar L., Rezi R., Tritean N., Russu F., Negrea A., Galben RD., Duda MM. Variability and heritability of some agronomical and quality characters of soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) cultivars. Life Science and Sustainable Development 2021; 2(2): 120-126.
- Vaidya P. Genetic variability and correlation analysis in soybean (*Glycine max* (L.) Merrill) genotypes. International Journal of Chemical Studies 2019; 7(1): 1928-1932.

***Escherichia coli*'de *Acinetobacter baumannii* OccAB1 Porin Proteininin Klonlanması, Ekspresyonu ve Saflaştırılması**

Özge KAYGUSUZ İZGÖRDÜ^{1*}, Cihan DARCAN², Fatma DOĞAN GÜZEL³

¹ Bilecik Şeyh Edebali University, Biotechnology Application and Research Center, Bilecik, Türkiye

² Bilecik Seyh Edebali University, Department of Molecular Biology and Genetics, Bilecik, Türkiye

³ Yıldırım Beyazıt University, Department of Biomedical Engineering, Ankara, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0002-3652-4266>

²<https://orcid.org/0000-0003-0205-3774>

³<https://orcid.org/0000-0001-7200-4615>

*Corresponding author: ozge.kaygusuz@bilecik.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 27.04.2022

Kabul tarihi: 14.12.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

E. coli

A. baumannii

Ni-NTA

Protein saflaştırma

OccAB1

ÖZ

Acinetobacter baumannii; toprakta, suda, insan ve hayvan vücutlarının yüzeyleri gibi farklı habitatlarda serbest yaşayan gram negatif bir organizmadır. Ancak zamanla patojenik bir yaşam tarzına adapte olarak tüm dünyada yoğun bakım ünitelerinde enfeksiyonlara ve ölümlere neden olmaktadır. Antibiyotik direncinde porin proteinleri bu bakteride temel rol oynamaktadır. Porinler ve dışa akış pompalarının aşırı ekspresyonu; ilaç direncini artırmada ve tedavinin etkisiz hale getirilmesinde katkıda bulunan faktörler olarak tespit edilmiştir. Bu sebeple antibiyotik geçişlerinin *in vitro* olarak çalışılabilmesi için öncelikli olarak bu proteinlerin saflaştırılması gerekmektedir. Saflaştırma işleminin ardından elde edilen bu porin proteini ile çift katmanlı lipit tabakalarda antibiyotiklerin geçişleri araştırılacaktır. Sonuç olarak bu çalışmada, *A. baumannii* OccAB1 porin proteini klonlandı ve *E. coli*'de başarılı bir şekilde eksprese edildi.

Cloning, Expression, and Purification of *Acinetobacter baumannii* OccAB1 Porin Protein in *Escherichia coli*

Research Article

Article History:

Received: 27.04.2022

Accepted: 14.12.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

E. coli

A. baumannii

Ni-NTA

Protein purification

OccAB1

ABSTRACT

Acinetobacter baumannii is a free-living gram-negative organism in different habitats such as soil, water, and surfaces of human and animal bodies. However, adapting to a pathogenic lifestyle over time causes infections and deaths in intensive care units worldwide. Porin proteins play a fundamental role in antibiotic resistance in this bacterium. Overexpression of porins and efflux pumps have been identified as contributing factors in increasing drug resistance and inactivation of therapy. For this reason, to study antibiotic transitions *in vitro*, these proteins must be purified first. With this porin protein obtained after purification, the passage of antibiotics in bilayer lipid layers will be investigated. In conclusion, in this study, *A. baumannii* OccAB1 porin protein was cloned and successfully expressed in *E. coli*.

To Cite: İzgördü ÖK., Darcan C., Güzel FD. Cloning, Expression, and Purification of *Acinetobacter baumannii* OccAB1 Porin Protein in *Escherichia coli*. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1529-1542.

1. Introduction

Proteins are extremely complex molecules in terms of their structure and functions. For this reason, unlike many pharmaceuticals, they cannot be synthesized chemically. Therefore, proteins are synthesized in biological processes, often inside host cells of different types from their origin. These synthesized proteins are called 'recombinant proteins' because of the recombination or rearrangement of the DNA encoding them (Overton, 2014).

Expression and purification of recombinant proteins allow for detailed study of proteins. In this way, the expression of many uncharacterized proteins in large amounts has been achieved, and it has been possible to study biochemical, structural, and functional aspects (Assenberg et al., 2013; Joshi and Jain, 2017).

Prokaryotic organisms, yeasts, insects, and mammalian cell systems are mostly used to produce recombinant proteins. The most widely used prokaryotic cell for recombinant protein production is *Escherichia coli* as a long and safe history of use in laboratories and industry (Huang et al., 2012; Joshi and Jain, 2017).

Because it is among the first organisms that are physiologically and metabolically well-characterized and whose whole genome sequence is known (Blattner et al., 1997), it is also a preferred organism as it provides several advantages such as rapid growth, low cost, ease of large-scale culture, and genetic manipulation (Demain and Vaishnav, 2009).

The vectors used and the host in recombinant protein production is extremely important. Because the promoter in which the expression of the relevant recombinant gene is regulated is important for the expression system. Commonly used promoter systems are based on T7 RNA polymerase (Studier, 1991). This system is under the control of an isopropyl β -D-1-thiogalactopyranoside (IPTG) inducible promoter. In the absence of IPTG, LacI binds to this promoter system, and T7 RNA polymerase is not synthesized. Upon addition of IPTG, LacI is detached from the lac promoter region, and the T7 RNA polymerase gene is amplified and converted to the product (Peränen et al., 1996). Many proteins can be produced recombinantly in this way.

Porin proteins are among the proteins that have a very important role in protecting gram-negative bacteria against environmental stresses. These proteins in the outer membrane are in direct contact with the external environment due to their location (Nikaido, 2003). They are among the reactions of the cell for protection against changes in the environment. They have very important roles in protecting the cell against external chemical and physical factors such as oxidative stress, pH, osmolarity, toxic chemicals (Darcan et al., 2003; Pagès et al., 2008; Darcan et al., 2009; Darcan, 2012; Darcan and Aydin, 2012; Choi and Lee, 2019). In addition, it is known that bacteria play a very important role in resistance to chemicals such as antibiotics (Nikaido and Vaara, 1985; Lee et al., 2013).

Acinetobacter baumannii is the most active species among the bacteria that cause hospital infections called ESKAPE. This bacterium is the biggest factor in deaths caused by disease agents transmitted in

intensive care units (Pagès et al., 2008; Rice, 2008, 2010; Santajit and Indrawattana, 2016). Porin proteins have a very important role in the antibiotic resistance of these bacteria (Vila et al., 2007).

It has been determined that there are many porins, especially the OccAB1 porin, in *A. baumannii* (Borneleit and Kleber, 1991; Bhamidimarri et al., 2019; Rasooli et al., 2020). These porins have important roles in antibiotic resistance. The channel diameters and charges of the porin proteins have a control role in the selective passage of substances from the outside (Vila et al., 2007; Tokuda, 2014; Bhamidimarri et al., 2019; Uppalapati et al., 2020).

The number of porins and their small diameters in *A. baumannii* reduce the permeability of the outer membrane compared to that of other gram-negative. Therefore, the outer membrane of *A. baumannii* is less permeable than *Escherichia coli* (Obara and Nakae, 1991).

Therefore, it is necessary to investigate the roles of *A. baumannii* porins in antibiotic resistance and to reveal their channel properties. In particular, it should be revealed how the mutations that will occur will reveal changes in antibiotic resistance. Therefore, it is important to obtain it recombinantly to work with this porin.

In this study, OccAB1 porin expression in *E. coli* was performed by cloning from *A. baumannii* (ATCC 19606) to determine the roles of OccAB1 porin in antibiotic resistance. Antibiotic transitions from the lipid bilayer with recombinantly obtained this porin protein will be examined. Therefore, this study carried out the cloning and expression of the *A. baumannii* OccAB1 porin in *E. coli*.

2. Materials and Methods

2.1. Cloning of the *occAB1(oprD)* gene in *Acinetobacter baumannii*

A. baumannii reference strain ATCC 19606 was incubated in 5 ml LB broth medium at 37 °C for 18 hours with shaking, and after incubation, the culture was centrifuged at 12000 g for 5 minutes at 4 °C. The pellet obtained after centrifugation was washed twice with PBS and homogenized with 600 µl extraction buffer (100 mM EDTA, 100 mM Tris-HCl pH 8.0). After adding 6 µl of lysozyme (3 mg/ml) to the suspended cells, it was incubated at 37 °C for 15 minutes, then 60 µl of 10% sodium dodecyl sulfate (SDS) and 9 µl of proteinase K (150 µg/ml) were added onto the cell suspension. It was incubated for another 30 minutes at 37 °C. Then, 90 µl of 10% CTAB and 60 µl of 10 M NaCl stock were added and mixed. After that, it was incubated for 10 minutes in a 65 °C water bath, kept in liquid nitrogen for 1-2 minutes, frozen, and put back at 65 °C. After repeating this process 3 times, 900 µl of phenol:chloroform: isoamyl alcohol (25:24:1) was added and centrifuged at 13000 g at 4 °C for 5 minutes. After the upper liquid phase was removed, 1 volume of phenol:chloroform: isoamyl alcohol was added and this process was continued until the protein intermediate phase was reduced. Then, 80 µl of sodium acetate (3M, pH 4,8), 8 µl of MgCl₂ (1M), and 480 µl of isopropanol were added and centrifuged at 13000 g at 4 °C for 30 minutes. 70% alcohol was added to the pellet and centrifuged again for 15 minutes at 13000 g at 4 °C. Afterward, the alcohol was removed, and the pellet was dried

at room temperature, resuspended in 50 µl of diethylpyrocarbonate (DEPC) water, and the DNA was stored at -20°C.

These obtained DNA samples were used for amplification of the *occABI(oprD)* gene. For this purpose, a primer was designed with the PRIMER3 program for the OccAB1(OprD) porin protein of *A. baumannii*, suitable for ligation with the pLATE51 vector (Thermo Scientific K1251–N-terminal His-tag/EK). For the designed primer to form sticky ends, specific sequences to the vector were added.

Table 1. *occABI(oprD)* primers of *Acinetobacter baumannii*

pLATE51 <i>occABI(oprD)</i> Forward primer	5'GGTGATGATGATGACAAGATGCTAAAAGCACAAAACCTA3'
pLATE51 <i>occABI(oprD)</i> Reverse primer	5'GGAGATGGGAAGTCATTAGAATAATTTTCACAGGAATATCT3'
Plasmid Forward primer	5'TAATACGACTCACTATAGGG3'
Plasmid Reverse primer	5'GAGCGGATAACAATTTTCACACAGG3'

2.2. PCR reaction

Using primers designed for the *A. baumannii occABI(oprD)* gene indicated in Table 1, the *occABI(oprD)* gene was amplified from total DNA by PCR reaction. For each PCR reaction, a mixture was made containing 70 µl of sterile water, 10 µl of 10X ThermoPol Reaction Buffer, 2.5 µl of 10 mM dNTP Mix, 6 µl of 2 mM MgCl₂, 0,5 µl of each 10 µM primer stock, and overlaid 0,5 µl (0,25 U) of Taq polymerase was added. Then template DNA (1 µl) was added to the 0.2 ml PCR tube, and 99 µl of the prepared PCR mixture was added. After mixing, the sample was minispinned for 5 s and centrifuged for 5 s. PCR was performed as follows: pre-denaturation at 94°C for 3 min followed by 30 cycles; Denaturation at 94°C for 1 minute, annealing at 67°C for 1.5 minutes, and elongation at 72°C for 1.5 minutes was performed. The amplified product was electrophoresed on 1% agarose and then purified.

2.3. Purification of PCR product

50 µl of TE-saturated phenol and 50 µl of chloroform: isoamyl alcohol (24:1) were added to the 100 µl PCR product obtained as a result of PCR, and the samples were vortexed and centrifuged at 12000 g for 5 minutes in room temperature. After centrifugation, the supernatant was taken, and an equal volume of chloroform: isoamyl alcohol (24:1) was added and then centrifuged at 12000 g for 2 minutes at room temperature. After centrifugation, the supernatant part was taken, and 5 M NaCl at 1/25 of its volume and 100% EtOH at 2 times its volume were added. Then, it was incubated at -80°C for more than 30 minutes, and after incubation, it was centrifuged at 12000 g for 10 minutes at 0°C. After centrifugation, the upper liquid phase was discarded, and the precipitate was taken. The

precipitate was treated with 70% alcohol and then centrifuged at 12000 g for 5 min at 0 °C. Then, it was left to dry for about 5 minutes at room temperature, and 10 µl of pH 7.5 TE (for 100 µl PCR product) was added to the dried precipitate and stored at -20°C.

2.4. Ligation

After purification, ligation of the *occABI(oprD)* gene PCR product of *A. baumannii* into the pLATE51 vector was performed. The ligation step to the Alicator pLATE51 vector was performed as follows; Add 1 µL of PCR product, 2 µl of 5X LIC buffer, 1 µl of T4 DNA polymerase (1 µ/µl), and 6 µl of pure water and incubate at room temperature for 5 minutes. Then, after adding 0.6 µl of 0.5 M EDTA and 1 µl of pLATE51 vector to the reaction mixture, ligation was performed by incubating for 5 minutes at room temperature.

2.5. Transformation

To prepare a pre-culture for transformation, the *E. coli* W3110 strain was incubated in an LB broth medium at 37 °C overnight. After the incubation, 2 M Mg⁺² 100 µl and 50 µl of the prepared pre-culture were added onto a sterile 9.9 ml SOB medium and incubated at 37 °C with shaking until the OD₆₀₀ value was 0,3. After incubation, the cells were transferred to the centrifuge tube and cooled on ice for 5 minutes, and then centrifuged at 12000 g for 5 minutes at 4 °C. Afterward, the supernatants were removed, and 1 ml of 0.1 M cold CaCl₂ was added to the pellet, the cells were suspended and incubated on ice for 10 minutes. It was centrifuged again at 12000 g for 5 min at 4 °C. The supernatant was removed again, and 0.1 M cold 200 µl CaCl₂ was added per tube, and then the pellet was resuspended and incubated on ice for 30 min. Then, 10-100 ng of a plasmid containing the *occABI(oprD)* gene at two different concentrations was added to 200 µl of competent cells in the centrifuge tube and incubated on ice for 45 minutes. Then, the cell suspensions were transferred to glass tubes, and firstly heat shock at 42 °C for 2 minutes and then cold shock on ice for 2 minutes was applied. Then, 0.8 ml of SOC medium was added to the shocked cells and incubated at 37 °C for 60 minutes with shaking. After incubation, the recombinant cells were centrifuged at 5000 g for 2 minutes at 4 °C and the supernatant was discarded, and the cells were suspended by adding 100 µl of SOC medium to the pellet. The suspended cells were spread on LB agar containing ampicillin antibiotic and incubated overnight at 37 °C. After incubation, colony PCR was performed with the cells grown in the petri dish.

2.6. Colony PCR

The colony PCR method confirmed the recombinant cells obtained after the transformation process. Colony PCR was performed using the plasmid primers indicated in Table 1 for validation. For each PCR reaction, a mixture was made containing 10X ThermoPol Reaction Buffer 1 µl, 0,2 µl of 10 mM dNTP Mix, 0,6 µl of 2 mM MgCl₂, 0,5 µl of each 10 µM primer stock of each primer, 0,05 µl (0,25 U)

of Taq polymerase, and 6,15 μ l of sterile water. 1 μ l of the suspended cell obtained from a single bacterial colony was added to 0.2 ml PCR tubes as a template. Followed by the addition of 9 μ l of PCR master mix. PCR was performed as follows: pre-denaturation at 94°C for 3 min followed by 30 cycles; Denaturation at 94°C for 1 minute, annealing at 67°C for 1.5 minutes, and elongation at 72°C for 1.5 minutes was performed. The amplified product was electrophoresed on 1% agarose.

2.7. Agarose gel electrophoresis

PCR products were checked with 1% agarose. For this, 1 g of agarose and 100 ml of 1x TBE were used, and this mixture was heated in the microwave and completely dissolved. Then, 1 μ l of EtBr from 10 mg/ml EtBr stock was added, and the prepared agarose gel was poured into the tank of the electrophoresis device. After the gel was frozen, 5 μ l of the sample was mixed with 1 μ l of loading dye and loaded into the gel.

2.8. Purification of *Acinetobacter baumannii* OccAB1(OprD) protein from recombinant *Escherichia coli* by Ni-NTA method

Recombinant *E. coli* cells containing the *A. baumannii occAB1 (oprD)* gene were inoculated into 5 ml of LB broth medium and then pre-cultured by incubating overnight in a 37 °C 160 rpm shaking incubator. The next day, 2 ml of the pre-culture was added to the flask containing 100 ml of LB broth, and incubation was continued at 37 °C with shaking at 160 rpm until the OD₆₀₀ value reached 0.6-0.8 absorbance. When the OD₆₀₀ value reached 0.6-0.8 absorbance, IPTG was added to the culture at a final concentration of 0.5 mM, and incubation with shaking was continued for 6 hours to induce the plasmid. After incubation, 100 ml of bacterial cells were centrifuged at 12000 g for 5 minutes at 4 °C. The supernatant was discarded, and the bacterial pellet was washed with 1x PBS and centrifuged again at 12000 g for 5 minutes at 4 °C. After centrifugation, 12 ml of lysis buffer (50mM NaH₂PO₄2H₂O, 300 mM NaCl, 10 mM imidazole, 1% Tween 20, and 0.5% beta-mercaptoethanol) was added to the pellet, and sonication was performed on ice 5-6 times at 6 amplitudes. After sonication, the cell suspension was centrifuged at 8000 g for 5 min at 4 °C. Then, the supernatant was taken into a clean test tube, 1 ml of Ni-NTA solution was added, and incubated at 9 rpm for 4 hours at 4 °C with shaking. After incubation, the supernatant was centrifuged at 4000 g for 1 minute at 4 °C. After centrifugation, the supernatant was taken into a clean test tube and stored at -20 °C. Then, 850 μ l of wash buffer (50mM NaH₂PO₄2H₂O, 500 mM NaCl, 20 mM imidazole, 10% Glycerol, and 0.2% Triton X 100 (or 0.5% Tween 20)) was added to the pellet. It was then centrifuged at 4000 g for 1 min at 4 °C. This process was repeated 3 times. After the last washing process, elute buffer (50mM NaH₂PO₄2H₂O, 500 mM NaCl, 400 mM imidazole, 10% Glycerol, and 0.2% Triton X 100 (or 0.5% Tween 20)) was added to the pellet and the pellet was centrifuged again at 4000 g for 1 minute at 4 °C. This process was also repeated 3 times. All samples obtained were stored at -80 °C for western blot.

2.9. Western blot

In Western blot analysis, two numbers of 12,5% SDS gel were used to the separating the proteins. After all the samples were denatured at 95 °C for 8 minutes by adding Laemmli buffer, they were loaded equally on both gels and by adding the running buffer on the SDS gel, the samples were first run at 70V for 10 minutes and then at 100-120V until the gel was finished. Then, one of the gels was stained with coomassie brilliant blue for 10 minutes and washed with a destaining buffer as a control. This process was done for pre-western blot control purposes. If the proteins were isolated and equally loaded, the transfer of proteins to the nitrocellulose membrane was carried out with the other gel. After the transfer process, the nitrocellulose membrane was stained with Ponceau S dye to check whether the transfer took place correctly. After the transfer process, the nitrocellulose membrane was blocked with 5% milk powder at room temperature for 1 hour. After blocking, the nitrocellulose membrane was incubated with diluted rabbit monoclonal His-tag antibody (1:1000) overnight at 4°C. Then, the membrane was washed with 1X TBST buffer for 3 sets for 10 minutes each and placed on the anti-rabbit secondary antibody. Here, after incubation for 1 hour at room temperature, the membrane was washed again with TBST buffer for 3 sets of 10 minutes each. Finally, the membrane was washed once with TBS and left in the dark for 2 minutes by adding the chemiluminescence reagent ECL to the membrane for imaging and the bands were visualized in GBOX-Chemi-XRQ, Syngene.

3. Results

3.1. Replication of the *occABI(oprD)* gene in *Acinetobacter baumannii*

The *occABI(oprD)* gene was PCR amplified from genomic DNA isolated from *A. baumannii* ATCC 19606 (Figure 1). After amplification, these gene regions were purified as shown in Figure 2. After purification, the *A. baumannii occABI(oprD)* gene region was ligated with the pLATE51 plasmid. Subsequently, the obtained recombinant cells were confirmed by colony PCR using the primers in Table 1. PCR results of the *occABI(OprD)* gene region with a size of 1317 bp are given in Figure 3 and validation results with plasmid primers are given in Figure 4. After the transformation process, SDS gel electrophoresis was performed to observe the addition of the 6x histidine tail used in the purification of the OccAB1(OprD) porin protein. The SDS gel was stained with coomassie brilliant blue to see if protein isolation and Ni-NTA purification were successful. In the lysate, in which the cell is successfully lysed, all the proteins to which the nickel beads are attached and to which they are not bound are also present in the flow-through. Other proteins were tried to be removed in washes and elutes, and OccAB1(OprD) protein remained pure. In the 3rd and 4th wells, which are the last step of the elutes, there is the purified form of the OccAB1(OprD) protein (Figure 5). In addition, the OccAB1(OprD) porin protein was confirmed by western blot (Figure 6).

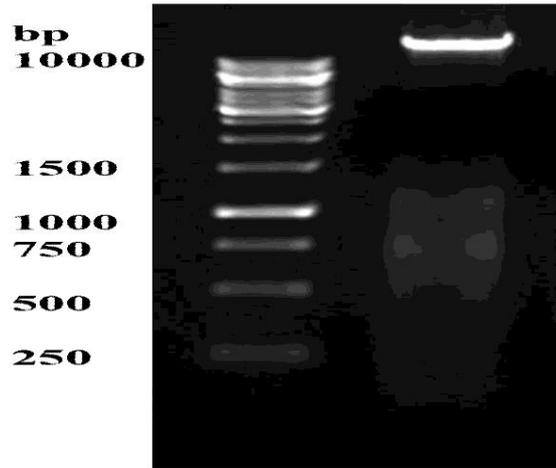


Figure 1. Genomic DNA isolation from *Acinetobacter baumannii* (ATCC19606)

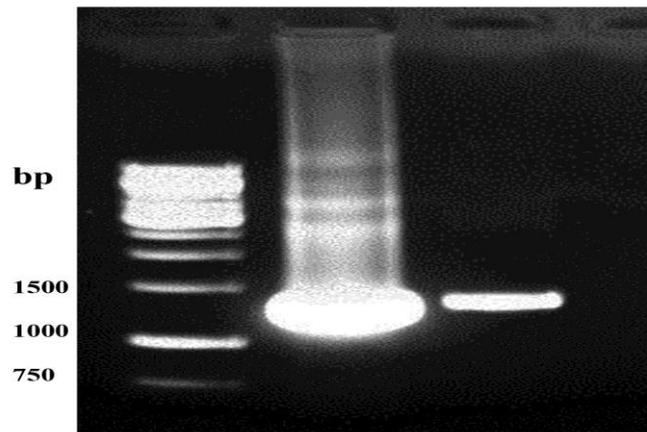


Figure 2. Purification result of *Acinetobacter baumannii occAB1(oprD)* gene PCR product

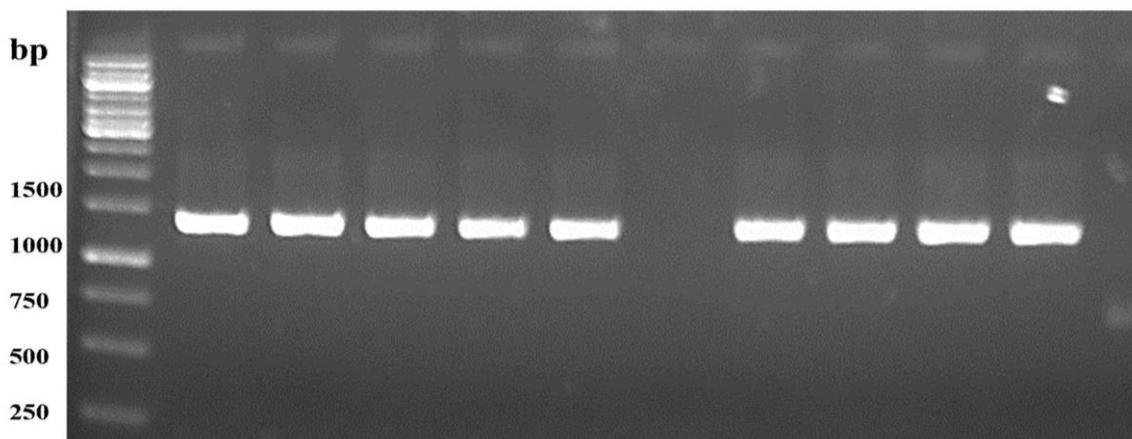


Figure 3. PCR result of *Acinetobacter baumannii occAB1(oprD)* gene in recombinant cell *Escherichia coli*. (All wells are PCR results using *occAB1(oprD)* gene primers of recombinant cells in petri plates)

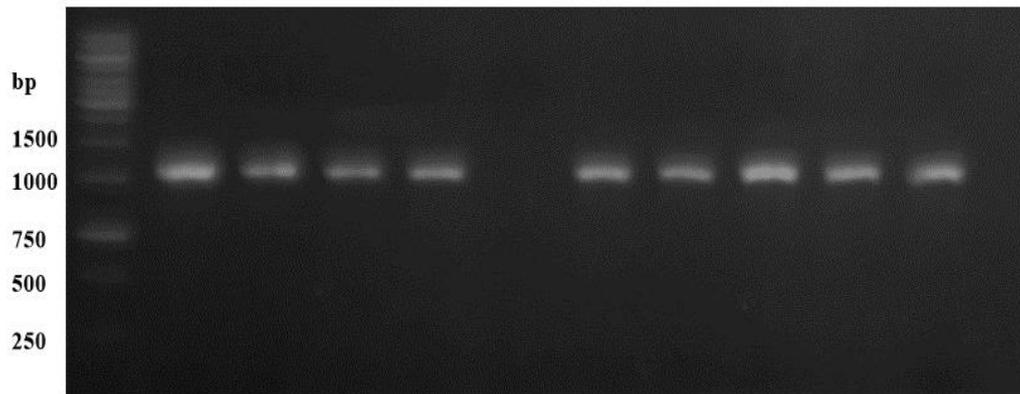


Figure 4. Confirmation of the *occAB1(oprD)* gene in recombinant *Escherichia coli* strains with plasmid primer
(All wells are PCR results using plasmid primers of recombinant cells in petri plates)

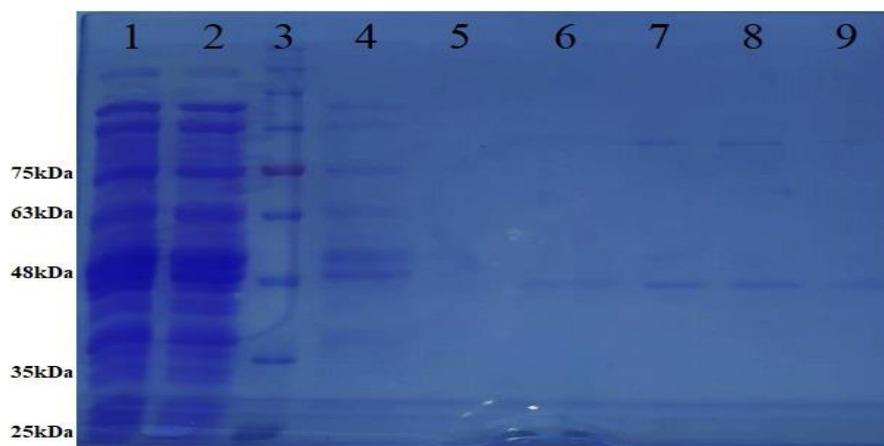


Figure 5. Ni-NTA purification result of *Acinetobacter baumannii* OccAB1(OprD) protein in recombinant cell
Escherichia coli
(1. Lysate, 2. Flow-through, 3. Marker, 4. Wash I, 5. Wash II, 6. Elute I, 7. Elute II, 8. Elute III, 9. Elute IV).

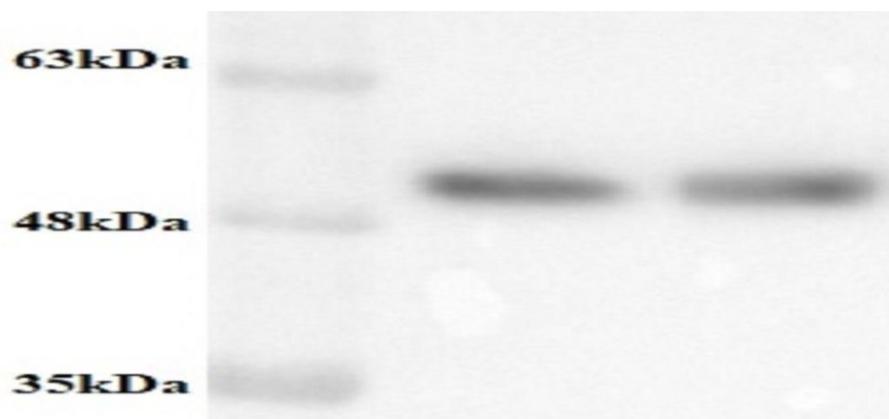


Figure 6. Representation of OccAB1 (OprD) protein of *Acinetobacter baumannii* in recombinant *Escherichia coli* with anti-his tag antibodies in western blot

4. Discussion

Acinetobacter baumannii is a gram-negative organism that causes hospital infections and serious health problems due to multi-drug resistance (Esterly et al., 2011; Abbott et al., 2013). Resistance development in *A. baumannii* is mostly based on outer membrane proteins. Outer membrane proteins participate in various functions that help bacteria withstand harsh environmental conditions and combat the threat posed by antimicrobial compounds. The absence of some porins with wide channels, such as OmpC and OmpF in *A. baumannii*, causes low permeability in the outer membrane, making the bacteria resistant to many antibiotics (Sugawara and Nikaido, 2012). *A. baumannii* has many outer membrane proteins including OmpA, CarO, AbuO, Omp 33-36 kDa, TolB, DcaP, CadF, Oma87/BamA, OprD-like OMPs (OccAB), OprF NmRmpM (Huang et al., 2012; Park et al., 2012; Srinivasan et al., 2015; Lee et al., 2017; Bhamidimarri et al., 2019). Of these, OccAB porins are channels of great importance for the entry of small molecules collectively in *A. baumannii*, and *A. baumannii* has a total of five Occ (OM carboxylate channel) proteins. These are OccAB1 (OprD), OccAB2 (HcaE), OccAB3 (VanP), OccAB4 (BenP) and OccAB5 (Segura et al., 1999; Clark et al., 2002; Smith et al., 2003; Dupont et al., 2005). OccAB1 is the only Occ protein that has so far been biochemically characterized from *A. baumannii*. One study reported the involvement of OccAB1 in the intracellular uptake of imipenem (Dupont et al., 2005; Zahn et al., 2016). Many clinical studies have identified the differential expression of outer membrane proteins in antibiotic-resistant *A. baumannii* strains, revealing their role in providing resistance (Vashist et al., 2010; Vashist et al., 2011; Mostachio et al., 2012). In this study, OccAB1(OprD) porin in wild type *A. baumannii* ATCC 19606, the permeability to antibiotics was studied. Firstly, this porin was expressed and purified in *E. coli*. pLATE51 vector and Ni-NTA purification method were used to express and purify OccAB1 porin successfully. Many studies in the literature mention that the Ni-NTA purification method is an extremely successful method (Verma et al., 2009; He et al., 2021; Nurjayadi et al., 2021).

In this study, OccAB1 porin protein from *A. baumannii* ATCC 19606 strains was cloned and expressed in *E. coli*. In the continuation of the study, experiments were carried out on the passage of antibiotics through the lipid layer, and new information was obtained on the antibiotic permeability and drug resistance of porins.

5. Conclusion

Porins are control sites for the passage of antibiotics into the periplasmic space. Loss of porin transport channels alters the efficacy or uptake of antibiotics and causes significant hospital-acquired infections. For this reason, isolation and purification of porins is extremely important for detailed and individual analysis of each porin. Thus, with the resolution of the porin-antibiotic relationship, contributions are made at the molecular level to drug resistance studies.

In this study, wild-type *A. baumannii* ATCC 19606 the *occAB1* gene was successfully amplified using the PCR method. This gene region obtained was cloned into the pLATE51 vector and successfully

transformed into *E. coli* W3110 bacteria. Then, the constitutive expression of OccAB1 protein from this recombinant strain was purified and purified using the Ni-NTA method. The His-tag antibody confirmed the accuracy of the obtained protein. In the continuation of the study, the passage of antibiotics through the bilayer lipid layer will be analyzed with this purified protein *in vitro*.

Acknowledgment

This work was supported by the TUBITAK project numbered 117S114. We thank TUBITAK for this support. The authors would like also to thank Araz N. Dizaji and Ikbal Agah İnce for helpful discussions during the preliminary studies.

Conflict of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Author's Contribution

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

References

- Abbott I., Cerqueira GM., Bhuiyan S., Peleg AY. Carbapenem resistance in *Acinetobacter baumannii*: laboratory challenges, mechanistic insights, and therapeutic strategies. *Expert Review of Anti-Infective Therapy* 2013; 11(4): 395–409.
- Assenberg R., Wan PT., Geisse S., Mayr LM. Advances in recombinant protein expression for use in pharmaceutical research. *Current Opinion in Structural Biology* 2013; 23(3): 393–402.
- Bhamidimarri SP., Zahn M., Prajapati JD., Schleberger C., Söderholm S., Hoover J., West J., Kleinekathöfer U., Bumann D., Winterhalter M., van den Berg B. A multidisciplinary approach toward identification of antibiotic scaffolds for *Acinetobacter baumannii*. *Structure* 2019; 27(2): 268-280.e6.
- Blattner FR., Plunkett G., Bloch CA., Perna NT., Burland V., Riley M., Collado-Vides J., Glasner JD., Rode CK., Mayhew GF., Gregor J., Davis NW., Kirkpatrick HA., Goeden MA., Rose DJ., Mau B., Shao Y. The complete genome sequence of *Escherichia coli* K-12. *Science* 1997; 277(5331): 1453–1462.
- Borneleit P., Kleber HP. The outer membrane of: structure-function relationships. *The Biology of Acinetobacter* 1991; 259–271.
- Choi U., Lee CR. Distinct roles of outer membrane porins in antibiotic resistance and membrane integrity in *Escherichia coli*. *Frontiers in Microbiology* 2019; 10(APR): 1–9.

- Clark TJ., Momany C., Neidle EL. The benPK operon, proposed to play a role in transport, is part of a regulon for benzoate catabolism in *Acinetobacter* sp. strain ADP1. *Microbiology* 2002; 148(Pt 4): 1213–1223.
- Darcanc C., Özkanca R., İdil Ö. The role of RpoS, H-NS and AcP on the pH-dependent OmpC and OmpF porin expressions of *Escherichia coli* at different pH. *African Journal of Biotechnology* 2009; 8(9): 1845-1854.
- Darcanc C. Expression of OmpC and OmpF porin proteins and survival of *Escherichia coli* under photooxidative stress in black seawater. *Aquatic Biology* 2012; 17(2): 97–105.
- Darcanc C., Aydin E. Fur- mutation increases the survival time of *Escherichia coli* under photooxidative stress in aquatic environments. *Acta Biologica Hungarica* 2012; 63(3): 399–409.
- Darcanc C., Özkanca R., Flint KP. Survival of nonspecific porin-deficient mutants of *Escherichia coli* in black seawater. *Letters in Applied Microbiology* 2003; 37(5): 380–385.
- Demain AL., Vaishnav P. Production of recombinant proteins by microbes and higher organisms. *Biotechnology Advances* 2009; 27(3): 297–306.
- Dupont M., Pagès JM., Lafitte D., Siroy A., Bollet C. Identification of an OprD homologue in *Acinetobacter baumannii*. *Journal of Proteome Research* 2005; 4(6): 2386–2390.
- Esterly JS., Griffith M., Qi C., Malczynski M., Postelnick MJ., Scheetz MH. Impact of carbapenem resistance and receipt of active antimicrobial therapy on clinical outcomes of *Acinetobacter baumannii* bloodstream infections. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 2011; 55(10): 4844–4849.
- He S., Wu X., Ma B., Xu Y. High specific immobilization of His-tagged recombinant *Microbacterium* esterase by Ni-NTA magnetic chitosan microspheres for efficient synthesis of key chiral intermediate of d-biotin. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 2021; 44(10): 2193–2204.
- Huang CJ., Lin H., Yang X. Industrial production of recombinant therapeutics in *Escherichia coli* and its recent advancements. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 2012; 39(3): 383–399.
- Joshi H., Jain V. Novel method to rapidly and efficiently lyse *Escherichia coli* for the isolation of recombinant protein. *Analytical Biochemistry* 2017; 528: 1–6.
- Lee CR., Cho IH., Jeong BC., Lee SH. Strategies to minimize antibiotic resistance. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2013; 10(9): 4274–4305.
- Lee CR., Lee JH., Park M., Park KS., Bae IK., Kim YB., Cha CJ., Jeong BC., Lee SH. Biology of *Acinetobacter baumannii*: pathogenesis, antibiotic resistance mechanisms, and prospective treatment options. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology* 2017; 7(MAR).
- Mostachio AK., Levin AS., Rizek C., Rossi F., Zerbini J., Costa SF. High prevalence of OXA-143 and alteration of outer membrane proteins in carbapenem-resistant *Acinetobacter* spp. isolates in Brazil. *International Journal of Antimicrobial Agents* 2012; 39(5): 396–401.

- Nikaido H. Molecular basis of bacterial outer membrane permeability revisited. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 2003; 67(4): 593–656.
- Nikaido H., Vaara M. Molecular basis of bacterial outer membrane permeability. *Microbiological Reviews* 1985; 49(1): 1–32.
- Nurjayadi M., Setiyoto T., Jinan SF., Hardianto D., Sulfiandi A., Agustini K., El-Enshasy HA. Purification of Fim-C-*Salmonella typhi* recombinant protein with Ni-NTA resin as raw material for typhoid disease detection kit. *Journal of Physics: Conference Series* 2021; 1869(1): 012033.
- Obara M., Nakae T. Mechanisms of resistance to β -lactam antibiotics in *Acinetobacter calcoaceticus*. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 1991; 28(6): 791–800.
- Overton TW. Recombinant protein production in bacterial hosts. *Drug Discovery Today* 2014; 19(5): 590–601.
- Pagès JM., James CE., Winterhalter M. The porin and the permeating antibiotic: a selective diffusion barrier in Gram-negative bacteria. *Nature Reviews Microbiology* 2008; 6(12): 893–903.
- Park YK., Jung SI., Park KH., Kim SH., Ko KS. Characteristics of carbapenem-resistant *Acinetobacter* spp. other than *Acinetobacter baumannii* in South Korea. *International Journal of Antimicrobial Agents* 2012; 39(1): 81–85.
- Peränen J., Rikkonen M., Hyvönen M., Kääriäinen L. T7 vectors with modified T7lac promoter for expression of proteins in *Escherichia coli*. *Analytical Biochemistry* 1996; 236(2): 371–373.
- Rasooli I., Abdolhamidi R., Jahangiri A., Darvish S., Astaneh A. Outer membrane protein, Oma87 prevents *Acinetobacter baumannii* infection. *International Journal of Peptide Research and Therapeutics* 2020; 26(3): 2653–2660.
- Rice LB. Funding for the study of antimicrobial resistance in nosocomial pathogens: no ESKAPE. *The Journal of Infectious Diseases* 2008; 197(8): 1079–1081.
- Rice LB. Progress and challenges in implementing the research on ESKAPE pathogens. *Infection Control and Hospital Epidemiology* 2010; 31 Suppl 1(S1): S7–S10.
- Santajit S., Indrawattana N. Mechanisms of antimicrobial resistance in ESKAPE pathogens. *BioMed Research International* 2016; 8.
- Segura A., Bünz PV., D'Argenio DA., Ornston LN. Genetic analysis of a chromosomal region containing *vanA* and *vanB*, genes required for conversion of either ferulate or vanillate to protocatechuate in *Acinetobacter*. *Journal of Bacteriology* 1999; 181(11): 3494–3504.
- Smith MA., Weaver VB., Young DM., Ornston LN. Genes for chlorogenate and hydroxycinnamate catabolism (*hca*) are linked to functionally related genes in the *dca-pca-qui-pob-hca* chromosomal cluster of *Acinetobacter* sp. strain ADP1. *Applied and Environmental Microbiology* 2003; 69(1): 524–532.
- Srinivasan VB., Vaidyanathan V., Rajamohan G. AbuO, a tolC-like outer membrane protein of *Acinetobacter baumannii*, is involved in antimicrobial and oxidative stress resistance. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 2015; 59(2): 1236–1245.

- Studier FW. Use of bacteriophage T7 lysozyme to improve an inducible T7 expression system. *Journal of Molecular Biology* 1991; 219(1): 37–44.
- Sugawara E., Nikaido H. OmpA is the principal nonspecific slow porin of *Acinetobacter baumannii*. *Journal of Bacteriology* 2012; 194(15): 4089–4096.
- Tokuda H. Biogenesis of outer membranes in gram-negative bacteria. OUP 2014; 73(3): 465–473.
- Uppalapati SR., Sett A., Pathania R. The outer membrane proteins OmpA, CarO, and OprD of *Acinetobacter baumannii* confer a two-pronged defense in facilitating its success as a potent human pathogen. *Frontiers in Microbiology* 2020; 11: 2441.
- Vashist J., Tiwari V., Kapil A., Rajeswari MR. Quantitative profiling and identification of outer membrane proteins of beta-lactam resistant strain of *Acinetobacter baumannii*. *Journal of Proteome Research* 2010; 9(2): 1121–1128.
- Vashist J., Tiwari V., Kapil A., Moganty RR. Differential expression of outer membrane proteins in early stages of meropenem-resistance in *Acinetobacter baumannii*. *Journal of Integrated Omics* 2011; 1(2): 280.
- Verma SK., Gautam V., Balakrishna K., Kumar S. Overexpression, purification, and immunogenicity of recombinant porin proteins of *Salmonella enterica serovar Typhi* (*S. Typhi*). *Journal of Microbiology and Biotechnology* 2009; 19(9): 1034–1040.
- Vila J., Martí S., Sánchez-Céspedes J. Porins, efflux pumps and multidrug resistance in *Acinetobacter baumannii*. *The Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 2007; 59(6): 1210–1215.
- Zahn M., Bhamidimarri SP., Baslé A., Winterhalter M., van den Berg B. Structural insights into outer membrane permeability of *Acinetobacter baumannii*. *Structure* 2016; 24(2): 221–231.

Selüloz Enzimi Üreten Bakterilerin İzolasyonu ve Su Ürünleri Yetiştiriciliğinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Selçuk SARIÇAM¹, Makbule BAYLAN^{2*}

¹Department of Basic Science, Institute of Natural and Applied Sciences, Cukurova University 01250 Adana, Türkiye

²Department of Basic Science, Faculty of Fisheries, Cukurova University, 01250 Adana, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0001-8591-9646>

²<https://orcid.org/0000-0003-0549-0662>

*Sorumlu yazar:makyan@cu.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 16.03.2023

Kabul tarihi: 28.04.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Bacillus pasificus

Bacillus tropicus

Selüloz

İzolasyon

Karakterizasyon

ÖZ

Bu çalışmada Çukurova Üniversitesi kampüsünün iki farklı lokasyonundan alınan toprak örneklerinden karboksimetilselüloz (CMCaz) enzimini üreten bakterilerin izolasyonu gerçekleştirilmiştir. İzolatlar sırasıyla *Bacillus* sp. SU44 ve BK17 olarak isimlendirilmişlerdir. Bu mikroorganizmalardan hücre dışı selüloz enzimlerinin kısmi karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada her iki izolata ait enzimin de optimum pH değeri 5,0 ve sıcaklık değeri 40°C olarak belirlenmiştir. *Bacillus* sp. SU44 izolatu maksimum CMCaz üretim seviyesine inokülasyonun başlangıcından itibaren 24. saatte ulaşırken, BK17 izolatu 48. saatte ulaşmıştır. Termal kararlılık deneyleri her iki enzimin de 40°C'den sonra kalan aktivite kaybına uğradığını ortaya koymuştur. CoCl her iki enzim üzerinde de inhibisyon etkisi gösterirken, EDTA, SDS, MgCl ve CaCl₂ değişik oranlarda aktivatör olarak rol oynamışlardır. Her iki izolatu da penisilin, ampisilin, gentamisin, tetrasiklin ve siprofloksasin antibiyotiklerine karşı hassasiyet durumları belirlenmiştir. 16S rDNA dizileme analizi *Bacillus* sp. SU44 ve BK17 suşlarının sırası ile *Bacillus pasificus* ve *Bacillus tropicus* ile %99 oranında benzerlik gösterdiğini ortaya koymuştur.

Isolation of Cellulase Enzyme Producing Bacteria and Investigation of Usability in Aquaculture

Research Article

Article History:

Received: 16.03.2023

Accepted: 28.04.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Bacillus pasificus

Bacillus tropicus

Cellulase

Isolation

Characterization

ABSTRACT

In this study, bacteria producing carboxymethyl cellulase (CMCase) enzyme were isolated from soil samples taken from two different locations of Çukurova University campus. The isolates were named as *Bacillus* sp. SU44 and BK17, respectively. Partial characterization of the extracellular cellulase enzymes from these microorganisms was performed. In the study, the optimum pH value of the enzyme of both isolates was determined as 5.0 and the temperature value as 40°C. *Bacillus* sp. SU44 isolate reached the maximum CMCase production level at 24 hours from the beginning of inoculation, while BK17 isolate reached 48 hours. Thermal stability experiments revealed that both enzymes lost residual activity after 40°C. CoCl showed an inhibitory effect on both enzymes, while EDTA, SDS, MgCl₂ and CaCl₂ acted as activators at different rates. The sensitivities of both isolates according to penicillin, ampicillin, gentamicin, tetracycline and ciprofloxacin antibiotics were determined. 16S rDNA sequencing analysis revealed that *Bacillus* sp. SU44 and BK17 strains showed 99% similarity with *Bacillus pasificus* and *Bacillus tropicus*, respectively.

1. Giriş

Selüloz, yer yüzünde en çok bulunan doğal organik kaynak olup, glukoz molekülünün tekrarlanan ünitelerinden oluşan bitkisel kaynaklı bir karbonhidrattır (Lamed ve Bayer, 1998; Song ve ark., 2019; Purushotham ve ark., 2020). Selüloz fibriler yapıda ve sert bir maddedir. Bitki ve alglerin hücre duvarında bulunmakta ve bitki biyokütlesinin yaklaşık %40'ını oluşturmaktadır (Niehaus ve ark., 1999; Fernandes ve ark., 2011).

Selülozlar, selüloz polisakkaritlerinin hidrolizine göre endoglukanazlar (endo- β -1,4 glukanaaz, CMCaz, endoselüloz), ekzoglukanazlar (selobiyohidrolazlar) ve β -glukozidazlar olmak üzere 3 ayrı kategoriye ayrılmaktadırlar. Endoglukanazlar, selüloz liflerini rastgele hidroliz ederken, ekzoglukanazlar açığa çıkan lif uçlarını daha küçük parçalar ortaya çıkacak şekilde ayırırlar. β -glukozidazlar ise açığa çıkan bu küçük fragmentleri monomerlerine ayırır (Bayer ve ark., 1998). Bakterilerde selülozom olarak adlandırılan ve birçok selüloz enziminin yer aldığı kompleks yapılar sindirilen maddelerin kolayca hücre içine alınabilmesi için bakteri duvarına bağlı bulunabilirler (Lynd ve ark. 2002). Selüloz bakteriyel kökenli enzimler tarafından hem aerobik hem de anaerobik koşullarda hidrolize edilebilmektedir. Aerobik ortamda selüloolitik etki eden mikroorganizmalar arasında *Bacillus*, *Serratia*, *Cytophaga*, *Thermoactinomyces*, *Herpetosiphon*, *Sporocytophaga*, *Sterptomyces*, *Pseudomonas* sayılabilir. Bunlardan *Bacillus* türleri yüksek selüloolitik aktiviteye sahip olup, özellikle *B. subtilis*, *B. macerans*, *B. amyloliquefaciencies* ve *B. licheniformis* türleri endüstriyel olarak da kullanılabilen yüksek aktiviteli bakteriler olarak rapor edilmişlerdir (Liming ve Xueliang, 2004; Jayasekara ve Ratnayake, 2019).

Enzimler, katkı maddesi olarak farklı ülkelerde kullanılmaktadır. Besicilikte yem katkı maddesi olarak kullanılan enzimler, mantar ve bakteri kökenlidirler. Bunlardan selüloz, amilaz, fitaz, glukanaaz, lipaz, proteaz, ve pektinaz gibi çeşitli enzimler tek başına veya karıştırılarak yem sanayinde kullanılmaktadır. Bu enzimlerin kullanılmasıyla yem sindirimi ve yemden yararlanma oranı artmaktadır (Karademir ve Karademir, 2003).

Selüloz enzimi yem sektöründe sindirimi zor olan selülozu sindirmek için kullanılmaktadır. Kümes hayvanları yetiştiriciliğinde yemlere selüloz enzimi ilavesi hayvanların besin madde değerlendirme performansını artırdığını ortaya koymuştur. Aynı zamanda büyükbaş hayvan yemlerinde selülozdan yararlanma oranını arttırmak amacıyla silaj yapımı sırasında katkı maddesi olarak selüloz enzimi kullanılmaktadır. (Bhat ve Bhat, 1997; Bhat, 2000; Kıran ve ark., 2006; Aygan, 2008). Ridla ve Uchida (1993), silaj ürünlerine eklenen selüloz enzimi sayesinde silajın sindiriminin artırdığını belirtmişlerdir. Diğer yandan enzim muamelesi rasyonlarda etkili olmasına rağmen yüksek maliyet nedeniyle uygulamada yer bulamamıştır (Atalar ve Çetinkaya, 2017).

Su ürünleri endüstrisinde enzimlerin geleneksel kullanımları balık protein hidrolizatı, balık sosu ve tuzlanmış balık ürünleri gibi ürünlerle sınırlı kalmış olup bu işlemler ise balıktaki endojen proteazlara dayanılarak yapılmıştır (Haard, 1998). Günümüzde ise su ürünleri endüstrisinde balık ve kabuklu enzimlerinin kullanımı çeşitlenmiştir. Geleneksel uygulamalar iyileştirilerek işlem hızı artmış eksojen enzimler ile yeni ürünlerin üretimi gerçekleştirilmiş ve işlem yardımcısı olarak kullanımları söz konusu olmuştur (Haraldsson, 1990; Stefánsson ve Steingrimsdóttir, 1990).

Balık yemi; pamuk tohumu küspesi, mısır gluten unu, kolza, soya küspesi, kanola küspesi ve ay çiçeği tohumu küspesi gibi bitkisel protein kaynaklarından oluşmaktadır (Hendricks ve Bailey, 1989). Bu bitkisel protein kaynakları yüksek düzeyde selüloz içermektedir. Bu nedenle yemden yararlanma oranını artırmak, sindirilmeyen kısımların sindirimini kolaylaştırmak, yem hammaddelerinin enerji değerlerini artırmak için yemlere enzim ilavesi önemli uygulamalardan birisidir (Liang, 2000).

Balık yemlerinin en önemli vazgeçilmez protein kaynağı balık unudur. Çünkü yemlerdeki balık unu büyük ölçüde protein ve dengeli bir amino asit içeriğine sahiptir. Fakat yem üreticileri son zamanlarda balık stoklarındaki azalma nedeniyle balık ununu dışardan ithal etmekte ve bu da ekonomik açıdan bir yük oluşturmaktadır. Dolayısıyla yem üreticileri bitkisel kökenli olan kaynaklara eğilim göstermişlerdir. Bunun nedeni ise ham madde ihtiyacının yüksek düzeyde ve kolay ulaşılabilir olması olup bu durum; selülözün yem sektöründe kaçınılmaz bir yere sahip olmasını sağlamıştır. Protein içeriği yüksek olan bitkisel kaynaklı yemlerde sindirilebilirliği artırmak için de bir çok ülkede enzimler kullanılmaya başlanmıştır (Baylan ve ark., 2015). Sazanlarda (*Cyprinus carpio*) yapılan bir çalışmada, yeme eklenen amilaz, proteaz, $\beta(1,3)$ glukozidaz ve selülaz enzim karışımının balıklarda performans artışına neden olduğu gösterilmiştir (Bogut ve ark., 1995). Selülaz enzimlerinin balık yemi endüstrisinde kullanım potansiyelini araştıran başka bir çalışmada *Aspergillus niger* suşu kullanılarak üretilen selülaz enzimlerinin Nil tilapiası yemlerine ilave edildiğinde sindirimi artırdığını ve bu nedenle yem katkı maddesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Abdel-Mohsen ve ark, 2020). Doğadan izole edilen mikroorganizmalardan elde edilen enzimler balıklarda yem iyileştirici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Su ürünleri yetiştiriciliği ülkemizde hızlı bir gelişme göstermektedir. İşletme karlılığını artırmak ve sağlıklı bireyler yetiştirmek adına enzimler gelecek için umut vericidir. Ancak, ülkemizde sanayi alanında kullanılan enzimler büyük ölçüde ithal edilmektedir. Bu çalışma ile balık yetiştiriciliğinde yem katkı maddesi olarak kullanılacak selülaz enzimlerini üreten yeni bakteri suşlarının topraktan izole edilerek enzimler saflaştırılmış ve saflaştırılan bu enzimlerin kısmi karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. *Bacillus* sp. İzolasyonu ve Büyüme Ortamı

Çukurova Üniversitesi kampüsünün iki farklı bölgesinden alınan toprak örneklerinden bakteri izolasyonu Lennete ve ark. (1985)'e göre yapılmıştır. Örnekler Luria-Bertani (LB) besi yerlerine (%10 (w/v) tripton, %5 (w/v) maya özütü, %10 (w/v) NaCl, pH 7,5) aktarılarak 37°C sıcaklıkta 24 saat

süreyle inkübe edilerek anaerobic bakterilere ait sporların çimlenmeleri sağlanmıştır. Tek koloni elde etmek için sıvı besiyerinde üreyen bakteri karışımından örnek alınarak 10^{-6} düzeyine kadar seyreltme yapılmış ve katı besiyerine (%1,5 (w/v) agar) cam çubukla yayma yöntemi ile ekimleri yapılmıştır. Ertesi gün agar plağında gelişen bakteri kolonileri steril kürdanlarla tek tek toplanarak ileri çalışmalar için boş bir petri kabına aktarılmıştır. İzolatlar ve selüloz enzimlerine ait sonraki bütün çalışmalarda izolatların sıvı ve katı besi yerlerinde üretimi daima tek koloniden aşım yapacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

2.2. CMCaz Aktivitesinin Belirlenmesi

İnkübasyon süresi sonunda besiyeri üzerinde gelişen farklı morfolojik görünüşe sahip yaklaşık 80 koloni seçilerek CMC içeren LB-agar (%0,1 (w/v) CMC) plaklarına steril kürdanlarla aktarılmış ve ertesi güne kadar 37°C 'de inkübasyona bırakılmışlardır. Ertesi gün plaklara bakterilerin yüzeyini örtecek şekilde Congo-red (%0,1 w/v) solüsyonu ilave edilmiş ve besiyerinin boyayı absorpsiyonu için oda sıcaklığında 15 dk bekletilmiştir. Süre sonunda boya solüsyonu dökülerek bu sefer 1M NaCl solüsyonu ilave edilmiş ve 15 dk daha oda sıcaklığında bekletilerek fazla boyanın ortamdan uzaklaşması sağlanmıştır. Süre sonunda NaCl solüsyonu da petri kabından uzaklaştırılmış ve ışıklı pano üzerinde bakteriler fenotipik olarak incelenmiştir. Kırmızıya boyanan zeminde etrafında sarımtırak zon oluşturan koloniler CMCaz pozitif olarak kabul edilmiştir (Özcan, 1992). CMCaz pozitif kolonilerden CMCaz aktivite zon çapları göz önünde bulundurularak iki adet izolat (SU44 ve BK17) ileri çalışmalar için belirlenmiştir.

2.3. Antibiyogram Analizleri

Gece boyunca LB sıvı besi yerinde üreyen izolatlar LB-agar plaklarına cam çubukla, yayma yöntemiyle ekilmiştir. Ekim işlemi tamamlandıktan sonra petri kaplarına uygun mesafelerde farklı antibiyotikler (gentamisin, ampicilin, tetrasiklin, siprofloksasin ve penisilin) emdirilmiş ticari diskler (Oxoid) yerleştirilmiştir. Plaklar kuruması için 10 dakika kadar kapakları açık bir şekilde steril kabin içerisinde bekletilmiş ve sonrasında ertesi güne kadar 37°C 'de inkübasyona bırakılmışlardır. İnkübasyon sonrası izolatlar, antibiyotik diskinin etrafında üreme olanlar "dirençli", antibiyotiğin yayıldığı belli bir alanda üreme olmaması durumunda (inhibisyon, bakterilerin üremediği dairesel bölge), "hassas" olarak tanımlanmıştır.

2.4. Bakterilerden Süpernatant Eldesi

Bacillus sp. SU44 ve BK17 bakterileri master plaklardan 25 ml hacimli sıvı besi yerlerine ekimleri yapılmış 37°C de orta çalkalama hızında 24 saat süreyle inkübasyona bırakılmıştır. Ertesi gün bakteri kültürleri 4900 rpm'de 10 dakika santrifüj (Hettich Universal EBA12) edilerek bakteri hücreleri besi ortamından ayrıştırılmış ve hücre dışı enzim karışımını içeren supernatant kısımlar temiz cam kaplara

alınarak enzim analizlerinde kullanılmak üzere buz üzerinde muhafaza edilmişlerdir (Demirkan, 2010).

2.5. Enzim Deneyleri

Enzim analizleri DNS (3,5 dinitrosalisilik asit) (Miller, 1959) yöntemine göre yapılmıştır. LB besiyerinde 37°C'de 24 saat süreyle üretilen bakteriler 4950 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Süpernatant kısımlar temiz cam kaplara alınarak deneylerde kullanılmak üzere buz üzerinde bekletilmiştir. Reaksiyonlarda tampon olarak sodyum fosfat (Na-fosfat) solüsyonu (50 mM Na₂HPO₄ ve 50 mM NaH₂PO₄ karışımı, pH 7.2) kullanılmıştır. Substrat solüsyonu Na-fosfat buffer ile %2 (w/v) CMC (121°C'de 15 dk otoklavlanır) olacak şekilde hazırlanmıştır. Enzim deneyleri 20 ml'lik cam tüplerde kontrol (2 ml Na-fosfat buffer, 1 paralel), enzim control (EK; 1 ml supernatant + 1 ml Na-fosfat buffer, 5 paralel), substrat control (SK, 1 ml substrat solüsyonu + 1 ml Na-fosfat buffer, 5 paralel) ve enzim-substrat (EK, 1 ml supernatant + 1 ml substrat solüsyonu, 5 paralel) olacak şekilde hazırlanmıştır. Reaksiyon bileşenleri uygun sıcaklık değerine ayarlanmış su banyosunda 30 dk süreyle inkübe edilmişlerdir. Süre sonunda reaksiyon tüpleri su banyosundan uzaklaştırılmış ve reaksiyon bileşenlerinin üzerine 3 ml DNS solüsyonu (10 g/L dinitro salisilik asit, 2 g/L fenol, 0,5 g/L sodyum sülfid, 200 g/L sodyum potasyum tartarat, 500 mL NaOH (%2 w/v) ile çözülür, son hacim saf su ile 1000 mL'ye tamamlanır) eklenerek vortekslenmiştir. Reaksiyon bileşenlerini içeren tüpler kaynar su içerisinde 5 dk süreyle bekletilmiş ve oda sıcaklığında soğuduktan sonra OD₆₀₀ nm'de okumaları yapılmıştır (Özcan, 1998). Spektrofotometre okumalarında kontrol grubu kör olarak kullanılmıştır. Kontrol hariç diğer tüm reaksiyon bileşenleri 5 paralel olacak şekilde hazırlanmış ve spektrofotometre okumaları sonucunda bunların ortalamaları alınarak ortalama absorbans değerleri elde edilmiştir. ES ortalamalarından EK ve SK ortalamaları çıkarılarak enzim aktivitesine bağlı olarak üretilen glukoz miktarını ifade eden absorbans değerleri elde edilmiştir. En yüksek absorbans değeri %100 kabul edilerek, diğer absorbans değerlerinin relatif değerleri hesaplanmıştır. Son olarak bu relatif değerler kullanılarak relatif enzim aktivite grafikleri oluşturulmuştur.

2.6. Enzimlerin Kısmi Karakterizasyonu

İzolatlar tarafından üretilen hücre dışı CMCaz enzimlerinin zamana göre enzim aktiviteleri, optimum sıcaklık, sıcaklık direnci ve optimum pH değerleri yukarıda belirtilen protocol uyarınca DNS yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Zamana göre enzim aktivitesinde, bir gün önce LB besiyerine ekimi yapılan ve gece boyunca üreyen bakteri kültürlerinden 100 ml hacimli LB besiyerlerine aşım yapıldığı andan itibaren 24. saatte başlayacak ve 96. saatte tamamlanacak şekilde her 24 saatte bir kültür örneği alınmış ve alınan örneklerdeki enzim aktiviteleri relatif olarak belirlenmiştir.

Enzimlerin optimum düzeyde aktivite gösterdiği sıcaklık değerlerinin belirlenmesinde, LB sıvı besiyerinde 24 saat süre kültüre alınmış bakterilerden hücre dışı enzimler santrifüj ile elde edilmiş ve 40-90°C sıcaklık değerleri arasında CMCaz aktivite düzeyleri belirlenmiştir. En yüksek aktivite

gösteren sıcaklıkdeğerine ait absorbans değeri %100 olarak Kabul edilmiş ve diğer sıcaklık değerlerindeki aktivite düzeyleri relatif olarak belirlenmiştir.

Enzimlerin bazı metal iyonları (CaCl₂, MgCl₂, EDTA, SDS, CoCl) varlığında aktivite düzeyler DNS yöntemi ile yukarıda belirtildiği şekilde belirlenmiştir. Her bir kimyasal madde son konsantrasyonu 5 mM olacak şekilde enzim örneklerinin içine ilave edilmiştir. Herbir kimyasal madde için, kimyasal madde kullanılmayan tüpler kör olarak kullanılmıştır. Kimyasal madde kullanılmayan örnekler %100 kabul edilerek sonuçlar relatif olarak hesaplanmıştır. Enzimlerin sıcaklık optimum değerleri, her bir enzimin substrat ile farklı sıcaklık değerlerinde (40-90°C) 30 dk inkübe edilmesi ile belirlenmiştir. Sonuçlar relatif olarak hesaplanmıştır. En yüksek enzim aktivitesine ait absorbans değeri %100 olarak kabul edilmiş ve diğer sıcaklık değerlerine ait absorbans değerleri relatif olarak belirlenmiştir.

Enzimlerin sıcaklık stabiliteyi, enzimlerin farklı sıcaklık değerlerinde (40-90°C) 15 dk ön inkübasyonu sonucunda substrat ile optimum sıcaklık değerinde 30 dk inkübe edilmesi ile belirlenmiştir. En yüksek absorbans değerine sahip örnek %100 olarak kabul edilmiş ve diğer sıcaklık değerine sahip absorbans değerleri relatif olarak hesaplanmıştır.

Enzimlerin 4,0-11,0 pH değerleri arasındaki aktivite seviyeleri, her bir pH değerinde hazırlanmış bafırlar (pH 4,0-6,0 için 100 mM Na-asetat, pH 6,0-8,0 için 100 mM Na-fosfat, pH 8,0-11,0 için 100 mM tris) ile hazırlanmış substratlar kullanılarak belirlenmiştir. Reaksiyonlar optimum sıcaklık değerinde 30 dk inkübe edilmiş ve sonuçlar yukarıda belirtildiği şekilde relatif olarak hesaplanmıştır.

2.7. SDS-PAGE Analizleri

SDS-PAGE analizi Laemmli (1970) tarafından belirlenen protokol esas alınarak ve %12'lik jel kullanılarak yapılmıştır. 48 saat süreyle üretilmiş izolatların hücre dışı sıvıları (supernatant) santrifüj ile toplanmış ve 1:1 oranında TCA solüsyonu (%20 w/v) ile muamele edilerek hücre dışı proteinler elde edilmiştir. Örneklerin protein markır (Thermo Fisher Scientific, BP3600500) ile elektroforezinden sonra jel önce 1 saat süreyle Coomassia blue R 250 (%40 (v/v) metanol, %10 (v/v) glacial asetik asit, %50 (v/v) saf su, %0,1 (w/v) Coomassie blue R 250) boyası ile boyanmış, sonrasında destain solüsyonu ile fazla boyanın uzaklaştırılmış ve böylece protein bantları ortaya çıkarılmıştır.

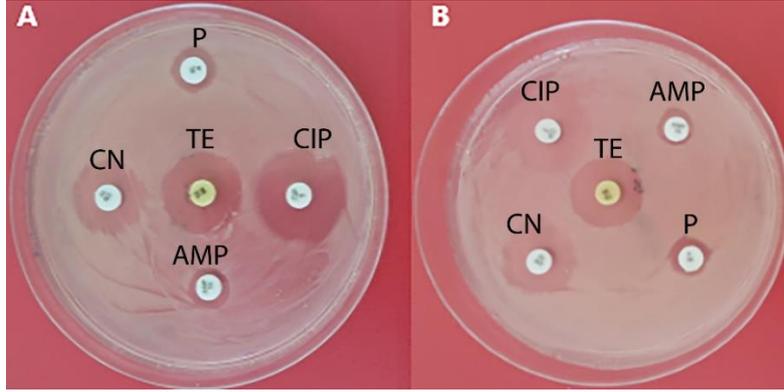
2.8. Filogenetik Analizler

Örneklere ait 16S rDNA, Sanger dizileme hizmet alımı ile Macrogen Hollanda laboratuvarında, ABI 3730XL Sanger dizileme cihazı (Applied Biosystems, Foster City, CA) ve BigDye Terminator v3.1 ycle Dizileme Kiti kullanılarak yaptırılmıştır (Applied Biosystems, Foster City, CA). 16S rDNA sekanslarının karşılaştırılması MEGA7 programı (<https://www.megasoftware.net/>) kullanılarak yapılmış ve NCBI GenBank veri tabanından alınan diğer *Bacillus* türleri ile maksimum olabirlik filogenetik ağacı oluşturulmuştur (Kumar ve ark. 2016).

3. Bulgular

3.1. İzolatların Antibiyogram Analizleri

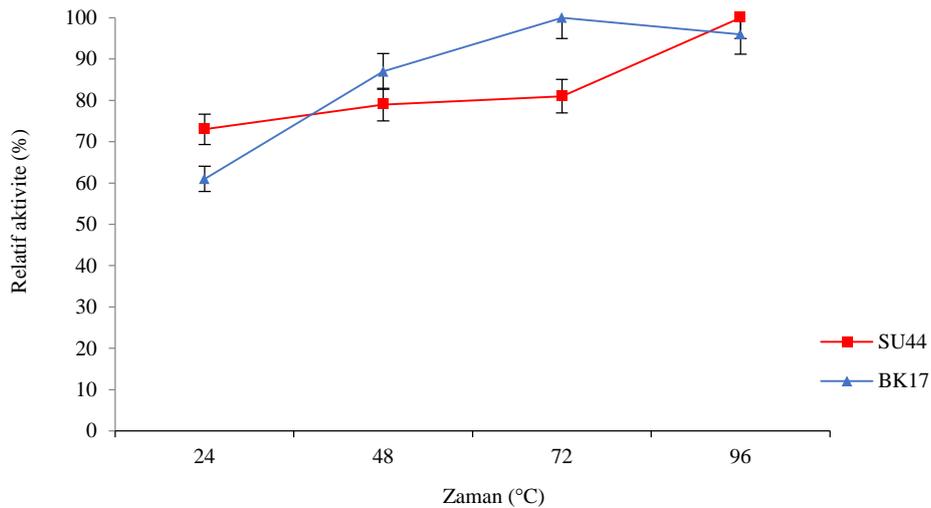
Bacillus sp. SU44 ve BK17 suşlarının gentamisin (CN), ampisilin (AMP), tetrasiklin (TE), siprofloksasin (CIP) ve penisilin (P) antibiyotiklerine karşı hassasiyetleri belirlenmiştir. Antibiyotik disklerinin etrafında meydana gelen zon çapları göz önünde bulundurulduğunda, her iki izolatın da hassasiyet dereceleri yüksekten düşüğe doğru sırasıyla CIP-TE-CN-P-AMP olacak şekilde sıralanmışlardır (Şekil 1).



Şekil 1. *Bacillus* sp. SU44 (A) ve BK17 (B) izolatlarının bazı antibiyotiklere karşı hassasiyet durumları

3.2. Enzimlerinin Zamana Göre Aktivitesi

LB besiyerine bakterilerin inokülasyonundan itibaren 24., 48., 72. ve 96. saatlerde olmak üzere süpernatant (hücre dışı sıvı) numuneleri alınmış ve DNS yöntemiyle zamana göre enzim üretimleri belirlenmiştir. BK17 suşu, üreme periyodunun 72. saatinde en yüksek düzeyde CMCaz üretimini gerçekleştirirken, SU44 suşu ise üreme periyodunun 96. saatinde en yüksek CMCaz üretim seviyesine ulaşmıştır (Şekil 2).

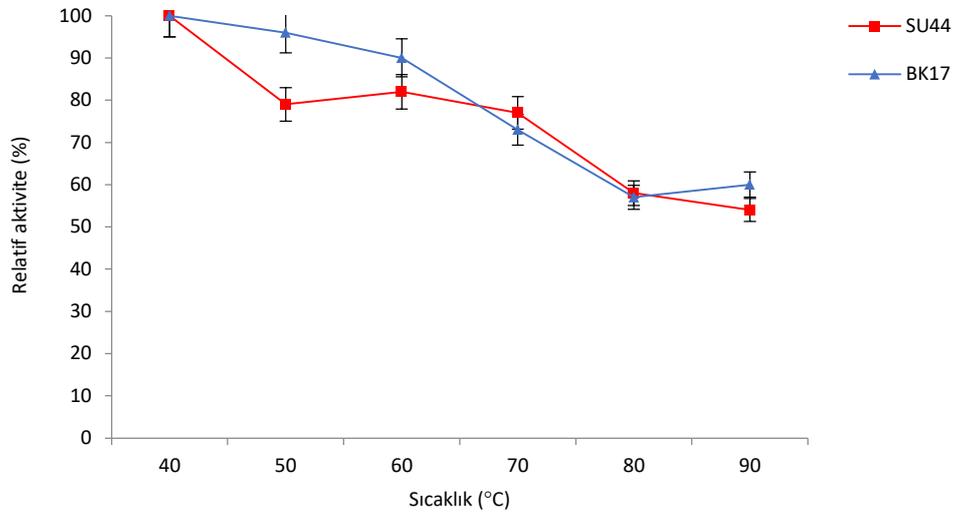


Şekil 1. *Bacillus* sp. SU44 ve *Bacillus* sp. BK17 Suşlarının Zamana Göre CMCaz Üretim Grafiği

Bacillus sp. BK17 bakterisinin inokülasyondan itibaren 24., 48., ve 72. saatlerdeki enzim aktivitesi relatif olarak sırasıyla %73, 79, ve 81 seviyesinde gerçekleşirken, SU44 bakterisinin enzim aktivitesi 24., 48. ve 96. saatlerde sırasıyla %61, 87 ve 96 olarak gerçekleşmiştir.

3.3. Enzim Aktiviteleri İçin Optimum Sıcaklık Değerleri

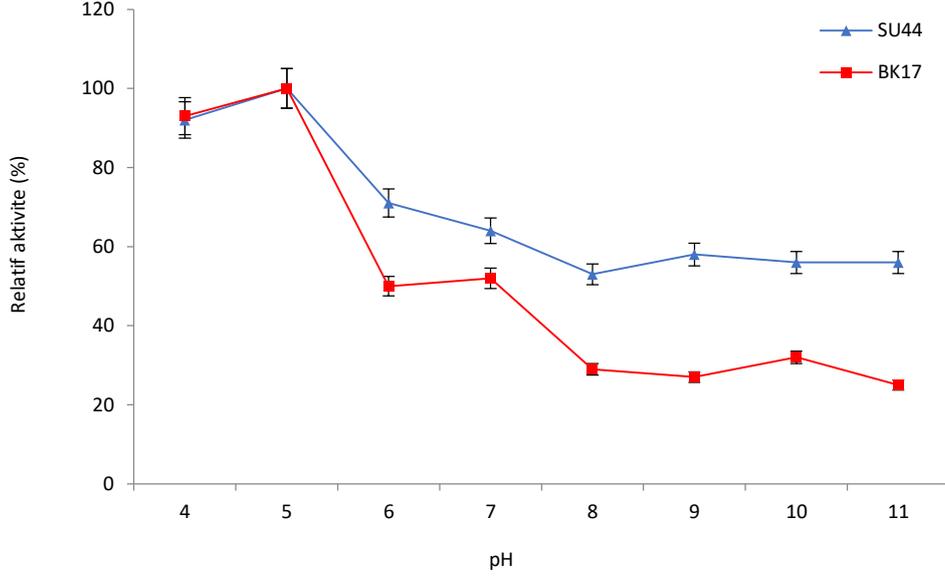
Bacillus sp. BK17 ve *Bacillus* sp. SU44 enzimlerinin optimum sıcaklık değerleri 40°C olarak belirlenmiştir. *Bacillus* sp. BK17 enzim aktivitesinde 60°C'den sonra belirgin bir azalma meydana gelirken, 90°C'de hafif bir artış gözlenmiştir. *Bacillus* sp. SU44 enzim aktivitesinde ise 50°C'de relatif olarak %21'lik bir aktivite kaybı gözlenirken, aktivite seviyesi 70°C'ye kadar stabil kalmış, sonrasında ise hızlı bir aktivite kaybı meydana gelmiştir (Şekil 3).



Şekil 2. *Bacillus* sp. BK17 ve SU44 CMCaz Enzimlerinin Optimum Sıcaklık Grafiği

3.4. Enzim Aktiviteleri İçin Optimum pH Değerleri

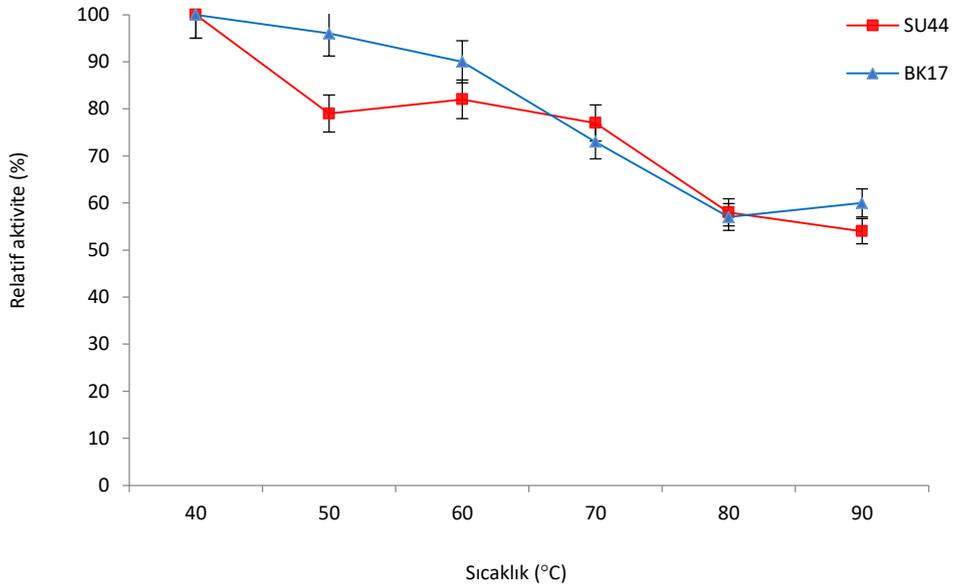
Bacillus sp. BK17 ve *Bacillus* sp. SU44 CMCazları optimum aktivitelerini pH 5,0'de göstermiştir. *Bacillus* sp. BK17 enzimi pH 4,0'de %93 relatif aktivite gösterirken, *Bacillus* sp. SU44 enzimi aynı pH değerinde %92 relatif aktivite göstermiştir. Her iki enzim de pH 6,0'dan itibaren aktivite kaybı göstermiş olup, BK17 enzimi için bu kayıplar pH 6,0 ve 7,0'de sırasıyla %50 ve 48 olarak gerçekleşirken, SU44 enzimi için %29 ve 36 olarak gerçekleşmiştir. Her iki enzim aktivitesi 8,0-11,0 pH değeri arasında stabil kalmış, 11,0 pH değerinde BK17 ve SU44 enzimleri sırasıyla %25 ve 56 oransal aktivite göstermişlerdir (Şekil 4).



Şekil 3. *Bacillus sp.* BK17 ve SU44 CMCaz Enzimlerinin Optimum pH Grafiği

3.5. Enzimlerin Termal Kararlılıkları

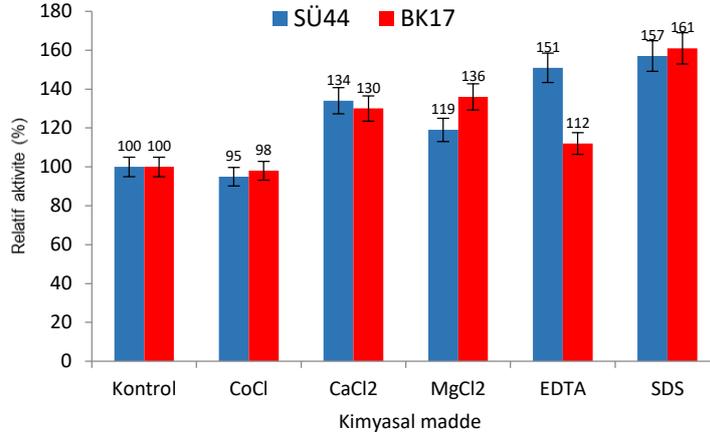
Bacillus sp. BK17 ve *Bacillus sp.* SU44 CMCaz enzimleri 40°C'de 15 dk ön inkübasyon sonucunda aktivitelerini tamamen korumuşlardır. Her iki enzim de 40°C'den sonra kalan aktivite kaybı göstermeye başlamış ve 90°C'de BK17 enzimi %60 kalan aktivite gösterirken, SU44 enzimi %54 kalan aktivite göstermiştir (Şekil 5).



Şekil 4. *Bacillus sp.* BK17 ve *Bacillus sp.* SU44 CMCaz Enzimlerinin Termal Kararlılık Grafiği

3.6. Bazı Kimyasalların Enzim Aktiviteleri Üzerine Etkisi

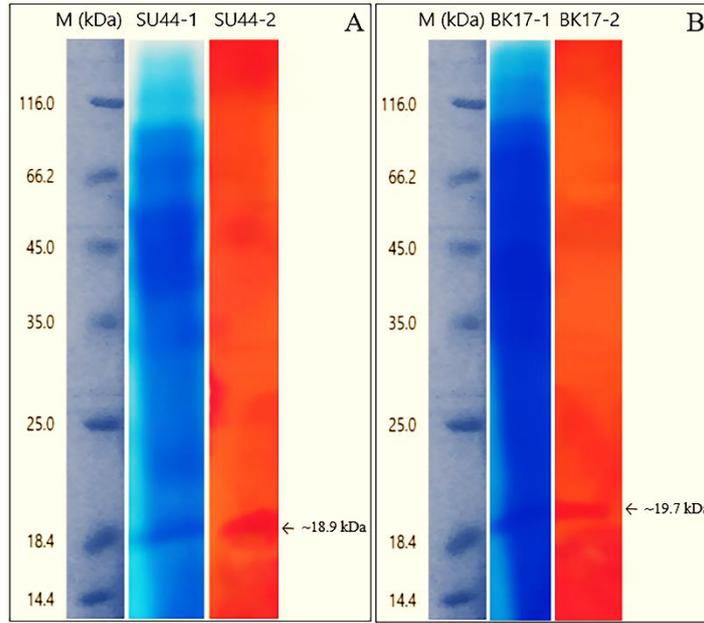
CaCl₂, MgCl₂, EDTA, SDS, CoCl kimyasallarının *Bacillus* sp. BK17 ve *Bacillus* sp.SU44 CMCaz enzim aktiviteleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu kimyasal maddelerden CaCl₂, MgCl₂, EDTA ve SDS her iki enzim üzerinde de farklı oranlarda aktivatör etki gösterirken, bir inorganik kobalt ve klor bileşiği olan CoCl her iki enzim üzerinde de kontrol grubuna göre oldukça düşük seviyelerde (*Bacillus* sp. BK17 enzimi %2, *Bacillus* sp.SU44 enzimi için %5) inhibisyon etkisi göstermiştir. EDTA ve SDS enzimler üzerinde en fazla aktivatör etki gösteren kimyasal maddeler olmuştur. EDTA *Bacillus* sp.SU44 enzim aktivitesini %51 oranında artırırken, SDS *Bacillus* sp. BK17 ve *Bacillus* sp.SU44 enzim aktivitelerini sırasıyla %61 ve %57 oranlarında artırmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. Bazı kimyasal maddelerin *Bacillus* sp. BK17 ve SU44 CMCaz aktivite üzerine etkisi

3.7. SDS- PAGE ve Zimogram Analizi

Bacillus sp. SU44 ve *Bacillus* sp. BK17 izolatlarının hücre dışı toplam proteinleri SDS-PAGE ile karşılaştırılmış ve her iki selülaz enziminin de moleküler ağırlığı zimogram analizi sonucunda yaklaşık olarak sırasıyla 19,7 kDa ve 18,9 kDa olarak hesaplanmıştır (Şekil 7).



Şekil 7.5 İzolatlara ait toplam proteinlerin SDS-PAGE ile karşılaştırılması ve zimogram analizleri

3.8. Filogenetik Analizler

Çalışmada izole edilen *Bacillus* sp. SU44 ve BK17 bakterilerinin 16S rDNA sekansları sırasıyla Tablo 1 ve Tablo 2’de verilmiştir.

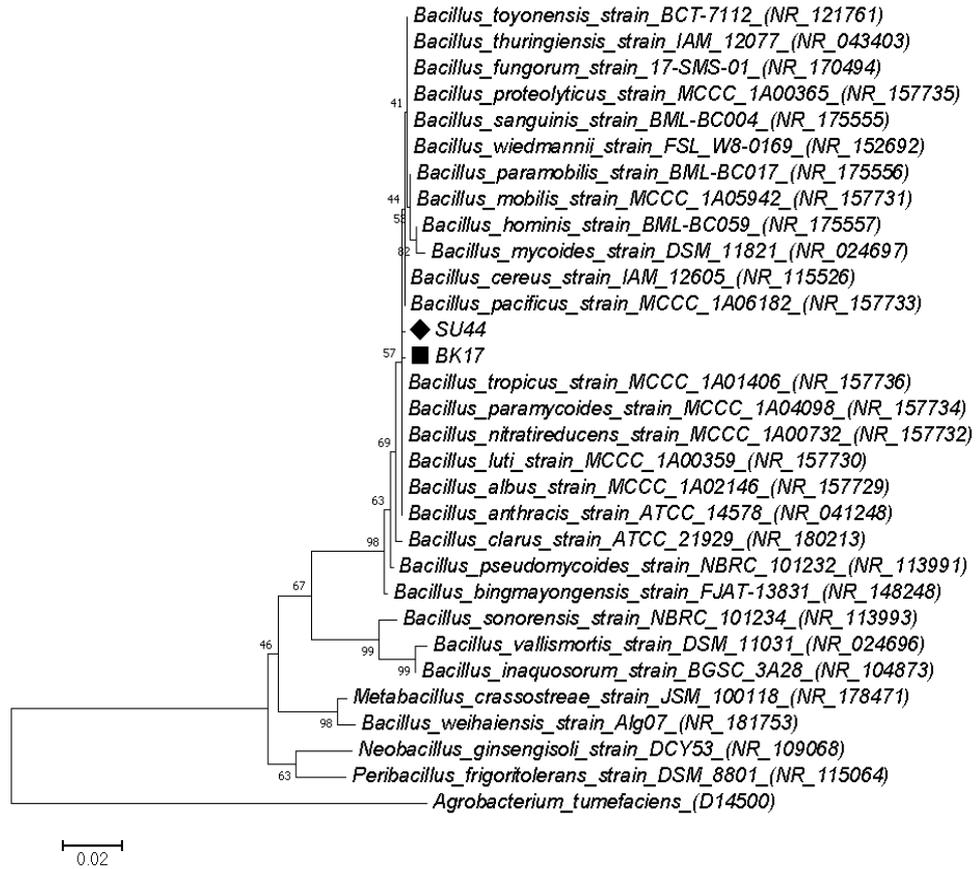
Tablo 1. *Bacillus* sp. SU44 bakterisine ait rDNA sekansı

1	GCTCTTATGA	AGTTAGCGGC	GGACGGGTGA	GTAACACGTG	GGTAACCTGC	CCATAAGACT
61	GGGATAACTC	CGGGAAACCG	GGGCTAATAC	CGGATAACAT	TTTGAACCGC	ATGGTTCGAA
121	ATTGAAAGGC	GGCTTCGGCT	GTCAC TTATG	GATGGACCCG	CGTCGCATTA	GCTAGTTGGT
181	GAGGTAACGG	CTCACCAAGG	CAACGATGCG	TAGCCGACCT	GAGAGGGTGA	TCGGCCACAC
241	TGGGACTGAG	ACACGGCCCA	GACTCCTACG	GGAGGCAGCA	GTAGGGAATC	TTCCGCAATG
301	GACGAAAGTC	TGACGGAGCA	ACGCCGCGTG	AGTGATGAAG	GCTTTCGGGT	CGTAAAACTC
361	TGTTGTTAGG	GAAGAACAAG	TGCTAGTTGA	ATAAGCTGGC	ACCTTGACGG	TACCTAACCA
421	GAAAGCCACG	GCTAACTACG	TGCCAGCAGC	CGCGGTAATA	CGTAGGTGGC	AAGCGTTATC
481	CGGAATTATT	GGGCGTAAAG	CGCGCGCAGG	TGGTTTCTTA	AGTCTGATGT	GAAAGCCAC
541	GGCTCAACCG	TGGAGGGTCA	TTGGAAACTG	GGAGACTTGA	GTGCAGAAGA	GGAAAGTGGA
601	ATTCCATGTG	TAGCGGTGAA	ATGCGTAGAG	ATATGGAGGA	ACACCACTGG	CGAAGGCGAC
661	TTTCTGGTCT	GTAAC TGACA	CTGAGGCGCG	AAAGCGTGCG	GAGCAAACAG	GATTAGATAC
721	CCTGGTAGTC	CACGCCGTAA	ACGATGAGTG	CTAAGTGTTA	GAGGGTTTCC	GCCCTTTAGT
781	GCTGAAGTTA	ACGCATTAAG	CACTCCGCCT	GGGGAGTACG	GCCGCAAGGC	TGAAACTCAG
841	AGGAATTGAC	GGGGGCCCGC	ACAAGCGGTG	GAGCATGTGG	TTTAATTCTGA	AGCAACGCGA
901	AGAACCTTAC	CAGGTCTTGA	CATCCTCTGA	CAACCCTAGA	GATAGGGCTT	CTCCTTCGGG
961	AGCAGAGTGA	CAGGTGGTGC	ATGGTTGTGC	TCAGCTCGTG	TCGTGAGATG	TTGGGTTAAG
1021	TCC					

Tablo 2. *Bacillus* sp. BK17 bakterisine ait rDNA sekansı

1	GCAAGTCGAG	CGAATGGATT	AAGAGCTTGC	TCTTATGAAG	TTAGCGGCGG	ACGGGTGAGT
61	AACACGTGGG	TAACCTGCC	ATAAGACTGG	GATAACTCCG	GGAAACCGGG	GCTAATACCG
121	GATAACATTT	TGAACCGCAT	GGTTCGAAAT	TGAAAGGCGG	CTTCGGCTGT	CACCTATGGA
181	TGGACCCCG	TCGCATTAGC	TAGTTGGTGA	GGTAACGGCT	CACCAAGGCA	ACGATGCGTA
241	GCCGACCTGA	GAGGGTGATC	GGCCACACTG	GGACTGAGAC	ACGGCCCAGA	CTCCTACGGG
301	AGGCAGCAGT	AGGGAATCTT	CCGCAATGGA	CGAAAAGTCTG	ACGGAGCAAC	GCCGCGTGAG
361	TGATGAAGGC	TTTCGGGTCG	TAAAACCTCTG	TTGTTAGGGA	AGAACAAGTG	CTAGTTGAAT
421	AAGCTGGCAC	CTTGACGGTA	CCTAACCGA	AAGCCACGGC	TAACCTACGTG	CCAGCAGCCG
481	CGGTAATACG	TAGGTGGCAA	GCGTTATCCG	GAATTATTGG	GCGTAAAGCG	CGCGCAGGTG
541	GTTTCTTAAG	TCTGATGTGA	AAGCCCACGG	CTCAACCGTG	GAGGGTCATT	GGAAACTGGG
601	AGACTTGAGT	GCAGAAGAGG	AAAGTGGAAAT	TCCATGTGTA	GCGGTGAAAT	GCGTAGAGAT
661	ATGGAGGAAC	ACCAGTGGCG	AAGGCGAATT	TCTGGTCTGT	AACTGACACT	GAGGCGCGAA
721	AGCGTGGGGA	GCAAACAGGA	TTAGATACCC	TGGTAGTCCA	CGCCGTAAAC	GATGAGTGCT
781	AAGTGTTAGA	GGGTTTCCGC	CCTTAGTGC	TGAAGTTAAC	GCATTAAGCA	CTCCGCCTGG
841	GGAGTACGGC	CGCAAGGCTG	AAACTCAAAG	GAATTGACGG	GGGCCCGCAC	AAGCGGTGGA
901	GCATGTGGTT	TAATTCGAAG	CAACCGAAG	AACCTTACCA	GGTCTTGACA	TCCTTGACA
961	ACCCTAGAGA	TAGGGCTTCT	CCTTCGGGAG	CAGAATGACA	GGTGGTGCAT	GGTGTGCTC
1021	AGCTCGTGTC	GTGAGATGTT	GGGTTAAGTC	CCGCAACGAG	CGCAACCCTG	

Bacillus sp. SU44 ve BK17 bakterilerinin rDNA sekans dizilerinin NCBI (National Center for Biotechnology Information) veritabanından alınan *Bacillus* cinsine ait 16S rDNA sekans dizileri ile benzerlik düzeyleri karşılaştırılmış ve buna bağlı olarak maksimum olabilirlik metoduna göre oluşturulan moleküler filogenetik ağacı Şekil 8’de verilmiştir.



Şekil 8. 16S rDNA gen bölgesine ait kısmi dizilere dayalı Kimura-2 parametrelili maksimum olabilirlik metoduna (Kimura, 1980) göre oluşturulan moleküler filogenetik ağaç. İlişkili taksonların bir arada kümeleniği tekrarlı ağaçların yüzdeliği dalların yanında gösterilmektedir. Üçgen ve kare sembolleri izolatları göstermektedir. NCBI GenBank veri tabanında belirtildiği şekilde tür adları ve erişim numaraları verilmiştir.

16 S rDNA sanger dizileme analizleri *Bacillus* sp. SU44 ve BK17 16S rDNA sekanslarının sırasıyla *Bacillus pasificus* ve *Bacillus tropicus* 16S rDNA sekansları ile %99 oranında benzerlik gösterdiğini ortaya koymuştur.

4. Tartışma

Günümüzde selülazlar birçok mikroorganizma grubu tarafından sentezlenmektedir. Özellikle fungal ve bakteriyel selülazlar endüstriyel kullanımlarından dolayı oldukça önemli bir yere sahiptirler. Selülaz üretici mikroorganizmalar aerobik veya anaerobik, mezofilik veya termofilik olabilirler (Sang-Mok ve Koo, 2001; Kuhad ve ark., 2011). Bu mikroorganizmalar selülaz enzim komplekslerini, genellikle yüksek protein ürünleri ile birlikte üretmektedirler. Fakat selülaz enziminin düşük spesifik aktivite ve istenmeyen biyokimyasal özellikler taşımaları nedeniyle, selülaz üretiminde bakterilerin kullanılması ile ilgili çalışmaları artırmıştır. Hayvan yemi katkısı olarak ele alındığında, enzim çalışmaları sucul organizmalara göre diğer çiftlik hayvanlarında daha yaygın yapılmaktadır. Bu da su ürünleri yetiştiriciliğinde enzim kullanımı ile ilgili literatür kaynağının kısıtlı seviyede kalmasına sebep olmuştur. Sugumar ve ark. (2020) su ürünleri yetiştiriciliği alanında enzim kullanımı konusunda yeni enzim kaynakları keşfetmek ve değerlendirmek, enzimlerin sindirim sistemi üzerindeki etkilerini daha iyi anlamak, enzim kullanımının sürdürülebilirliği ve ekonomik açıdan verimliliğini artırmak için fazla araştırma yapılması gerektiğini vurgulamıştır. Bu alanda yapılacak olan çalışmaların artırılması, gelişmekte olan bir sektör olan su ürünleri alanında önemli katkılar sağlayacaktır. Bu amaçla Çukurova Üniversitesi kampüs alanında iki farklı bölgeden alınan toprak örneklerinden selüloolitik aktiviteye sahip *Bacillus* sp. SU44 ve BK17 bakterilerinin izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Her iki izolata ait selülaz enziminin optimum aktivite gösterdiği pH değeri 5 olarak belirlenmiştir. *Bacillus* sp. BK17 enzimi pH 4.0'de %93 relatif aktivite gösterirken, *Bacillus* sp. SU44 enzimi aynı pH değerinde %92 relatif aktivite göstermiştir. Asidik karaktere sahip selülaz enzimlerini üreten bakterilerin izolasyonları başka çalışmalarda da rapor edilmiş olup, bu çalışmalardan birinde Mawadza ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada izole ettikleri *Bacillus* sp. CH43 susunun selülaz enziminin optimum pH aralığını 5-7, *Bacillus* sp. HR68 selülazının ise 5-6,5 olduğunu bildirmişlerdir. Özellikle hayvan yemlerinde yem katkı maddesi olarak kullanımı amaçlandığında, enzimlerin asidik karakter göstermeleri tercih edilebilir bir durumdur. Assefa ve ark. (2020) asidik ve alkalik proteazların Nil Tilapyasının büyüme performansı üzerindeki etkisini incelemişler ve asidik proteazların balık yemi katkı maddesi olarak kullanımı için daha uygun olduğunu belirtmişlerdir. Asidik karaktere sahip yem katkı maddesi enzimler, mide asidine karşı dirençli olacaklarından balıkların sindirim kanalında aktivitelerini optimum seviyelerde ortaya koyabilmektedirler. Bu çalışmada karakterize edilen CMCaz enzimlerinin asidik karakter göstermesi, balık yemi katkı maddesi kullanımı için potansiyel olabileceğini düşündürmektedir.

Bacillus sp. SU44 ve BK17 suşlarının optimum sıcaklıkları 40°C olarak belirlenmiştir. Balıklar poikilotermik yada soğuk kanlı canlılar olup, vücut sıcaklık değerleri içinde buldukları suyun

sıcaklık değerleri ile aynıdır. Balık yetiştiriciliğinde önemli kültür balıklarının optimum su sıcaklık istekleri türlere göre değişmekle birlikte 10-32°C arasında değişiklik göstermektedir (Dikel, 2009). Bu çalışmada elde edilen CMCaz enzimleri optimum sıcaklık değerlerinden dolayı her ne kadar karasal çiftlik hayvanlarının yemlerinde katkı maddesi olarak kullanımı uygun olmakla birlikte, balık yemi katkısı olarak uygun olmamaktadır. Bununla birlikte klonlama ve hedefe yönelik mutagenез gibi moleküler yöntemlerle bu sorun aşılabilir ve her iki enzim de balık yemi katkı maddesi için uygun hale getirilebilir.

CaCl₂, MgCl₂, EDTA, SDS, CoCl kimyasallarının *Bacillus* sp. BK17 ve *Bacillus* sp. SU44 CMCaz enzim aktiviteleri üzerindeki etkileri bir inorganik bir kobalt ve klor bileşiği olan CoCl %98 ve %95 hariç diğer kimyasallarda kontrol grubuna göre değişen oranlarda bir artış gerçekleşmiştir. Selülazlardaki inhibisyon ve aktivasyon özellikleri birçok çalışmada olduğu gibi farklılıklar gösterebilmektedir (Murashima ve ark., 2002; Saha, 2004; Singh ve ark., 2004). Farklı kimyasal malzemelerin etkileri araştırılarak, daha yüksek oranlarda aktivite gösteren kimyasal maddeler belirlenebilir.

Bacillus sp. SU44 ve BK17 suşlarının gentamisin, ampisilin, tetrasiklin, siprofloksasin ve penisilin antibiyotiklerine karşı hassasiyetleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar antibiyotik disklerinin etrafında meydana gelen zon çapları göz önünde bulundurulduğunda, her iki izolatın da hassasiyet dereceleri yüksekten düşüğe doğru sırasıyla CIP-TE-CN-P-AMP olacak şekilde sıralanmışlardır. Kılıçer (2014) yaptığı bir çalışmada kendi izolatları olan *Bacillus* sp. HR-1, HR-2 ve HR-3 izolatlarını antibiyogram testine tabi tutmuş ve her 3 izolatın da amfisilin, tetrasiklin, kloramfenikol, eritromisin, kanamisin ve penisiline hassas olduğunu bildirmiştir. Mikroorganizmalarda aynı cins, hatta tür düzeyindeki farklı suşlar genomik yapılarına bağlı olarak farklı antibiyogram deseni ortaya koyabilmektedirler. Bu çalışmada ortaya çıkan antibiyogram sonuçlarının diğer çalışmalardaki antibiyogram sonuçları ile benzerlik göstermemesi veya kısmi benzerlik göstermesi bunun en önemli göstergelerindedir. Çalışmamızda *Bacillus* sp. SU44 ve BK17 izolatları için elde edilen antibiyogram sonuçlarının ileride yapılacak olası bir klonma çalışmasında plasmid seçimi için katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Yapılan araştırmalar selülaz enzimlerinin *Bacillus* suşuna göre moleküler ağırlıklarının 16.9 kDa ile 86 kDa arasında değiştiğini göstermektedir. (Hakamada ve ark., 1997; Mawadza ve ark., 2000; Kim ve ark., 2005; Zverava ve ark., 2006; Gaur ve Tiwari, 2015; Nema ve ark., 2015) Çalışmamızda izole edilen *Bacillus* sp. SU44 ve *Bacillus* sp. BK17 izolatlarının selülaz enziminin moleküler ağırlığı yaklaşık olarak sırasıyla 19,7 kDa ve 18,9 kDa olarak bulunmuştur. Selülaz enzimine ait moleküler ağırlık değeri daha önce yapılmış araştırma verileriyle uygunluk içindedir.

Genomda organizmaların genetik şifrelerinin değişmeyen bölgelerine ait sekanslar kıyaslanarak filogenetik ilişkiler belirlenebilmektedir (Woese ve ark., 1985). Bu sekans bölgeleri bakterilerde rDNA'yı (5S, 16S ve 23S) şifreleyen genler olup taksonomik amaçlar için en çok kullanılan 16S rDNA genlerine ait sekans dizileridir (Harmsen ve Karch, 2004). 16S rDNA'nın filogenetik ilişkilerin

belirlenmesinde önemli rol oynamasının sebebi bakterilerde ortak olarak bulunmasıdır (Woese, 1987). Bu çalışmada da *Bacillus* sp. SU44 ve BK17 bakterilerinin filogenetik ilişkilerini belirlemek için 16S rDNA sekansları kullanılmıştır. *Bacillus* sp. SU44 ve BK17 bakterilerinin dizileri ile NCBI GenBank veri tabanından alınan diğer *Bacillus* türlerinin sekans dizileri seçilerek MEGA7 programında filogenetik ilişki belirlenmiştir. Bu türlerin yakın mikroorganizmalarla benzerlik düzeyleri ortaya konulmuş ve filogenetik ağaç oluşturulmuştur. Filogenetik ağaçta *Bacillus* sp. SU44 ve BK17 suşlarının kesinlikle *Bacillus* cinsine ait olduğu aynı zamanda *Bacillus pasificus* ve *Bacillus tropicus* türlerine büyük oranda (%99) benzerlik gösterdiği belirlenmiş olup iki bakteri türünde birbirine çok yakın pozisyonda yer aldığı gözlemlenmiştir (Şekil 8).

5. Sonuç

Bu çalışmada selüloz enzimleri üreten *Bacillus* sp. SU44 ve BK17 suşlarının izole edilerek enzimlerin kısmi karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Her iki enzimin de optimum aktivite gösterdiği pH değeri 5, optimum sıcaklık değeri ise 40°C olarak belirlenmiştir. SU44 ve BK17 bakterilerinin filogenetik ilişkilerini belirlemek için 16S rDNA sekansları kullanılmış ve her iki bakterinin *Bacillus* cinsine ait olduğu aynı zamanda sırası ile *Bacillus pasificus* ve *Bacillus tropicus* türlerine büyük oranda (%99) benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Mikroorganizmaların özellikle tür düzeyinde kesin teşhislerinde 16S rDNA sekans analizi yeterli olmayabilmektedir. Bu çalışmada izole edilen yeni izolatların tür düzeyinde kesin teşhislerinin ortaya konulabilmesi için 16S rDNA sekans analizine ilave olarak diğer moleküler teşhis yöntemlerinin (ör; API 50/CHB testi) yapılması gerekmektedir. Asidik bir pH karakterine sahip olan enzimler hayvan besleme başta olmak üzere bir takım endüstriyel alanlarda kullanım alanı bulabilecektir. Ayrıca enzim genlerinin klonlama ve alan hedefli mutagenz gibi moleküler modifikasyonları endüstriyel üretim ve kullanımlarını arttıracaktır.

Teşekkür

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından FYL-2021-13600 nolu proje ile desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

References

- Abdel-Mohsen AM., Abdel-Razek AM. Cellulase production by *Aspergillus niger* using waste orange peel and its potential use as an additive in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) diets. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2020; 29, 101804.
- Aydan Atalar A., Çetinkaya N. Samanlarda biyolojik muamelelerle lignoselüloz kompleksin sindirilebilirliğinin artırılması. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2017; 5(13): 1720-1725.
- Aygan A. Haloalkalofil *Bacillus* sp. izolasyonu; amilaz, selüloz ve ksilanaz enzimlerinin üretimi, karakterizasyonu ve biyoteknolojik uygulamalarda kullanılabilirliği. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 186, Adana, 2008.
- Assefa AD., Gebru GG., Tadesse A. Evaluation of acid and alkaline proteases on the growth performance of Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Journal of Aquaculture Research and Development*, 2020; 11(2): 1-7.
- Bayer EA., Shimon LJW., Shoham Y., Lamed R. Cellulosomes-structure and ultrastructure. *Journal of Structural Biology*, 1998;124:221-234.
- Baylan M., Mazı G., Gündoğdu S. Balık beslemede biyoteknolojik uygulamalar. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2015; 3(3): 112-116.
- Bhat MK. Cellulase and related enzymes in biotechnology. *Biotechnology Advances* 2000; 18(5): 355-383.
- Bhat MK., Bhat S. Cellulose degrading enzymes and their potential industrial applications. *Biotechnology Advances*, 1997; 15: 583-620.
- Bogut L., Opacak A., Stevic I. The influence of polyzymes added to the food on the growth of carp fingerlings (*Cyprinus carpio* L.). *Aquaculture* 1995; 129: 252.
- Demirkan E. Production, purification, and characterization of α -amylase by *Bacillus subtilis* and its mutant derivatives. *Turkish Journal of Biology* 2010; 35: 705-712.
- Dikel S. Su sıcaklığının balık yetiştiriciliğine etkisi. *Alinteri Journal of Agriculture Science* 2009; 16: 42-49.
- Fernandes AN., Thomas LH., Altaner CM., Callow P., Forsyth VT., Apperley DC., Kennedy CJ., Jarvis MC. Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011; 108(47): E1195–E1203.
- Gaur R., Tiwari S. Isolation, production, purification and characterization of an organic-solvent-thermostablealkalophilic cellulase from *Bacillus vallismortis* RG-07. *BMC Biotechnology* 2015; 15(19): 1-12.
- Haard NF. Specialty enzymes from marine organisms. *Food Technology* 1998; 52: 64–67.
- Hakamada Y., Koike K., Yoshimatsu T., Mori H., Kobayashi T., Ito S., Thermostable alkaline cellulase from an alkaliphilic isolate, *Bacillus* sp. KSM-S237. *Extremophiles* 1997; 1: 151-156.

- Haraldsson GG. The applications of lipases for modification of fats and oils, including marine oils. In: *Advances in Fisheries Technology and Biotechnology for Increased Profitability*, M.N. Voigt, J.R. Botta, (Ed.), Technomic Publishing, Lancaster 1990; 337–357.
- Harmsen D., Karch H. 16S rDNA for diagnosing pathogens: a living tree. *ASM News* 2004; 70: 19–24.
- Hendricks KJ., Bailey GS. Adventitious; toxin. *Fish nutrition (Second Ed.)*. Academic Press Inc. New York. USA. 1989; 605-651.
- Jayasekara S., Ratnayake R.. Microbial cellulases: An overview and application. *Intechopen.*, 2019; DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.84531>.
- Karademir G., Karademir B. Yem katkı maddesi olarak kullanılan biyoteknolojik ürünler. *Lalahan Hayvancılık. Araştırma. Enstitüsü Dergisi* 2003; 43(1): 61-74.
- Kılıçer HR. Yem katkısı selüloz enzimlerini üreten termofilik *Bacillus* suşlarının izolasyonu ve enzimlerin kısmi karakterizasyonu. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, 50, Osmaniye, 2014.
- Kim JY., Hur SH., Hong JH. Purification and characterization of an alkaline cellulase from a newly isolated alkalophilic *Bacillus* sp. HSH810. *Biotechnology Letters* 2005; 27: 313-316.
- Kimura M. A simple method for estimating evolutionary rate of base substitutions through comparative studies of nucleotide sequences. *Journal of Molecular Evolution* 1980; 16(2): 111-120.
- Kıran ÖE., Çömelekçioğlu U., Dostbil N. Bazı mikrobiyal enzimler ve endüstrideki kullanım alanları. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi* 2006; 9(1): 12-19.
- Kuhad R., Gupta R., Singh A. Microbial cellulases and their industrial applications. *Enzyme Research*. 2011; Article ID 280696:1-10.
- Kumar S., Stecher G., Tamura K. MEGA7: Molecular evolutionary genetics analysis version 7.0 for bigger datasets. *Molecular Biology and Evolution* 2016; 33(7): 1870-1874.
- Laemmli UK. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature* 1970; 227: 680-685.
- Lamed R., Bayer EA. The cellulosome concept exocellular/extracellular enzyme reactor centers for efficient binding and cellulolysis. *SEMS symp* 1998; 43, London Academic.
- Lenette EH., Ballows A., Hausler JWJR. Shadomy JH. *Manuel of Clinical Microbiology*. 1985; 4: 1149.
- Liang D., Effect of enzyme supplementation on the nutritive value of canola meal for broiler chickens. *Master thesis of Department of Animal Science. The University of Manitoba* 2000 Canada.
- Liming X., Xueliang S. High-yield cellulase production by *Trichoderma reesei* ZU-02 on corn cob residue. *Bioresource Technology* 2004; 91: 259-262.
- Lynd LR., Weimer PJ., Van-Zyl., WH., Pretorius IS. Microbial cellulose utilization: Fundamentals and biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 2002; 66: 506-577.

- Mawadza C., Kaul RH, Zvauya R., Mattiason B. Purification and characterization of cellulases produced by Two *Bacillus* Strains. *Journal of Biotechnology* 2000; 83: 177-187.
- Miller GL. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry* 1959; 31: 426- 428.
- Murashima K., Nishimura T., Nakamura Y., Kuga J., Moriya T., Simuda N. Purification and characterization of new endo-1, 4- β -D-glucanases from *Rhizopus oryzae*. *Enzyme Microbiology Biotechnology*. 2002; 30: 319–326.
- Nema N., Alamir L., Mohammad M. Partial purification and molecular weight determination of cellulase from *Bacillus cereus*. *International Food Research Journal* 2016; 23(2): 894-898.
- Niehaus F., Bertoldo C., Kahler M., Antranikian G. Extremophiles as a source of novel enzymes for industrial application. *App. Microbiol Biotechnol*. 1999; 51: 711-729.
- Özcan BD. *Bacillus subtilis*'e ait selülaz genlerinin *E.coli*'de klonlanması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Adana, 1998.
- Özcan N. Cloning and sequencing of a cellulose gene from *Fibrobacter succinoogenes* SD35. Aberdeen Üniversitesi Doktora Tezi, İngiltere, 1992.
- Purushotham P., Ho R., Zimmer J. Architecture of a catalytically active homotrimeric plant cellulose synthase complex. *Science*, 2020; 369(6507): 1089-1094.
- Ridla M., Uchida S. The effect of cellulase addition on nutritional and fermentation quality of barley straw silage. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences* 1993; 6(3): 383-388.
- Saha BC. Production, purification and properties of endoglucanase from a newly isolated strain of *Mucor circinelloides*. *Process Biochemistry*. 2004; 39: 1871-1876.
- Sang-Mok L., Koo YM. Pilot-scale production of cellulose using *Trichoderma reesei* Rut C-30 in fed-batch mode. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2001; 11(2): 229–233.
- Singh J., Batra N., Sobti RC. Purification and characterization of alkaline cellulase produced by a novel isolate, *Bacillus sphaericus* JS1. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 2004; 31: 51–56.
- Song X., Wang Q., Li L., Li B. Cellulose: Structure and properties. In *industrial applications of renewable biomass products* (pp. 1-31). 2019; Springer, Singapore.
- Stefánsson Stefánsson G., Steingrimsdóttir U. Application of enzymes for fish processing in Iceland present and future aspects, In *Advances in fisheries technology and biotechnology for increased profitability*. ed: Voigt M.N., Botta J.R., Technomic Publishing CO Lancaster 1990; 237–250.
- Sugumar V., Thirunavukarasu K., Muralisankar T. Enzymes in aquaculture: Current knowledge, challenges, and future perspectives. *Aquaculture International*, 2020; 28(3): 821-844.
- Woese CR. Bacterial evolution. *FEMS Microbiology Reviews* 1987; 51: 221–271.
- Woese CR., Weisburg WG., Hahn CM., Paster BJ., Zablen LB., Lewis BJ., Macke TJ., Ludwig W., Stackebrandt E. The phylogeny of the purple subgroup bacteria: the gamma subdivision. *Systematic. and Applied. Microbiology*. 1985; 6: 25–33.

Zverava EA., Fedorova TV., Kevbrin VV., Zhilina TN., Rabinovich ML. Cellulase activity of a haloalkaliphilic anaerobic bacterium, strain Z-7026. *Extremophiles* 2006; 10: 53-60.

Farklı Habitatlarda (Jips, Kireçtaşı, Serpantin) Yetişen Bitkilerde Bazı Ağır Metallerin (Ba, Cd, Co, Cr, Pb) Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Etem OSMA^{1*}, Tuğçe VAROL², Müjgan ELVEREN³

¹Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Erzincan, Türkiye

²Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan, Türkiye

³Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Erzincan, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0002-5250-8194>

²<https://orcid.org/0000-0001-7027-462X>

³<https://orcid.org/0000-0002-5250-8194>

*Sorumlu yazar: eosma@erzincan.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 29.11.2022

Kabul tarihi: 10.04.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Ağır metal

Serpantin

Jips

Kireçtaşı

ICP-MS

ÖZ

Bu çalışmada, Erzincan il sınırları içerisinde farklı habitatlarda (jips, kireçtaşı, serpantin) yetişen 25 bitki türü (Jips; *Ebenus macrophylla* Jaub and Spach., *Gypsophila lepidioides* Boiss., *Linum flavum* L., *Onobrychis nitida* Boiss., *Paracaryum stenolophum* Boiss., *Psephellus recepii* Wagenitz & Kandemir, *Tanacetum heterotomum* (Bornm.) Grierson, *Verbascum alyssifolium* Boiss.), Kireçtaşı; *Alkanna megacarpa* DC., *Alyssum sibiricum* Willd., *Anthemis sp.*, *Astragalus sp.*, *Chrysophthalmum montanum* (DC.) Boiss, *Ebenus laguroides* Boiss., *Genista aucheri* Boiss., *Pelargonium endlicherianum* Fenzl., *Stachys sparsipilosa* R. Bhattacharjee & Hub-Mor.) Serpantin; *Artemisia squamata* L., *Consolida olopetala* (Boiss.) Hayek, *Convolvulus pseudoscammia* C. Koch., *Erysimum pulchellum* Willd., *Fumana aciphylla* Boiss., *Gladiolus halophilus* Boiss. & Heldr., *Hypericum thymbrifolium* Boiss & Noé, *Salvia indica* L.) ile çalışılmıştır. Çalışma kapsamında farklı bitkilerde ve yetiştikleri topraklarda metal (Cd, Cr, Pb, Co, Ba) konsantrasyonları belirlenmiştir. Toplanan bitkilerin çiçek, yaprak ve kök kısımları ile yetiştikleri habitatların toprakları laboratuvarında ön işlemlerden geçirilmiştir. Sonrasında hazırlanan örneklerdeki metal konsantrasyonu ICP-MS' te analiz edilmiştir. Elde edilen bitki ve toprak verileri istatistiksel olarak değerlendirilerek, habitatlar arasındaki farklılıklar belirlenmiştir. Bitkinin generatif ve vejetatif kısımlarında metal konsantrasyonu bakımından farklılıklar olduğu tespit edilmiştir.

Determination of Concentration of Some Heavy Metals (Ba, Cd, Co, Cr, Pb) in Plants Growing from Different Habitats (Gypsum, Limestone, Serpentine)

Research Article

Article History:

Received: 29.11.2022

Accepted: 10.04.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Heavy metal

Gypsum

Limestone

Serpentine

ICP-MS

ABSTRACT

In this study, 25 plant species growing in different habitats (gypsum, limestone, serpentine) (Gypsum; *Ebenus macrophylla* Jaub and Spach., *Gypsophila lepidioides* Boiss., *Linum flavum* L., *Onobrychis nitida* Boiss., *Paracaryum stenolophum* Boiss., *Psephellus recepii* Wagenitz & Kandemir, *Tanacetum heterotomum* (Bornm.) Grierson, *Verbascum alyssifolium* Boiss.), (Limestone; *Alkanna megacarpa* DC., *Alyssum sibiricum* Willd., *Anthemis sp.*, *Astragalus sp.*, *Chrysophthalmum montanum* (DC.) Boiss, *Ebenus laguroides* Boiss., *Genista aucheri* Boiss., *Pelargonium endlicherianum* Fenzl., *Stachys sparsipilosa* R. Bhattacharjee & Hub-Mor.) Serpentine; *Artemisia squamata* L., *Consolida olopetala* (Boiss.) Hayek, *Convolvulus pseudoscammia* C. Koch., *Erysimum pulchellum* Willd., *Fumana aciphylla* Boiss., *Gladiolus halophilus*

Boiss. & Heldr., *Hypericum thymbrifolium* Boiss & Noé, *Salvia indica* L.) in Erzincan were studied. Within the scope of the study, metal (Cd, Cr, Pb, Co, Ba) concentrations were determined in different plants and the soils they grow. The flower, leaf and root parts of the collected plants and the soils of the habitats they grow were pre-treated in the laboratory. The metal concentration in the samples prepared afterwards was analyzed in ICP-MS. The obtained plant and soil data were evaluated statistically and the differences between the habitats were determined. It has been determined that there are differences in terms of concentration metal in the generative and vegetative parts of the plant.

To Cite: Osma E., Varol T., Elveren M. Farklı Habitatlarda (Jips, Kireçtaşı, Serpantin) Yetişen Bitkilerde Bazı Ağır Metallerin (Ba, Cd, Co, Cr, Pb) Konsantrasyonunun Belirlenmesi. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2):1562-1578.

1. Giriş

Metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunmaktadır. Toprakta, kayalarda, hayvanlar ve bitkilerde mevcuttur. Metaller, gaz formunda, suda çözünebilen iyonlar halinde, kum, toprak ve kayalarda mineraller veya tuzlar şeklinde olabilmektedir. Hem doğal hem de antropojenik olaylar vasıtasıyla metaller ekosistemlere yayılabilme potansiyeline sahiptirler (Patterson, 1971). Yer kabuğunda, okyanuslarda ve atmosferde 92 tane element doğal olarak yer almaktadır (Elveren ve Osma, 2021). Bu elementler içerisinde yer alan ağır metaller, atomik yoğunluğu 5 g/cm³'ten fazla olan ve düşük konsantrasyonlarda bile zehirli etki gösterebilen metalleri ifade etmektedir (Nriagu ve Pacyna, 1988; Ferner, 2001; Nolan, 2003; Manteca-Bautista ve ark, 2022). Ağır metaller, Fe, Zn, Mn, Cu, Ni, Mo ve Co gibi canlılar için gerekli olan ve Cr, Cd, Hg ve Pb canlılar için gereksiz olan geçiş metalleridir (Marschner, 2016; Bautista ve ark, 2022). Ağır metaller, yer kabuğunun doğal bileşenleri olup bozulmadıkları ve yok edilmediklerinden dolayı kalıcı çevresel kirleticilerdir. Küçük miktarlarda gıda, hava ve su yoluyla canlıların vücut sistemine girerler ve belirli bir süre içerisinde biyolojik olarak birikebilmektedirler (Aradhi ve ark., 2009; Laishram ve Kshetrimayum, 2019). Su, toprak ve atmosferde farklı miktarlarda var olabilen ağır metaller belirli seviyenin üstüne çıktığında çevre kirliliğine sebep olabilmektedir. Ağır metallerin çevrede ciddi biçimde birikime neden olması, canlılar için önemli ölçüde tehlikeye yol açmaktadır (Munzuroğlu ve Zengin 2004). Ağır metallerin insan ve çevre üzerindeki etkilerinin izlenmesine yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar daha çok Pb, Ni, Cd, Cr ve Co gibi ağır metaller üzerinde yoğunlaşmıştır (Sevik ve ark., 2020; Karacocuk ve ark., 2021). Baryum (Ba) sanayide birçok ürünün üretiminde rol almaktadır. Ba tehlikeli metallerden biridir ve tüm baryum bileşikleri toksiktir. Bu nedenle, Ba konsantrasyonundaki değişimin izlenmesi önemlidir (Aktaş, 2019; Çetin ve Jawed, 2022).

Toprağın özellikle fiziko-kimyasal yapısının bitki performansı ve dağılımı üzerindeki etkisi oldukça önemlidir. Topraktaki metallerin konsantrasyonu jeolojik şartlara bağlıdır. Toprağı oluşturan oluşumlar ve süreçler, elementlerin konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Alloway, 1990; Salonen ve Korkka, 2007). Serpantinli topraklar, kimyasal bileşimi yönünden bitkiler için ekstrem ortamlardır. Bu topraklar, düşük bir Ca:Mg oranı ile karakterize edilmektedir. Genellikle düşük su tutma kapasitesi ile Co, Cr ve Ni gibi yüksek ağır metal konsantrasyonlarına sahiptir (Brady

ve ark., 2005; Harrison ve Rajakaruna, 2011; Meindl ve ark., 2021). Bu özelliklere sahip edafik koşullarda, serpantin ekosistemlere uyum sağlamış bitkiler dağılım göstermektedir (Kazakou ve ark, 2008). Çoğu ağır metale toleranslı olan bitkiler (hiperakümülatörler), bu metalleri yer üstü dokularında biriktirebilme özelliğine sahiptir (DeHart ve ark., 2014; Meindl ve ark., 2021). Jips, kristal halde su ihtiva eden kalsiyum sülfat ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ya da su ihtiva etmeyen anhidrit (CaSO_4) şeklindedir (Alphen ve Romero, 1971; Herrero ve Porta, 2000; Özdeniz ve ark, 2016). Birkaç yüz metre derinlere gömülmelerde jips suyunu kaybederek anhidrite, derinlerdeki anhidritler de yükselmelerle yüzeye yakın konumlara geldiğinde bünyelerine su alarak jipse dönüşür (Verheye ve Boyadgiev, 1997; Özdeniz ve ark, 2016). Jips içeren topraklar organik madde bakımından fakirdir. Toprakta jips miktarı arttıkça katyon değişim kapasitesi azalmaktadır. Bu habitatlarda Ca konsantrasyonu yüksek olduğundan K ve Mg alınımını önlemektedir. Dolayısıyla jipsli alanlarda yetişen bitkilerin dokularında Ca:Mg oranı yüksektir (Özdeniz ve ark, 2016).

Yapılan bu çalışma ile farklı habitatlarda (jips, kireçtaşı ve serpantin) alanları temsil edecek şekilde toplamda 25 tane bitkinin kök, yaprak ve çiçek kısımlarında metal analizleri yapılmış ve habitatlar arasındaki farklılıklar tespit edilmeye çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Erzincan, Doğu Anadolu bölgesinin Yukarı Fırat Bölümünde yer almaktadır. Fitocoğrafik açıdan İran-Turan Bölgesi'nin sınırları içerisinde olmasının yanında Avrupa- Sibiryaya Flora Bölgesine yakın olma özelliğine sahiptir. Anadolu Çaprazı (Diyagonalı)'nın üzerinde yer alması sebebiyle yüksek bitki çeşitliliği bulundurmaktadır (Kandemir ve ark., 2022). Özellikle endemik bitkilerin baskın olduğu jeolojik açıdan farklı üç formasyon bulunmaktadır. Bunlar, Munzur Dağları'nın oluşturduğu "kireçtaşı", kuzeydeki sıradağları içerisinde bulunduran bölgelerdeki "serpantin", İliç ve Kemah ilçeleri çevresinde yer alan "jipsli" habitatlardır (Kandemir ve ark, 2022). Kemah-İliç karayolundan itibaren Yahşiler Köyü'ne doğru 3. km de yer alan ve tamamen beyaz ve kristalize olmuş alanlar (37S 484606 E, 4381349 N, 1320 m), Kemaliye Kocaçimen Köyü (37S 459829 E, 4349479 N, 1334 m) ile Eriç köyü kireçtaşı kayalıklarından (37S 489450 E, 4373384 N, 1336 m) ve Kemah Yücebelen Köyü çevresindeki (37S 492090 E, 4372902 N, 1461 m) serpantin bölgeleri çalışma alanı olarak belirlenmiştir (Şekil 1.).

Jipsli habitatlarda yetişen bitkiler, miktarı fazla olan Ca, Mg ve S gibi elementleri, bu topraklarda miktarı az olan N ve P gibi mineral besin elementlerini biriktirebilme özelliğine sahiptirler (Palacio ve ark, 2007). Serpantin alanlarda ise mikrofil, sklerofil ve dikenli gövde yapısına sahip bitkiler geliştirmektedir. Bu türler, düşük miktarda Ca seviyelerine, Mg ve Ni elementlerinin yüksek miktarına karşı oldukça toleranslıdır (Özdeniz ve ark, 2017). Bu çalışmada serpantin, jips ve kireçtaşı bölgelerinde yetişen farklı familyalara sahip bitki örnekleri seçilmiştir. Jips (*Ebenus macrophylla* Jaub and Spach., *Gypsophila lepidioides* Boiss., *Linum flavum* L., *Onobrychis nitida* Boiss., *Paracaryum stenolophum* Boiss., *Psephellus recepii* Wagenitz & Kandemir, *Tanacetum heterotomum* (Bornm.)

Grierson, *Verbascum alyssifolium* Boiss.), Kireçtaşı *Alkanna megacarpa* DC., *Alyssum sibiricum* Willd., *Anthemis* sp., *Astragalus* sp., *Chrysophthalmum montanum* (DC.) Boiss, *Ebenus laguroides* Boiss., *Genista aucheri* Boiss., *Pelargonium endlicherianum* Fenzl., *Stachys sparsipilosa* R. Bhattacharjee & Hub-Mor.) ve Serpantin (*Artemisia squamata* L., *Consolida olopetala* (Boiss.) Hayek, *Convolvulus pseudoscammia* C. Koch., *Erysimum pulchellum* Willd., *Fumana aciphylla* Boiss., *Gladiolus halophilus* Boiss.& Heldr., *Hypericum thymbrifolium* Boiss & Noé, *Salvia indica* L.) habitatlarına özgü ve bu bölgelerde yetişebilen farklı familyalara ait bitkilerden 25 tanesi alanı temsil edecek miktarda aynı dönemlerde toplanmıştır. Örneklerin habitatlara özgü olmasına dikkat edilmiştir.



Şekil 1. Çalışma alanı

Toplanan bitki örnekleri laboratuvar ortamında çiçek (petaller), yaprak ve kök şeklinde ayrılmıştır. Başlangıçta bitki örnekleri, etüvde 80 °C’de 1 gün süresince kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan numuneler, toz haline getirildikten sonra 1.5 mm’lik elek ile elenmiştir (Osma ve ark., 2016; Yavuzer ve Osma, 2018). Toprak numuneleri, çalışılan habitatların yüzey kısmı döküntülerden temizlenerek 10 cm’ lik derinlikten poşetlenmiştir. Numuneler, kontaminasyona karşı korunacak biçimde farklı noktalardan yaklaşık 300 g dolayında poşetlere alınmıştır. Sonrasında toprak örnekleri laboratuvarda hava kurusu ile kurutulduktan sonra 1.5 mm’lik elekten geçirilmiştir (Yavuzer ve Osma, 2018). Bitki ve toprak numunelerinden 0,5 g tartılarak mikrodalga kapları içerisine konulmuştur. Bitki numuneleri üzerine 2 ml H₂O₂ %30, 6 ml HNO₃ %65 eklenirken, toprak numuneleri üzerine 9 ml HCl %37, 3 ml HNO₃ %65 oranlarında ilave edilmiştir. Örnekler, 10 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda

homojenizasyonu sağlanmıştır. Kaplar, mikrodalgaya yerleştirildikten sonra 15 dakika 2000 °C ve 45 bar basınca kadar asit ortamda çözündürülmüştür. Kap içerisinde yakılan numuneler balon jodede 50 ml' ye tamamlanmıştır. 50 ml olan örneklerden teflon filtre ile 10 ml çekilmiştir. Son olarak, örneklerin ağır metal konsantrasyonlarını tespit etmek için örnekler falkon tüplere yerleştirilmiştir ve ICP-MS cihazında metal konsantrasyonu belirlenmiştir (Yavuzer ve Osmalı, 2018). Yapılan çalışmada elde edilen veriler SPSS 22 İstatistik Programı'nda değerlendirilmiştir. İstatistiki hesaplamalarda ve kıyaslamalarda $p \leq 0.05$ anlamlı olarak kabul edilmiştir. Elde edilen veriler, %95'lik güven aralığında ANOVA testi ve çoklu karşılaştırmalarda örnekler arasındaki farklılıklar S-N-K ve Tukey's B ile tespit edilmiştir (Elveren ve Osmalı, 2022). Fitoremediasyon yönteminde bitkileri kullanabilmek için BCF ve TF değerleri hesaplanmaktadır. Bitkilerde metal alınımının büyüklüğü, Biriktirme Faktörü (Bioconcentration factor, BCF) şeklinde değerlendirilmektedir. Biriktirme faktörü bitkideki ağır metal derişiminin, topraktaki ağır metal derişimine oranlanması sonucu elde edilmektedir (Ladislas ve ark., 2012; Kılıç ve Ortakçılı, 2021).

Biyokümülyasyon faktörü (BCF) = Hasat edilen bitkideki ağır metal derişimi/Toprak ağır metal derişimi

Bulgular ve Tartışma

Bu çalışma doğal ortamlarda yapılmıştır. Çalışılan alanlarda Ba, Cd, Co, Cr, Pb metallerinin konsantrasyonunu tespit edilerek habitatlar arasındaki farklılıklar belirlenmiştir. Ba konsantrasyonu için, habitatlar arasında farklı veriler elde edilmiştir. Baryumun en fazla değerleri çiçekte ($52,47 \pm 1,96$ µg/g dw), kökte ($289,77 \pm 2,74$ µg/g dw) ve yaprakta ($201,00 \pm 1,98$ µg/g dw) kireçtaşı bölgesinde yetişen *Alkanna megacarpa* DC. bitkisinde görülmüştür. Toprak örnekleri incelendiğinde, Ba konsantrasyonu en fazla kireçtaşı habitatlarında olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1). Genel olarak, Cd konsantrasyonu kireçtaşı bölgesinde yetişen bitkilerde ve toprakta yüksektir. Kadmiyum, en yüksek değere jipsli bölgelere özgü endemik *Gypsophila lepidioides* Boiss. bitki türünde sahip olduğu görülmüştür. Yapılan istatistiksel değerlendirmelerde lokaliteler arasında güçlü yönde anlamlı farklılıkların olduğu belirlenmiştir (Tablo 2). Co konsantrasyonunun, özellikle serpantin bölgesinden toplanan örneklerde daha fazla olduğu gözlenmiştir. En fazla Kobalt konsantrasyonu, çiçekte ($28,08 \pm 4,29$ µg/g dw) *Fumana aciphylla* Boiss., yaprakta ($9,99 \pm 0,34$ µg/g dw) *Verbascum alyssifolium* Boiss., (kökte $31,24 \pm 1,52$ µg/g dw) *Anthemis* sp. bitki türlerinde belirlenmiştir. Toprakta Co konsantrasyonu serpantin alanlarda çok daha fazla olduğu görülmüştür. Her bir habitatta yetişen bitkilerde yapılan istatistiksel değerlendirmelerde Co elementi bakımından güçlü yönde anlamlı farklılıkların olduğu gözlenmiştir (Tablo 3). Cr konsantrasyonu, genelde bitkilerin kök kısmında çiçek ve yapraklara göre daha fazla olduğu görülmüştür. Cr, bitki kısımları içerisinde çiçekte ($316,27 \pm 49,55$ µg/g dw) serpantin bölgede yetişen *Fumana aciphylla* Boiss. en yüksek değere sahiptir. Toprakta Cr, ($323,795 \pm 14,60$ µg/g dw) en fazla serpantin bölgesindedir. 3 farklı habitatta yetişen bitkilerde ayrı istatistik değerlendirmeler yapılmış olup her bir lokasyonda yetişen bitkilerde Cr metali

bakımından anlamlı farklılıkların olduğu gözlenmiştir (Tablo 4). Pb konsantrasyonu, kireçtaşı bölgeden toplanan toprakta daha yüksektir. Kurşun, bitkilerde en yüksek değere serpantin bölgelerde yetişen *Fumana aciphylla* Boiss., ve *Erysimum pulchellum* Willd. bitki türlerinde sahip olduğu görülmüştür. Veriler incelendiğinde lokaliteler arasında güçlü yönde anlamlı farklılıkların olduğu tespit edilmiştir (Tablo 5).

BCF çalışılan metaller için ayrı ayrı hesaplanmıştır. BCF değerleri bitkilerde metal birikimini ve fitoremediasyon potansiyelini tespit etmek için kullanılmaktadır. $BCF > 1$ bitkinin metal akümülatörü olduğunu göstermektedir (Fellet ve ark. 2014). Buna göre çalışılan bitkilerin biyokonsantrasyon faktörleri incelendiğinde Ba metalinin *Salvia indica* L. ($BCF=3,69$) ve *Erysimum pulchellum* Willd. ($BCF=1,73$) Cd elementinin *Erysimum pulchellum* Willd. ($BCF=4,95$) serpantin alanlarda yetişen bitkilerde yüksek olduğu görülmüştür. Jipsli habitatlarda yetişen *Verbascum alyssifolium* Boiss. Co ($BCF=2,39$) ve Cr ($BCF=2,63$) olduğu tespit edilmiştir. Biyokonsantrasyon faktör değeri kireçtaşı habitatlarında yetişen *Anthemis* sp. bitki türünde Co ($BCF=1,32$) ve Cr ($BCF=1,63$) olarak belirlenmiştir (Tablo 6.). Bu çalışmada elde edilen metal verileri incelendiğinde Cr konsantrasyonu, bitkilerde ($5-30 \mu\text{g/g dw}$) ve toprakta ($5-100 \mu\text{g/g dw}$) olması gereken sınır değerlerinin üzerinde olduğu çalışılan bazı bitki türlerinde görülmüştür (Ross, 1994; Kabata-Pendias ve Pendias, 2000). Kobalt bazı bitkilerin farklı kısımlarında ($0,1-0,6 \mu\text{g/g dw}$) yüksek olduğu belirlenmiştir. Özellikle *Fumana aciphylla* Boiss., bitkisine ait çiçeklerde krom ve kobalt konsantrasyonu olması gereken sınır değerlerinden oldukça yüksektir. Cd ve Pb konsantrasyonu, bitkilerde ($0,01-2,4$) ($5-10 \mu\text{g/g dw}$) ve topraklarda ($0,01-2 \mu\text{g/g dw}$) ($2-300 \mu\text{g/g dw}$) normal sınır değerleri içerisindedir (Ross, 1994; Kabata-Pendias ve Pendias, 2000). Yapılan bu çalışmada elde edilen Ba konsantrasyonu, bitkilerde özellikle kök kısmında olması gereken değerler ($4-50 \mu\text{g/g dw}$) üzerinde olup toprakta ($15-3,500 \mu\text{g/g dw}$) normal değerler içerisindedir. Çalışılan bitkilerin çiçek, yaprak ve kök kısımları habitatlara göre istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Jips, kireçtaşı ve serpantin alanlarında bitkilerin yaprak kısımlarında Kadmiyum ve Baryum metali bakımından farklı olmayıp diğer metallerde farklılık olduğu görülmüştür. Kadmiyum ve Krom metallerinin bitkilerin kök kısmında çalışılan habitatlarda farklılık göstermediği tespit edilmiştir (Tablo 7).

Literatür incelendiğinde metaller ile ilgili çalışmaların daha çok çevre kirliliğinin olduğu alanlarda yapıldığı bilinmektedir. Doğal alanlarda metal birikimi ile ilgili yapılan çalışmalar oldukça az sayıdadır. Bu çalışmada elde edilen veriler daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen veriler ile karşılaştırılmıştır. Reeves ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada Kızıldağ'da (Çamlık, Konya) serpantin alanlardan toplanan bitkilerin yapraklarında element konsantrasyonlarını tespit etmişlerdir. Bitki yapraklarında Cr ($0,4-4,7 \mu\text{g/g dw}$) ve Co ($0,1-9,6 \mu\text{g/g dw}$) değerleri arasında veriler elde etmişler olup bu çalışmada elde edilen veriler ile genel olarak benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Lazaro ve ark. (2006), Ghaderian and Baker (2007), Hsiao ve ark. (2007) yaptıkları çalışmalarda serpantin

bölgelerde yetişen bitkilerde Cr elementi ile ilgili elde ettikleri veriler, bu çalışmada elde edilen veriler ile örtüştüğü görülmüştür. Konya'nın Kızıldağ bölgesinde yer alan serpantin habitatlardan toplanan bitki kısımları ile yetiştikleri topraklarda elde edilen Cr ve Co konsantrasyonu bu çalışmada elde edilen veriler ile paraleldir (Aksoy ve ark. 2015). Kayseri ilinin Yahyalı ilçesinde bulunan serpantin habitatlardan topladıkları bitkilerin yer altı ve yer üstü kısımları ile yetiştikleri topraklarda yapılan element analizlerinde elde etmiş oldukları Cr konsantrasyonu bu çalışmada elde edilen veriler ile örtüşmektedir (Çelik ve ark. 2018). Osmar and Kandemir (2014) yaptıkları çalışmada elde ettikleri veriler ile bu çalışmada elde edilen verilerin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir.

Tablo 1. Farklı habitatlarda yetişen bitki ve topraklarda Ba konsantrasyonu (*p<0.05; **p<0.01; ***p<0.001 anlamlılık).

Habitat	Bitki türü	Çiçek		Yaprak		Kök		Toprak	
	<i>Gypsophila lepidioides</i> Boiss.	4,25	± 0,63 ^a	10,36	± 0,06 ^a	32,35	± 0,32 ^c		
	<i>Onobrychis nitida</i> Boiss.	14,00	± 0,68 ^c	5,86	± 0,10 ^a				
	<i>Paracaryum stenolophum</i> Boiss.	3,65	± 1,16 ^a	149,59	± 0,57 ^e	88,22	± 1,29 ^g		
	<i>Psephellus recepii</i> Wagenitz & Kandemir	2,17	± 0,05 ^a	23,14	± 4,87 ^c	7,75	± 0,21 ^a	136,57	± 1,31 ^b
	<i>Ebenus macrophylla</i> Jaub and Spach	3,52	± 0,07 ^a	6,52	± 0,03 ^a	36,94	± 0,83 ^d		
	<i>Tanacetum heterotomum</i> (Bornm.) Grierson	15,44	± 1,19 ^c	35,09	± 0,95 ^d	43,43	± 0,62 ^f		
	<i>Verbascum alyssifolium</i> Boiss.	4,29	± 0,16 ^a	17,73	± 0,34 ^b	24,93	± 0,54 ^b		
Jips	<i>Linum flavum</i> L.	7,69	± 0,17 ^b	26,44	± 1,85 ^c	39,14	± 0,62 ^e		
	<i>Alkanna megacarpa</i> DC.	52,47	± 1,96 ^f	201,00	± 1,98 ^f	289,77	± 2,74 ^h		
	<i>Alyssum sibiricum</i> Willd.	33,86	± 1,32 ^e	19,38	± 0,12 ^c	44,84	± 1,61 ^e		
	<i>Genista aucheri</i> Boiss.	7,96	± 0,44 ^c	5,89	± 0,04 ^a	7,08	± 0,23 ^a		
	<i>Pelargonium endlicherianum</i> Fenzl.	24,92	± 1,47 ^c	26,83	± 0,16 ^e	77,71	± 0,85 ^g		
	<i>Stachys sparsipilosa</i> R.Bhattacharjee & Hub.Mor.	9,26	± 0,34 ^c	8,68	± 1,93 ^a	54,97	± 0,83 ^f	297,82	± 22,65 ^c
	<i>Anthemis</i> sp.	9,72	± 0,45 ^c	16,53	± 0,28 ^c	32,01	± 1,29 ^d		
	<i>Astragalus</i> sp.	4,80	± 0,41 ^b	27,41	± 0,23 ^e	25,31	± 0,52 ^c		
	<i>Chrysophthalmum montanum</i> (DC.) Boiss.	1,78	± 0,02 ^a	12,52	± 0,52 ^b	19,67	± 2,41 ^b		
Kireçtaşı	<i>Ebenus laguroides</i> Boiss.	11,16	± 0,48 ^c	23,21	± 0,18 ^d	46,06	± 1,31 ^e		
	<i>Convolvulus pseudoscammia</i> C. Koch.	1,64	± 0,07 ^a	8,48	± 0,06 ^a	23,92	± 3,58 ^c		
	<i>Artemisia squamata</i> L.	2,66	± 0,14 ^{ab}	8,26	± 0,10 ^a	10,11	± 0,35 ^a		
	<i>Erysimum pulchellum</i> Willd.	14,34	± 0,61 ^c	51,70	± 9,83 ^c	54,90	± 0,48 ^d		
	<i>Hypericum thymbrifolium</i> Boiss & Noé	6,56	± 0,17 ^b	8,09	± 0,17 ^a	17,04	± 0,32 ^b	31,66	± 1,57 ^a
	<i>Fumana aciphylla</i> Boiss.	25,28	± 3,24 ^d	28,52	± 0,08 ^b	20,80	± 0,37 ^{bc}		
	<i>Gladiolus halophilus</i> Boiss.& Heldr.	4,54	± 0,06 ^{ab}	62,06	± 0,18 ^d	23,92	± 0,56 ^c		
	<i>Salvia indica</i> L.	17,44	± 0,05 ^c	104,88	± 0,75 ^e	116,94	± 1,26 ^e		
Serpantin	<i>Consolida olopetala</i> (Boiss.) Hayek	5,32	± 0,06 ^{ab}	9,28	± 0,24 ^a	10,92	± 0,31 ^a		

Tablo 2. Farklı habitatlarda yetişen bitki ve topraklarda Cd konsantrasyonu (*p<0.05; **p<0.01; ***p<0.001 anlamlılık).

Habitat	Bitki türü	Çiçek			Yaprak			Kök			Toprak		
	<i>Gypsophila lepidioides</i> Boiss.	0,33	±	0,06 ^c	0,82	±	0,01 ^d	0,37	±	0,00 ^e	0,34	±	0,00 ^b
	<i>Onobrychis nitida</i> Boiss.	0,05	±	0,00 ^{ab}	0,10	±	0,01 ^b						
	<i>Paracaryum stenolophum</i> Boiss.	0,15	±	0,05 ^b	0,18	±	0,00 ^c	0,11	±	0,00 ^a			
	<i>Psephellus recepii</i> Wagenitz & Kandemir	0,06	±	0,00 ^{ab}	0,13	±	0,02 ^b	0,12	±	0,00 ^a			
	<i>Ebenus macrophylla</i> Jaub and Spach	0,03	±	0,00 ^a	0,02	±	0,00 ^a	0,14	±	0,00 ^b			
	<i>Tanacetum heterotomum</i> (Bornm.) Grierson	0,04	±	0,00 ^{ab}	0,12	±	0,00 ^b	0,25	±	0,00 ^d			
	<i>Verbascum alyssifolium</i> Boiss.	0,02	±	0,00 ^a	0,05	±	0,00 ^a	0,12	±	0,00 ^a			
Jips	<i>Linum flavum</i> L.	0,05	±	0,00 ^{ab}	0,02	±	0,01 ^a	0,22	±	0,00 ^c			
	<i>Alkanna megacarpa</i> DC.	0,08	±	0,01 ^c	0,07	±	0,00 ^c	0,33	±	0,00 ^e	1,21	±	0,02 ^c
	<i>Alyssum sibiricum</i> Willd.	0,10	±	0,01 ^d	0,03	±	0,00 ^{ab}	0,31	±	0,01 ^e			
	<i>Genista aucheri</i> Boiss.	0,04	±	0,00 ^b	0,01	±	0,00 ^a	0,02	±	0,00 ^a			
	<i>Pelargonium endlicherianum</i> Fenzl.	0,11	±	0,02 ^d	0,04	±	0,00 ^b	0,11	±	0,00 ^{bc}			
	<i>Stachys sparsipilosa</i> R.Bhattacharjee & Hub.Mor.	0,02	±	0,01 ^b	0,10	±	0,01 ^d	0,05	±	0,00 ^{ab}			
	<i>Anthemis</i> sp.	0,16	±	0,00 ^e	0,31	±	0,01 ^e	0,17	±	0,01 ^d			
	<i>Astragalus</i> sp.	0,03	±	0,00 ^b	0,06	±	0,00 ^c	0,14	±	0,00 ^{cd}			
	<i>Chrysophthalmum montanum</i> (DC.) Boiss.	0,20	±	0,00 ^f	0,55	±	0,01 ^f	0,63	±	0,05 ^f			
Kireçtaşı	<i>Ebenus laguroides</i> Boiss.	0,01	±	0,00 ^a	0,01	±	0,00 ^a	0,08	±	0,00 ^{bc}			
	<i>Convolvulus pseudoscammia</i> C. Koch.	0,00	±	0,00 ^a	0,03	±	0,00 ^a	0,10	±	0,03 ^b	0,22	±	0,01 ^a
	<i>Artemisia squamata</i> L.	0,00	±	0,00 ^a	0,02	±	0,00 ^a	0,05	±	0,00 ^a			
	<i>Erysimum pulchellum</i> Willd.	0,37	±	0,01 ^e	0,80	±	0,13 ^b	1,09	±	0,01 ^e			
	<i>Hypericum thymbrifolium</i> Boiss & Noé	0,03	±	0,00 ^c	0,02	±	0,00 ^a	0,06	±	0,01 ^a			
	<i>Fumana aciphylla</i> Boiss.	0,07	±	0,01 ^d	0,12	±	0,00 ^a	0,19	±	0,00 ^d			
	<i>Gladiolus halophilus</i> Boiss.& Heldr.	0,01	±	0,00 ^{ab}	0,01	±	0,00 ^a	0,03	±	0,00 ^a			
	<i>Salvia indica</i> L.	0,03	±	0,00 ^{bc}	0,05	±	0,00 ^a	0,04	±	0,00 ^a			
Serpantin	<i>Consolida olopetala</i> (Boiss.) Hayek	0,04	±	0,00 ^c	0,03	±	0,00 ^a	0,13	±	0,00 ^c			

Tablo 3. Farklı habitatlarda yetişen bitki ve topraklarda Co konsantrasyonu (*p<0.05; **p<0.01; ***p<0.001 anlamlılık).

Habitat	Bitki türü	Çiçek		Yaprak		Kök		Toprak	
	<i>Gypsophila lepidioides</i> Boiss.	1,79	± 0,26 ^d	2,43	± 0,05 ^d	2,05	± 0,02 ^b		
	<i>Onobrychis nitida</i> Boiss.	1,05	± 0,06 ^{bc}	0,67	± 0,01 ^{ab}				
	<i>Paracaryum stenolophum</i> Boiss.	0,98	± 0,23 ^{bc}	2,34	± 0,07 ^d	2,25	± 0,04 ^b		
	<i>Psephellus recepii</i> Wagenitz & Kandemir	0,34	± 0,02 ^a	0,55	± 0,02 ^{ab}	0,83	± 0,02 ^a	11,13	± 0,15 ^a
	<i>Ebenus macrophylla</i> Jaub and Spach	0,64	± 0,02 ^{ab}	0,91	± 0,01 ^b	5,19	± 0,16 ^c		
	<i>Tanacetum heterotomum</i> (Bornm.) Grierson	1,35	± 0,15 ^c	1,67	± 0,12 ^c	2,35	± 0,05 ^b		
	<i>Verbascum alyssifolium</i> Boiss.	5,37	± 0,14 ^e	9,99	± 0,34 ^e	26,66	± 0,51 ^d		
Jips	<i>Linum flavum</i> L.	1,92	± 0,04 ^d	0,37	± 0,01 ^a	4,81	± 0,08 ^c		
	<i>Alkanna megacarpa</i> DC.	3,46	± 0,60 ^b	1,22	± 0,01 ^b	9,78	± 0,30 ^c		
	<i>Alyssum sibiricum</i> Willd.	5,06	± 0,41 ^b	0,29	± 0,01 ^a	6,27	± 0,52 ^b		
	<i>Genista aucheri</i> Boiss.	0,81	± 0,10 ^a	0,23	± 0,00 ^a	0,54	± 0,02 ^a		
	<i>Pelargonium endlicherianum</i> Fenzl.	1,92	± 0,11 ^b	0,38	± 0,02 ^a	0,96	± 0,02 ^a		
	<i>Stachys sparsipilosa</i> R.Bhattacharjee & Hub.Mor.	0,54	± 0,02 ^a	0,27	± 0,01 ^a	1,98	± 0,03 ^a	23,62	± 0,42 ^b
	<i>Anthemis sp.</i>	4,40	± 0,41 ^b	3,96	± 0,08 ^d	31,24	± 1,52 ^d		
	<i>Astragalus sp.</i>	3,63	± 1,29 ^b	3,18	± 0,11 ^c	6,02	± 0,13 ^b		
	<i>Chrysophthalmum montanum</i> (DC.) Boiss.	0,30	± 0,01 ^a	1,20	± 0,06 ^b	1,68	± 0,09 ^a		
Kireçtaşı	<i>Ebenus laguroides</i> Boiss.	0,53	± 0,03 ^a	1,27	± 0,05 ^b	1,62	± 0,06 ^a		
	<i>Convolvulus pseudoscammania</i> C. Koch.	2,18	± 0,07 ^a	3,01	± 0,16 ^b	7,52	± 1,03 ^c		
	<i>Artemisia squamata</i> L.	1,75	± 0,30 ^a	1,08	± 0,01 ^a	3,06	± 0,14 ^a		
	<i>Erysimum pulchellum</i> Willd.	1,19	± 0,05 ^a	3,09	± 0,98 ^b	2,74	± 0,05 ^a		
	<i>Hypericum thymbrifolium</i> Boiss & Noé	9,57	± 0,79 ^b	9,73	± 1,08 ^c	26,84	± 0,69 ^e	61,75	± 2,04 ^c
	<i>Fumana aciphylla</i> Boiss.	28,08	± 4,29 ^c	1,82	± 0,05 ^{ab}	5,08	± 0,13 ^b		
	<i>Gladiolus halophilus</i> Boiss.& Heldr.	1,74	± 0,04 ^a	0,68	± 0,01 ^a	20,67	± 0,58 ^d		
	<i>Salvia indica</i> L.	1,39	± 0,02 ^a	9,65	± 0,28 ^c	8,45	± 0,19 ^c		
Serpantin	<i>Consolida olopetala</i> (Boiss.) Hayek	0,87	± 0,03 ^a	0,84	± 0,03 ^a	3,97	± 0,15 ^{ab}		

Tablo 4. Farklı habitatlarda yetişen bitki ve topraklarda Cr konsantrasyonu (*p<0.05; **p<0.01; ***p<0.001 anlamlılık).

Habitat	Bitki türü	Çiçek		Yaprak		Kök		Toprak	
	<i>Gypsophila lepidioides</i> Boiss.	12,28	± 3,58 ^b	2,51	± 0,13 ^a	3,23	± 0,09 ^a		
	<i>Onobrychis nitida</i> Boiss.	6,81	± 0,42 ^{ab}	3,81	± 0,24 ^a				
	<i>Paracaryum stenolophum</i> Boiss.	6,70	± 0,54 ^{ab}	17,62	± 2,22 ^c	13,64	± 0,12 ^{bc}		
	<i>Psephellus recepii</i> Wagenitz & Kandemir	4,11	± 0,41 ^a	2,74	± 0,16 ^a	9,96	± 0,34 ^b	50,98	± 0,94 ^a
	<i>Ebenus macrophylla</i> Jaub and Spach	4,08	± 0,14 ^a	3,60	± 0,04 ^a	33,93	± 2,39 ^d		
	<i>Tanacetum heterotomum</i> (Bornm.) Grierson	9,30	± 1,04 ^{ab}	8,75	± 0,63 ^b	16,95	± 0,42 ^c		
	<i>Verbascum alyssifolium</i> Boiss.	32,16	± 2,24 ^c	53,89	± 2,14 ^d	134,52	± 3,05 ^e		
Jips	<i>Linum flavum</i> L.	10,44	± 0,34 ^{ab}	3,36	± 0,25 ^a	30,85	± 0,47 ^d		
	<i>Alkanna megacarpa</i> DC.	31,15	± 9,29 ^{cd}	8,11	± 0,11 ^b	44,09	± 1,53 ^c		
	<i>Alyssum sibiricum</i> Willd.	25,05	± 1,74 ^{cd}	1,51	± 0,03 ^a	27,79	± 1,11 ^b		
	<i>Genista aucheri</i> Boiss.	7,49	± 1,04 ^{ab}	1,60	± 0,03 ^a	3,38	± 0,10 ^a		
	<i>Pelargonium endlicherianum</i> Fenzl.	36,32	± 1,84 ^d	2,99	± 0,31 ^a	5,81	± 0,21 ^a		
	<i>Stachys sparsipilosa</i> R.Bhattacharjee & Hub.Mor.	11,88	± 0,98 ^{ab}	1,86	± 0,27 ^a	16,00	± 0,75 ^a	124,04	± 2,72 ^b
	<i>Anthemis sp.</i>	29,06	± 4,77 ^{cd}	17,88	± 1,12 ^d	202,55	± 9,23 ^d		
	<i>Astragalus sp.</i>	20,09	± 6,09 ^{bc}	14,37	± 0,66 ^c	27,85	± 1,82 ^b		
	<i>Chrysophthalmum montanum</i> (DC.) Boiss.	1,79	± 0,02 ^a	7,27	± 0,39 ^b	7,11	± 0,81 ^a		
Kireçtaşı	<i>Ebenus laguroides</i> Boiss.	7,35	± 1,02 ^{ab}	2,81	± 0,23 ^a	7,53	± 0,29 ^a		
	<i>Convolvulus pseudoscammiana</i> C. Koch.	8,78	± 0,11 ^a	10,09	± 0,57 ^a	22,27	± 1,69 ^b		
	<i>Artemisia squamata</i> L.	9,51	± 1,29 ^a	5,28	± 0,11 ^a	9,80	± 0,51 ^a		
	<i>Erysimum pulchellum</i> Willd.	8,69	± 0,29 ^a	13,42	± 3,96 ^a	18,89	± 0,32 ^b		
	<i>Hypericum thymbrifolium</i> Boiss & Noé	42,97	± 3,56 ^a	56,72	± 7,99 ^c	132,40	± 3,12 ^e	323,80	± 14,61 ^c
	<i>Fumana aciphylla</i> Boiss.	316,27	± 49,55 ^b	3,77	± 0,29 ^a	8,00	± 0,16 ^a		
	<i>Gladiolus halophilus</i> Boiss.& Heldr.	9,61	± 0,50 ^a	3,04	± 0,19 ^a	103,90	± 5,72 ^d		
	<i>Salvia indica</i> L.	7,58	± 0,31 ^a	38,77	± 1,33 ^b	38,80	± 0,73 ^c		
Serpantin	<i>Consolida olopetala</i> (Boiss.) Hayek	3,57	± 0,23 ^a	3,55	± 0,09 ^a	11,38	± 0,50 ^a		

Tablo 5. Farklı habitatlarda yetişen bitki ve topraklarda Pb konsantrasyonu (*p<0.05; **p<0.01; ***p<0.001 anlamlılık).

Habitat	Bitki türü	Çiçek			Yaprak			Kök			Toprak		
	<i>Gypsophila lepidioides</i> Boiss.	2,33	±	0,82 ^b	1,46	±	0,01 ^c	2,94	±	0,08 ^c			
	<i>Onobrychis nitida</i> Boiss.	0,65	±	0,06 ^a	0,54	±	0,02 ^a						
	<i>Paracaryum stenolophum</i> Boiss.	0,77	±	0,08 ^a	2,02	±	0,09 ^e	2,23	±	0,05 ^b			
	<i>Psephellus recepii</i> Wagenitz & Kandemir	0,44	±	0,08 ^a	0,40	±	0,05 ^a	1,43	±	0,04 ^a	25,76	±	0,21 ^b
	<i>Ebenus macrophylla</i> Jaub and Spach	0,43	±	0,02 ^a	0,71	±	0,04 ^b	4,54	±	0,14 ^e			
	<i>Tanacetum heterotomum</i> (Bornm.) Grierson	1,10	±	0,09 ^a	1,80	±	0,09 ^d	2,90	±	0,05 ^c			
	<i>Verbascum alyssifolium</i> Boiss.	0,47	±	0,03 ^a	2,16	±	0,04 ^e	3,47	±	0,09 ^d			
Jips	<i>Linum flavum</i> L.	1,08	±	0,03 ^a	0,78	±	0,04 ^b	6,27	±	0,11 ^f			
	<i>Alkanna megacarpa</i> DC.	1,20	±	0,15 ^{ab}	1,53	±	0,19 ^b	4,74	±	0,07 ^f			
	<i>Alyssum sibiricum</i> Willd.	2,92	±	0,24 ^c	0,50	±	0,03 ^a	4,37	±	0,11 ^{ef}			
	<i>Genista aucheri</i> Boiss.	0,67	±	0,07 ^a	0,80	±	0,11 ^a	0,73	±	0,09 ^a			
	<i>Pelargonium endlicherianum</i> Fenzl.	2,28	±	0,12 ^{bc}	0,83	±	0,02 ^a	1,84	±	0,04 ^b			
	<i>Stachys sparsipilosa</i> R.Bhattacharjee & Hub.Mor.	1,09	±	0,14 ^{ab}	0,48	±	0,04 ^a	2,53	±	0,01 ^c	56,94	±	1,28 ^c
	<i>Anthemis</i> sp.	0,88	±	0,05 ^a	1,59	±	0,04 ^b	2,83	±	0,12 ^c			
	<i>Astragalus</i> sp.	0,71	±	0,12 ^a	1,87	±	0,04 ^b	3,44	±	0,29 ^d			
	<i>Chrysophthalmum montanum</i> (DC.) Boiss.	0,34	±	0,03 ^a	3,67	±	0,22 ^c	4,20	±	0,30 ^e			
Kireçtaşı	<i>Ebenus laguroides</i> Boiss.	3,10	±	1,02 ^c	0,44	±	0,04 ^a	1,43	±	0,07 ^b			
	<i>Convolvulus pseudoscammania</i> C. Koch.	0,22	±	0,02 ^a	0,77	±	0,02 ^b	1,56	±	0,25 ^d			
	<i>Artemisia squamata</i> L.	0,46	±	0,12 ^a	0,43	±	0,03 ^a	0,32	±	0,02 ^a			
	<i>Erysimum pulchellum</i> Willd.	2,33	±	0,10 ^b	2,04	±	0,17 ^e	10,05	±	0,44 ^e			
	<i>Hypericum thymbrifolium</i> Boiss & Noé	0,71	±	0,04 ^a	0,91	±	0,07 ^{bc}	1,30	±	0,23 ^d	14,97	±	0,22 ^a
	<i>Fumana aciphylla</i> Boiss.	4,50	±	0,49 ^c	0,85	±	0,14 ^b	1,60	±	0,17 ^d			
	<i>Gladiolus halophilus</i> Boiss.& Heldr.	0,44	±	0,04 ^a	0,36	±	0,07 ^a	1,14	±	0,06 ^{cd}			
	<i>Salvia indica</i> L.	0,34	±	0,02 ^a	1,23	±	0,03 ^d	0,97	±	0,03 ^{abc}			
Serpantin	<i>Consolida olopetala</i> (Boiss.) Hayek	0,22	±	0,02 ^a	0,63	±	0,05 ^{ab}	0,47	±	0,04 ^{ab}			

Tablo 6. Farklı habitatlarda yetişen bitkilerin BCF (Bioconcentration factor) değerleri.

Habitat	Bitki türü	Ba	Cd	Co	Cr	Pb
	<i>Gypsophila lepidioides</i> Boiss.	0,24	1,09	0,18	0,06	0,11
	<i>Onobrychis nitida</i> Boiss.					
	<i>Paracaryum stenolophum</i> Boiss.	0,65	0,32	0,20	0,27	0,09
	<i>Psephellus recepii</i> Wagenitz & Kandemir	0,06	0,35	0,07	0,20	0,06
	<i>Ebenus macrophylla</i> Jaub and Spach	0,27	0,41	0,47	0,67	0,18
	<i>Tanacetum heterotomum</i> (Bornm.) Grierson	0,32	0,74	0,21	0,33	0,11
	<i>Verbascum alyssifolium</i> Boiss.	0,18	0,35	2,40	2,64	0,13
Jips	<i>Linum flavum</i> L.	0,29	0,65	0,43	0,61	0,24
	<i>Alkanna megacarpa</i> DC.	0,97	0,27	0,41	0,36	0,08
	<i>Alyssum sibiricum</i> Willd.	0,15	0,26	0,27	0,22	0,08
	<i>Genista aucheri</i> Boiss.	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01
	<i>Pelargonium endlicherianum</i> Fenzl.	0,26	0,09	0,04	0,05	0,03
	<i>Stachys sparsipilosa</i> R.Bhattacharjee & Hub.Mor.	0,18	0,04	0,08	0,13	0,04
	<i>Anthemis</i> sp.	0,11	0,14	1,32	1,63	0,05
	<i>Astragalus</i> sp.	0,08	0,12	0,25	0,22	0,06
	<i>Chrysophthalmum montanum</i> (DC.) Boiss.	0,07	0,52	0,07	0,06	0,07
Kalker	<i>Ebenus laguroides</i> Boiss.	0,15	0,07	0,07	0,06	0,03
	<i>Convolvulus pseudoscammia</i> C. Koch.	0,76	0,45	0,12	0,07	0,10
	<i>Artemisia squamata</i> L.	0,32	0,23	0,05	0,03	0,02
	<i>Erysimum pulchellum</i> Willd.	1,73	4,95	0,04	0,06	0,67
	<i>Hypericum thymbrifolium</i> Boiss & Noé	0,54	0,27	0,43	0,41	0,09
	<i>Fumana aciphylla</i> Boiss.	0,66	0,86	0,08	0,02	0,11
	<i>Gladiolus halophilus</i> Boiss.& Heldr.	0,76	0,14	0,33	0,32	0,08
	<i>Salvia indica</i> L.	3,69	0,18	0,14	0,12	0,06
Serpantin	<i>Consolida olopetala</i> (Boiss.) Hayek	0,34	0,59	0,06	0,04	0,03

Tablo 7. Farklı habitatlarda yetişen bitkilerin yaprak ve köklerinde metallerin istatistiksel değerlendirilmesi (*p<0.05; **p<0.01; ***p<0.001 anlamlılık).

Habitat	Metal	Yaprak			Kök		
		Kireçtaşı	Jips	Serpantin	Kireçtaşı	Jips	Serpantin
	Ba	43,10 ^a	36,47 ^a	34,34 ^a	66,37 ^b	38,96 ^a	34,81 ^a
	Cd	0,13 ^a	0,18 ^a	0,12 ^a	0,20 ^a	0,19 ^a	0,21 ^a
	Co	1,44 ^a	2,36 ^b	4,27 ^c	6,67 ^a	6,30 ^a	9,79 ^b
	Cr	17,82 ^b	12,03 ^a	38,01 ^c	34,72 ^a	38,01 ^a	43,17 ^a
	Pb	1,30 ^b	1,23 ^b	0,93 ^a	2,90 ^b	3,39 ^b	2,17 ^a

4. Sonuç

Ağır metallerin sanayi vb. gibi birçok alanda aşırı miktarda kullanılması her geçen gün ekosistemdeki etkinliğini artırdığı bilinmektedir. Bu çalışma farklı habitatların ağır metal içeriğinin tespit edilmesi bakımından kirlilik çalışmalarından farklıdır. Ağır metallerin bitkiler tarafından alınması, bünyesinde kullanılması veya biriktirilmesi gibi süreçler toprağın fiziki ve kimyasal özelliklerinin yanında bitkinin fizyolojik ve genetik yapısı ile yaşadıkları ortamın çevre koşullarına da bağlıdır. Sonuç olarak, yapılan bu çalışma ile habitatlar arasında ağır metal konsantrasyonu bakımından farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Çalışma ile bitkilerin generatif ve vejetatif kısımlarında metal birikiminin farklı olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte bitkilerin BCF değerleri hesaplanarak bazı bitkilerin akümülatör özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Ağır metal kirliliğinin giderilmesi noktasında bu bitkilerin kullanılmasına yönelik çalışmalara devam edilmelidir.

Teşekkür

Bu çalışma, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi BAP (FBA-2022-824) No'lu proje kapsamında çalışılmıştır. Ayrıca bitki teşhislerini yapan Prof. Dr. Ali KANDEMİR' e teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamıştır.

Kaynakça

- Afraa G., Ahlam I., Al- Masri MS. Geochemical study of heavy metals (lead, cadmium, copper, and zinc) in the rocks and sediments of Latakia sheet, Syria, and their environmental impact. Research Square, 2022; 1-25.
- Aksoy A., Leblebici Z., Prasad MNV. Metal accumulating plants from serpentine habitats of Kızıldağ, Konya Province of Turkey. Australian Journal of Botany 2015; 63(3-4): 372-378.
- Aktaş S. Determination of some elements in silver industry ore and waste by ICP-OES. Kütahya Dumlupınar University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Chemistry Master's Thesis, 2019; 82 p.
- Alloway BJ. Heavy metals in soils blackie academic & professional: london, UK.Salonen, V; Korkka-Niemi. influence of parent sediments on the concentration of heavy metals in urban and suburban soils in turku, Finland. Applied Geochemistry 1990; 22:906-918.
- Alphen JG., Rios Romero F. Gypsiferous soils notes on their characteristics and management. International Institute for Land Reclamation and Improvement / Wageningen / The Netherlands, 1971.

- Aradhi K., Krishna AK., Satyanarayanan M., Pradip K., Govil PK. Assessment of heavy metal pollution in water using multivariate statistical techniques in an industrial area: a case study from Patancheru, Medak District, Andhra Pradesh India. *Journal of Hazardous Material* 2009; 167: 336–373.
- Asma MÇ., Asghar J. Variation of Ba concentrations in some plants grown in Pakistan depending on traffic density. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02334-2>.
- Brady KU., Kruckeberg AR., Bradshaw HD. Jr. Evolutionary ecology of plant adaptation to serpentine soils. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics* 2005; 36: 243-266.
- Çelik J., Aksoy A., Leblebici L. Metal hyperaccumulating Brassicaceae from the ultramafic area of Yahyalı in Kayseri province, Turkey. *Ecological Research* 2018; 33: 705–713.
- Cetin M., Jawed AA. Variation of Ba concentrations in some plants grown in Pakistan depending on traffic density. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2022.
- DeHart KS., Meindl GA., Bain DJ., Ashman TL. Elemental composition of serpentine plants depends on habitat affinity and organ type. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 2014; 177: 851–859.
- Fellet G., Marmioli M., Marchiol L. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar, *Science of the Total Environment* 2014; 468, 598-608.
- Elveren M., Osma E. Farklı özellikteki tencerelerde pişirilen sebzelerde element birikiminin araştırılması. *BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi* 2021; 8(2): 732-738.
- Ferner DJ. Toxicity, heavy metals. *eMedical Journal* 2001; 2-1.
- Ghaderian SM., Baker AJM. Geobotanical and biogeochemical reconnaissance of the ultramafics of Central Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007; 92: 34–42.
- Harrison S., Rajakaruna N. *Serpentine: The evolution and ecology of a model system*; University of California Press: Berkeley, CA, USA, 2011; Available online: <https://muse.jhu.edu/chapter/954521> (accessed on 1 February 2021).
- Herrero J., Porta J. The terminology and the concepts of gypsum-rich soils. *Geoderma* 2000; 96: 47-61.
- Hsiao KH., Kao PH., Hseu ZY. Effects of chelators on chromium and nickel uptake by *Brassica juncea* on serpentine-mine tailings for phytoextraction. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 148: 366–376.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. *Trace elements in soils and plants*. CRC. Press, London (1992), New York, 2000; 215-349s.
- Kandemir A., Türkoğlu Hİ., Yıldız F. Some observations and recommendations on the flora of Erzincan (Turkey). *Bağbahçe Bilim Dergisi* 2022; 9(1): 34-63.
- Karacocuk T., Sevik H., Isinkaralar K., Turkyilmaz A., Cetin M. The change of Cr and Mn concentrations in selected plants in Samsun city center depending on traffic density. *Landscape and Ecological Engineering* 2021; <https://doi.org/10.1007/s11355-021-00483-6>
- Kazakou E., Dimitrakopoulos PG., Baker AJM., Reeves RD., Troumbis AY. Hypotheses, mechanisms and trade-offs of tolerance and adaptation to serpentine soils: From species to ecosystem level. *Biological Reviews* 2008; 83: 495–508.

- Kılıç DD., Ortakçı G. Heavy Metal accumulations in some terrestrial endemic and non-endemic plants in mine sites (Elazığ/Turkey). *International Journal of Agriculture and Wildlife Science* 2021; 7(1): 126 - 136.
- Lazaro JD., Kidd PS., C. Martí'nez M. A phytogeochemical study of the Tra's-os-Montes region (NE Portugal): Possible species for plant-based soil remediation technologies. *Science of the Total Environment* 2006; 354: 265-277.
- Ladislav S., El Mufleh A., Gérente C., Chazarenc F., Andrès Y., Béchet B. Potential of aquatic macrophytes as bioindicators of heavy metal pollution in urban stormwater runoff. *Water, Air, & Soil Pollution* 2012; 223(2): 877-888.
- Laishram P., Kshetrimayum KS. Evaluation of hydrochemical data using multivariate statistical methods to elucidate heavy metal contamination in shallow aquifers of the Manipur valley in Indo-Myanmar Range. *Arabian Journal of Geosciences* 2019; 12: 337
- Manteca-Bautista D., Andrés V., Pérez-Latorre HF., Noelia HT. Metal accumulation by *Alyssum serpyllifolium* subsp. *malacitanum* Rivas Goday (Brassicaceae) across different petrographic entities in South-Iberian ultramafic massifs: plant-soil relationships and prospects for phytomining. *International Journal of Phytoremediation* 2022; 24(12): 1301-1309.
- Marschner H. Marschner's mineral nutrition of higher plants. 3rd ed. San Diego (US): Academic Press, 2016.
- Meindl GA., Poggioli MI., Bain DJ., Colón MA., Ashman TL. A Test of the inadvertent uptake hypothesis using plant species adapted to serpentine soil. *Soil Systems* 2021; 5: 34. <https://doi.org/10.3390/soilsystems5020034>
- Munzuroğlu FK., Zengin Ö. Effects of lead (Pb⁺⁺) and copper (Cu⁺⁺) on the growth of root, shoot and leaf of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seedlings. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 2004; 17: 1-10.
- Nolan K. Copper toxicity syndrome. *Journal of Orthomol Psychiatry* 2003; 12: 270–282.
- Nriagu JO., Pacyna J. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metals. *Nature* 1988; 333: 134-139.
- Osma E., Kandemir A. Analysing the effect of elements upon some endemic Plants spreading over different habitats. *Feb-Fresenius Environmental Bulletin* 2016; 25(7): 2454-2460.
- Osma E., Mutlu S., Aksoy A., İlhan V. Effect of irrigation water on accumulation of heavy metal and mineral element in some vegetables. *Journal of The Institute of Science and Technology* 2016; 6(2): 49-58.
- Özdeniz E., Bölükbaşı A., Kurt L., Özbey BG. Ecology of gypsophile plants. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi* 2016; 4(2): 57-62.
- Özdeniz E., Özbey BG., Kurt L., Bölükbaşı A. Serpentine ecology and contributions to the serpentine flora of Turkey. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, 2017; 5(1): 22-33.
- Palacio S, Escudero A, Montserrat-Marti G, Maestro M, Milla R, Albert MJ. Plants living on gypsum: Beyond the specialist model. *Ann Bot-London*, 2007; 99: 333–343.

- Patterson JBE. Metal toxicities arising from industry. pages. 193-207 In trace elements in soils and crops. MAFF Technical Bull. No. 21 Her Majesty's Stationery Office, London. 1971; <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/05/20050531-6.htm>
- Premananda LK., Kshetrimayum S. Evaluation of hydrochemical data using multivariate statistical methods to elucidate heavy metal contamination in shallow aquifers of the Manipur valley in Indo-Myanmar Range. *Arabian Journal of Geosciences* 2019; 12-337.
- Reeves RD., Adıgüzel N., Baker AJM. Nickel hyperaccumulation in *Bornmuellera kiyakii* Aytaç & Aksoy and associated plants of the Brassicaceae from Kızıldağ (Derebucak, Konya-Turkey). *Turkish Journal of Botany* 2009; 33: 33-40.
- Ross SM. Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems, *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*, Wiley, England 1994; 3-26.
- Sevik H., Cetin M., Ozel HB., Ozel S., Zeren Cetin I. Changes in heavy metal accumulation in some edible landscape plants depending on traffic density. *Environmental Monitoring and Assessment* 2020; 192(78): <https://doi.org/10.1007/s10661-019-8041->
- Verheye WH., Boyadgiev TG. Evaluating the land use potential of gypsiferous soils from field pedogenic characteristics. *Soil Use and Management* 1997; 13: 97-103.
- Yavuzer H., Osma E. Evaluation of *Salix fragilis* L. (gevrek söğüt) as a biomonitor in heavy metal pollution. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology C-Life Sciences and Biotechnology* 2018; 7(2): 122-129.

Yumurtacı Bildırcın (*Coturnix coturnix Japonica*) Karma Yemlerine Farklı Formlarda Biberiye Esansiyel Yağı İlavesinin Performans, Yumurta Kalitesi ve Yumurta Antioksidan Özellikleri Üzerine Etkisi

Behlül SEVİM^{1*}, Osman OLGUN², Gözde KILINÇ³, Musa YAVUZ⁴

¹Aksaray Üniversitesi Eski Meslek Yüksekokulu Veterinerlik Bölümü, 68800, Aksaray

²Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootečni Bölümü, 42130, Konya

³Amasya Üniversitesi Suluova Meslek Yüksekokulu Gıda İşleme Bölümü, 5500, Amasya

⁴Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Zootečni Bölümü, 3200, Isparta

¹<https://orcid.org/0000-0003-2996-3241>

²<https://orcid.org/0000-0002-3732-1137>

³<https://orcid.org/0000-0002-8667-3390>

⁴<https://orcid.org/0000-0003-4936-1846>

*Sorumlu yazar: behluls68@gmail.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 23.01.2023

Kabul tarihi: 06.04.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Biberiye
Bildırcın
Antioksidan
Performans

ÖZ

Mevcut çalışma, yumurtacı Japon bildırcını karma yemlerine farklı formlarda biberiye esansiyel yağı ilavesinin performans, yumurta kalitesi ve yumurta antioksidan özelliklerine etkisini tespit etmek için yürütülmüştür. Çalışmada toplam 80 adet bildırcın her bir kafeste dört bildırcının bulunduğu beş tekerrürlü dört gruba rastgele dağıtılmıştır. Kontrol grubu bazal yemle, deneme grupları ise bazal yeme biberiyenin 100 mg/kg düzeyindeki 3 farklı formunun (kapsülleme, zeolite emdirme, püskürtme) ilavesinden oluşan rasyonlar ile yemleme yapılmıştır. Çalışmanın sonunda karma yeme farklı formlarda biberiye esansiyel yağı ilavesi performans, yumurta kalitesi ve yumurta antioksidan parametrelerini etkilememiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre yumurtacı bildırcın karma yemlerine farklı formlarda biberiye esansiyel yağı eklenmesinin incelenen parametreler açısından bir etkisi olmamıştır. Bununla birlikte, kapsüllenmiş biberiye esansiyel yağı, diğer muamelelere kıyasla DPPH açısından sayısal bir fark yaratmıştır. Kapsüllenmiş biberiye esansiyel yağının etkilerini daha iyi anlamak için farklı seviyelerin kullanıldığı çalışmalara ihtiyaç vardır.

The Effect of the Addition of Rosemary Essential Oil in Different Forms to Diet Laying Quail (*Coturnix coturnix Japonica*) on Performance, Egg Quality, and Egg Antioxidant Properties

Research Article

Article History:

Received: 23.01.2023

Accepted: 06.04.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Rosemary
Quail
Antioxidant
Performance

ABSTRACT

The current study was carried out to determine the effect of adding rosemary essential oil in different forms to the diets of laying Japanese quail on performance, egg quality, and egg antioxidant properties. In the study, a total of 80 quails were randomly assigned to four groups of five replicates, with four quails per cage. The control group was fed with a basal diet and the experimental groups were fed with basal diet containing three different forms (encapsulation, zeolite impregnation, spraying) of rosemary at the level of 100 mg/kg supplemented to the basal diet. At the end of the study, the addition of rosemary essential oil in different forms to the diets did not affect the performance, egg quality and egg antioxidant parameters of the laying quails. However, encapsulated rosemary essential oil created a numerical difference in

DPPH compared to other treatments. Further studies using different levels of encapsulated rosemary essential oil are needed to better understand its effects.

To Cite: Sevim B., Olgun O., Kılıncı G., Yavuz M. Yumurtacı Bildirecin (*Coturnix coturnix Japonica*) Karma Yemlerine Farklı Formlarda Biberiye Esansiyel Yağı İlavesinin Performans, Yumurta Kalitesi ve Yumurta Antioksidan Özellikleri Üzerine Etkisi. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1579-1588.

1. Giriş

Hayvansal ürünlere olan talebin karşılanmasında önemli bir yere sahip olan kanatlı hayvan sektöründe hayvanın yemden daha iyi yararlanmasını sağlamak ve ürün kalitesini geliştirmek amacıyla çeşitli yem katkı maddeleri kullanılmaktadır. Tüketicilerin doğal ürünlere olan ilgisinin artması üreticilerin doğal kaynaklı yem katkı maddelerine yönelmesine neden olmuştur. Tıbbi ve aromatik bitkilerden elde edilen esansiyel yağlar da bunlardan bir tanesidir.

Labiatae (Lamiaceae) familyasından olan biberiye (*Salvia rosmarinus*) yıl boyu yeşil kalabilen, çok yıllık ve Akdeniz bitki örtüsü içerisinde yer alan güçlü aromaya sahip bir bitkidir. Türkiye’de biberiyenin 2020 yılı toplam üretimi 218 ton olarak gerçekleşmiştir (Çınar ve ark., 2022). Biberiye bitkisinde bulunan eterik yağlar terpen hidrokarbonlardan (monoterpenler, seskiterpenler, diterpenler vb.) ve terpen hidrokarbonların oksijene türevleri olan alkoller, esterler, aldehit ve ketonlardan oluşmaktadır (Yeşilbağ, 2018). Biberiyenin antioksidan ve antibakteriyel (Hussain ve ark., 2010), antiviral (Yousefi ve Parsania, 2015), bağışıklık ve sindirim sistemini uyarıcı (Ali ve ark., 2021) gibi potansiyel etkilerinden dolayı bu bitkiye olan ilgi artarak devam etmektedir. Bunlara ilaveten rasyona biberiye esansiyel yağı ilavesi ile kanatlı hayvanların performansında (Petricevic ve ark., 2018) ve yumurta kalitesinde iyileşme (Hajiazizi ve ark., 2016) sağlanmaktadır.

Biberiye esansiyel yağının ihtiva ettiği fenolik bileşenler, terpenler ile steroller’inde bulunduğu biyoaktif bileşenler dış etkilere duyarlıdır. Genellikle bu tür bileşikler nem, sıcaklık ve ışığa maruz kaldıklarında oksidatif olarak bozulma gerçekleşebilmektedir (Bilia ve ark., 2014). Aynı zamanda esansiyel yağların uçucu özellikte olması yeme karıştırma, yemlerin beklemesi ve yemlikte kayıplara sebebiyet verebilmektedir. Esansiyel yağların kullanımı esansında etkin maddenin kaybını ve oksidatif bozulmayı azaltmak için çeşitli koruyucu teknikler geliştirilmektedir. Bu tekniklerden birisi de esansiyel yağların kaplanmasıdır. Bitkilerin esansiyel yağlarının kaplanması ile içermiş oldukları biyoaktif bileşenler dış etkenlerden korunmakta ve stabiliteyi devam ettirebilmektedir. Biberiye esansiyel yağının farklı seviyelerinin kanatlı beslemede kullanımına dair çalışmalar yer almaktadır (Petricevic ve ark., 2018; Cufadar, 2018, Çimrin ve Demirel, 2016; Alagawany ve Abd El-Hack., 2015; Mousapour ve ark., 2022). Bu çalışmalarda karma yeme ilave edilen esansiyel yağ püskürtme veya zeolite emdirme (Çiftçi ve ark., 2013; Sevim ve Cufadar, 2017) ve enkapsüle (Mousapour ve ark., 2022) olarak ilave edilmiştir. Yapılan literatür araştırmalarına göre biberiye esansiyel yağının mevcut çalışmadaki gibi karma üç farklı formda ilavesinin karşılaştırıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak etlik piliç karma yemlerine ilave biberiye esansiyel yağının enkapsül ve enkapsül olmayan formlarının araştırıldığı bir çalışmada Mousapour ve ark. (2022), biberiye esansiyel

yağının enkapsüle olmayan formun daha etkili olduğunu bildirmişlerdir. Karma yeme farklı formlarda sarımsak esansiyel yağının ilavesinin etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada ise sarımsak esansiyel yağının enkapsüle formunun enkapsüle olmayan formuna göre kullanımın daha etkili olduğu ifade edilmiştir (Amiri ve ark., 2021). Ancak bildircinlar üzerinde yürütülen çalışmada enkapsüle edilmemiş curcumin esansiyel yağının enkapsüle edilmiş formu ile kıyaslandığında iki curcumin formu arasında performans ve yumurta kalitesi bakımından bir farklılık olmadığı bildirilmiştir (Marchiori ve ark., 2019).

Yukarıdaki bilgiler ışığında bu çalışma ile biberiye esansiyel yağının karma yemlere püskürtme, zeolite emdirme ve enkapsüle edilmiş formlarının (enkapsül, zeolite emdirme, püskürtme) etkinliğinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bunun için mevcut çalışmada rasyona farklı formlarda 100 mg/kg seviyesinde katılan biberiye esansiyel yağının yumurtacı bildircinların performansına, yumurta kalitesi ve yumurta sarısı antioksidan kapasitesine etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Deneme Gruplarının Oluşturulması ve Bildircinların Beslenmesi

Çalışmada 22 haftalık yaşta 80 adet yumurtacı Japon bildircin (*Coturnix coturnix Japonica*) 5 tekerrürlü olmak üzere toplam 4 gruba (kontrol, enkapsüle, zeolite emdirme, püskürtme) tesadüf parselleri deneme tertibine göre rastgele dağıtılmıştır. Kontrol grubu mısır-soya esaslı bazal karma yem (biberiye esansiyel yağı ilavesiz) ile deneme grupları ise 100 mg/kg biberiye esansiyel yağının enkapsüle, zeolite emdirme ve püskürtme olmak üzere 3 farklı formu ilave edilmiş karma yem ile beslenmişlerdir. Bazal rasyon NRC (1994)'nin yumurtacı bildircinlar için tavsiye ettiği değerlere göre izokalorik ve izonitrojenik olarak hazırlanmıştır (Tablo 1). Yumurtacı bildircinlar tam çevre kontrollü kümeste bulunan (23-25°C) kafeslerde (45 cm x 30 cm) beslenmiştir. 70 gün devam eden çalışma boyunca 16 saat/gün aydınlatma programı uygulanmış olup, su ve yem *ad libitum* olarak verilmiştir. Çalışmanın bütün aşamalarında Türkiye Cumhuriyeti 5996 sayılı kanununun 9. maddesinde belirtilen hayvan refahı kurallarına uyulmuştur.

Tablo 1. Bazal karma yemin hammadde ve hesaplanmış besin maddesi kompozisyonu

Hammaddeler	%	Besin maddeleri	%
Mısır	53,20	ME (kkal ME/kg)	2902
Soya fasulyesi küspesi	28,70	Ham protein	20,01
Ayçiçeği tohumu küspesi	4,00	Kalsiyum	2,50
Buğday kepeği	2,00	Kullanılabilir fosfor	0,35
Ayçiçeği yağı	4,60	Lisin	1,01
Mermer tozu	5,60	Metiyonin	0,45
Dikalsiyum fosfat	1,14	Metiyonin+Sistin	0,82
Tuz	0,35		
Premiks [†]	0,25		
DL metiyonin	0,16		
Toplam	100,00		

[†]Premiks rasyonun her 1 kg'ına, Manganez: 80 mg; Demir: 60 mg; Bakır: 5 mg; İyot, 1 mg; Selenyum: 0.15 mg; Vitamin A: 8.800 IU; Vitamin D: 2.200 IU; Vitamin E: 11 mg; Nikotin asit: 44 mg; Cal-D-Pan: 8.8 mg; Riboflavin: 4.4 mg; Tiamin: 2.5 mg; Vitamin B₁₂: 6.6 mg; Folik asit: 1 mg; Biotin: 0.11 mg; Kolin: 220 mg sağlar.

Performans Parametrelerinin Belirlenmesi

Bıldırcınlar deneme başı ve sonunda tartılmış ve deneme başı ve deneme sonu canlı ağırlıkları kaydedilmiş olup elde edilen bu verilerden de canlı ağırlık değişimi hesaplanmıştır. Çalışma boyunca yumurtalar günlük toplanmış ve kaydedilmiştir. Bu verilerden yüzde yumurta verimi (%) hesaplanmıştır. Çalışmanın son üç gününde bütün yumurtalar toplanmış ve tartımı yapılarak yumurta ağırlığı bulunmuş olup yumurta kitlesi = (yumurta verimi (%) x yumurta ağırlığı)/100 formülü kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Çalışma boyunca yemler yumurtacı bıldırcınlara gruplar şeklinde tartılarak verilmiştir. Çalışma sonunda yemliklerde kalan yemler yumurtacı Japon bıldırcınlarına verilen toplam yemden çıkarılarak bıldırcınların yem tüketimi g/bıldırcın/gün olarak hesaplanmıştır. Yemden yararlanma oranı, yem tüketimi (g yem)/yumurta kitlesi (g yumurta) formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

Yumurta Kalite Parametrelerinin Belirlenmesi

Hasarlı yumurta oranı, araştırma boyunca toplanan hasarlı yumurtaların (kırık, çatlak, yumuşak kabuklu ve kabuksuz) toplam yumurta sayısına oranı şeklinde hesaplanmış ve % olarak ifade edilmiştir. Yumurta iç ve dış kalite özelliklerini belirlemek üzere yapılan ölçümler, çalışmanın son iki gününde elde edilen bütün yumurtalardan yapılmıştır. Yumurta kabuk kırılma direnci ölçümü için yumurtanın küt kısmına destek-sistemli basınç uygulanmıştır (Egg Force Reader, Orka Food Technology, Israel). Zarlı kabuk ağırlığı ise 0,01 g hassasiyetindeki dijital terazi kullanılarak tespit edilmiş ve kabuk oranı = (%) yumurta kabuk ağırlığı (g)/yumurta ağırlığı x 100 formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Zarlı kabuk kalınlığı 0.001 mm hassasiyetindeki mikrometre ile yumurtanın üç farklı noktasında (ekvator, küt ve sivri kısımlar) yapılan ölçüm ile belirlenen değerlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır (Mıtutoyo, 0,01 mm, Japan). Yumurtaların ak yüksekliği 0,01 mm hassasiyetindeki yükseklik mihengiri ile ak uzunluğu ve ak genişliği ise 0,01 mm hassasiyetindeki dijital kumpas ile ölçülmüştür. Ak indeksi = (ak yüksekliği / (ak genişliği + ak uzunluğu)/2) x 100 formülü kullanılarak belirlenmiştir (Gökmen ve ark., 2022). Yumurtaların sarı genişliği belirlenirken dijital kumpas kullanılmıştır. Yumurtaların sarı yüksekliği yükseklik mihengiri kullanılarak ölçülmüş ve sarı indeksi = sarı yüksekliği (mm)/sarı genişliği (mm) x 100 formülü kullanılarak (Olgun ve Yıldız, 2014) hesaplanmıştır. Haugh birimi = $100 \times \log(\text{ak yüksekliği (mm)} + 7,57 - 1,7 \times \text{yumurta ağırlığı (g)}^{0,37})$ formülüyle (Gökmen ve ark., 2022) hesaplanmıştır. Yumurta sarısı rengi Minolta renk ölçüm cihazı (Minolta, Osaka, Japonya) kullanılarak belirlenmiştir. Yumurta sarı rengi, parlaklık-koyuluk (L*), yeşil-kırmızılık (a*) ve mavi-sarılık (b*) renk değerleri CIELAB'ın belirlediği renk sistemine göre tespit edilmiştir (Francis, 1998).

Yumurta Sarısı Lipid Oksidasyonu (TBARs) Analizi

Deneme sonunda her bir gruptan alınan 5'er adet yumurtada MDA (malondialdehit) değerleri belirlenmiş ve TBARs değeri hesaplanmıştır. 2'şer g bıldırcın yumurta sarısı alınarak üzerine 12 ml

TCA (trikloroasetik asit) çözeltisi (%7,5 TCA, %0,1 EDTA, %0,1 Propil galat) ilave edilmiş ve 20-25 sn ultra-turrax'da homojenize edilip Whatmann 1 filtre kağıdından süzülmüştür. Elde edilen süzüntüden 3 ml alınıp cam tüplere konulmuş ve üzerine 3 ml 0,02 M TBA (tiyobarbitürik asit) çözeltisi eklenmiştir. İçerisinde çözelti bulunan bu tüpler, 100°C'de 40 dakika süre su banyosunda bekletildikten sonra musluk suyu altında soğutulmuştur. Soğutulan tüpler 2000 rpm'de 5 dakika santrifüj edildikten sonra, spektrofotometrede 530 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur (Kılıç ve Richards, 2003). TBARs (tiyobarbitürik asit reaktif maddeleri) değerleri μmol malondialdehit/kg olarak aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır: $[(\text{absorbans}/k*2/1000)*6,8]*1000/\text{örnek ağırlığı}$, (k=Standart eğriden elde edilen değer; 0,05).

Yumurta Antioksidan (DPPH % indirgeme) Parametresinin Belirlenmesi

Yumurta sarısı üzerine 25 mL metanol ilave edilerek, falkon tüpler içerisinde ultrasonik banyoda 20 dakika süre ekstraksiyon işlemi yapılmış ve yumurta sarısı-metanol karışımı filtre kağıdından süzülmüştür. Süzüntüden 0,1 ml cam tüplere pipetlenip üzerine 2,9 mL DPPH (1, 1- diphenyl-2-picrylhydrazyl) çözeltisi (100 mL Metanol + 0,0025 g DPPH) ilave edilmiştir. Tüpler vortex'te 25'er saniye karıştırıldıktan sonra 1 saat karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra spektrofotometre ile 517 nm dalga boyunda kontrol ve numune absorbans değerleri okunmuştur. DPPH değerleri % olarak aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır: $[(\text{Kontrol absorbansı}-\text{Örnek absorbansı})/\text{Kontrol Absorbansı}]*100$

İstatistikî analiz

Çalışma sonunda elde edilen veriler istatistik paket programında One Way prosedürü kullanılarak Anova'ya tabi tutulmuştur. Muamele grupları ortalamaları arasındaki farklılıklar Duncan karşılaştırma testi (Duncan, 1955) kullanılarak belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Performans Parametreleri

Yumurtacı bildircin karma yemlerine farklı formlarda (enkapsüle, zeolit emdirme ve püskürtme) 100 mg/kg seviyesinde biberiye esansiyel yağı ilave edilmesinin canlı ağırlık, canlı ağırlık değişimi, yumurta verimi, yumurta ağırlığı, yumurta kitlesi, yem tüketimi ve yemden yararlanma oranı üzerine etkisi Tablo 2'de verilmiştir. Karma yeme farklı formlarda biberiye esansiyel yağı ilavesinin bildircinlerinde performans parametrelerine etkisi istatistikî olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0,05$). Ancak enkapsüle edilmiş karma yem ile beslenen grupta CAD'i sayısal olarak en az değişim gösteren grup olmuştur. Bu durum sürü üniformitesi açısından önem arz etmektedir. Biberiye esansiyel yağının canlı ağırlık (Yeşilbağ ve ark., 2013; Çiftçi ve ark., 2013), yumurta verimi ve yumurta ağırlığına (Çimrin ve Demirel, 2016) olan etkisinin önemsiz olduğu ifade edilen çalışmalarla mevcut çalışmanın sonuçları benzerdir. Yumurtacı bildircin rasyonlarındaki biberiye esansiyel yağının (300 mg/kg)

yem tüketimini düşürdüğü bildirilen bir çalışma (Yeşilbağ, 2018) ile mevcut çalışmanın sonuçları benzerlik göstermemektedir. Mevcut çalışma ile diğer çalışmalar arasında görülen bu farklılığın kullanılan biberiye esansiyel yağının dozundan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Esansiyel yağlar, bitkinin farklı kısımlarından elde edilen aromatik yağlı sıvılardır. Esansiyel yağlar, fenilpropenler ve terpenlerden oluşan sekonder metabolitlerin karmaşık karışımlarıdır. Esansiyel yağların kimyasal bileşimi, çevresel ve genetik faktörler, türler ve alt türler, coğrafi konum, toplanma mevsimi, kullanılan bitki kısmı ve izolasyon yönteminden etkilenebilir. Özellikle, aromatik bitkilerin yetiştirme koşullarına göre gübrelenmesi, uçucu yağın miktarını ve kalitesini belirleyen önemli bir yetiştirme faktörüdür. Tıbbi ve aromatik bitkilerin hasat sonrasında minimum düzeyde işlenmesi biyoaktif sekonder metabolitler açısından önemlidir. Tıbbi ve aromatik bitkiler biyoaktif sekonder metabolitler olan steroidleri, flavonoidleri, saponinleri, alkaloidleri, terpenleri ve fenolik bileşikleri içerir. Bu sekonder metabolitler antimikrobiyal, antifungal, antialerjik, antidiyabetik, kardiyovasküler sistemi koruyucu, antioksidan, antikanser, anti-tiroid, antihistaminik, antimalaryal, antihelmintik, anti-inflamatuar etki gösterebilir (Varlı ve ark., 2020).

Tablo 2. Biberiye esansiyel yağının (100 mg/kg) rasyona farklı formlarda ilavesinin yumurtlayan bıldırcınların performansına etkisi

Parametreler	Biberiye esansiyel yağ formu, 100 mg/kg					
	Kontrol	Enkapsüle	Zeolite emdirme	Püskürtme	SHO	P
BaCa, g	277,5	275,6	282,2	277,1	6,05	0,908
BiCa, g	289,8	277,6	291,5	285,2	6,67	0,510
CAD, g	12,30	2,00	9,30	8,10	4,154	0,408
YV,%	88,20	87,21	89,14	88,80	2,014	0,921
YA, g	12,95	12,43	13,12	12,14	0,328	0,304
YK, g/bıldırcın/gün	11,42	10,85	11,70	10,75	0,428	0,405
YT, g/bıldırcın/gün	31,18	31,23	33,77	32,59	1,381	0,478
YYO, g yem/g yumurta	2,99	2,88	2,89	3,04	0,072	0,350

BaCa: Başlangıç canlı ağırlığı, BiCa: Bitiş canlı ağırlığı, CAD: Canlı ağırlık değişimi, YV: Yumurta verimi, YA: Yumurta ağırlığı, YK: Yumurta kitlesi, YT: Yem tüketimi, YYO: Yemden yararlanma oranı, SHO: Standart Hata Ortalaması

Yumurta Kalite Parametreleri

Yumurtacı Japon bıldırcın rasyonlarına farklı formlarda (enkapsüle, zeolite emdirme ve püskürtme) 100 mg/kg seviyesinde biberiye esansiyel yağ ilavesinin kırık yumurta oranı, kabuk kırılma direnci, kabuk ağırlığı, kabuk kalınlığı, Haugh birimi, ak indeksi, sarı indeksi, L*, a* ve b* değerleri üzerine etkisi Tablo 3'te verilmiştir. Deneme sonucunda yumurtacı Japon bıldırcını rasyonlarına farklı formlardaki biberiye esansiyel yağ ilavesinin yumurta iç ve dış kalite parametreleri üzerine etkisi L* değeri hariç istatistik olarak önemli bulunmamıştır (p>0,05). Yumurta sarısı L* değeri muamele gruplarından önemli olarak etkilenmiştir (p<0,05). Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında rasyona farklı formda 100 mg/kg biberiye esansiyel yağ ilavesinin etkisi önemsiz olmuştur (p>0,05). Ancak biberiye esansiyel yağının rasyona püskürtme ile ilave edildiği grubun yumurta sarısı L* değeri enkapsüle

olarak ilave edilen grubunkinden önemli derecede yüksek bulunmuştur ($p<0,05$). Yumurtacı bıldırcın rasyonlarına kaplanmış biberiye yağı ilavesinden elde ettiğimiz sonuçlar konu ile ilgili yapılan bazı çalışmalar (Florou-Paneri ve ark., 2006; Yeşilbağ ve ark., 2013) ile uyumluluk göstermektedir. Aynı konuda yapılan bir başka çalışmada ise Yeşilbağ (2018) rasyona 300 mg/kg biberiye esansiyel yağ ilavesinin kabuk kalınlığını artırdığını bildirmiştir. Yumurtacı bıldırcın rasyonlarına enkapsüle edilen ve enkapsüle olmayan curcumin ilavesi ile yapılan bir çalışmada ise Marchiori ve ark. (2019) muamele grupları arasında yumurta renk özellikleri (L^* , a^* ve b^*) bakımından istatistiki olarak bir farklılık olmadığını bildirmiştir. Çalışmadan elde edilen bu sonuç curcuminin doğal bir pigment maddesi olmasından kaynaklanmış olabilir.

Tablo 3. Biberiye esansiyel yağının (100 mg/kg) rasyona farklı formlarda ilavesinin yumurtlayan bıldırcınlarda yumurta kalitesine etkisi

Parametreler	Biberiye esansiyel yağı formu, 100 mg/kg					P
	Kontrol	Enkapsüle	Zeolite emdirme	Püskürtme	SHO	
KYO, %	0,88	1,23	2,04	0,92	0,896	0,834
KKD, kg	1,55	1,44	1,38	1,52	0,081	0,485
KA, YA'nın %'si	8,54	8,57	8,20	8,43	0,265	0,784
KK, µm	222,4	222,8	231,6	226,7	3,62	0,316
Haugh birimi	90,97	91,81	92,90	90,06	1,310	0,509
Ak indeksi	2,84	2,89	3,11	2,65	0,158	0,333
Sarı indeksi	46,59	46,61	48,34	47,48	1,160	0,737
L^*	52,14 ^{ab}	49,86 ^b	50,98 ^{ab}	52,96 ^a	0,713	0,045
a^*	1,52	2,64	1,78	0,67	0,505	0,097
b^*	33,27	32,72	33,58	33,48	0,926	0,922

KYO: Kırık yumurta oranı, KKD: Kabuk kırılma direnci, KA: Kabuk ağırlığı, KK: Kabuk kalınlığı, SHO: Standart Hata Ortalaması

Tablo 4. Biberiye esansiyel yağının (100 mg/kg) rasyona farklı formlarda ilavesinin bıldırcın yumurtalarında TBARs ve DPPH seviyelerine etkisi

Parametreler	Biberiye esansiyel yağı formu, 100 mg/kg					P
	Kontrol	Enkapsüle	Zeolite emdirme	Püskürtme	SHO	
TBARs (µmol MDA/kg)	3,781	3,291	3,155	3,482	0,148	0,506
DPPH (% indirgeme)	4,862	10,083	7,978	7,950	0,961	0,304

TBARs: Tiyobarbitürik asit reaktif maddeleri, DPPH: 1, 1- diphenyl-2- picrylhydrazyl, SHO: Standart Hata Ortalaması

Yumurta sarısı TBARs ve antioksidan kapasite (DPPH % indirgeme gücü) değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Yumurtacı bıldırcın karma yemlerinde farklı formlarda bulunan biberiye esansiyel yağının yumurta sarısı TBARs ve DPPH parametreleri üzerine etkisi önemsiz olmuştur ($p>0,05$). Çalışmanın aksine Çetin ve ark. (2017), bıldırcın karma yemine ilave edilen biberiye uçucu yağının plazma ve et MDA düzeyini önemli düzeyde etkilediğini bildirmişlerdir. Diğer bir çalışmada yumurtacı bıldırcınlarda biberiye uçucu yağının (200 ve 400 mg/kg) depolamanın 7. ve 28. günlerinde yumurta

sarısı MDA düzeyini düşürdüğünü ifade etmişlerdir (Deniz ve ark., 2022). Konu ile ilgili bir başka bir çalışmada da Özçelik ve ark. (2014), biberiye yağının karma yemdeki 250 mg/kg düzeyinin serum MDA düzeyini düşürdüğünü belirtmişlerdir.

Sonuç olarak yumurtacı bildircin rasyonlarına farklı formlarda biberiye esansiyel yağ ilavesinin incelen özellikler bakımından etkisi önemli bulunmamıştır. Enkapsüle biberiye kullanılan grupta bir kısım farklılıklar istatistiki olarak önemli olmamakla birlikte diğer grupların sonuçlarından sayısal olarak farklılığa meyilli olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle karma yeme enkapsüle edilmiş biberiye yağı ilavesinin CAD'i üzerindeki sayısal etkisi sürü üniformitesinin sağlanması açısından önemlidir. Farklı formlarda verilen biberiye yağının uçması, oksitlenmesi gibi kayıplarının verilme şekline göre değişken olduğu düşünülürse farklı formda yeme katılmasından kaynaklı hayvanlar üzerindeki etkisinin değişeceği öngörülmekle birlikte 100 mg/kg dozunun bu çalışmada etkisinin yeterli olmadığı düşünülmektedir. Bu sebeple biberiye esansiyel yağının farklı formlarının karma yemlere farklı seviyelerde ilave edildiği ileri çalışmalara ihtiyaç vardır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynaklar

- Alagawany M., Abd El-Hack ME. The effect of rosemary herb as a dietary supplement on performance, egg quality, serum biochemical parameters, and oxidative status in laying hens. *Journal of Animal and Feed Sciences* 2015; 24(4): 341-347.
- Ali RE., Osman HA., Elkhalil EA. Impact of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) oil extract on microbial growth of three types of bacteria and yeast. *Asian Research Journal of Current Science* 2021; 3(1): 64-69.
- Amiri N., Afsharmanesh M., Salarmoini M., Meimandipour, A., Hosseini SA., Ebrahimnejad H. Nanoencapsulation (in vitro and in vivo) as an efficient technology to boost the potential of garlic essential oil as alternatives for antibiotics in broiler nutrition. *Animal* 2021; 15(1): 100022.
- Bilia AR., Isacchi B., Righeschi C., Guccione C., Bergonzi MC. Flavonoids loaded in nanocarriers: an opportunity to increase oral bioavailability and bioefficacy. *Food and Nutrition Sciences* 2014; 5(13): 1212-1227.
- Cufadar Y. Effects of dietary different levels of rosemary essential oil on performance and eggshell quality parameters in laying hens. *Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences* 2018; 32(3): 454-457.

- Çetin I., Yeşilbağ D., Cengiz SS., Belenli D. Effects of supplementation with rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) volatile oil on growth performance, meat MDA level and selected plasma antioxidant parameters in quail diets. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi* 2017; 23(2): 283-288.
- Çınar O., Tokgöz H., Gölükçü M., Bayar FU. Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) uçucu yağ kalite parametrelerinin hasat zamanı ve lokasyona göre değişimi. *Journal of the Institute of Science and Technology* 2022; 12(2): 1114-1123.
- Çiftçi M., Şimşek ÜG., Azman MA., Çerçi İH., Tonbak F. The effects of dietary rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) oil supplementation on performance, carcass traits and some blood parameters of Japanese quail under heat stressed condition. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi* 2013; 19(4): 595- 599.
- Çimrin T., Demirel M. The effects of dietary rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) essential oil supplementation on laying hen performance, egg quality and oxidative stability of egg. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology* 2016; 4(2): 113-119.
- Deniz G., Efil MM., Cengiz ŞŞ., Atamay K., Anar B. An investigation on the supplementation of rosemary volatile oil to the laying quail diets. *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi* 2022; 69: 17-23.
- Duncan DB. Multiple range and multiple F tests. *Biometrics* 1955; 11(1): 1-42
- Florou-Paneri P., Dotas D., Mitsopoulos I., Dotas V., Botsoglou E., Nikolakakis I., Botsoglou N. Effect of feeding rosemary and α -tocopheryl acetate on hen performance and egg quality. *Journal of Poultry Science* 2006; 43: 143–149.
- Francis FJ. Colour analysis, in food analysis. ed. by Nielson SS. Chapman and Hall, London 1998: pp. 601-611.
- Gökmen SA., Gül ET., Olgun, O. The effect of sodium formate supplementation to the diet of quail on performance, egg quality and serum parameters. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology* 2022; 10(5): 941-945.
- Hajiazizi F., Torki M., Habibian M. Effects of rosemary essential oils and zinc on performance, egg quality traits, and some serum biochemical metabolites of laying hens. *Journal of Livestock Science and Technologies* 2016; 4(2): 1-6.
- Hussain AI., Anwar F., Chatha SAS., Jabbar A., Mahboob S., Nigam PS. *Rosmarinus officinalis* essential oil: antiproliferative, antioxidant and antibacterial activities. *Brazilian Journal of Microbiology* 2010; 41: 1070-1078.
- Kılıç B., Richards MP. Lipid oxidation in poultry döner kebab: Pro-oxidative and antioxidative factors. *Journal of Food Science* 2003; 68(2): 686-689.
- Marchiori MS., Oliveira RC., Souza CF., Baldissera MD., Ribeiro QM., Wagner R., Gündel SS., Ourique AF., Kirinus JK, Stefani LM., Boiago MM., da Silva AS. Curcumin in the diet of quail

- in cold stress improves performance and egg quality. *Animal Feed Science and Technology* 2019; 254: 114192.
- Mousapour A., Salarmoini M., Afsharmanesh M., Ebrahimnejad H., Meimandipour A., Amiri N. Encapsulation of essential oils of rosemary (*Rosmarinus officinalis*): evaluation of in vitro antioxidant and antimicrobial properties, and effects on broiler performance. *Animal Production Science* 2022; 62(9): 851-859.
- NRC. Nutrient Requirements of Poultry, 9th Rev. Ed. NAS-NRC 1994: Washington, D.C
- Olgun O., Yıldız AÖ. Effects of diets including different levels of protein and supplemented with probiotic-enzyme on performance and eggshell quality of laying quails. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology* 2014; 2(5): 236-241.
- Özçelik M., Şimşek UG., Çeribaşı S., Çiftçi M. Effects of different doses of rosemary oil (*Rosmarinus officinalis* L.) on oxidative stress and apoptosis of liver of heat stressed quails. *European Poultry Science* 2014; 78: 32.
- Petricevic V., Lukic M., Skrbic Z., Rakonjac S., Doskovic V., Petricevic M., Stanojkovic A. The effect of using rosemary (*Rosmarinus officinalis*) in broiler nutrition on production parameters, slaughter characteristics, and gut microbiological population. *Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences* 2018; 42(6): 658-664.
- Sevim B., Cufadar Y. Effects of an addition of different essential oils and their combinations to diets on performance and carcass characteristics parameters in broilers. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology* 2017; 5(8): 964-968.
- Varlı M., Hancı H., Kalafat G. (2020). Tıbbi ve aromatik bitkilerin üretim potansiyeli ve biyoyararlılığı. *Research Journal of Biomedical and Biotechnology* 2020; 1(1): 24-32.
- Yeşilbağ D., Gezen SS., Biricik H., Meral Y. Effects of dietary rosemary and oregano volatile oil mixture on quail performance, egg traits and egg oxidative stability. *British Poultry Science* 2013; 54(2): 231–237.
- Yeşilbağ D. Yumurtacı bıldırcın rasyonlarına biberiye ve rezene uçucu yağı ilavesinin performans ve yumurta kalite parametreleri üzerine etkisi. *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi* 2018; 65(4): 413-418.
- Yousefi KG., Parsania M. Antiviral effect of hydro-alcoholic extract of *Rosmarinus officinalis* against herpes simplex virus type 1 in hela cell culture. *Armaghane-Danesh* 2015; 20(8): 706-719.

Yüksek İrtifalı Model Roket Tasarımı: 3000 Metre Hedefine Ulaşmak için Akış Analizi ve Optimizasyonu

Fadime ŞİMŞEK^{1*}, Samed Beşir BABAYİĞİT²

¹Atatürk Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 25240, Erzurum

²Karaca Züç.Tic. ve San A.Ş., 34500, İstanbul

¹<https://orcid.org/0000-0002-1440-7480>

²<https://orcid.org/0000-0002-7331-4014>

*Sorumlu yazar: fadimesimsek@atauni.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 26.10.2022

Kabul tarihi:04.04.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Yüksek güçlü roket tasarımı

Model roket

OpenRocket

Uzay ve havacılık

ÖZ

Günümüzde çok miktarda araştırma yapılan ve para harcanan uzay ve havacılık alanındaki çalışmalar, uzay taşımacılığı ve roketler üzerinde yoğunlaşmıştır. Fazlaca yükselişe geçen bu sektörün vazgeçilmez yapısı olan roketlerin, sadece güdüm (patlama) amaçlı değil, aynı zamanda birçok araştırma ve deneysel çalışmalara da konu olduğu görülmektedir. Yüksek güçlü küçük roketler kategorisinde değerlendirilen model roketler ise hem ucuzdur, hem de başlamak için yasal bir işlem gerektirmezler. Bu bağlamda model roketler üzerine yapılan iyileştirme ve geliştirme çalışmaları, aslında temelde roket sistemlerine de katkı sağlayabilmektedir. Model roket tasarımı üzerine yapılan bu çalışmada; Open Rocket programı üzerinden model roket tasarlanmış, uygun verilere sahip olan roket CAD ortamında 3 boyutlu olarak oluşturulmuş ve sonlu elemanlar yöntemiyle analizi gerçekleştirilmiştir. ANSYS programıyla roket akış analizlerinin kontrolünün yapılarak tasarımı tamamlanması sağlanmıştır. Bu çalışma, hobisel ve deneysel amaçla model roketler üzerinde çalışma yapmak isteyen özellikle mühendislik öğrencilerinin; belirtilen teorik adımları, yöntemleri, programlamayı ve akış analizlerini takip ederek, bir model roket tasarlamalarına yol göstermesi amacıyla hazırlanmıştır.

High Altitude Model Rocket Design: Flow Analysis and Optimization to Reach 3000 Meters Aim

Research Article

Article History:

Received: 26.10.2022

Accepted: 04.04.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

High powered rocket design

Model rocket

OpenRocket

Space and aviation

ABSTRACT

Today, studies in the field of space and aviation, where a lot of research is done and money is spent, have focused on space transportation and rockets. It is seen that rockets, which are the indispensable structure of this sector, which has been on the rise, are not only for guidance (explosion) but also the subject of many research and experimental studies. Model rockets, which are considered in the category of high-power small rockets, are both inexpensive and do not require a legal action to start. In this context, improvement and development studies on model rockets can actually contribute to rocket systems. In this study on model rocket design; A model rocket was designed through the Open Rocket program, the rocket with the appropriate data was created in 3D in the CAD environment and analyzed with the finite element method. Rocket flow analyzes were checked with the ANSYS program, and the design was completed. This study is aimed especially at engineering students who want to work on model rockets for hobby and experimental purposes; It has been prepared to guide them to design a

To Cite: Şimşek F., Babayiğit SB. Yüksek İrtifalı Model Roket Tasarımı: 3000 Metre Hedefine Ulaşmak için Akış Analizi ve Optimizasyonu. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1589-1610.

1.Giriş

Hava ve uzay sanayisinin gelişimi ve yükselişine paralel olarak, son yıllarda şirketlerin uzay maceraları da göz önüne alındığında, eskisinden daha kolay şekilde uzay araştırmaları yapılabildiği görülmektedir. Bu durum aynı zamanda roket sektörünü de geliştirmekte ve artık yapılan model roketler çok daha uzun menzilli olabilmektedir. Roketler genellikle harcanabilir sistemler olarak inşa edilirler, ama günümüzde kısmen veya tamamen, yeniden kullanılabilir roket sistemleri tasarlamaya yönelik artan bir eğilim vardır (Anonim1). Bu nedenle, çalışmalar, uzay taşımacılığı ve uzay araçlarına takılan roketlerin tekrar kullanılabilir şekilde nasıl geri kazanılabileceği üzerinde yoğunlaşmıştır. Uzay ve havacılık sektörünün uzaya çıkıp geri dönebilecek bir sistem üzerine yapılan çalışmalarının özünde de aslında model roketlerden esinlendiğini söyleyebiliriz. Çünkü model roketler, temelde aynı sistem üzerine tasarlanan araçlardır. Model roketler genellikle roket meraklılarının anlama ve uygulamaya yönelik eğitim amaçlı çalışmalarında kullanılırlar. Bu nedenle model roketleri önemli kılan şey, model roketlerin aslında gerçek roketlerden çok farklı olmayışı ve model roketi kavrayan araştırmacılar için bu bilginin modern uzay teknolojisine ulaşmak yolunda önemli bir adım olmasıdır. Yüksek güçlü küçük roketler kategorisinde değerlendirilen model roketlerin en önemli farkı ise daha yüksek darbe aralığına sahip motorların kullanılmasıdır (Suresh, 2021).

Literatürde model roket tasarımı üzerine pek çok çalışma mevcuttur. Rohini ve arkadaşları Open Rocket yazılımını kullanarak roket gövdesinin hem tasarımını ve hem de uçuş karakteristiklerini analiz ettikleri simülasyon çalışmasında, zamana bağlı olarak roketin irtifa, dikey hız ve dikey ivmesini hesaplamışlardır (Rohini, 2022). Abdul Hamid ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bir roketin performansını ve kararlılığını belirleyen kanatçık ve burun konilerinin en optimize tasarımını araştırmışlardır. Çalışmada kullandıkları farklı burun konisi kombinasyonlarına ve kanat tasarımına sahip dokuz model roketin tamamı, düzgün bir şekilde gökyüzüne doğru uçmayı başarmıştır. En kararlı modelin eliptik bir burun konisi ve süpürülmüş kanatlara sahip olan model roket olduğu görülmüştür. En yüksek performansı ise en yüksek irtifaya ve gökyüzündeki en uzun uçuş süresine ulaşan, konik bir burun konisi ve üçgen kanatlara sahip olan roket göstermiştir (Abdul Hamid, 2022). Çetin ve arkadaşlarının OpenRocket programı kullanarak yaptıkları çalışmada, 3000 metre irtifaya ulaşabilecek, 2.13 metre uzunluğa ve 0.156 metre çapa sahip bir roket tasarlanmıştır. Tasarımın yanı sıra üretimin de uçuşa ve parametrelere etkisinin olduğunu belirttikleri çalışmada, üretim hatalarının ve homojenliğin kararlılık üzerinde etkileri olduğu dikkate alınarak, üretim yapılması gerektiği bildirilmiştir. Kararlılıkta, kanat geometrisinin yanı sıra ağırlık merkezinin konumunun da etkili olduğu belirtilen çalışmada, gövdede bulunan parçaların uçuş esnasında sabit kalacak şekilde gövdeye

monte edilmesi gerektiği belirtilmiştir. Parçaların konumlarının statik marjin değeri 2 ile 2.50 arasında kalacak şekilde gövdeye monte edilmesi gerektiği de açıklanmıştır (Çetin, 2022). Quin ve arkadaşı, model roket çalışmalarında roketin hızının artmasına bağlı olarak roketin etrafındaki havanın davranışının incelenmesi gereken bir husus olduğunu belirtmiştir. Yapılan çalışmada, değişen roket hızının, roketin etrafındaki havanın farklı şekilde akmasına neden olarak farklı sürüklenme özelliklerine neden olduğu bildirilmektedir. Sonuçta, bir roket üzerindeki hız ve hava sürtünmesi arasında negatif bir ilişki olduğunu tespit etmişlerdir (Quin, 2022).

Bilgiç ve arkadaşları 1500 metre irtifaya sahip, katı yakıtlı alçak irtifalı roket tasarımı yaptıkları çalışmada, roket bünyesinde parabolik tip burun konisi, delta tip kanatçık, daha küçük kapasiteli motor seçimi sağlayabilmek için, karbon takviyeli kompozit malzemeden gövde ve iki farklı kurtarma mekanizması tasarlamışlardır. SolidWorks ortamında tasarlanan ve üretimi planlanan model roket; burun konisi, faydalı yük, faydalı yükün paraşütü ve roketin birinci paraşütünün roketten ayrılması için CO₂ tüp ile fırlatma mekanizması ve cam elyaf takviyeli kompozit boru gövdesi gibi birtakım özelliklerle donatılmıştır. Özgün bir aviyonik sistem tasarlanmış ve sisteme ticari uçuş bilgisayarı dahil edilmiştir. Kurtarma sistemi, roketin birbirinden ayrılan her bir parçası için GPS modülü tasarlanarak oluşturulmuştur. Çalışmanın devamında ise tüm sistemin imal edilmesi ve gövdenin mekanik testlerinin yapılması sağlanmıştır. Ayrıca konum, yükseklik, sıcaklık, nem gibi roket bilgilerinin bilgisayar üzerinde hazırlanacak bir ara yüz ile takip edilmesi de mümkün olacak şekilde çalışma yürütülmüştür. Yapılan statik analizlerin de olumlu neticelenmesi sonucunda, tasarımı tamamlanan model roketin, roket yarışmasına katılması planlanmıştır. Söz konusu model roketin, içerdiği parametreler açısından bu alanda hazırlanan çalışmalara katkı sağladığı görülmüştür (Bilgiç, 2019).

Mistra ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Fusion 360 yazılımı ve farklı analizler kullanarak iki aşamalı bir model roket gövdesini ve nozullarını boyutsal olarak tasarlamışlardır. Dünyanın çeşitli yörüngelerinde 100 km ila 2000 km zirveye ulaşabilen özel roket modeli tasarlanan bu çalışmada, maximum irtifaya ulaşmak, bilimsel deneyler gerçekleştirmek ve çalışma sonucunda geri dönüşüm gerçekleştirebilmek amaçlanmıştır. Roketin farklı aşamalarının aerodinamik özelliklerini analiz etmek için yapılan çalışmada, sürüklenme katsayısının en büyük değeri kabul edilen Mach sayısının 1 olduğu durumda, elde edilen teorik ve analitik sonuçlar CFD analiziyle doğrulanmıştır (Mistra, 2021).

Varma ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, mevcut geleneksel burun profillerine göre farklı burun profillerinin performansı karşılaştırılmıştır. Çalışmada, burun profillerinin minimum basınç katsayısı ve kritik Mach sayısına göre kendilerine özgü aerodinamik karakteristiklerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada, inşaat projelerinde kullanılabilecek düşük maliyetli ve gelişmiş aerodinamik niteliklere sahip, hedef üzerinde etkili prototip profiller geliştirmek amaçlanmıştır. Roket tasarımında kullanılabilecek, özellikli bazı burun konileri için veri eksikliği problemi, ANSYS yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. Çalışmada seçilen burun konileri için 0,8 Mach sayısındaki akış durumunda, kritik tasarım verileri ve seçilen performans özellikleri incelenmiştir. Koni, parabol,

ogive, von karman ogive tipi burun profillerinin incelendiği çalışmada, von karman ogive burun profilinin, problem çözümünde daha yüksek kritik Mach sayısı ve ses altı akışlar için istenen minimum basınç katsayısını sağladığı görülmüştür (Varma, 2016).

Datye'nin yaptığı çalışmada, havacılık ve uzay mühendisliği lisans öğrencilerinin, kolayca temin edilebilen malzemeler kullanarak probleme dayalı öğrenme deneyimi kazanmalarında yardımcı olacak, bir model roket tasarımları ve tasarımlarını test etmeleri amaçlanmıştır. Roket fiziği ve akışkan dinamiği bilgilerini kullanarak yaptıkları çalışmayla öğrencilere basit bir şemayı kullanarak daha karmaşık akışların simülasyonunu çözme imkânı sunulmuştur. Bu çalışmada, bir roketin ideal uçuş performansına ulaşması için gerekli aerodinamik uygulamalar incelenmiştir. FASTRAN ve OpenRocket programı kullanarak türbülanslı koşullar için roket kanatçıklarının sürüklenme katsayısının, % 1,45 hata ile tespit edilebildiği görülmüştür. Roket kanatçıklarını optimize etmenin, genel roketin fiziksel ve uçuş parametrelerini etkileyebileceği belirtilen çalışmada, hem fiberglas hem de karbon fiber kullanılarak üretilecek daha yeni tasarımların ve hem de daha fazla uçuş testinin yapılmasının planlandığı belirtilmiştir (Datye, 2018).

Bir roketin uçuşu sırasında dengelenmesi, roket tasarımcıları için her zaman temel bir sorun olduğu için Baloda ve arkadaşları; yamuk, dikdörtgen, eliptik, eğimli, kırılmış delta, süpürülmüş, delta, süpürülmüş delta ve etrafı saran kanatçıklar dahil çeşitli kanat tasarımları üzerinde çalışmışlardır. Shark-Caved ve sounder tipinde iki kanat modelini ANSYS Fluent kullanarak incelemişlerdir. Mach sayısının 0.85 olduğu durumdaki simülasyon sonuçları, kanat yüzeyi etrafındaki basınç, sıcaklık, sürüklenme katsayıları ve Mach sayısı dağılımları yönlerinden analiz edilmiştir. Kanat için gerçekleştirilen simülasyonlarla kanatın şekli ve alanının kanat üzerindeki etkisini anlamının, roketin genel performansını tahmin etmek için genel tanımlayıcı faktör olarak kullanılamayacağını belirtmişlerdir (Baloda, 2020).

Roketler tasarlanırken (hücum açısının sıfır derece olduğu dikey bir uçuşta, roketler ateşlendikten sonra hesaplamaları basitleştirmek için kaldırmayı bir kuvvet olarak göz ardı edersek) üzerlerinde 3 ana kuvvet oluşur. Bunlar sırasıyla yer çekimi, motordan gelen itme (itki), aerodinamik sürüklenme kuvvetidir. Yerçekimi, modeli dikey uçuşunda yavaşlatan kuvvettir. Bu kuvvet itici yakıt tüketimi nedeniyle zaman içinde azalır. Motordan gelen itme kuvveti, modelin arkasına etki ederek hızlanmasını sağlar. Aerodinamik sürüklenme kuvveti ise modeli yavaşlatmaya da yarayan kuvvettir (Sarper ve Vahala, 2015). Bir roketin sürüklenmesi, hıza paralel kuvvet bileşeni olarak tanımlanır. Bu kuvvet, roketin hava yoluyla hareketine karşı çıkan aerodinamik bir kuvvettir (Niskanen, 2009). Bir roket motoru tasarlanırken motorun sağladığı kuvvetin hem sürüklenmeyi hem de amatör roketçilikte uçuş boyunca sabit olduğu kabul edilen yerçekimini yenmesi gerekir. Çünkü havanın etkisiyle yüksek hızlara çıkan roketin sürüklenme kuvvetlerinin artması, sürüklenmeyi artırdığı gibi roketin hızının azalması da sürüklenme kuvvetini azaltacaktır (Asilyazıcı, 2001; Niskanen, 2009).

Yapılan çalışmada, uçuş için gerekli temel prensipler belirtilmiş, Open Rocket programı üzerinden tasarlanan ve verileri kontrol edilen roket tasarımı, CAD ortamında 3 boyutlu olarak çizilmiş, sonlu

elemanlar yöntemiyle analizi yapılmıştır. Burun konisi, kanatçık, gövde yapısal destekleri gibi montaj temel elemanlarının tasarımı ve montajı gerçekleştirildikten sonra, ANSYS programıyla elde edilen basınç ve statik akış analizleriyle de model roket tasarımının uygunluğu tespit edilmiştir. Tasarımda kullanılan programda (Open Rocket) maksimum irtifa, hız ve gerekli verilerin çoğu matematiksel olarak desteklenen sonuçları içermektedir. Open Rocket programının kullanımı ve CFD akış analizleri sonucunda, 3000 metre irtifaya çıkabilecek, toplam roket boyu uzunluğu yaklaşık 2 metre, motorla birlikte kütlesi 30 kg'dan az olan bir model roket tasarımı gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Uçuşu esnasında bir rokete, kuvvetlerin bir nokta üzerinde etki ettiği düşünülmektedir. Bu noktaya ağırlık merkezi (C.G.) denmektedir. Roketin kütle dağılımı üniform olduğundan, ağırlık merkezi (C.G.) tam olarak ortadadır (Malyuta ve ark., 2015). Bir roketin uçuş sırasında ağırlık merkezine, roketin hızından kaynaklı olarak etki eden farklı kuvvetlerin hesaplanması çok zor olmamakla birlikte, bazı doğru hesaplamaların doğru yerde kullanılmasıyla tespit edilebilmeleri mümkündür. Bu hesaplamalardan bazıları; aerodinamik sürüklenme, motordan gelen itki ve yerçekimidir. Motora ait olan veya hesaplanan itki/zaman grafiğinden motordan gelen itki; yer çekimi ivmesi ile roketin belirtilen andaki kütle çarpımından yerçekimi, roketin belirtilen andaki hızından ise aerodinamik sürüklenme hesaplanabilir. Burada dikkat edilmesi gereken husus, roketin uçuşu esnasında, yakıtın bitmesiyle kütesinin azalması ve ağırlık merkezinin kaymasıdır. Aerodinamik sürüklenme hesaplanırken bu unutulmamalıdır. Roketin hızının karesiyle orantılı olan, aerodinamik sürüklenme kuvveti (F_d), havanın yoğunluğu (d_{hava}) aşağıdaki formüllerden hesaplanır. Roketin şekline göre değişen sürüklenme katsayısı C_d ise aşağıdaki formülden ya da sürüklenme katsayısı-roket hızı grafiğinden faydalanılarak elde edilebilir (Asılıyazıcı, 2001; Wickman, 2003).

$$F_d = (0,5)(d_{hava}).(C_d).(A_{\delta n}).(V_{roket}^2) \quad (1)$$

$$C_d = \frac{D}{\frac{1}{2}\rho v_0^2 A_{ref}} \quad (2)$$

$$d_{hava} = (1,2)\{\exp[(-7,4).(10^{-6}).(h^{1,15})]\} \quad (3)$$

Roketlerde kararlılık, uçuş düzenini etkileyen faktörlerden biri olup CP ve CG'nin durumuna bağlıdır. Şayet ağırlık merkezi CG, basınç merkezinin önündeyse roket karardır. Ağırlık merkezi basınç merkezinden ne kadar uzaklaşırsa, roket o kadar kararlı olacaktır (Azevedo, 2013; Nanditta ve ark., 2021; Suresh, 2021). Yeni bir roket tasarlarlarken, bu çok önemlidir. Küçük bir rüzgar veya karışıklık roketin mevcut yöneliminden hafif bir eğime sebebiyet verebilir. Bu gerçekleştiğinde, roket merkez hattı, artık roketin hızına paralel değildir. Bu duruma α hücum açısında uçuş denir. Roket sabit bir hücum açısıyla uçtuğunda, kanatçıkları, roketin uçuşunu düzeltmek için bir moment üretir. Roketin her bir bileşeni, Şekil 1'de gösterildiği gibi bileşenin CP'sinden kaynaklanan ayrı bir normal kuvvet bileşeni üretiyor olarak görülebilir. Roketin uçuşunun düzeltildiği anlık girişimler; yalnızca CP,

CG'nin arkasında bulunuyorsa (Şekil 1) sözkonusu olabilir. Bu koşul sağlanıyorsa roket kararlı demektir. Bir roketin kararlılık marjini, CP ile CG arasındaki mesafe olarak tanımlanır. Ağırlık merkezi (CG) ile basınç merkezinin (CP) farkının roketin dış çapına (D) bölünmesi ile ortaya çıkan değere statik marjin (stabilite, kararlılık) adı verilir. Burada kalibre roketin gövde çapıdır. Ancak, bir roketin CP'si tipik olarak hücum açısı arttıkça, yukarı doğru hareket eder (Newlands ve ark., 2016; Solomon ve Abreham, 2020; Nanditta ve ark., 2021). Fırlatma sırasında ağırlık merkezi (CG) yanma süresine bağlıdır. Ağırlık merkezi (CG) roketin arka ucuna yerleştirilen oksitleyici ve yakıtı bağlı olarak, roketin yukarısına doğru hareket edecektir (Fischbach ve ark., 2005; Nanditta ve ark., 2021).

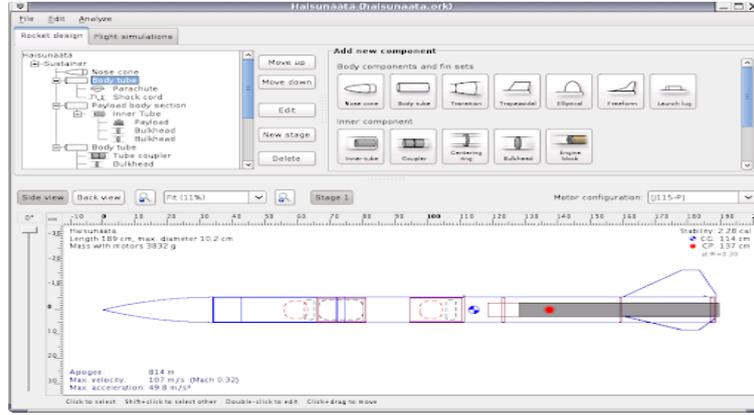


Şekil 1. Kararlı bir roketin CP ve CG noktalarının konumu

Model roketlerde en sağlıklı uçuş için gerekli şart olan kararlılığın (stabilite), statik olarak belli aralıklarda olması gerekir. Statik olarak bulduğumuz kararlılığa statik marjin (SM), uçuş esnasındaki kararlılığa da dinamik marjin (DM) denir (Mandell ve ark., 1973; Candidato ve ark., 2013; Heywood ve ark., 2016). Roket ateşlendiği andan itibaren istenilen doğrultuda ilerlemesi istenir. Fakat bazı istenmeyen durumlardan veya yanlış hesaplamalardan dolayı roket istenilen doğrultu boyunca stabil uçmaz. Statik marjinin en önemli detayı, rampaya takılan roketin uçuşa geçerken ve uçuş anında nasıl tepki vereceğini bize göstermesidir. Statik marjin değerinin hangi aralıklarda olması gerektiği ve bunun nedeni araştırıldığında, 3 farklı aralığı ve sonuçları görülmüştür. Statik marjinin 1'den küçük olduğu durumda ($SM < 1$); roket rampada ateşlendikten sonra hareket eder ve rampanın rayından çıktıktan sonra kendi eksenini etrafında dönmeye başlar (spin atar). Bu durum roketlerde istenmeyen bir durumdur. Statik marjinin 1 ile 2,2 arasında olması durumunda ($1 < SM < 2,2$); roket ne çok kararlı, ne de kararsız bir tutum sergiler. Teoride statik marjinin üst değeri 2 olarak kabul edilse de (Heywood ve ark., 2016), uygulamada kararlılık şartlarında bu değer 1,90 civarlarını geçmemekle birlikte, hız oranına göre artabilmekte ve 2,2'ye kadar değer alabilmektedir. Rampa raylarından ayrıldıktan sonra ortalama bir şekilde doğru hesaplamalar yapılmış ise istenilen yörüngede ilerler. Roket eğer bir rüzgâr etkisiyle karşılaşıp, doğrultusundan uzaklaşırsa tekrar aynı doğrultuya dönebilir. Model roketlerde statik marjin değeri bu aralıklarda olacak şekilde tasarımı gerçekleştirilir. Statik marjinin 2,2 den büyük olması durumunda ($2,2 < SM$); roketin kararlılığı fazla olur, yani roket çok kararlı bir durum sergiler. Rampada ateşlendikten sonra rampa rayından çıkan roket çok kararlı ise, hava şartlarından etkilenebilir, yani rüzgâr etkisi bile roketin istenilen doğrultuda ilerlemesine engel olabilir. Bu ise roketlerde istenmeyen bir durumdur (Anonim 2).

2.1. Open Rocket programı

Model roketçilikte kullanılmak üzere birçok program geliştirilmiştir. Ama tercih edilen en yaygın program, ampirik aerodinamiği kullanarak ve roketin çeşitli geometrik özelliklerini girerek model roket tasarlamak ve tüm uçuşu simüle etmek için, kolay bir kullanıcı ara yüzü içeren, açık kaynaklı yazılım paketi olan (Brown ve ark., 2018) ve Şekil 2’de arayüzü görülen Open Rocket programıdır.



Şekil 2. Open Rocket arayüzü

Tasarım sistematik olarak yürütülmesi gereken bir süreçtir. Tasarımlar, genellikle bir ihtiyaç doğrultusunda istenilen özelliklere uygun olacak şekilde betimlenmelidir. Roket tasarlanırken de ihtiyaç odaklı tasarımlar yapılmalıdır. Ancak roketlerdeki malzemeler diğer ürünler gibi düşünülmemelidir. Roket malzemeleri yüksek kaliteli ve enerjik malzemeler olduğundan, deneme yanılma yoluyla tasarım yüksek maliyetler ile sonuçlanacağı için belirli bir tasarım sistemi kurulmalı ve bu doğrultu da ilerlenmelidir. Bu nedenler dikkate alındığı zaman, tasarım sırasındaki hataların ilk aşamada elenmesi, ancak tasarım başlangıcında eldeki bilgileri doğru kullanmak ve tasarıma yarayan her bilgiyi değerlendirmekle mümkün olur. Bu bilgiler tasarım ihtiyaçları, geometrik sınırlar, akışkanlar mekaniği vb. gibi pek çok konuyu kapsar.

Tasarım sürecinde alt sistem tasarımlarını düzenli bir şekilde yapmak gerekir. Çünkü tasarlanan bir alt sistem, diğerinin hareket kapasitesini azaltabilir veya engelleyebilir. Bu sebeple tasarım, sürekli sabit kalamayacağı için elde olan verilere göre güncellenmeli ve geliştirilmelidir. Tasarım uzun bir süreç olduğundan gelişmelere de açıktır. Daha iyi bir sistem bulunduğunda, tasarım güncellenmeli ve geliştirilmelidir. Roketlerdeki deneme yanılma yolu, bilgisayar üzerindeki paket programlardan yararlanılarak yapılabilir. Örneğin bir roket parçası şekli seçilirken, parçaların analizlerine göre değerlendirme yapılmalıdır. Veya analizleri yapılmışsa bu parçalar kıyaslanmalı ve ona göre şekil tayin edilmelidir. Süreç ilerledikçe bazı parametrelerin sistemler üzerinde dikkate alınmadığı ortaya çıkabilir. Böyle zamanlarda parametreler asla askıya alınmamalı, gerektiği zaman değişiklikler yapılmalıdır. Fakat her parametre için şekil üzerinde tasarım değişikliğe ihtiyaç duyulmaz. Çünkü tasarım aslında yalnız düşünebilmeyi gerektirir.

Tasarım yaparken en önemli faktörlerden birisi, tasarımın olumsuzluklarını düşünmektir. Nasıl sorun çıkaracağını düşünerek hareket etmek, tasarımın mükemmel çizgisine bir adım daha yaklaşmasını sağlar. Tasarımın aşamaları ön tasarım ve detaylı tasarım olarak iki grupta incelenebilir (Anonim 2).

2.2. Ön tasarım:

Bu aşamada tasarım temel hatlarla belirlenir. Tasarımdaki kritik esaslar karşılaştırılır ve literatür taraması yapılır. Benzer sistemler ve benzer sistemlerin verimliliği göz önüne alınır. İlk olarak sürecin iyi yönetilebilmesi için tasarıma ayrılacak olan süre belirlenmelidir. Sonrasında ise geometrik sınırlar tayin edilmeli ve eldeki imkânlar belirlenmelidir. Kesin olarak kullanılacak parçalar var ise, bu parçalara göre tasarım yapılarak başlanabilir (örneğin roket motoru). Bu şekilde tasarımın başlangıç noktası belirlenmiş olur. Benzer sistem araştırması bu aşama için önemlidir. Benzer görevler için tasarlanmış ve üretilmiş olan roketler ve bu roketlerin temel bileşenleri iyi irdelenirse, süreç daha iyi yönetilebilir. Böylelikle daha az deneme yapılmış olur ve zamandan kazanç sağlanır. Benzer tasarımların araştırılması tasarımcının nasıl bir tasarım ortaya koyacağını belirlemesi için iyi bir hedef oluşturur. Fakat literatürdeki çalışmaların tekrarlanması, yeni sistemlerin tasarlanması ve geliştirilmesi sürecini olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle sistemleri kopyalamak değil, amaca uygun olarak geliştirmek ya da yeni tasarımlar ortaya koymak gerekir. Temel amacı taşıyan faydalı yükün, istenilen konuma gönderilmesi olan roketlerde, söz konusu yükün roketten ayrılacak olan ilk eleman olması söz konusudur. Bu nedenle roketin ön tasarımında ayrılma sisteminin koyulacağı alan, roketin ayrılacağı kısımlar ve faydalı yük için gereken alan üzerine tasarım yapılır.

2.3. Detaylı tasarım:

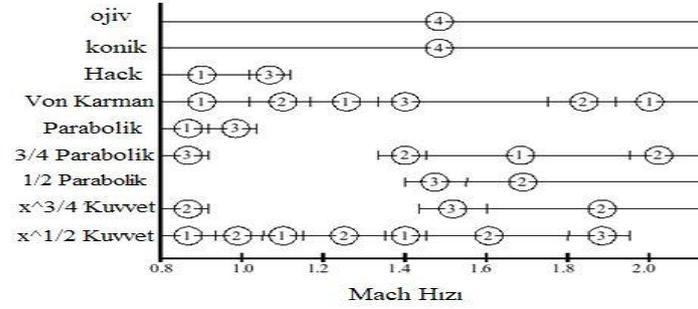
Bu aşamada ön tasarımda belirlenen tasarımlar arasında kıyaslama yapılır ve en uygun olan tasarım seçilir. Seçilen tasarım detaylandırılır. Bu kısımda akış analizleri alınır ve roket üzerindeki akış etkileri gözlemlenir. Yapısal analizler alınarak malzemelerin dayanıklılığı hesaplanır. Toleranslar belirlenerek maliyet çıkartılır. Aynı zamanda üretim yöntemleri de belirlenmiş olur. Bu süreç, aslında malzemenin tam olarak kesin hatlarıyla belirlendiği süreçtir. Ayrıca bu aşama, üretilen bazı parçaların malzemeye montajlama denemelerinin yapıldığı aşamadır.

2.3.1 Burun konisi serisi seçimi:

Burun konisi, havayla ilk karşılaşacak olan parça olması nedeniyle, şekli sayesinde roketin ön ucuna daha aerodinamik bir ön kısım sağlayarak, roketin karşılaşacağı sürüklenmeyi azaltacaktır (Foster ve ark., 2020). Bu yüzden burun konisi, roketin hız profili esas alınarak tasarlanmalıdır. Hava akışını düzgün basınç oranıyla bölebilmek için geometri, çok önemli bir kıstastır. Burun konisinin exponansiyel kısmının küresel olduğu ve gövde ile aynı merkez üzerinde olduğu düşünülürse, roket çapındaki değişimlerin hem burun konisi hem de uçuş sırasındaki dinamik kuvvetlerin etkisini doğru kullanabilmek için uygun tasarlanması gerektiği gözlemlenir. Roketin uçtuğu hız alanı subsonik

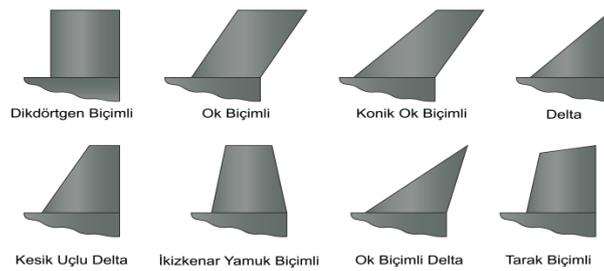
olduğundan, burun konisi serisi seçimi Tablo 1'deki veriler ele alınarak parabolik seri olarak seçilmiştir.

Tablo 1. Burun konisi serileri ve Mach hızı (Transonik ve süpersonik ses bölgelerindeki değişik burun konisi şekillerine ait sürüklenme özelliklerinin karşılaştırılması. Sıralama değeri: (1) üst, (2) iyi, (3) orta, (4) alt (Anonim 3)



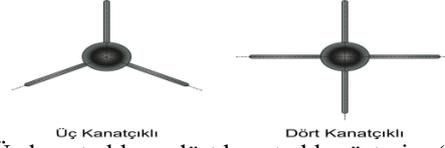
2.3.2. Roket kanatçık şekil tasarımı

Model roket üzerinde kullanılan kanatçıklar, roketin havadaki aerodinamik etkenlerden dolayı doğrultusunun değişmesini engelleyen ve roket üzerine gelen moment etkilerini azaltmaya yarayan en önemli elemanlardır. Roket eğer istenilen doğrultudan çıkarsa bu kanatçıklar sayesinde doğrultusunu korumalıdır. Roket kanatçıkları roket üzerine gelen hava akışından doğan kuvvetleri, bir anlamda böler ve böylelikle roket üzerinde oluşacak moment etkilerini azaltmış olur. Örneğin bir roket, kanatçıksız olarak tasarlanacak olursa, roket fırlatma rampasından sonra takla atması beklenen bir durumdur. Buradaki asıl etken, kararlılık ilkesinde bahsedilen, basınç ve ağırlık merkezlerinin konumudur. Yani kanatçıklar, basınç merkezinin ağırlık merkezinin arkasında olmasını ve basınç noktasını dengeleyebilmek için kullanılan ana bileşenlerdendir. Şekil 3'de model roketlerde kullanılan kanatçık şekilleri görülmektedir.



Şekil 3. Kanatçık şekilleri (Anonim 4)

Roket, havada seyir halinde iken sürüklenme kuvvetine maruz kalacaktır. Bu nedenle seçilen kanatçık şekilleri oldukça önem arz etmektedir. Roketin uçuş hızı, boyutu gibi özellikler göz önünde bulundurularak kanatçık seçilmelidir. Şekil 4'de görüldüğü gibi roketlerde minimum kanatçık sayısı üçtür, ancak bazı modellerde dört kanatçıkta kullanılmaktadır. Beş veya altı kanatçıkta kullanılabilir, ancak dörtten fazla kanatçık sayısı hava sürüklenmesini artırdığı için performansı düşürür ve bu yüzden pek tercih edilmez.



Şekil 4. Üç kanatçıklı ve dört kanatçıklı gösterim (Anonim 4)

Roket görev sırasında uçuşu bozacak birçok etkenle karşılaşmaktadır. Böylesi durumda uçması gereken hücum açısına dönmesi, kendini tekrar toplayabilmesi gerekmektedir. Aksi halde uçuş kararsızlaşır ve istenmeyen rotaya sapar. Bu nedenle roketin kararlılığını sağlamak için kanatçık kullanılması gerekir. Kanatçık uçuş sırasında aerodinamik kuvvetler oluşturur. Tasarıma uygun üretilip konumlandırılmış bir kanatçık, uçuş düzeni bozulan bir roketin tekrar kararlı hale gelmesine katkı sağlayacaktır.

Roket tasarımında karar verdiğimiz kanat biçimi kesik uçlu deltadır. Kanat profili ise yuvarlatılmış profildir. Sürüklenme kuvveti ve roket üzerindeki moment etkilerinin en dengeli olduğu kanat sayısı dört olduğundan, roket üzerindeki kanatçık sayısı dört olarak belirlenmiştir. Roket görev sırasında uçuşu bozacak birçok etkenle karşılaşmaktadır. Böyle bir durumda uçması gereken hücum açısına dönmesi ve kendini tekrar toplayabilmesi gerekmektedir. Aksi halde uçuş kararsızlaşarak istenmeyen bir rotaya sapacaktır. Bu bağlamda, roketin kararlılığını sağlamak için kanatçık kullanılmaktadır. Kanatçık, roket gövdesinin arka kısmına açılan kanallardan gövdeye sıkı geçme olarak yerleştirilecektir. Kanatçık gövdeye entegre edildikten sonra, her iki kanatçık arasına açılan vida deliklerine M4 vida takılacaktır.

Kanatçıkları gövdeye montajlamak için yapılan tasarımın asıl parçaları 4 adet kanat ve kanatların Şekil 6'daki gibi geçecek oldukları 3 adet parçadır. Ortadaki radyuslanmış kare profilin diğerlerinden farkı et kalınlığının 10 mm olması ve motor bloğunu tutacak şekilde ortasının dairesel olmasıdır. Kanatlar gövdeye sabitlendikten sonra, içeride kalan uzunluklar da hesaba katıldığında kanadın yüksekliği 92.98 mm, uzunluğu 250 mm ve et kalınlığı 3 mm olacak şekilde tasarlanmıştır. Kanatta kullanılacak olan malzeme Al 5754, kare profillerin malzemesi ise Al 6061 olarak seçilmiştir. Alüminyum 5754 serisi; korozyona oldukça dayanıklı, iyi derecede kaynak kabiliyeti olan, endüstriyel atmosfer dayanımı yüksek özelliklere sahip olması ve stok kolaylığı nedeniyle tercih edilmiştir. Son olarak, kanatçığın birleşme işlemi ve montajlanma aşamasına geçilmiştir.

Şekil 5'deki görseli oluşturabilmek amacıyla, Al 6061 serili alüminyum plaka, torna tezgahında işlendikten sonra şekildeki radyuslanmış kare profil oluşturulmuştur. Şekil 5'deki görselde belirtilen parça, kanatların arka ve ön platformu olup kanatların ilk takılacağı kısımdır. Şekil 5'deki parçanın kanal boyutu diğer parçamıza göre 10 mm daha kısa, et kalınlığı ise 10 mm daha ince olarak tasarlanmıştır. Bu şekilde bu parçanın hem kanatçıkları, hem de motor bloğunu tutması ayrıca ağırlıktan kazanç sağlanması amaçlanmıştır.

Şekil 6'da görülen kanatçıkların alt kısmına kanalların içine geçecek ve montajlanacak şekilde, kanatların yukarı ve geri yönlü hareketini engellemek için, M4 civata delikleri açılmıştır. Böylece

kanatçıkların x, y ve z yönündeki hareketleri engellenerek tamamen emniyetli hale getirilmiştir. Montaj aşaması 4 adımda tanımlanacak olursa;

1.adımda; kanatçıklar, önünde ve arkasında bulunan kanal vasıtasıyla Şekil 5’de gösterilen radyuslanmış kare profile yerleştirilmiş ve M4 cıvata–somun bağlantısı ile bağlanmıştır.

2. adımda; Şekil 6’daki ortada bulunan parça, kanat ve radyuslanmış profillerin arasına koyularak M4 cıvata-somun ile bağlanması sağlanmıştır. Bu işlemin sonunda Şekil 6’daki parça oluşturulmuştur.

3. adımda ise Şekil 7’deki gövdede daha önce açılmış olan kanatçık genişliğindeki kanallar vasıtasıyla parça yerleştirilmiş ve vida delikleriyle hizalanmıştır.

4. adımda; daha önceden açılmış olan kılavuz yerlerinden M4 cıvatalar ile parça tamamıyla gövdeye sabitlenmiştir.



Şekil 5. Radyuslanmış kare profil montajı **Şekil 6.**Kanatçıkların birleşimi **Şekil 7.**Roket gövdesine kanat montajı

Bu tip bir montajın avantajları; pratik olması, dayanıklı olması ayrıca kaynak gibi birleştirme materyallerinin kanatçık yapısını bozma ihtimalinin olmamasıdır. Ayrıca en önemli avantajı ise gövde üzerinde daha az cıvata gerektirmesi nedeniyle, roketin akışını daha verimli hale getirmesidir.

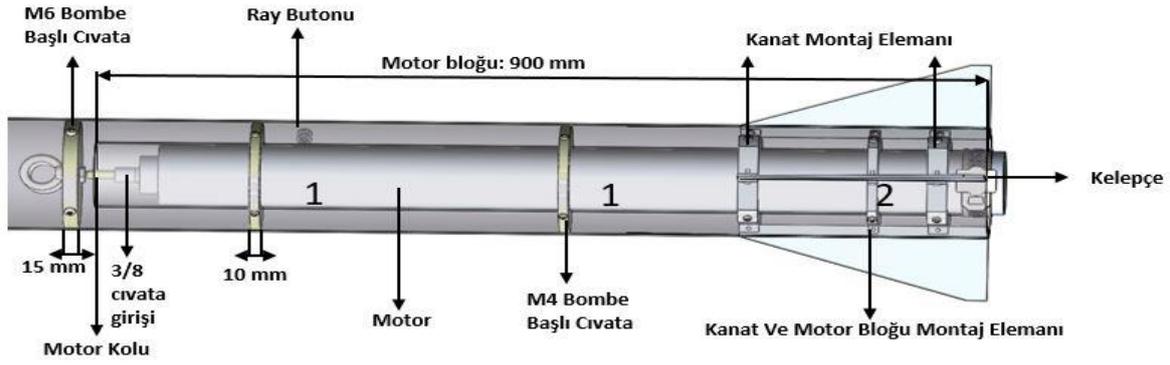
2.3.3 Roket yapısal desteklerinin tasarımı

Roket içinde kullanılan yapısal destekler, roketin rijit olmasını ve motorun bağlanabilmesini sağlamanın yanında, roket üzerinde oluşacak olan burulma etkilerini azaltır. Her bir parçanın ayrı ayrı görevleri vardır. Şekil 8’de 15 mm kalınlığında gösterilen kısım ve Şekil 9’de gösterilen parça

bulkhead

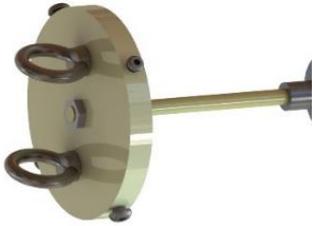
olarak

tanımlanır.

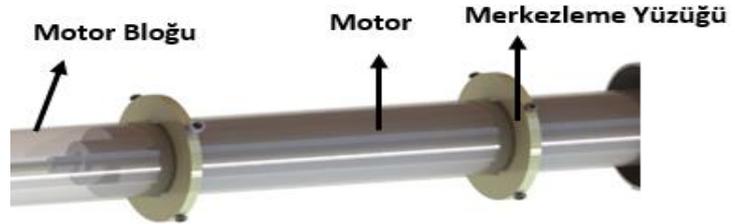


Şekil 8. SolidWorks'te tasarlanan yapısal desteklerin montajı

Şekil 9'da görülen Bulkhead parçası, roketin motorunun itkisini roket gövdesine aktaran ara elemandır, aynı zamanda roketin rijitliğini ve roket motorunun sabitlenmesini sağlar. Şekil 10'daki merkezleme yüzüğü; motor bloğu denilen parçanın dengelenmesine ve gövdenin rijit kalmasına yardımcı olan ara elemandır. Motor bloğu, motorun rokete aksenel olarak takılması için tasarlanan parçadır. Motor kolu ise motorun rokete montajlanması için tasarlanan parçadır. En önemli etkisi, roket motorunun itki kuvvetini rokete iletmesidir. Bu sebeple rijit olması gereken parçalardan birisidir.



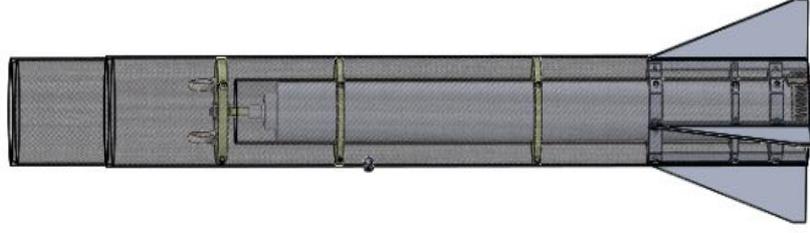
Şekil 9. Bulkhead



Şekil 10. Montajlanmış destek parçaları

2.3.4. Motor montaj stratejisi

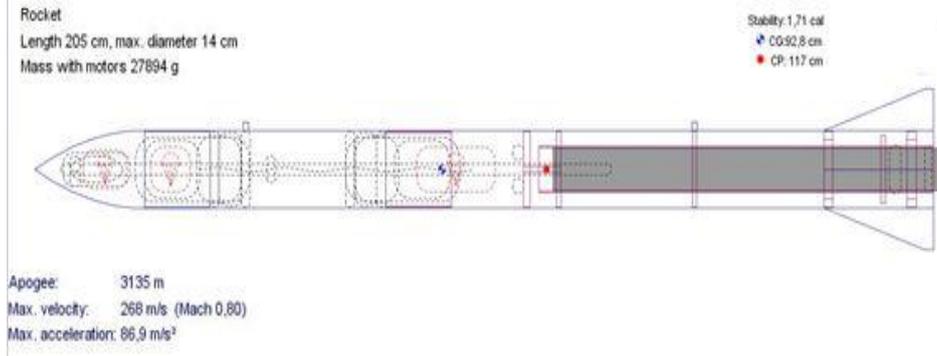
Motorun teknik resmi incelenerek gerçek boyutlardaki CAD çizim yapılmıştır. Bu sayede motor montaj stratejisi oluşturulmuştur. Kullanılacak olan motor montaj stratejisinin sayesinde motorun rijit bir şekilde sabitlendiği sayısal yöntemler yardımı ile görülmüştür. Motor montajında kullanılan merkezleme yüzükleri motor bloğunu, ortada tutma ve sabitleme görevi görmektedir. Motor kolu motoru sabitleyip, itki kuvvetini rokete iletirken; motor bloğu, motoru içinde bulundurarak sabitlemeye yardımcı olmaktadır. Kelepçe motor bloğunu sıkarak motorun çıkmasını engellemek için kullanılmaktadır. Motor montajının son hali Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11.SolidWorks motor montajı

2.4. Open Rocket programında roket tasarımı

Open Rocket programı roket tasarlamak ve verileri doğru şekilde yorumlayabilmek için yapılmış olan bir programdır. Bu programda roketin stabilitesi, ağırlık merkezi, basınç merkezi, uçuş verileri gibi birçok değer matematiksel hesaplarla yapılarak, kullanıcıya sunulur. Bu programda uçuş verileri grafik halinde alınabilir ve yorumlanması kolayca gerçekleştirilir. Şekil 12’de Open Rocket’te tasarlanan roket çizimi görülmektedir.



Şekil 12. Open Rocket’te tasarlanan roket

Bu verilere göre roketin uçuşunda bir problem gözlemlenmemektedir. Çünkü yükseklik 3000 metre olarak belirlenmiştir ve verilere göre 3000 metrenin üstünde bir yüksekliğe çıkabileceği doğrulanmaktadır. Ayrıca hız alanımız belirlendiği gibi subsonic alan içerisinde kaldığından, bu sayede akış etkileri daha kolay gözlemlenebilmektedir. Statik marjin değerimiz de istediğimiz aralıkta, yani istenilen yörüngede uçacağımızı ifade etmektedir. Fakat akış etkilerini gözlemlemek gerekir ve onun için de sonlu elemanlar yöntemi ile analiz yapılmalıdır.

2.5. SolidWorks tasarımı

Open Rocket programında tasarımı biten ve verilerinde bir sıkıntı gözlemlenmeyen roket 3 boyutlu CAD programlarına aktarılır böylelikle bütünleşme için gerekli ara eleman unsurları ve bunun yanında bağlantı noktalarının ölçüleri gözlemlenir. Ayrıca kütleler ve ağırlık merkezi kıyaslaması yapılır. Bunların yanında CAD programına aktarmanın temel amacı ise sonlu elemanlar yöntemiyle roketin bütünü ve alt ara elemanları analiz ederek olası sorunları gözlemlemektir. Roket üzerine gelen kuvvetleri yorumlayabilmek ve roketin güvenilirliğini denetleyebilmek için bu aşama çok önemlidir. Tasarımda kararlaştırılan unsurlar düzenli bir şekilde 3 boyuta geçirilmelidir. 3 boyuta geçirme işlemi için SolidWorks programı kullanılacaktır.

Parabolik seri olarak belirlenen burun konisi yapısını SolidWorks'e aktarmak için parabolik serinin formülü ile exponansiyel kısmının eğrisi program üzerinden hesaplatılarak, 3 boyuta aktarılmıştır. Burun konisi, kanatçıklar, gövde yapısal destekleri Şekil 13,14'de verilmiştir. Seçilen kanatçık şekli ve kanatçık profiline göre kanatçıklar ve kanatçıkların ara elemanlarıyla montajlanmış hali, 3 boyutlu olarak SolidWorks'e aktarılarak Şekil 15'de verilmiştir.



Şekil 13. Burun konisi



Şekil 14. Radyuslanmış kare profil



Şekil 15. Gövde yapısal destekleri
(Motor bloğu, Merkezleme yüzüğü motor kolu ve Bulkhead montajı)

Gövde içi yapısal destekleri olan merkezleme yüzüğü, motor bloğu, bulkhead ve motor kolu 3 boyutlu olarak SolidWorks programına aktarılarak, Şekil 16 oluşturulmuştur.



Şekil 16. SolidWorks'te montajlanmış roket

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmadaki roket tasarımı Open Rocket programı üzerinden yapılmış ve verileri kontrol edilmiştir. Daha sonrasında uygun verilere sahip olan roket, CAD ortamında 3 boyutlu olarak tasarlanmış ve sonlu elemanlar yöntemiyle analizi yapılmıştır. Üniversite öğrencileriyle matematiksel ve pratik roketçiliği teşvik etmek, bazı mühendislik ilke ve uygulamalarını öğretmek amacıyla yapılan tek kademeli roket yapımının ele alındığı bir çalışmada, model roket tecrübesi olan öğrencilerin bile deneyimi ilginç, eğlenceli, eğitici ve hatta ilham verici olarak değerlendirdikleri ve ileride karşılaşacakları birçok mühendislik kavramına pratik bir tecrübe kazandıklarını belirttikleri bildirilmiştir (Sarper ve Vahala, 2015). Yapılan bir çalışmada ise, 1000 m'lik bir zirveye veya daha yükseğe ulaşması hedeflenen, toplam uzunluğu 1 m'den az ve ağırlığı 600 gramdan daha hafif olarak tasarlanan, 50 gramlık yük taşıyabilen Open Rocket programıyla yüksek güçlü bir model roket tasarlanmıştır. Yapılan bu çalışmada da, çıkılan maximum yükseklik 1636 m, roketin kütlesi 484g ve

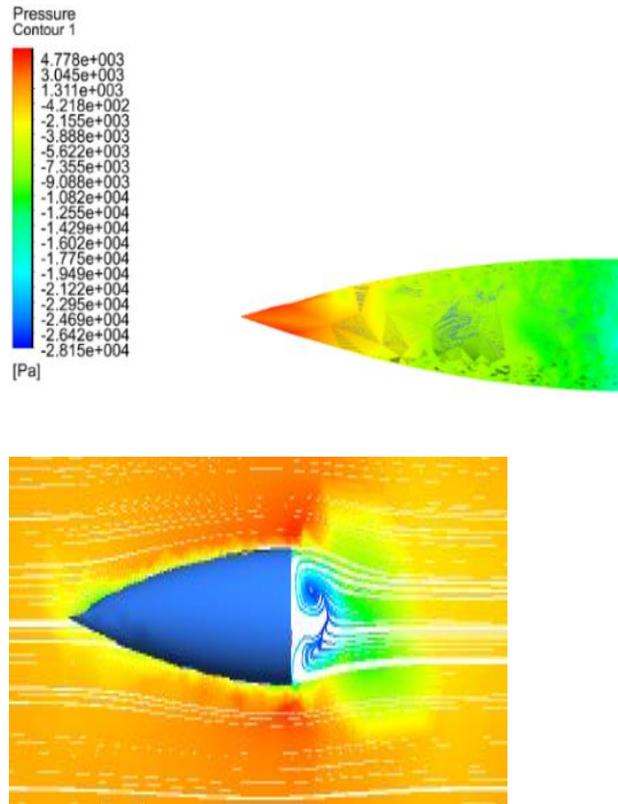
roket uzunluğu 73cm, maksimum hızlanması 502 m/s^2 , dikey hız 432 m/s olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak yüksek güçlü model roketi için elde edilen maximum hızlanma ve dikey hız değerleri tıpkı bu çalışmada olduğu gibi, Open Roket programıyla doğrulanmıştır. Gerçek zamanlı bir roket sistemi tasarımının, tıpkı bu çalışmada da belirtilen adım ve kavramları izlenerek gerçekleştirilebileceği belirtilmiştir (Nanditta ve ark., 2021). Bu çalışmanın incelenmesiyle elde edilecek kazanımla amaçlanan eğitime katkıda, tam olarak bu şekilde özetlenebilir.

3.1. Rokette akış analizi

Analiz roket için, üretime geçmeden önceki son ve en önemli süreçtir. Doğru şekilde alınan analizler, roketin güvenilirliğini ve mükemmel yaklaşma çizgisini artırır. Verileri doğru girebilmek ve doğru etkileri gözlemlemek amacı ile Open Roket programı üzerinden alınan veriler ile değerlendirme yapmak en mantıklı olan değerlendirme şeklidir.

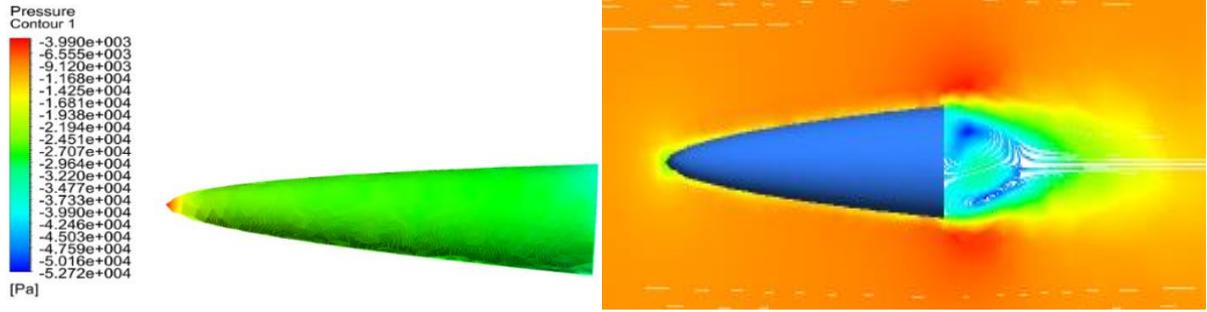
3.2. ANSYS burun konisi basınç analizleri

Burun konisinin malzeme seçimi yapılırken karbon fiber ve alüminyum arasında karşılaştırma yapılarak, tasarıma uygun olan avantajları yönüyle de alüminyum 7075 (T6) seri seçilmiştir. Alüminyum 7075 mukavemet ve üretim kolaylığı, çok verimli bir malzeme olması ve birden fazla üretim metodu kullanılarak üretilebilmesi açısından tercih edilmiştir. Şekil 17’de parabolik burun konisi basınç analizleri, Şekil 18’de ise kuvvet burun konisi basınç analiz veri sonuçları görülmektedir.



Şekil 17. Parabolik burun konisi analizleri

Kullanılması planlanan burun konisi serisini belirlerken birçok burun konisi modeli arasında değerlendirme yapılmış ve uçulan hız alanı aralığına uygun 2 burun konisi serisi arasında kıyaslama yapılmıştır. Bu seriler parabolik ve kuvvet serileridir. Parabolik ve $X^{1/2}$ Kuvvet serisi arasında roketin hızıyla beraber oluşan hava basıncına göre, ANSYS programından yapılmış olan basınç analizleri alınmıştır. Şekillerden de görüldüğü gibi parabolik seri seçmenin en önemli nedeni, sürüklenmeyi en aza indirmek ve böylelikle roket dinamiğini iyileştirmektir. Kuvvet serisinin tercih edilmeme sebebi ise; söz konusu serinin sürüklenmesinin, daha yüksek olması ve basıncı iyi dağıtamaması olduğu görülmüştür.



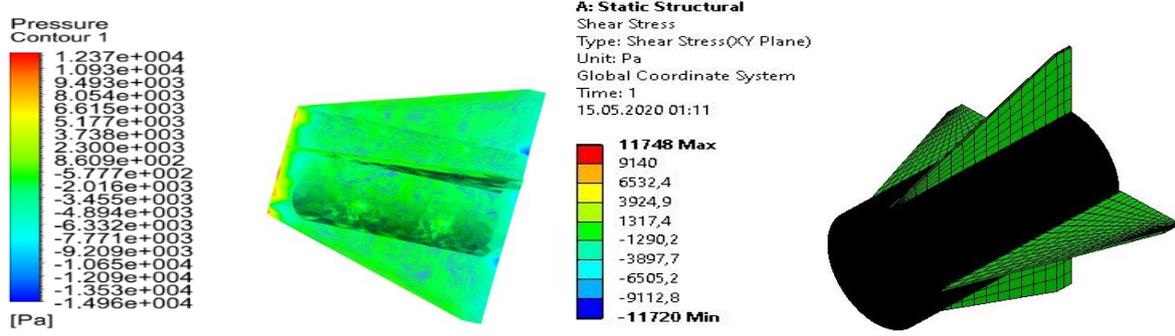
Şekil 18. $X^{1/2}$ Kuvvet burun konisi analizleri

Candidato ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, burun konisi için seçilen şekil ogivaldir, çünkü üretimi kolay ve beklenen ses altı hızda düşük sürtünme sağlaması (Candidato ve ark., 2013) nedenleriyle tercih edilmiştir.

3.3. ANSYS roket kanatçıklarının basınç ve statik analizleri

Analizin ilk aşamasında kanatçık malzemesi kıyaslaması yapılmıştır. Bu kıyaslama alüminyum ile ABS arasında gerçekleştirilmiştir. Kanatçık malzemesine yapılan basınç analizi sonucunda, alüminyumun ABS'ye oranla daha rijit olduğu ve uçuş dinamiğine pozitif yönde katkı sağlayacağı görülmüştür. Ayrıca alüminyumun yüzey kalitesi daha iyi olduğundan, akışın daha düzgün olacağı ve uçuş aerodinamiğine katkıda bulunulacağı ön görülmüştür. Bu sebeplerden dolayı yüksek maliyetine rağmen alüminyum malzemesi tercih edilmiştir. Analiz alınırken akış analizindeki kanat üzerine gelen kuvvetler gözlemlenerek kuvvet etkileri diğer analize yansıtılmıştır. Bu analizler sonucunda alüminyumun bu değerleri karşıladığı görülmüştür. Fakat malzeme seçimi sadece bu değerlere göre yapılmamıştır. Ayrıca roketin yere çarpma hızı göz önüne alındığında, maksimum 9 m/s hızla çarptığımız zaman en az hasar alındığı bilinmektedir. Maksimum bu hız ile yere çarpacak olan roketimizin, boş ağırlığı 20 kg olarak ele alınırsa; ortalama 150 N civarı bir kuvvet meydana geleceğinden, seçilen malzeme bu kuvveti karşılayabilecek niteliktedir. Kanat yapısı olarak yuvarlatılmış kanat profili ve airfoil kanat profili arasında seçim yapılırken türbülansa oluşabilecek akış, maliyet ve üretimi gibi parametreler dikkate alınmıştır. Sonuç olarak yüksek üretim zorluğu ve maliyeti göz önünde bulundurularak, airfoil kanat profili yerine daha az maliyetli ve kolay üretim

yapılabilen yuvarlatılmış kanat profili tercihi ön plana çıkmıştır. Şekil 19'da kanatçıkların basınç ve statik analizleri sonuçları verilmiştir.



Şekil 19.Kanatçık analizleri

Pektaş ve arkadaşları tarafından, 7 km irtifaya 8 kg yükü taşıyacak şekilde Open rocket programında tasarlanmış genel bir model rokette; kırpılmış delta, kıvrımlı, yamuk ve üçgen şeklinde farklı dört kanatçık tipi için roket kararlılığı araştırılmıştır. 17 cm çapında ve 320 cm uzunluğunda ve kanatların ağırlığı hariç toplam kalkış ağırlığı 59.344 kg olan model roket çalışmasında tasarlanan kanat tipine karar vermede; farklı parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Çünkü çok daha verimli bir kanat tipinin tasarlanmasında, kanat açıklık uzunluğu ve kalınlığının tüm farklı kanat türleri için sistemin kontrolünde nasıl etkili olduğu dikkate alınarak, bu çalışmadaki kanat tipine karar verilmiştir (Pektaş ve ark., 2019)

3.4. ANSYS gövde basınç analizi

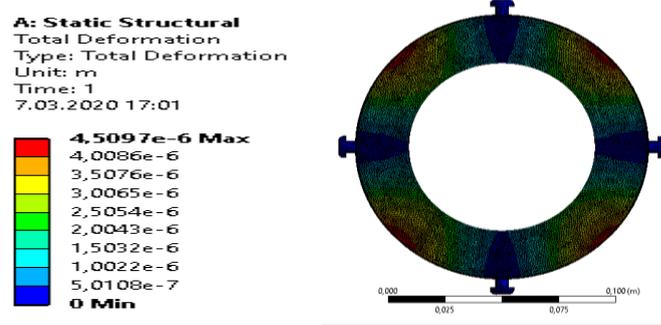
Gövde malzemesi için model roketçilikte kullanılan 2 temel malzeme (alüminyum ile karbon fiber) kıyaslaması yapılmıştır. Bu kıyaslamalarda aerodinamik özellikler ele alınmış ve gövde rijitliğine dikkat edilmiştir. Gövde malzemesi için basınç ve kuvvet analizleri alınmıştır. Bu analizler doğrultusunda roketin motorunun toplam itme kuvveti de göz önüne alınarak roketin uçuş esnasında yüksek ivmelere maruz kaldığı görülmüştür ($87,3 \text{ m/s}^2$). Bu ivmelere karşı rijit bir şekilde kalması ve aynı zamanda stabil bir uçuş gerçekleştirebilmesi için alüminyum malzeme tercih edilmiştir. Analizler alınarak yapılan değerlendirmeler sonucu Şekil.20'de görüldüğü gibi, rokette maksimum basınç kuvvetinin 11390 Pa olduğu tespit edilmiştir. Bu değer ve maksimum ivme göz önüne alındığında alüminyum gövdenin dayanıklı olduğu ve bu değerleri karşıladığı görülmüştür. Sonuç olarak düşük dayanıklılık ve ağırlığına rağmen maliyet düşünülerek alüminyum malzeme tercih edilmiştir.



Şekil 20. Roket gövde basınç analizi

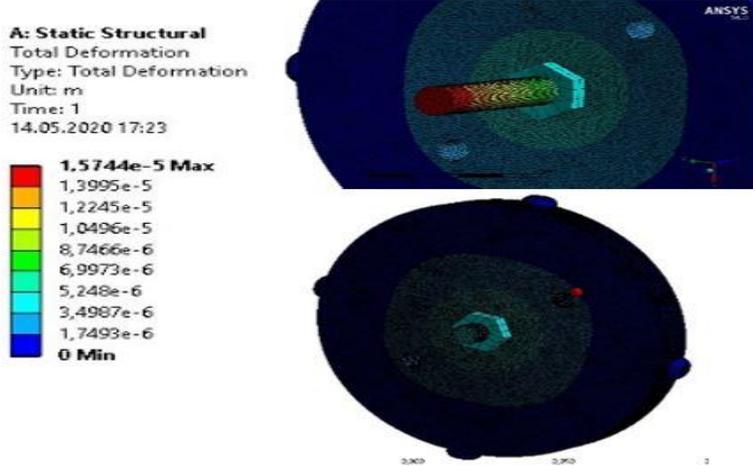
3.5. Ansys gövde içi yapısal desteklerin statik analizi

Şekil 21’de görülen, merkezleme yüzüğü için kolay işlenebilir ve maliyeti düşük bir malzeme olan alüminyum seçilmiştir. Alüminyum malzemesi için merkezleme yüzüğü üzerinde statik analiz alınmış ve alüminyumun merkezleme yüzüğü üzerine gelen kuvvetleri karşıladığı görülmüştür. Merkezleme yüzüğünün et kalınlığı 10 mm’dir. Görevi motor bloğu ile gövde bağlantısını sağlamaktır.



Şekil 21. Merkezleme yüzüğü statik analizi

Şekil 22’de görülen motor kolunun ve bulkhead’in malzeme seçiminde de; kolay işlenebilirlik, maliyet ve statik analiz sonuçları göz önüne alınarak alüminyum malzeme seçilmiştir. Analiz sonucunda alüminyum malzemeli motor kolunun, motorun itki gücüne dayandığı gözlemlenmiştir. Bu alanda sabitleme kısmı için, cıvata hesabı yapılmış ve uygunluğu gözlemlenmiştir. Bu parçaların gövdeye bağlanması çok önemli etkenlerden birisidir. Çünkü roket motorunun gücünü gövdeye aktaran ara eleman parçaları olduklarından, bağlantı noktaları iyi irdelenerek belirlenmelidir.

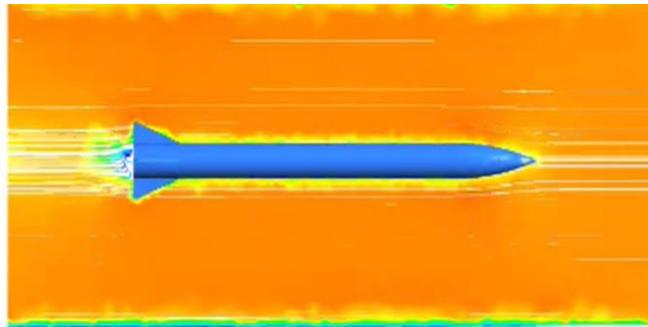


Şekil 22. Motor kolu ve bulkhead analizi

3.6. ANSYS roket bütününe akış analizi

Roketin motorun yanma olayı bittikten sonraki akışında oluşan türbülansları görebilmek için akışın roket üzerindeki etkileri incelenmiştir. Rokette oluşacak olan sürüklenme kuvvetinin sadece motorun yanması (itki süresi) bittikten sonra kanatların arka tarafında oluştuğu ve roketin dinamiğini çok etkilemediği gözlemlenmiştir.

Foster ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, ANSYS Fluent kullanarak, basitleştirilmiş bir ince HPMR (yüksek güçlü model roket) gövdesinin CFD analizi, (modelin sürüklenme katsayısına önemli bir etkisi olmayacağı düşünülen kanatçıklar ve harici kamera muhafaza birimleri hariç olacak şekilde) roket bütününe uygulanacak şekilde simüle edilmiştir. Tıpkı bu çalışmada olduğu gibi, Şekil 23'deki gibi hız kontürlerinin, HPMR'nin üzerindeki statik basıncın çevredeki dinamik basınç ve hava hızı ne kadar artarsa, (HPMR 'nin hem ön ve hem arka uçlarında) o kadar arttığını göstermektedir (Foster ve ark., 2020). Tasarımı ve simülasyonu doğru olarak tamamlanmış bir model roket çalışmasının son kontrolü ise roketin bütününe uygulanan akış analiziyle kontrol edilerek Şekil.23'de görüldüğü gibi tamamlanmıştır.



Şekil 23. ANSYS akış analizi

Sonuçlar

Model roket tasarımı yapabilmek için bilinmesi gereken temel hususlar vardır ve bu hususlar göz önüne alınarak roket tasarımı yapılabilir. Ayrıca tasarım, düzgün yürütülmesi ve yönetilmesi gereken

bir süreç olduğundan, tasarım sürecinde kullanılan programların etkisinin de göz ardı edilmemesi gerekir.

Roket üzerindeki CP ve CG noktaları iyi irdelenmeli ve uçuşa etkileri iyice incelenmelidir. Bu noktalar aslında roketçilikte temel hususlardır. Doğru analiz teknikleri ve doğru araştırma yöntemiyle bir model roket kolayca üretilebilir. Ancak daha ileri seviyedeki bir roket için veya daha hızlı hız alanlarında uçacak roketler için hava aerodinamiği iyi irdelenmelidir.

Bu çalışmada roket akış analizi; burun konisi basınç analizleri, roket kanatçıklarının basınç ve statik analizleri, gövde basınç analizi, gövde içi yapısal desteklerin statik analizlerini içerecek şekilde akış analizleri irdelenmiştir. Bu analizlerle tasarım ve simülasyonun doğruluğu kontrol edildikten sonra, roket bütününe yönelik akış analizi ile motordaki yanma tamamlandıktan sonraki rokette oluşabilecek sürüklenme kuvvetinin roketin dinamiğine etkisinin kontrolü sağlanmıştır. Yapılan çalışmayla, doğru tasarım adımlarının takip edilmesi sonucunda roketin bütününe yönelik akış analizinin de olumlu sonuç vereceği tespit edilmiştir.

Roket malzeme seçimi yapılırken roket üzerindeki kuvvetler göz ardı edilmemelidir. Her ne kadar bu çalışmada, gövde malzemesi için alüminyum seçilmiş olsa da gelişen malzeme teknolojisi ile aynı yol izlenerek daha dayanıklı ve hafif malzemelerin kullanımının araştırılmasının, bu alanda yapılacak çalışmalara ivme kazandıracacağı kesindir. Bu nedenle malzeme seçiminin, hem roketin irtifasının artmasına hem de uçuş esnasındaki dinamik yüklere daha dayanıklı olmasına yardımcı olacağını belirtmek gerekir.

Roketi oluşturan elemanların malzeme seçimlerinin değiştirilerek, farklı malzeme kullanılması durumunda elde edilen analiz sonuçlarının, bu çalışmadaki analiz sonuçlarıyla karşılaştırılması sağlanabilir.

Bu çalışmada kullanılan tasarım parametrelerinden farklı tip burun konisi, kanatçık, gövde içi yapısal destek elemanları tasarımları kullanılarak, uygulanan parametrelerin roketin sürüklenmesine ve dinamiğine etkisi incelenebilir.

Akış analizleriyle simülasyonu yapılan bu çalışma, deneysel veya hobisel olarak yapılan roket çalışmalarında farklı irtifalara uygun roket modellerine uygulanabilir.

Bu çalışmayla, model roket tasarımı çalışmalarında yapılması gereken işlemler adım adım sunulmuş, bu konuda yapılacak yeni çalışmalara ışık tutması amaçlanmıştır.

Çıkar çatışması beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların katkı oranı beyan özeti

Yazarlar makaleye %50 oranında katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- Abdul Hamid AH., Salleh Z., Muhammad MA., Kamaludin K., Sujana MJ., Khamis MI. The effect of different designs of fins and nose cones towards the stability and performance of a sugar rocket. *International Transaction Journal of Engineering, Management, & Applied Sciences & Technologies* 2022; 13: 13A13J.
- Anonim 1. Space.com. Airbus' Adeline Project Aims to Build Reusable Rockets and Space Tugs. <http://www.space.com/29620-airbus-adelinereusable-rocket-space-tug.html>, 2015. (Erişim zamanı: Ekim, 2022)
- Anonim 2. https://www.roketsan.com.tr/uploads/docs/1628594512_20.03.2020_model-roketcilik-master-dokumanv04.pdf (Erişim Tarihi:15.10.2022)
- Anonim 3. https://tr.wikipedia.org/wiki/Burun_konisi_tasarımı (Erişim Tarihi:15.10.2022)
- Anonim 4. <http://www.oktanyumroket.com/yapim/kanat/kanatciklar.html> (Erişim Tarihi:15.10.2022).
- Asilyazıcı E. Model roket tasarımı. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no:5, İstanbul, Türkiye, 2001.
- Azevedo FS. Knowing the stability of model rockets: A study of learning in interest-based practices. *Cognition and Instruction* 2013; 31(3): 341-374.
- Bilgiç HH., Coban S., Yapıcı A. Katı yakıtlı roket ALP-01 tasarımı, modellemesi ve simülasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* 2019; 15: 511-518.
- Baloda Y., Jaiswal A., He X., Datye, A. Theoretical and experimental performance evaluation of shark-caved, sounder, and trapezoidal fins. *Proceedings of the National Conference On Undergraduate Research*, 26-28 March 2020, pp:115-122, Montana, Bozeman.
- Brown W., Wiesneth M., Faust T., Huynh N., Montalvo C., Lino K., Tindell A. Measured and simulated analysis of a model rocket. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part G: Journal of Aerospace Engineering* 2018; 0(0): 1–15.
- Candidato R., Vallini LDL., Bach C. Static and dynamic analysis of the aerodynamic stability and trajectory simulation of a student sounding rocket. *University of Pisa aerospace engineering Master's Thesis*, pp 23-24, Pisa, Italy, 2013.
- Çetin F., Demirkan B., Kıvrak A., Ünler T. Katı yakıtlı model roket tasarımı ve uçuş simülasyonu, 3rd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences, 20-23 July, 2022, Konya, Turkey.
- Datye A. Fin optimization for enhanced flight performance of an experimental rocket. *Proceedings of The National Conference On Undergraduate Research*, 5-7 April 2018, pp: 700-705, Edmond, Oklahoma.
- Fischbach S., Majdalani J., Flandro G. and French J. Verification and validation of rocket stability integral transformations. *41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, 10-13 July 2005, pp 1-15, Tucson, Arizona.

- Foster KF., Dohn PD., Cooper CY., Dings A., Fennick JH., George EM., LaPierre NJ., Moquin TF. Design and Integration of a High-Powered Model Rocket – I. AIAA Scitech 2020 Forum, 6-10 January 2020, pp 4-6, Orlando, Florida.
- Newlands R., Heywood, M. and Le A. Rocket vehicle loads and airframe design. *Aspirepace technical papers*, 2016; 1-38.
- Malyuta D., Collaud X., Gaspar M., Rouaze G., Pictet R., Ivanov A. and Mullin N. Active model rocket stabilization via cold gas thrusters., 1st Symposium on Space Educational Activities, 9-12 December, 2015, Padova, Italy.
- Mandell G., Caporaso, G., and Bengen W. *Topics in Advanced Model Rocketry*, MIT Press, 1973.
- Mistra AK., Gandhi K., Sharma K., Sumanth N., Teja YK. Conceptual design and analysis of two stage sounding rocket. *International Journal of Universal Science and Engineering* 2021; 7: 53-73.
- Nanditta RV., Das NK., Venkatesan A., Rohit R., Gowtham R., Nagulash Rahul B. and Glad SD. Structural design and analysis of high-powered model rockets using openrocket. *International Journal of Engineering Research in Mechanical and Civil Engineering* 2021; 6(8): 64-68.
- Niskanen S. Development of an open source model rocket simulation software. Master's Thesis of Helsinki University of Technology Faculty of Information and Natural Sciences, Chapter 3, Aerodynamic properties of model rockets, pp:15, May 2009, Finland.
- Pektas A., Haciabdullahoglu U., Ejder N., Demircan Z., Tola C. Effects of different fin shapes on apogee and stability of model rockets. 9th International Conference on Recent Advances in Space Technologies (RAST), June 2019, Istanbul, Turkey.
- Quin J., Smead C. Determining the relationship between the velocity and drag coefficient of a model rocket. *Journal of Student Research* 2021; 10(3): 1-18.
- Rohini D., Sasikumar C., Samiyappan P., Dakshinamurthy, B., Koppula, N. Design & analysis of solid rocket using open rocket software. *Materials Today: Proceedings* 2022; 64: 425–430.
- Sarper H., Vahala L. Use of single stage model rockets to teach some engineering principles and practices to first year engineering and engineering technology students, ASEE Annual Conference & Exposition, June 14-17, 2015, pp: 1-31, Seattle, Washington.
- Solomon G., Abreham Y. Analytical Calculation on Rocket Stability 2020; 544-551.
- Suresh B. High powered rocket and non-pyro mechanism design. Academic Report, February 2021; 1-41.
- Varma AS., Satyanarayana GS., Sandeep J. Cfd analysis of various nose profiles. *International Journal of Aerospace and Mechanical Engineering* 2016, 3(3): 2393-8609.
- Wickman, J. *How to make amateur rockets*. 2th ed. Wyoming: C.P. Technologies; 2003.

Kanser Tedavisinde Yeni Bir Yaklaşım “Proteoliz Hedefli Kimera”

Seher SARUHAN¹, Can Ali AGCA^{2*}

^{1,2}Bingöl Üniversitesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü 12000, Bingöl, Türkiye

¹ <https://orcid.org/0000-0003-1641-8519>

² <https://orcid.org/0000-0002-0244-3767>

*Sorumlu yazar: c.aliagca@gmail.com

Derleme

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 16.06.2022

Kabul tarihi: 20.10.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

PROTAC

UPS

İlaç keşfi

Kanser tedavisi

ÖZ

Gelişmekte olan terapötik bir strateji olarak Proteoliz Hedefli Kimera (PROTAC), belirli bir hedef protein aktivitesinin inhibisyonundan ziyade, degradasyonuna yol açan iki işlevli bir moleküldür. PROTAC molekülleri, bir hedef protein ligandı, E3 ligaz ve bir bağlayıcı olmak üzere üç kısımdan oluşmakta ve farklı hedef proteinleri parçalamak için hücredeki ubiquitin proteozom sistemini kullanmaktadır. PROTAC teknolojisi, son yirmi yılda önemli ölçüde ilerlemiş ve günümüzde de dikkatleri üzerinde toplayarak kanser tedavisinde çığır açabilecek bir dönüm noktası haline gelmiştir. PROTAC yaklaşımı aynı zamanda ilaç keşif çalışmalarında çarpıcı bir değişikliğe sebep olmakla birlikte bu teknolojinin önünde yatan birçok potansiyel avantaj ve olağanüstü zorluklar tartışılmaktadır. Bu derlemede, PROTAC'ın geleneksel ve modern tedavi yöntemleri ile karşılaştırılarak, kanser tedavisine ve ilaç keşif çalışmalarına katkı sağlayacak avantaj ve zorluklarına yönelik bilgilere yer verilmektedir.

A New Approach in Cancer Treatment “Proteolysis Targeting Chimera”

Reviews

Article History:

Received: 16.06.2022

Accepted: 20.10.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

PROTAC

UPS

Drug discovery

Cancer treatment

ABSTRACT

As an emerging therapeutic strategy, Proteolysis Targeting Chimera (PROTAC) is a bifunctional molecule that leads to degradation rather than inhibition of the activity of a specific target protein. PROTAC molecules consist of three parts, a target protein ligand, E3 ligase, and a linker, and use the ubiquitin proteasome system in the cell to cleave different target proteins. PROTAC technology has advanced significantly in the last two decades and has become a breakthrough in cancer treatment by attracting attention today. While the PROTAC approach is also causing a devastating change in drug discovery studies, the many potential advantages and extraordinary challenges that lie ahead of this technology are discussed. In this review, information on the advantages and challenges of PROTAC that will contribute to cancer treatment and drug discovery studies is given by comparing it with traditional and modern treatment methods

To Cite: Saruhan S., Ağca CA. Kanser Tedavisinde Yeni Bir Yaklaşım “Proteoliz Hedefli Kimera”. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1611-1640.

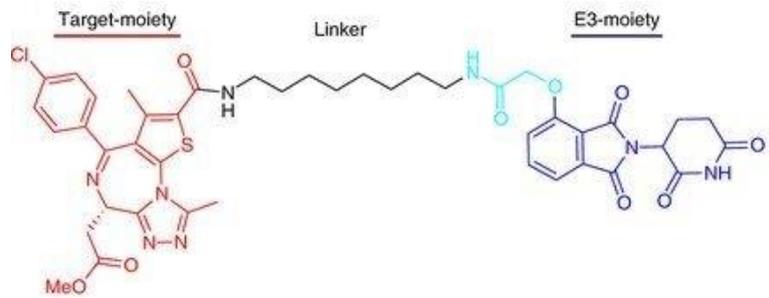
1. Giriş

Yunan mitolojisinde “Kimera”, bir aslanın kafasına, dişi keçinin gövdesine ve bir ejderhannın kuyruğuna sahip, ateş soluyan üç başlı bir yaratık olarak bilinmektedir. Söylentilere göre, kimera, boğazına saplanan kurşun uçlu mızrağı, ağızından çıkan alevle eriterek, kendi ölümüne sebep olmuştur (Öztürk, 2016). Kimera'nın eski Yunan mitolojisindeki bu efsanevi anlamından yola çıkarak Proteoliz Hedefli Kimera adı verilen (PROTAC) teknolojinin asıl amacını anlamlandırabilmekteyiz. PROTAC'lar, ilgilenilen bir proteini (Protein of Interest, POI) bağlayan bir savaş başlığı, esnek bir bağlayıcı ve bir E3 ligazına bağlanan, liganddan oluşan heterobifonksiyonel küçük moleküllerdir (Guang-Wei ve ark., 2016; Alabi ve ark., 2021). PROTAC'lar, kanseri tedavi etmede geleneksel ve modern tedavi yöntemlerinin aksine, belirli bir proteini hedefleyerek degradasyonuna sebep olan etkili bir strateji sunmaktadır. Hedef proteinlerin PROTAC molekülleri tarafından, ubiquitin-proteozom sistemi yardımıyla ortadan kaldırılması, kanser hücrelerinin ölümüne sebep olmakta ve bununla birlikte bu tür hastalıkları tedavi etmede potansiyel bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır (Albitar ve ark., 2007). Aynı zamanda PROTAC'lar, kazanılmış ilaç direncini yenme potansiyelini teşkil edebilmekte, bunları yaparken de birçok avantaj ve zorluğu da beraberinde getirmektedir (Liao ve ark., 2020; Qu ve ark., 2021).

A



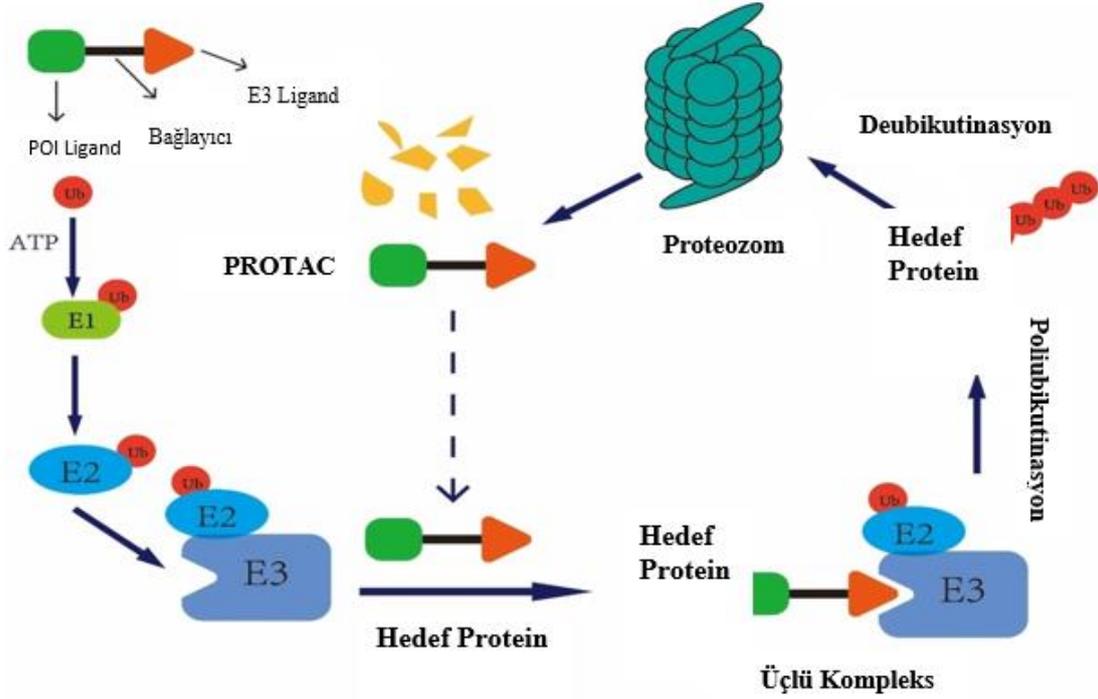
B



Şekil 1. (A) **Chimera** (Yunanca Χίμαιρα), **Khimera** veya **Kimera**, Yunan Mitolojisinde bir aslanın kafasına, dişi keçinin gövdesine ve ejderhannın kuyruğuna sahip ateş soluyan bir yaratık (Öztürk, 2016) (B) PROTAC'ın moleküler yapısı (Web, 2021)

PROTAC'lar ilk olarak E3 ligaz ve POI ile birbirine bağlanarak üçlü kompleks oluşturmaktadır. E1, E2 ve E3 ligazların etkisiyle ubiquitinler, sürekli olarak hedef proteine aktarılabilir ve bu da hedef proteinin poliubikutinleşmesine neden olabilmektedir (Hu ve ark., 2022). Poliubikutinleşmiş hedef protein, 26S proteozomu tarafından tanınarak deubikütinasyon ile proteozomal degradasyona neden

olmaktadır. Bu süreç gerçekleştikten sonra PROTAC molekülü ayrışarak bir sonraki degradasyon döngüsüne devam edebilmektedir (Li ve ark., 2022).

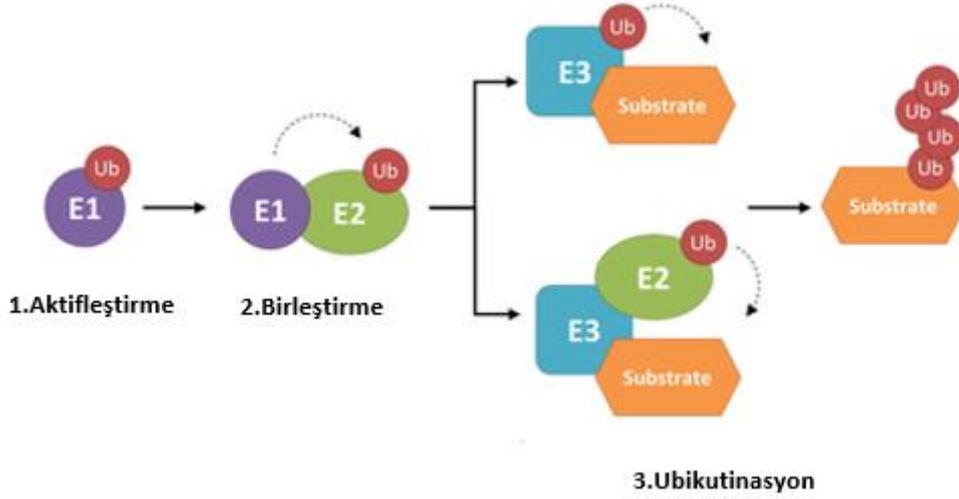


Şekil 2. PROTAC moleküllerinin *in vivo* etki mekanizması. Küçük bir PROTAC molekülü, hedef proteine ve E3 ligazına aynı anda bağlanabilir. Ubikütinler, E1, E2, E3 ligazın etkisi altında sürekli olarak hedef proteine aktarılabilir ve hedef proteinin poliubikütinleşmesine neden olur. Poliubikütinleşmiş hedef protein, 26S proteozomu tarafından tanınır ve deubikütinasyondan sonra bozular (Li ve ark., 2022).

1.1. Ubikütin-Proteozom Sistemi

Proteinlerin yanlış katlanması veya yanlış düzenlenmesi, nörodejeneratif hastalıklar, kanserler ve tip 2 diyabet (T2DM) dahil olmak üzere birçok hastalığın gelişmesine yol açmaktadır (Samarasinghe ve Crews, 2021). Bu nedenle hücreler normal proteomları korumak için protein yapılarını sürekli olarak düzenlemelidir. Yanlış katlanmış proteinler, kalite kontrol sistemleri tarafından yeniden katlanır, katlanamayan proteinler ise bozularak ortadan kaldırılır (Relini ve ark., 2014). Yanlış katlanmış proteinlerin fizyolojik koşullar altında ortadan kaldırılması, enzimler, şaperonlar, lektinler ve ATP ile yönlendirilen molekülleri içeren bir ağ tarafından kontrol edilmektedir (Wang ve ark., 2020). Proteinler, asetilasyon, metilasyon, fosforilasyon ve ubikütinasyon dahil olmak üzere 200'den fazla translasyon sonrası modifikasyon (PTM) ile değiştirilmektedir. Bu sayede spesifik yapı proteinlerinin farklı fonksiyon kazanmasına sebep olmaktadır (He ve ark., 2019). Farklı PTM türleri arasında ubikütinasyon, ökaryotik hücrelerde görev alan önemli bir süreçtir. Ubikütinasyon, merkezi 76 amino asitten oluşan küçük küresel bir protein olan ubikütinden oluşmaktadır ve bir C-terminal çift glisin kuyruğuna sahiptir (Yalçın, 2012). Ubikütin, E1 (ubikütin aktive edici enzim), E2 (ubikütin konjuge

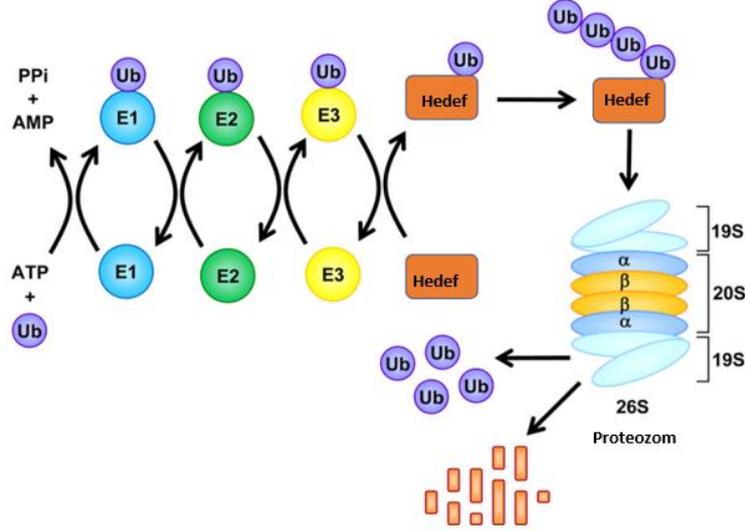
edici enzim) ve E3 (ubikutin ligaz) enzimatik kaskad tarafından katalize edilen, ubikütinasyon yoluyla diğer protein substratlarına bağlanabilme yeteneğine sahip bir moleküldür (Khalil, 2018).



Şekil 3. Ubikütinasyon aşamaları (Web, 2017). Ubikütini aktive eden bir enzim olan E1 ligazına bağlanması yoluyla ubikütinin aktivasyonu ile başlar. E1 ligaz daha sonra ubikütini, ubikütin-konjuge edici bir enzim olan bir E2 ligazına aktarır ve belirli bir E3 ligazına bağlanarak bir E2-E3-Ub kompleksi oluşturur. Bu E2-E3-Ub kompleksi, ubikütinin belirli bir E3 ligazına bağlanan spesifik bir proteine transferi için hazırlanır.

Ubikütinasyon esnasında ubikütin-lizin kalıntısı veya ubikütinin kendisi ile protein substratlarının N-terminal metionin rezidüsü arasında bir peptid bağı oluşmaktadır. Diğer yandan ubikütin, substratların sistein, serin ve treonin rezidülerinin yan zincirlerine bir ester bağı ile bağlanmaktadır (Paiva ve Crews, 2019). Ayrıca, ubikütin sırasıyla mono-ubikütinasyon ve multi-mono-mono ubikütinasyon olarak adlandırılan substrat kalıntılarında dahil edilebilir veya bunun yerine poliubikütin zinciri adı verilen bir dizi ubikütin molekülü substratlarla birleştirilebilmektedir. Poliubikütin zincirleri homojen, heterojen veya dallanmış olabilir, bu nedenle; ubikütin konjugatları ve poliubikütin zincirleri, protein substratlarının kaderini belirleyen “*ubikütin kodları*” olarak kabul edilmektedir (Li ve ark., 2021). Ubikütinasyonun rol oynadığı en önemli biyolojik süreçlerden biri protein degradasyonudur. E1-E2-E3 kademeli sistemi aracılığıyla degradasyonu amaçlanan proteinler, dallı ubikütin zincirleri gibi proteolize eğilimli ubikütin kodları ile modifiye edilmektedir. Ardından bu proteinler, ubikütin zincirlerinin proteozom yoluyla bağlandığı 26S proteozomuna aktarılmaktadır. Son olarak poliubikütin reseptörleri ve bağlı protein substratları, 26S proteozomun bir parçası olan 20S proteozomu içerisinde degradasyona maruz bırakılmaktadır (Chen ve Jin, 2020). Ubikütin Proteozom Sistemi (UPS), hücre içi protein homeostazını sürdürme sorumluluğunun yanı sıra ökaryotik hücrelerde DNA onarımı, stres tepkileri ve hücre çoğalması gibi birçok hücresel süreci düzenleyen önemli bir proteolitik sistemdir (Park ve ark., 2020). Hücresel protein homeostazı, şaperonlar ve proteolitik sistemi içeren bir ağ tarafından sürdürülmektedir. Şaperonlar, proteinlerin katlanma süreçlerinde aktif görevler

üstlenmektedirler (Luengo ve ark., 2019). 26S proteozom odaklı proteolitik sistem ise katlanmamış veya hasar görmüş proteinlerin degradasyonunda önemli rol oynamaktadır (Wang ve Zhou, 2018). 26S proteozomu, iki 19S düzenleyici alt birimlerinden ve bir 20S proteozom çekirdeğinden meydana gelmektedir (Samarasinghe ve Crews, 2021).



Şekil 4. Ubikutin-proteozom sistemi (Protein ve ark., 2015) Ubikutin (Ub), adenilasyon yoluyla Ub-aktif edici (E1) enzimleri tarafından aktive edilir ve yüksek enerjili ester bağı oluşur. Ardından enzimler Ub-konjugasyonuna (E2) aktarılır ve Ub-bağlayıcı (E3) enzimlerin yardımıyla, hedef proteinin lizin kalıntısı Ub sonunda bir reaktife aktarılır. Ubikitinlenmiş proteinler, 19S tarafından tanınır. 26S proteozomu ve oligopeptidlere parçalanması için 20S katalitik çekirdeği beslenir. Ub daha sonra geri dönüştürülmek üzere serbest bırakılır.

Proteozom bağlı bölünme esnasında degradasyonun gerçekleşebilmesi için ortaya çıkan etmenler, 19S partikülleri tarafından belirlenmekte ve 20S çekirdek partikülüne yönlendirilmektedir (Collins ve Goldberg, 2017). Proteozom parçalanma sürecinde ilk adım olarak E1 proteini, bir E1-Ubikutilasyon konjugatı oluşturmak için ATP'ye bağlı bir mekanizmada ubikutini aktive etmektedir (Paiva ve Crews, 2019). Daha sonra ubikutin, bir transtioesterifikasyon reaksiyonu yoluyla E1'den E2 enzime aktarılmaktadır. Son adımda ise E3-Ubikutin ligaz, hem E2-Ubikutini hem de substratı aynı anda bağlamaktadır. Bu işlemi gerçekleştirirken ubikutin transferini kolaylaştırabilmek için E2'den doğrudan substrata veya E3 ubikutin ligaz ile dolaylı olarak ubikutine bağlanması gerçekleştirilmektedir. Ubikutin ile etiketlenen substratlar, degradasyon için 26S proteozom tarafından hedeflenmektedir (Nalawansha ve Crews, 2020).

1.2. Protein Degradasyon Mekanizmaları

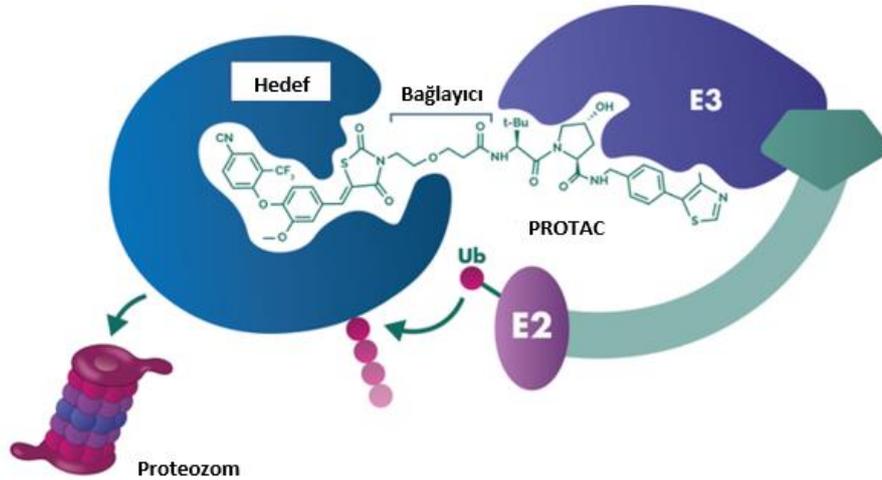
Ubikutin-proteozom sistemi (UPS) ve otofaji, proteinlerin doğal olarak yıkımı için hücrede bulunan iki ana mekanizmadır. Bu iki mekanizma arasında yakın koordinasyon olmasına rağmen, aslında farklı mekanizmalar olduğu bilinmektedir (Li ve ark., 2021). UPS, kısa ömürlü ve yanlış katlanmış

proteinlerin degradasyonundan sorumludur (Liu ve ark., 2016) Otofaji ise uzun ömürlü proteinleri, çözünmeyen protein kümelerini, organelleri (mitokondri, peroksizom gibi), makromoleküler bileşikler ve hatta parazitleri ortadan kaldırabilme yeteneğine sahip olduğu bilinmektedir (Li ve Zhang, 2019). Geleneksel küçük molekülü inhibitörler/ilaçlar, reseptörler (Li ve ark., 2020) ve enzimler (Savvidou ve ark., 2018) gibi izlenebilir bir ligand bağlama bölgesine sahip olan “druggable” olarak adlandırılan proteinlerle sınırlandırılmıştır (Bakhache ve ark., 2019). İnsan proteomunun yalnızca küçük bir kısmı (yaklaşık %25) yenilikçi ilaç stratejilerine dayalı farmasötik olarak erişilebilmektedir. Örneğin transkripsiyon faktörleri, yapı iskele proteinleri ve enzimatik olmayan proteinler degrade edilememektedir (Radchikov ve ark., 2021). Herhangi bir kemoterapötik ajan, hedef proteinin aktif bölgesini ne kadar uzun süre işgal edip bloke edebilirse, elde edilen klinik etkinin o kadar büyük olduğu fikri benimsenmektedir. Aynı zamanda bu durumun farmakolojik modellemenin bir ürünü olduğu da bilinmektedir (Wang ve Zhou, 2018). Bu modellemenin, druggable/aktif bölgeye sahip protein sınırlaması, yeterli inhibe edici konsantrasyon (IC_{90-95}) elde edebilmek için yüksek doz kullanımı gibi birtakım zorlukları da beraberinde getirmektedir (Muddassir ve ark., 2020). Öngörülebilir doğal sonuçlar arasında, potansiyel “hedef dışı” (off-target) bağlanma (Jackson ve Linsley, 2010) ve istenmeyen yan etkiler (Helgason ve ark., 1998) yer almaktadır. Son yirmi yılda, hastalığa neden olan proteinlerin ekspresyonunu azaltmak için nükleik asit hedefli stratejiler kullanılmıştır. Bununla birlikte, antisens oligonükleotitleri ve RNA interferans gibi genetik yıkım teknikleri protein seviyelerini ortadan kaldırabilir veya azaltabilirken, metabolik, biyolojik dağılım ve hedef dışı etkileri terapötik faydalarını kısıtlamaktadır (Toure ve Crews, 2016). Konvansiyonel gen-hedefli protein nakavt teknolojiler arasında çinko parmak nükleazlar (ZFN), transkripsiyon aktivatörü benzeri efektör nükleazlar (TALEN) ve düzenli aralıklarla bölünmüş kısa palindromik tekrarlar/ilişkili protein nükleaz-9’lar (CRISPR-Cas-9) yer almaktadır. Bu teknolojiler, geri döndürülemez etki şekline ve yüksek maliyete sahip olmaları nedeniyle tedavi araştırmalarının önünde aşılması gereken büyük engeller olarak görülmektedir (Xia ve ark., 2019). Aynı zamanda, *in vivo* modeller ile yapılan araştırmalarda telafisi mümkün olmayan süreçlerin tetiklenmesine veya gen mutasyonu nedeniyle fenotipik yanlış anlaşılmalara (mis-understanding) neden olmaktadır. Daha da önemlisi, konvansiyonel genetik metotlar ile *in vivo*-embriyonik- genleri incelemede uygun bir yöntem olmadığı görülmüştür (Sun ve ark., 2020). Aynı zamanda RNAi ve CRISPR-Cas-9 teknolojileri, proteinlerin degradasyonuna neden olan yöntemlerdendir. Bu iki teknolojinin kullanımında bazı sınırlamalar mevcuttur. Örneğin, CRISPR-Cas-9 teknolojisi, *in vivo* uygulamayı sınırlayan, istenmeyen hedef dışı etkilere ve düşük verimliliğe sahiptir (Bondeson ve ark., 2015). Diğer yandan, *in vivo* hedef hücrelerin taşınımının verimsiz olması, sistemik ve/veya lokal uygulamayı takiben spesifik olmayan bağışıklık tepkileri gibi sorunlar, RNAi’nin klinik uygulaması için engel teşkil etmektedir. Bunların dışında ısı şok proteinlerinin (HSP’ler) de kinaz degradasyonunda önemli roller oynadığı bilinmektedir (Wang ve ark., 2020). Protein degradasyonunu kontrol etmek için yukarıda bahsedilen yöntemler, çoğunlukla biyomakromoleküller aracılığıyla gerçekleştirilmeye çalışılmaktadır. Son yıllarda araştırmacılar,

yeterince yüksek verimliliğe sahip daha geniş bir protein yelpazesini (undruggable-proteinlerinde dahil olduğu) hedeflemek adına, küçük moleküller kullanarak protein degradasyonu için yeni stratejiler geliştirdiler. Bu önemli stratejilerden biri de UPS'ı ele geçirerek proteinleri parçalayan Proteoliz Hedefli Kimera (Proteolysis Targeting Chimera PROTAC)'dır (Rathod ve ark., 2019). PROTAC'lar, genom düzeyinde müdahale yerine, hedef proteinleri doğrudan yok etmeyi amaçlamaktadır. Bu nedenle, yetişkin organizmalarda embriyonik-ölümcül proteinlerin fonksiyonel çalışması için gerekli şartların sağlanması gerekmektedir. Bu şartlardan biri de PROTAC'ların mükemmel bir zamansal kontrole sahip olmasıdır. Belirli bir süre zarfında, hedef proteinin yıkılmasına izin vererek tedavinin tamamlanmasını ve akabinde hedef proteinin geri kazanılmasını sağlamaktadırlar (Nguyen ve ark., 2022). Yeni, hızlı ve geri dönüşümlü bir protein degradasyon yöntemi olan PROTAC, mevcut genetik araçlara (RNAi) alternatif bir destek olarak kullanılabilir (Sun ve ark., 2020).

1.3. Proteoliz Hedefli Kimera

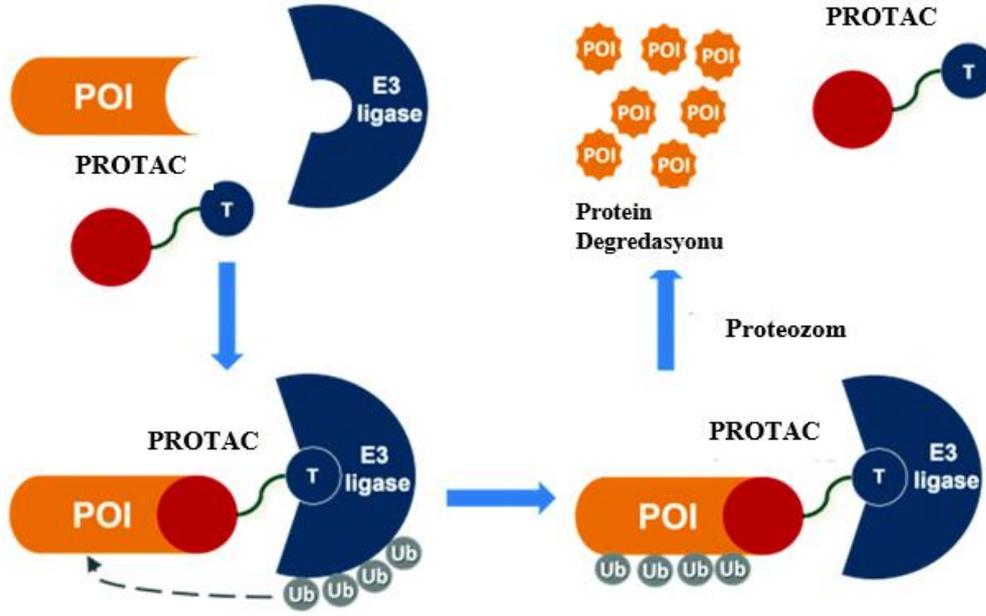
Proteoliz Hedefli Kimera, belirli bir proteini hedeflemek ve hücrede degradasyonunu indüklemek için ubiquitin-proteaz sistemini kullanan heterobifonksiyonel küçük moleküllerden oluşan bir yapıdır (Zou ve ark., 2019). Bu kompleks yapıyı oluşturan bir ligand, ilgili proteini kendi yapısına bağlarken, diğer taraftan bir E3 ubiquitin ligaz bu yapıya bağlanmaktadır. POI ve ligazın PROTAC tarafından eş zamanlı bağlanması ardından UPS, POI'nin degradasyonuna sebep olmaktadır. POI'nin degradasyonu sonrasında PROTAC, POI'nin başka bir kopyasını hedeflemek için geri dönüştürülmektedir (Békés ve ark., 2022).



Şekil 5. PROTAC ile protein degradasyonu (Web, 2022).

PROTAC, hücrelerden spesifik olarak hedeflenen proteinleri ortadan kaldırmak için hücrenin kendi geri dönüşüm mekanizmasını kullanmaktadır (Zou ve ark., 2019). Aynı zamanda PROTAC, ilgilenilen nükleer proteinin degradasyonunu indükleyen ve oldukça dikkat çekici bir tedavi yöntemi olarak da tanımlanmaktadır (Jin ve ark., 2020). PROTAC teknolojisi, transkripsiyon faktörleri (Zhuang ve ark.,

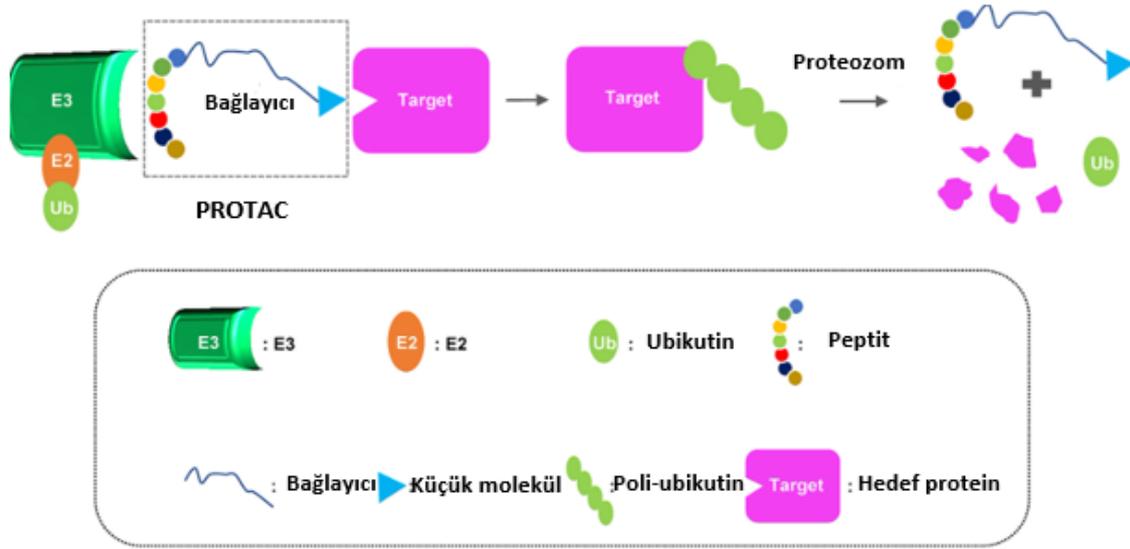
2022), iskelet proteinleri (Inuzuka ve ark., 2022), enzimler ve düzenleyici proteinler (Zheng ve ark., 2020) dahil olmak üzere birçok protein çeşidini hedeflemek için kullanılmıştır (Zou ve ark., 2019). Son zamanlarda bu teknoloji kanserden nörodejeneratif hastalıklara kadar farklı birçok alanda araştırmacının büyük ilgisini çekmektedir. Birçok çalışmada, kanseri tedavi etmek için bir proteini parçalayarak ortadan kaldırmanın, proteini inhibe etmekten daha etkili olduğu ortaya konmuştur (Sun ve ark., 2020).



Şekil 6. PROTAC konjugatlarının etki mekanizması (POI: İlgili Protein, Ub: Ubikutin, T: Talidomid) (Soural, 2019)

1.4. Peptit Bazlı PROTAC Teknolojisi

İlk PROTAC teknolojisi, bir E3 ubikutin ligazını tanımak için kısa peptit dizisinin elde edilmesiyle ortaya çıkmıştır. Bu nedenle araştırmacılar bu duruma peptit bazlı PROTAC (pPROTAC) adını vermişlerdir (Zou ve ark., 2019). İlk başarılı PROTAC aracılı degradasyon, bir pPROTAC kullanılarak elde edilmiştir. pPROTAC'larda önemli bir başarı elde edilmesine rağmen, peptit kararsızlığı ve zayıf hücre geçirgenliği gibi farmakolojik sınırlamalar nedeniyle, araştırmaların yönü küçük moleküllü PROTAC'lara çevrilmiştir (Hughes ve ark., 2021).

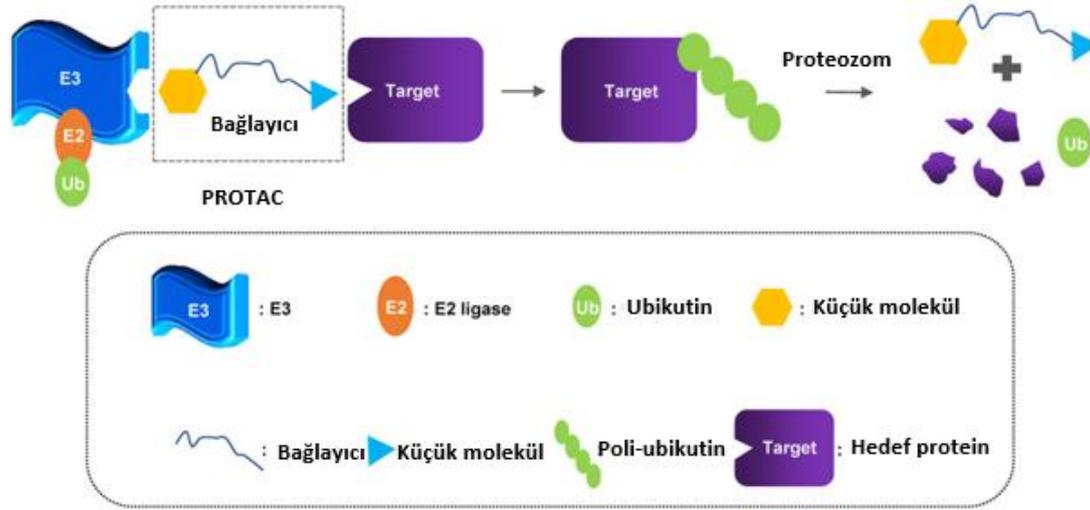


Şekil 7. Peptit bazlı PROTAC (Zou ve ark., 2019)

Yüksek moleküler ağırlık problemlerine rağmen peptit bazlı PROTAC'lar, POI ile ilaç üzerinde daha fazla modifikasyon uygulama kapasitesi yönüyle, küçük moleküler ilaçlara kıyasla daha avantajlıdır. Yapılan çalışmalar pPROTAC'ları diğer optimizasyon yollarıyla daha fazla araştırmak gerektiğine işaret etmektedirler (Liu ve ark., 2020). pPROTAC'lar ile hedeflenen protein degradasyonunun uyarılması ve bu proteinlerin aktivitesinin inhibe edilmesi oldukça zorlu bir süreçtir. Ancak bu pPROTAC'lar için hücre zarına nüfuz etmedeki zorluklar, hala önemli bir kısıtlayıcı olarak karşımıza çıkmaktadır (Zou ve ark., 2019). pPROTAC'lar için bir başka sorun ise bağışıklık sistemi tarafından antikor üretmek için tanınabilen kimerik moleküllerin boyutlarıdır. Üretilen antikorlar molekülün etkisini *in vivo* olarak nötralize edebileceğinden bu durum insandaki klinik uygulama çalışmalarını kısıtlamaktadır (Jiang ve ark., 2018).

1.5. Küçük Molekül Bazlı PROTAC Teknolojisi

Birinci nesil pPROTAC'lar, proteinin yarı ömrünü yenilemek için E3 ligazları hedeflemenin potansiyel ilaç geliştirmede uygun bir strateji olduğu kanıtlanmıştır (Ma ve ark., 2020).



Şekil 8. Küçük molekül bazlı PROTAC (Zou ve ark., 2019)

Küçük molekül PROTAC'ların pPROTAC'lara göre daha yüksek stabilite, daha geniş biyolojik dağılım ve potansiyel olarak daha iyi etki sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır (Fang ve ark., 2020). Çeşitli E3 ligazları (MDM2, cIAP, CRBN ve VHL) için küçük molekül ligandların geliştirilmesi ve buna dahil edilmesi, PROTAC teknolojisini terapötik bir yaklaşım olarak ortaya çıkarmıştır (Toure ve Crews, 2016). Murin çift dakika 2 (MDM2), apoptoz proteini hücre inhibitörü (cIAP), cereblon (CRBN) ve von hippel lindav (VHL) E3 ligazları, küçük molekül PROTAC'lar için başarılı bir şekilde kullanılmakta ve bu moleküllerin terapötik aday olmaları beklenmektedir (Wang ve ark., 2020).

1.6. Kanser Tedavisinde PROTAC

Çeşitli sinyal yollarındaki proteinlerin aşırı ekspresyonu, kanserin başlamasının ve gelişmesinin temel nedeni olarak kabul edilmektedir (Memon ve Patel, 2022). Bu nedenle, insanları etkileyen kanser ve diğer hastalıkları tedavi etmek için etkili ilaçlar geliştirmeye yönelik çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Sakamoto ve ark., 2003). Uzun yıllar kanser tedavisinde küçük molekül inhibitörleri kullanılmış ve bu inhibitörlerin kanseri tedavi etmede belirli sınırlamaları olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sınırlamaları ortadan kaldırmak için bazı yenilikçi terapötik yaklaşımlar tasarlamada çok fazla çaba sarf edilmiştir (Memon ve Patel, 2022). İnsan genom dizisinin yakın zamanda tamamlanması, akılcı ilaç tedavisi için makul bir hedef olarak hizmet edebilecek yüzlerce proteini ortaya çıkarmıştır (Kargbo, 2019). Ne yazık ki bu protein hedeflerinin çoğu, enzim olmadıkları ve işlevlerinin küçük molekül ilaçlarla nasıl inhibe edileceği açık olarak bilinmediği için bu proteinler, kolayca hedeflenememektedir. Bu nedenle biyokimyasal işlevi ne olursa olsun istenen herhangi bir protein hedefinin spesifik ve etkili

inhibisyonunu mümkün kılacak bir yöntemle sahip olması gerekmektedir (Sakamoto ve ark., 2003). PROTAC teknolojisi ile hastalıklar ve pro-onkojenik sürece katılan ilgili proteinler, proteozomal degradasyonu kolaylaştırmak için kullanılmaktadır (Ocaña ve Pandiella, 2020).

1.6.1. Prostat ve Meme Kanserinde PROTAC

Sınırlı terapötik seçeneklerin bulunduğu geniş bir protein ailesini temsil eden transkripsiyon faktörleri (TF) ve nükleer reseptörler, birkaç malignitenin onkojenik oluşumunda rol oynamaktadır. Aslında, c-MYC, FOXO1 veya androjen reseptöründeki genomik değişiklikler sırasıyla nöroblastom (Mariani ve ark., 2014), meme (Pietri ve ark., 2016) veya prostat (Barfeld ve ark., 2017) kanserinde tanımlanmıştır. Tasarlanan bir terapötik strateji ile bu proteinlerin degradasyonlarını indükleyerek ekspresyonlarının azaltılması sağlanmaktadır. Bu bağlamda, 2020 yılında, androjen reseptörü (AR) ve östrojen reseptörünü (ER) hedefleyen iki farklı PROTAC, prostat (ARV-110) (T. Neklesa ve ark., 2019) ve östrojen reseptörü (ERD-308) (Hu ve ark., 2019) çalışmalarda ele alınmıştır (Ocaña ve Pandiella, 2020). PROTAC'ların AR pozitif prostat kanseri hücrelerinde ve ER pozitif meme kanseri hücrelerinde etkili olup olmadığı test edilmiştir (Hu ve ark., 2019; Zhao ve ark., 2020). Androjene bağımlı prostat kanseri hücreleri HIF1 testesteron PROTAC ile tedavi edildiğinde, endojen AR seviyelerinde ve proliferasyonun inhibisyonunda önemli bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir (Sakamoto ve ark., 2003). Androjenden bağımsız hücrelerde, PROTAC'ların AR seviyesi veya hücre proliferasyonu üzerinde hiçbir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Benzer şekilde östrojene bağımlı MCF7 hücreleri, HIF1 östrojen PROTAC ile tedavi edildiğinde hücrelerin büyümesi durmuş ve ER seviyeleri azalmıştır (Liu ve ark., 2022). Bu sonuçlar doğrultusunda hormona bağımlı hücrelerin PROTAC ile tedavi edildiğinde reseptörlerin yalnızca aktivitesini azaltmakla kalmayıp, aynı zamanda fonksiyonel olarak da inhibe edilebileceğini göstermiştir (Sakamoto, 2010). PROTAC etki mekanizması, bir tümörde hedef protein degradasyonunun toksisiteye neden olabileceği ihtimalinden dolayı, diğer dokulardan bir E3 ligazının alınmasını gerektirmektedir (Han ve ark., 2019). Böyle bir yaklaşımı kolaylaştırabilecek en önemli durum, belirli bir E3 ligazın yüksek düzeyde tümöre özgü ekspresyonunun sağlanmasıdır. Hücre döngüsü fazına özgü E3 ligaz varlığı ya da E3 ekspresyon eksikliği, hedef protein degradasyonunun toksik yan etkilerine neden olmaktadır (He ve ark., 2020). PROTAC yaklaşımının en önemli rollerinden biri, hasarlı bir hücrenin sitoplazmasındaki veya çekirdeğindeki bir proteine uygulanabilir olmasıdır. Böylelikle proteomdaki büyük bir protein fraksiyonuna karşı terapötiklerin geliştirilmesini sağlayabilmektedir (Sakamoto ve ark., 2003).

1.6.2. Kan Kanserinde (Lösemi) PROTAC

PROTAC'lar, solid tümörler ve hematolojik maligniteler için farklı POI'lere karşı geliştirilmiş olup bazı kanser hücrelerine karşı aykırı bir davranış sergilemektedir. Örneğin, BRD4, BTK, BCR-ABL ve CDK-6'ya karşı PROTAC'lar lösemi tedavisinde önemli etkiler göstermiştir (He ve ark., 2020). Kronik miyeloid lösemi (KML), kan ve kemik iliğini etkileyen bir tür malign tümördür. Kemik iliğinin

normal hematopoezi inhibe etmek için çok sayıda olgunlaşmamış lökosit üretimi ile karakterizedir. BRC-ABL, kemik iliğinde beyaz kan hücrelerinin aşırı üretimini ve genişlemesini sağlayan sonunda da kemik iliğindeki normal hücreleri sıkıştıran KML'de kritik bir kinazdır. Crews lab, BRC-ABL1 proteini için bir dizi PROTAC geliştirmiştir. Bununla birlikte füzyon proteinini parçalamak için önceden geliştirilmiş E3 ligaz VHL ligandları kullanılmıştır. Bu sayede PROTAC, lösemi tedavisinde terapötik bir yöntem olmanın dışında biyolojiyi keşfetmede bir araç olarak kullanılmıştır (Qi ve ark., 2021) Bunun yanı sıra AR, ER, FAK, p38 gibi PROTAC'lar farklı solid tümör tedavilerinde, karşıt bir yaklaşım geliştirmişlerdir (Burslem ve ark., 2019).

1.6.3. Pankreas Kanseri PROTAC

PROTAC'lar, hedef proteinin degradasyonunu tetiklemek için E3 ubiquitin ligazına bağlanan pomalidomid adlı efektör liganda bir bağlayıcı ile bağlanan iki işlevli moleküllerdir. Bu yeni PROTAC ARV-825 (ARV), BRD4 proteinini hedefleyen OTX015 ve E3 ubiquitin ligaz sereblonunu hedefleyen pomalidomid ligandlarını içermektedir. Saraswat ve arkadaşlarının yakın zamanda yapmış oldukları çalışmada, BRD4'ün ARV aracılı degradasyonunun pankreas kanserini tedavi etmede potansiyel bir rolünün olduğu bildirilmiştir. Bu da ARV'nin pankreas kanseri hücrelerinde önemli sitotoksik ve apoptotik aktivite gösterdiği 2D ve 3D hücre kültürü deneylerinde gösterilmiştir (Minko, 2020). Bazı PROTAC'lar, lösemi ve katı tümör hücrelerini *in vitro* olarak etkin bir şekilde öldürebilen geniş spektrumlu anti tümör aktiviteye sahiptir. Bununla birlikte, katı tümörlere (Tang ve ark., 2020) karşı hematolojik malignitelerde, PROTAC stratejisi kullanılarak PROTAC'ların etkinliğini değerlendirmek ve hedef tümör tiplerini belirlemek önem arz etmektedir (He ve ark., 2020).

1.7. PROTAC'ların Küçük Molekül İnhibitörler ve Monoklonal Antikorlarla Karşılaştırılması

Geleneksel olarak küçük kimyasal moleküller, proteinin aktivitesini inhibe etmeyi amaçlayan spesifik proteinleri bağlamak için kapsamlı bir şekilde sentezlenmiş moleküllerdir. Tedavi sürecinde veya sonrasında oluşan ilaç direnci (DeGruttola ve ark., 2000), sıklıkla küçük molekülü inhibitörler kullanıldığında ortaya çıkmakta ve proteinlerin birikmesine yol açmaktadır (Zeng ve ark., 2021). Ayrıca tümör oluşumu sırasında belirli bir mutasyona sahip bazı proteinlerin dayanıklı yapıları nedeniyle gösterilen birçok çabaya rağmen küçük molekülü inhibitörleri tam anlamıyla tanımlamada başarısız olunmuştur (Wang ve ark., 2020). Son zamanlarda ilaç tasarımcıları küçük inhibitörleri geliştirmek için kritik olan protein-protein etkileşimini hedeflemeye odaklanmışlardır. Büyük uğraşlar sonucunda protein degradasyonunu indüklemek için gelecek vaat eden teknolojilerden biri olan PROTAC'ı keşfetmişlerdir (Nalawansa ve Crews, 2020). PROTAC'lar, geleneksel küçük molekül inhibitörlerine (SMI) kıyasla potansiyel olarak avantaj teşkil etmektedirler (He ve ark., 2020). Olaya dayalı farmakoloji gibi benzersiz etki mekanizmasıyla ilgili olarak bir PROTAC molekülü, çoklu POI

moleküllerinin degradasyonunu katalize etme yeteneğine sahiptir. Bu katalitik etki modu nedeniyle SMI'lerin toksisitelerini azaltabilecek, PROTAC'ların, SMI'lerden daha düşük konsantrasyonlarda olması gerekmektedir (Li ve ark., 2021). PROTAC'lar, işbirlikçi bir üçlü kompleks oluşturma gereksinimi nedeniyle ilave seçicilik katmanı sağlarken, SMI'leri ise hedeflerin afinitesine bağlı olarak etkinlik ve özgüllük kavramlarını oluşturabilmektedir (McCoull ve ark., 2018). Bu nedenle aktif bir bağlanma bölgesi veya mutasyona uğramış proteinler olmadan dayanıksız proteinleri etkilememektedir. PROTAC'lar, dayanıklı olmayan proteom ve mutasyona uğramış proteinleri hedefleyebilmekte (Sun ve ark., 2018) ve aynı zamanda, tümöre özgü E3 ligazları kullanarak tümör seçiciliğini elde edebilmektedir (He ve ark., 2020). PROTAC'lar, küçük molekül inhibitörlerinden daha güçlü anti-proliferatif aktivite sergilemektedirler. Geleneksel inhibitörler tarafından yönlendirilen doluluktan farklı olarak, PROTAC kaynaklı protein degradasyonu (Raina ve ark., 2016) olay güdümlüdür (bir olayın ardından ilgili metotların tetiklenmesi). Bu nedenle teorik olarak hedef protein degradasyonunu hızlandırmak için yalnızca katalitik miktarda PROTAC'lara ihtiyaç vardır (Weng ve ark., 2021). Ayrıca PROTAC'lar, küçük moleküller tarafından inhibe edilmesi zor olan hedeflerin degradasyonunu indükleyebilir ve yeni ilaç geliştirmek için hedef aralığını genişletebilmektedir (Zhang ve ark., 2020). İnhibitörler, bir protein alanına bağlanarak çalışmaktadır, fakat proteinler çoklu alanlardan oluşmakta ve bağlanamayan protein alanları bu durumdan etkilenmemektedir. Bağlayıcı bölgeleri olan proteinler, tüm proteomun yalnızca küçük bir bölümünü oluşturmakta ve inhibitörler tarafından işlenemeyen çok sayıda dayanıksız proteinleri barındırmaktadır (Pu ve ark., 2019). Bunun yanı sıra inhibitörlerin çalışması için yüksek ilaç konsantrasyonlarına ihtiyaç vardır ve yan etkileri de beraberinde getirmektedir (Zhou ve ark., 2020). Küçük molekül inhibitörleri, hedef proteinler üzerindeki bölgeleri işgal ederek POI'nın işlevini olumsuz yönde etkilemektedir. Ardından POI'dan ayrıldıktan sonra etkileri kaybolduğu için buna "doluluk odaklı model" adı verilmektedir. Protein inhibisyonu sitokiyometrik ve bir inhibitör molekülü sadece bir hedef protein molekülünü inhibe edebilmektedir. Öte yandan PROTAC'lar "olay odaklı model" aracılığıyla çalışır ve her yerde bulunan POI'nın degradasyonu, PROTAC'ların ayrılmasından sonra bile devam edebilmektedir (Hu ve Crews, 2022). Geleneksel inhibitörlerin rekabete dayalı ve doluluk odaklı sürecinden farklı olarak PROTAC'lar, düşük maruziyetlerde hedef protein degradasyonunu destekleyebilen katalitik etkiye sahiptir. PROTAC'lar, geleneksel terapi (inhibitör/aktivatör) ile elde edilemeyen hedef patojenik proteinleri parçalama ve ilgili sinyal yollarını düzenleme potansiyeline sahiptir (Saeki ve ark., 2012). Geleneksel küçük molekül inhibitörleri genellikle hedefin enzimatik aktivitesini inhibe ederken, PROTAC'lar sadece proteinin enzimatik aktivitesini değil, aynı zamanda tüm proteini parçalayarak enzimatik olmayan aktiviteyi de etkilemektedir (Klein ve ark., 2020). PROTAC, mevcut hedeflerin ilaçlanabilir alanını genişletebilmekte ve geleneksel küçük molekül inhibitörleri tarafından kontrol edilmesi zor olan proteinleri düzenleyebilmektedir (Sun ve ark., 2020). PROTAC'lar ile SMI'ler ve monoklonal antikolar (mAb'ler) arasında bir karşılaştırılma yapılmaktadır. Bu durumda PROTAC'lar, iskelet proteinlerini hedefleyebilir; "dengesiz" hedefleri bozabilir, SMI'ler ise iskelet

proteinlerini hedef alamaz ve dengesiz hedefi hedefleyemez. PROTAC'lar, oral olarak biyolojik yolla temin edilebilirken, mAb'ler oral olarak biyoyayarlı değildir ve yalnızca zar proteinlerini hedefleyebilmektedir (Liu ve ark., 2020). Geleneksel küçük molekül inhibitörleri, proteinin işlevini bloke ederek etki gösterirken, PROTAC'lar proteinleri proteozom yoluyla bozarak işlev görmektedir (Wang ve ark., 2022).

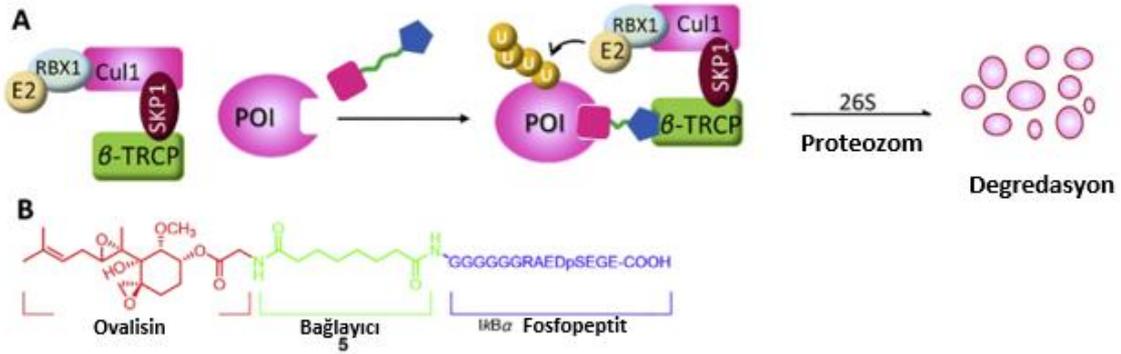
1.8. İlaç Direncinin Üstesinden Gelen PROTAC

İlaç direnci, mevcut klinik tedavide büyük bir zorluk haline gelmektedir (Kordestani ve ark., 2012). Yeni hedeflerin ve ilaç keşif stratejilerinin gelişmesiyle birlikte patojenik proteinleri veya reseptörleri hedef alan, kanser tedavisinde kullanılabilecek güçlü ilaçlar ortaya çıkmaktadır (Wang ve Zhou, 2018). Özellikle son 20 yılda kinaz inhibitörlerinin güçlü gelişimi klinik uygulamada şaşırtıcı sonuçlar elde etmiş ve yaşam kalitesini büyük ölçüde iyileştirmiştir. Hedefe yönelik ilaçların önemli etkilerine rağmen, hastalar genellikle bir tedavi periyodundan sonra değişen derecelerde ilaç direnci geliştirmektedir. Oluşan bu ilaç direnci de hastalığın nüksetmesine neden olmaktadır. Bu nedenle kazanılmış ilaç direncinin üstesinden gelmek için yeni teknolojilerin geliştirilmesine önem verilmiştir (Sun ve ark., 2020). PROTAC teknolojisi, enzalutamide dirençli prostat kanseri için androjen reseptörünü hedeflerken (Barfeld ve ark., 2017), ilaca dirençli meme kanseri için östrojen reseptörünü hedeflemektedir (Pietri ve ark., 2016). Diğer yandan, İbrutinib dirençli lenfoma için BTK'yı ve kastrasyona dirençli prostat kanseri için BET proteinlerini hedefleme gibi ilaç direncinin üstesinden gelen onkojenik hedefi degrade etmede başarıyla kullanılmıştır (Zeng ve ark., 2021). PROTAC'lar, POI'nin mutasyonlarından kaynaklanan ilaç direncinin üstesinden gelmek için de kullanılabilmektedir. Örneğin BCR-ABL mutantları (Yang ve ark., 2020), reseptör tirozin kinazlar (RTK) (Buhimschi ve ark., 2018), östrojen reseptör alfa (ER α) (Lin ve ark., 2020) ve Brutan tirozin kinaz (BTK) (Tinworth ve ark., 2019) gibi proteinlerin mutasyona uğramış formlarını hedefleyen PROTAC'lar rapor edilmiştir (He ve ark., 2020). Hedef proteine bağlanan bir ilacın kısa bir süre içerisinde birikmesine yol açabilmektedir. Bu durumu açıklayan iki mekanizma bulunmaktadır. İlk olarak ilaç bağlanması, proteini stabilize edebilmekte ve böylece yarı ömrünü uzatabilmektedir. Bu fenomen, bazen küçük moleküllü problemleri taramak, bazen de hedef etkileşimi doğrulamak için kullanılmaktadır. İlaça maruziyet durumunda, protein seviyelerinin yüksek miktarda ortamda birikmesi ve bununla eş zamanlı olarak inhibitör seviyelerinin en aza indirilmesi, protein stabilizasyonunun olumsuz bir sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır (Neklesa ve ark., 2017). İkinci mekanizmada, belirli durumlarda hedefi antagonize ederek, transkripsiyonel seviyede telafi edilebilir yüksek ekspresyon seviyelerini göstermelerine yol açmaktadır. Örneğin, AR kendi transkriptinin transkripsiyonel bir baskılayıcısı olarak hareket etmektedir. İnhibitörlerle AR baskısı üzerine AR'nin mRNA seviyesi artar, bu da daha yüksek ve daha düşük AR seviyelerine eşlik ederek duyarlaşmaya neden olmaktadır (Rashighi ve Harris, 2017). İlaç hedefi birikiminin tüm mekanizmaları, inhibitörün etkinliğine zarar verebilmektedir. (Hu ve Crews, 2022). BRD4 PROTAC'lar ile yakın zamanda yayınlanan sonuçlar,

BRD4 inhibitörlerinin BRD4 artan regülasyonu nedeniyle hızla etkinliğini kaybederken, BRD4 PROTAC'ların BRD4 yıkımını ve transkripsiyonel olarak baskılandığını göstermektedir (Gadd ve ark., 2017). Yakın tarihli bir çalışmada, BRD4'e karşı VHL bazlı ve CRBN bazlı PROTAC'ların kullanılmasının, ilaç direncine yol açtığı bildirilmiştir. Ancak daha fazla kanıt ile elde edilen bu direncin, E3 ligaz kompleksinin çekirdek bileşenindeki genomik değişiklikten kaynaklandığı gösterilmiştir (Liu ve ark., 2020). Nokta mutasyonlarının ortaya çıkması, edinilmiş ilaç direncinin yaygın bir mekanizması olarak bilinmektedir. HIV tedavisinde antivirallere veya kanserde BCR-ABL, AGFR, ALK ve BTK inhibitörlerine karşı direncin ortaya çıkması durumunda, ilaç hedefindeki mutasyonlar neredeyse kaçınılmaz olmaktadır (Roskoski, 2017). Bu mutasyonların proksimal doğası, genellikle ilacın bağlanmasını önlemekte ve böylece etkinliğini bloke edebilmektedir. Yine de hedefin tamamen ortadan kaldırılmasının gerekli olduğu reseptör kompleksinde başka modifikasyonlar da yer almaktadır (Farnaby ve ark., 2021). PROTAC'lar tarafından hedeflenen protein degradasyonu, bu direnç mekanizmalarını hedeflemek için alternatif bir yaklaşım sunmaktadır. İlgili proteinin ortadan kaldırılması, inhibitörlere dirençli yardımcı proteinlerle ilaç hedef kompleksinin gelişmesini engellemektedir. Daha da önemlisi bu direnç mekanizmalarından bazıları klinik deneylerde direnç ortaya çıkana kadar tahmin edilemediğinden, PROTAC yönteminin ilaç geliştirme programlarının riskini de azaltabileceği düşünülmektedir (Neklesa ve ark., 2017). Kanser hücreleri hayatta kalabilmek için belirli bir hedefe bağlı olabilir ve bu hedefi ilaçlamak için alternatif stratejileri kullanarak etki sağlayabilmektedir. PROTAC teknolojisi kullanılarak proteinlerin parçalanması, bu stratejinin ilaç direncinin üstesinden gelebileceğini kanıtlamıştır. PROTAC'lar tarafından elde edilen bu etki modundaki değişiklik, kanser hücrelerinin yeniden duyarlı hale getirilmesine izin vermektedir (Rashighi ve Harris, 2017).

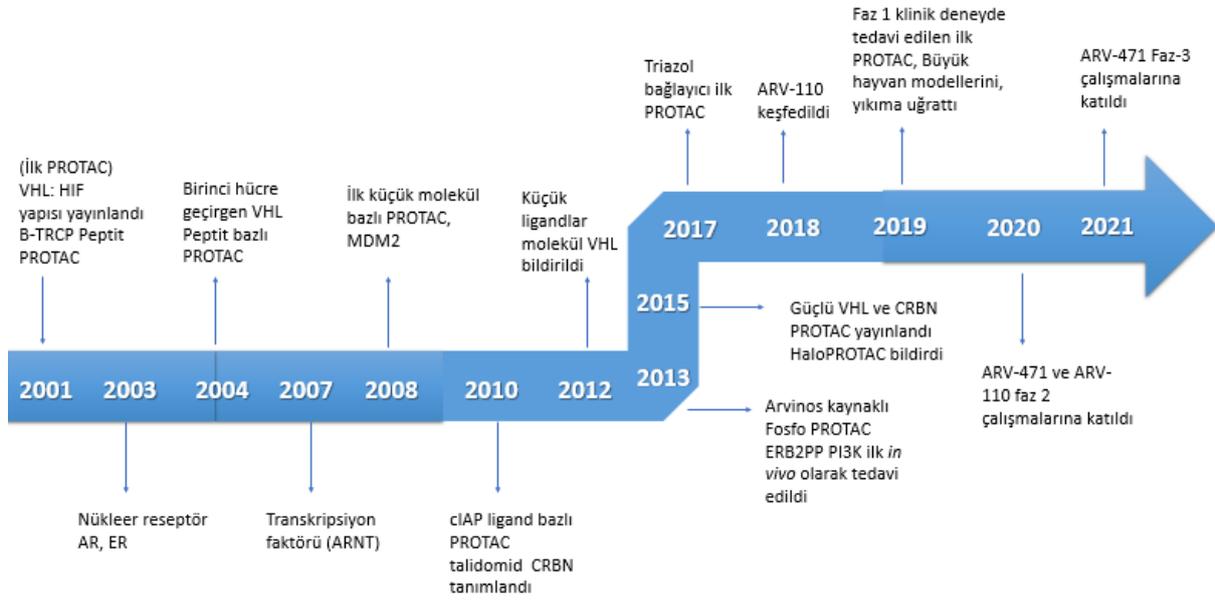
1.9. Geçmişten Geleceğe PROTAC Çalışmaları

PROTAC çalışmalarına kronolojik sırayla bakacak olursak, 2000 yılında Zhou ve arkadaşları maya ve insan osteosarkom SARS-2 hücrelerinde pRB'yı hedeflemek için spesifik bir protein etkileşim alanı kullanarak SCF E3 ubiquitin ligaz kompleksini tasarlamışlardır (Zhou ve ark., 2000). Bu çabalar sonucunda Kathleen M. Sakamoto ve Raymond J. Deshaies tarafından Kyungbo Kim, Frank Mercurio ve Craig M. Crews ile birlikte 2001-2003 yıllarında geliştirilen bu çalışma, PROTAC'ların öncülü olarak kabul edilmektedir (Zou ve ark., 2019).



Şekil 9. İlk PROTAC. (A) PROTAC'ın ilk şematik diyagramı. Bu PROTAC, MetAP-2 ubiquitasyonu tetikleyen MetAP-2 ile bağlanmak için bir bağlayıcı ve ovalisin olan E3 ubiquitin ligaz SCFb-TRCP'yi almak için IKBa'dan türetilen bir fosfopeptid içerir. (B) Bileşik 5: Birinci PROTAC'ın yapısı, Mavi: hedef proteinler için ligand, Kırmızı: E3 ubiquitin ligazını almak için ligand (Wang ve ark., 2020).

Bu çalışmada, ubiquitin E3 ligazın, SCF β TrCP'ye bağlandığı bilinen bir IKBa fosfopeptid epitopuna bağlı küçük molekül MetAP2 inhibitörü kullanılmıştır. Diğer yandan, ovalisinin bir hibriti kullanılarak aminopeptidaz MetAP2'nin hücrel degradasyonu gerçekleştirilmiştir (Zhang, 2004). Proteolizi hedefleyen kimera (PROTAC) terimini ilk kez kullanan bu çalışmada, üçlü bir kompleks oluşumu yüksek PROTAC konsantrasyonlarında *Xenopus* özütlerinde gösterilmiştir (Sakamoto ve ark., 2001). Bu dönüm noktası niteliğindeki çalışma, konseptin uygulanabilirliğini göstermiş, fakat ligaz alımı için yüksek oranda yüklü bir peptid parçasına gereksinim duyulmuştur. Bu nedenle hücrel bir ortamda degradasyon olasılığının düşük olması ve böylelikle ilaç keşfine yönelik uygulamaların hala net olmaması düşünülmüştür (Békés ve ark., 2022). O zamanlar kimyasal biyoloji uygulamaları için protein yıkımı açık bir şekilde gerçekleşmesine rağmen, çalışma ilaç keşif gruplarından çok az ilgi görmüştür. Bu erken çığır açan çalışmaların bir başka ilginç tuhafılığı, kovalent bir etkileşim yoluyla MetAP2'ye bağlanan bir ovalisin türevinin seçiminden kaynaklanmıştır. Aynı zamanda bu kovalent etkileşim, PROTAC'ların katalitik etkisini engellemekte ve potansiyel olarak gözlenen degradasyon etkinliğini sınırlandırmaktadır (Churcher, 2018).



Şekil 10. PROTAC teknolojisinin tarihsel gelişimindeki kilometre taşları (Langley ve Crews, 2022)' den modifiye edilmiştir.

Sonraki yıllarda östrojen reseptörü (ER) (Hu ve ark., 2019) ve androjen reseptörü (AR) (Neklesa ve ark., 2019) gibi hedefleri bozmak için bir dizi ek PROTAC karakterize edilmiştir. Fakat yine de peptidik ligandlara olan güven bozulmamış ve hücreler için de bozulmayı göstermek için mikroenjeksiyon gerekmiştir. PROTAC'ların ilaç keşfinde kullanıma yönelik evrimindeki bir sonraki önemli adım, peptit olmayan E3 ligaz bağlayıcı kısımların degradasyon kanıtı göstermeye başladığı zaman olarak kabul edilmektedir (Hughes ve ark., 2021). Elde edilen bu veriler, cesaret vericiydi fakat aynı zamanda bir PROTAC'a dahil edilebilecek E3 ligazları için daha fazla ilaca benzer ligand bulma ihtiyacı gerekmektedir. 2004'ün başlarında ilk peptidik PROTAC makalesi yayınlandığında (Zhang, 2004), iki makale HIFa peptidin E3 VHL'ye bağlanma modunu tanımladığını bildirmiştir (Song ve ark., 2020). VHL'nin HIFa'nın degradasyonuna aracılık ettiği biliniyordu (Maranchie ve ark., 2002) ve VHL'ye bağlanmadan önce gerçekleşmesi gereken HIFa üzerinde spesifik bir prolin P564 hidroksilasyonu olduğu gösterilmişti. SCF β TRCP, kısa hipoksiprolinpeptitler, VHL E3 ligazını almak için peptidik PROTAC'a dahil edilmiş ve bu PROTAC'ların FKBP12 ve AR'nin degradasyonuna yol açtığı gösterilmiştir (Schneekloth ve ark., 2004). PROTAC'taki HIFa parçasının peptidik yapısı, bunların *in vivo* kullanımını sınırlamış ancak hidroksiprolin çekirdeğinin iyonik olmayan yapısı ilaca benzer E3 ligaz elde edileceğini öne sürmüştür (Neklesa ve ark., 2017). 2008'de E3 ligaz MDM2'ye bağlandığı açıklanan bir Nutlin, hücrelerin içinde 10 μ M'lık bir konsantrasyonda peptidik olmayan PROTAC'lar verilerek androjen reseptörüne yönelik ligandlarla birleştirilmiştir (Xia ve ark., 2008). Degradasyonun, proteozomal bağımlı olduğu gösterilmiş olmasına rağmen, açıklanan sınırlı verilerden birçoğu AR ligandının kendilerinin aynı kökenli

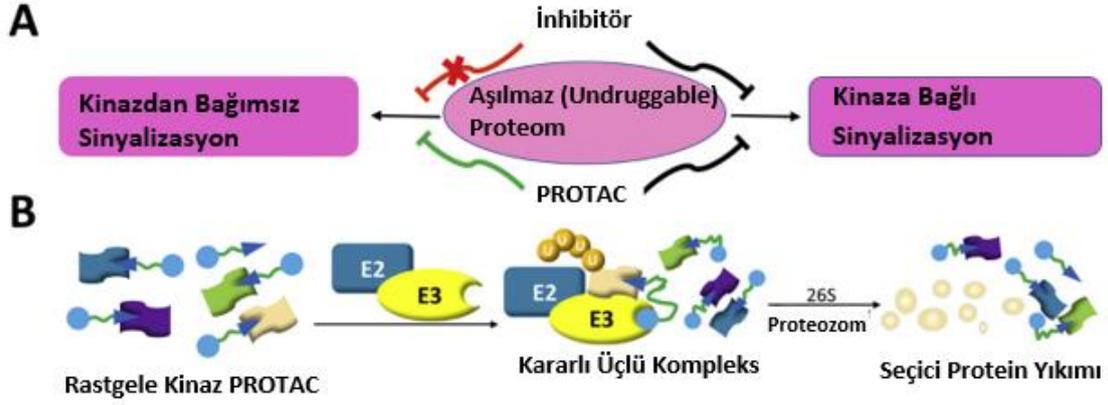
reseptörlerini kararsızlaştırdığını belirtmiştir. Aynı zamanda başka bir şekilde degradasyonuna izin verdiği göz önüne alındığında, MDM2 bağlanmasının gerekli olup olmadığını değerlendirmek zor olmuştur (Churcher, 2018). Bununla birlikte Nutlin'in MDM2 ligandlarının bir PROTAC ortamında, E3 ligaz toplama kısmının da dahil edilerek test edilmesi istenmiştir. Bunun sonucunda ne yazık ki PROTAC'ların güçleri buna yeterli olmamıştır (Neklesa ve ark., 2017). PROTAC'ların daha fazla ilerlemesinde önemli bir gelişme olarak 2010-2012'de daha fazla ilaca benzer E3 ligaz bağlayıcılarının tamamlanması ile gerçekleşmiştir. Craig Crews, Alessio Ciulli grupları ve ardından GSK'da küçük bir grup ilaç keşif bilimcisi, alt tabakası HIF-1a'ya bağlanan VHL'nin ayrıntılı X ışını ve biyofiziksel analizinden elde edilen bilgileri kullanmıştır. Sonrasında doğal peptidik VHL alt tabakasını taklit etmek için peptidik olmayan ligandları başarılı bir şekilde tanımlayarak parça-bazlı ilaç tasarım ilkelerini uygulamıştır (He ve ark., 2020). 2012'deki bir dizi yayın, HIFa ve VHL etkileşiminin küçük molekül inhibitörlerinin gelişimine katkı sağladığını bildirmiştir (Porta ve ark., 2012). PROTAC'ların geleneksel küçük moleküller gibi davranması sağlanabilmiş fakat bunların etki biçimleri kişiye yeni terapötik işlevler kazandırmıştır. 2013'te Arvinas'ın ve C4 Therapeutic'in kurulmasıyla kanıtlandığı gibi PROTAC'ların pazarlanan ilaçlara dönüştürmeye yönelik ticari bir ilgileri bulunmuştur (Neklesa ve ark., 2017) 2013 yılında reseptörlerle etkileşime giren protein kinaz-2'ye (RIPK2) bir ligand bağlandığında ilk kez 1 nm civarında, oldukça güçlü hücresel etkiler veren bir PROTAC keşfedilmiş ve bu PROTAC'ın önceki moleküllerden daha aktif olduğu görülmüştür (Lupfer ve ark., 2013). Önemli olarak degradasyonun E3 ligaz bağımlılığı, ligaz işlevini yerine getiremeyen ve degradasyona sebep olmayan bir VHL bağlayıcı olmayan enantiyomerik kontrol kullanılarak doğrulanmıştır (Gadd ve ark., 2017). Etki mekanizması, varsayılan üçlü kompleksin oluşumunun gösterilmesiyle daha da doğrulanmış ve substratın kullanımıyla PROTAC'ların etkisinin degradasyona aracılık ettiği gösterilmiştir. Bu önemli yaklaşım, diğer küçük moleküllü farmakolojik müdahalelerin çoğundan ayrılan benzersiz bir PROTAC eylemi yönünü doğrulamıştır. Yani doluluk odaklı farmakolojiden ziyade olay odaklı olduğu belirlenmiş, bununla birlikte mekanizmanın da oldukça seçici olduğu gösterilmiştir (Churcher, 2018). 2015 yılında hızlı bir şekilde art arda yayımlanan PROTAC'ların ilk kez ilaç keşfine gerçek bir uygulamalı yaklaşım olarak geldiği duyurulmuştur. PROTAC yaklaşımlarına yatırım ve ilgi düzeyi önemli ölçüde artmış, dikkatler PROTAC fikirlerinin test edilebilmesi için ele alınmasını gerektiren çok sayıda soru elde etmiştir (Dale ve ark., 2021). Yine 2015 yılı içerisinde küçük moleküllü VHL tabanlı PROTAC'lar hakkında bir dizi yayın yayınlanmıştır. VHL'nin yanı sıra talidomidin E3 ligaz Cereblon ile etkileşime girdiğinin anlaşılması nedeniyle birkaç grup tarafından E3 parçaları olarak talidomid analoglarının kullanıldığı ve bu nedenle PROTAC'ların oluştuğu belirtilmiştir (Lu ve ark., 2015). Şimdiye kadar hem VHL hem de Cereblon tabanlı PROTAC'lar keşfedilmiş, doğrulanmış ve yayınlanmıştır (Neklesa ve ark., 2017). İlk küçük moleküllü PROTAC'ın literatürde bildirilmesinden bu yana geçen 20 yıl içerisinde, akademiden birkaç teknoloji ve ilaç şirketinin klinik öncesi ve erken klinik gelişim programlarını yaydığı endüstriye geçilmiştir. 2018'de ilk PROTAC molekülleri klinik testlere girmiş, 2020'de bu denemeler

iki köklü kanser hedefine karşı modalite için ilk klinik kavram olan östrojen reseptörü (ER) ve androjen reseptörü (AR) olarak kanıtlanmıştır (Békés ve ark., 2022). 2020’de, ARV-110 ve ARV-471’in faz 1 denemelerinden (Cimas ve ark., 2020) bildirilen ilk olumlu veriler yalnızca bileşiklerin kendileri için değil, tüm TPD alanı için temel sorulara yanıt bulmuştur. Aynı zamanda tolere edilebilirlik ve etkinlik açısından umut verici veriler ortaya çıkarmıştır (Ishida ve Ciulli, 2021). PROTAC teknolojisi keşfedilmesinden bu yana hem temel biyolojik araştırmalarda hem de terapötik geliştirmede yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yıllar boyunca PROTAC teknolojisi nükleer reseptörler, kinazlar, G- protein bazlı reseptörler (GPCR’ler), transmembran proteinler, epigenetik proteinler, küçük GTPaz’lar, transkripsiyon faktörleri ve protein agregatları gibi birçok protein sınıfına başarıyla uygulanmıştır (Nalawansha ve Crews, 2020). Yeni ve gelecek vaat eden teknikler olarak PROTAC’lar ilaca dirençli hedeflere karşı özel bir hassasiyet göstermiştir. Kemoterapi geleneksel olarak kanser tedavileri için ana tedavi yöntemi olarak yerini almıştır. Bu nedenle kemoterapi ilaçlarına karşı kazanılan direnç nedeniyle klinik uygulamalar engellenmiş ve hastalıkların nüksetmesi ile sonuçlanmıştır. Yeni hedefler ve yeni ilaç keşif teknolojileri üzerine araştırmaların ilerlemesiyle birlikte, onkojenik proteinlerin veya reseptörlerin işlevlerini doğrudan spesifik olarak küçük moleküller ile inhibe etmek için güçlü stratejiler ortaya çıkmaya devam etmektedir (Sun ve ark., 2019).

1.10. PROTAC’ların Avantajları ve Gelecekteki Zorlukları

Son yirmi yılda PROTAC’lar, dikkate değer başarılar elde etmiştir. Özellikle birinci ve ikinci oral PROTAC’ların klinik deneylere girmesiyle bu yeni teknoloji, ilaç geliştirme için yeni bir kapı açmıştır. Diğer yeni teknolojiler gibi PROTAC da benzeri görülmemiş fırsatlar ve zorluklar ile karşı karşıya kalmaktadır (Zeng ve ark., 2021). PROTAC teknolojisinin avantajlarına baktığımızda, ilk olarak PROTAC’lar düşük konsantrasyonlarda bile protein degradasyonunu etkili bir şekilde indükleyebilmektedir (Burslem ve ark., 2018). Bununla birlikte PROTAC’lar kinaz grubunda yeniden bağlanma endişesi olmaksızın daha etkili ve daha dayanıklı sinyal iletim inaktivasyonu ve büyüme inhibisyonu ile karşılaşmaktadır. PROTAC’lar aynı zamanda mutant proteinlerin ayrılmasını önlemek için degradasyonunu indükleyebilmektedir (Wang ve ark., 2020). PROTAC’ların diğer bir avantajı da izoform seçici protein bozulmasını indükler ve Pan inhibitörleri, izoform arasındaki dizi ve yapısal benzerlikler nedeniyle çoklu izoformları bağlayarak inhibe edebilmektedir. PROTAC’lar hem enzimatik hem de enzimatik olmayan rolleri ortadan kaldırmak için çok alanlı proteinlerin degradasyonunu uyarabilmektedir (Mares ve ark., 2020). Bunların yanı sıra PROTAC’lar rastgele ligandları seçici yıkıcılara dönüştürür ve rastgele inhibitörler birden fazla proteine bağlanır. Bununla birlikte rastgele inhibitörden türetilen PROTAC’lar, bağlı proteinlerin degradasyonunu indükleyemez. Son olarak PROTAC’lar, proteozomal degradasyon için çok bileşenli kompleksleri hedefleyebilmektedir. Bir kompleksteki tek bir proteine bağlanan inhibitörler, protein kompleksinin iskele fonksiyonlarını bloke etmede etkisizdir. PROTAC’lar protein kompleksine tek bir protein alt

birimi yoluyla bağlanır ve kompleks içindeki birçok proteinin degradasyonunu indükleyebilmektedir (Nalawansha ve Crews, 2020).



Şekil 11. PROTAC'ların avantajları. (A) PROTAC hem kinaza bağımlı hem de bağımlı olmayan proteini parçalamak için inhibitörlere göre avantajlıdır. (B) Degradasyon için E3 ile potansiyel bir substrat arasında kararlı bir üçlü kompleks gereklidir (Wang ve ark., 2020).

PROTAC'lar, potansiyel terapötik ajanlar olarak gelişimleriyle ilişkili benzersiz zorluklara sahiptir ve PROTAC'ların hücre zarına nasıl nüfuz ettiği ile ilgili mekanizma hala yeterince açık değildir. PROTAC'ların absorpsiyonunu, dağılımını, metabolizmasını, atılımını ve toksisitesini aydınlatmak için daha fazla teori ve uygulamaya gereksinim duyulmaktadır (Li ve ark., 2021). Farmakolojik aktivite için zorunlu PROTAC konsantrasyonunu korumak ve ideal fizikokimyasal özelliklere sahip moleküller elde etmek için hücre alımını, biyoyararlanımını arttırmak hala çok büyük bir zorluktur (Zeng ve ark., 2021). PROTAC teknolojisinin ilaç geliştirmede parlak bir geleceği olmasına rağmen, birçok zorlukla da karşı karşıya kalmaktadır. Şimdiye kadar uğraşılmaz bir hedef için rapor edilen yalnızca bir PROTAC örneği bulunmaktadır; fakat PROTAC'ların avantajlarını gelecekte uğraşılmaz hedeflerde kanıtlamak için daha fazla vakaya ihtiyaç duyulmaktadır. PROTAC, katalitik modda hareket ettiğinden geleneksel yöntemler PROTAC'ların farmakokinetik (PK) ve farmakodinamik (PD) özelliklerini doğru bir şekilde değerlendirememektedir (Liu ve ark., 2021). Bu nedenle PROTAC'lar için PK ve PD değerlendirme sistemleri oluşturularak daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır. PROTAC'larda, özellikle de protein-protein etkileşimlerini hedefleyenlerde kullanılabilen hedef protein ligandlarının nasıl hızlı ve etkili bir şekilde taranacağı başka bir zorluk olarak bilinmektedir (Juan ve ark., 2022). Bozunma aktivitesinin, seçiciliğin ve olası hedef dışı etkilerin (farklı hedeflere, farklı hücre hatlarına ve farklı hayvan modellerine dayalı olarak) nasıl anlaşılacağı ve PROTAC'ların rasyonel olarak nasıl tasarlanacağı hala belirsizliğini korumaktadır. İnsan genomu 600'den fazla E3 ubiquitin ligazını kodlamaktadır. Ancak PROTAC'ların tasarımında kullanılan çok az sayıda E3 ligazı (VHL, CRBN, CIAP ve MDM2) bulunmaktadır (Li ve ark., 2020). E3 ubiquitin ligaz kapsamının nasıl genişletileceği bu alanda karşılaşılan bir diğer zorluktur. PROTAC teknolojisi hızla gelişmekte ve hem

akademi hem de endüstrideki çok sayıda bilim insanının ortak çabalarıyla bu sorunlar yakın gelecekte çözülmeyi beklemektedir (Sun ve ark., 2020).

2. Sonuç

PROTAC teknolojisi, son yıllarda kanseri tedavi etme ve ilaç geliştirmede önemli başarılarla imza atmış bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu strateji, geleneksel tedavi yöntemlerinin yetersiz ve ilaç direncinin düşük olduğu durumlarda yeni bir modalite olarak karşımıza çıkmaktadır. PROTAC'ları diğer tedavi stratejilerinden ayıran en önemli özelliklerinden biri, hedeflerinin işlevsel olarak yıkılmasını sağlamak için geçici ve zayıf etkileşimleri kullanmalarıdır. PROTAC'lar bu yeteneklerinden yararlanarak doluluk odaklı paradigmalarda etkisiz hale getirilen ligandları yeniden devreye koyabilmektedir. Aynı zamanda PROTAC'ların geleneksel küçük molekül inhibitörlerine karşı önemli bir avantajı ise benzersiz katalitik etki modeline sahip olmasıdır. Teorik olarak benzersiz etki mekanizması ve katalitik karakteri sayesinde optimal farmakokinetik potansiyel teşkil etmektedir. Bununla birlikte PROTAC'lar, hedef protein rezervuarlarını hızlı ve verimli bir şekilde tüketmek için POI degradasyonunu indükleyebilmektedir. Önceden var olan POI rezervuarlarının çıkarılmasıyla yeni sentezlenen POI'yu parçalamak için az miktarda PROTAC molekülüne ihtiyaç duyulmaktadır. Fakat birçok proteinin oldukça yavaş çevrilmesi gibi durumlar göz önüne alındığında var olan PROTAC'ların düşük seviyelerde bile hedef proteinleri verimli bir şekilde degradasyona uğratabileceği bilinmektedir. PROTAC'lar, birçok çalışmada potansiyel hedef olarak kullanılmalarına rağmen, klinik uygulama ile ilgili pek çok endişe halen devam etmektedir. Hızla gelişmekte olan PROTAC teknolojisi hem akademide hem de endüstrideki çok sayıda bilim insanının ortak çabalarıyla bu sorunların yakın gelecekte çözülmesi beklenmektedir.

Teşekkür

Bingöl Üniversitesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü Doktora öğrencisi Deniz Özdemir'e yardımlarından dolayı teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- Alabi S., Jaime-Figueroa S., Yao Z., Gao Y., Hines J., Samarasinghe KTG., Vogt L., Rosen N., Crews CM. Mutant-selective degradation by BRAF-targeting PROTACs. *Nature Communications* 2021; 12(1): 1–11.
- Albitar L., Carter MB., Davies S., Leslie KK. Consequences of the loss of p53, RB1, and PTEN: Relationship to gefitinib resistance in endometrial cancer. *Gynecologic Oncology* 2007; 106(1): 94–104.
- Amiri-Kordestani L., Basseville A., Kurdziel K., Fojo AT., Bates SE. Targeting MDR in breast and lung cancer: Discriminating its potential importance from the failure of drug resistance reversal studies. *Drug Resistance Updates* 2012; 15(1–2): 50–61.
- Bakhache W., Neyret A., McKellar J., Clop C., Bernard E., Weger-Lucarelli J., Briant L. Fatty acid synthase and stearoyl-CoA desaturase-1 are conserved druggable cofactors of Old World Alphavirus genome replication. *Antiviral Research* 2019; 172(July): 104642.
- Barfeld SJ., Urbanucci A., Ikonen HM., Fazli L., Hicks JL., Thiede B., Rennie PS., Yegnasubramanian S., DeMarzo AM., Mills IG. c-Myc Antagonises the transcriptional activity of the androgen receptor in prostate cancer affecting key gene networks. *EBioMedicine* 2017; 18: 83–93.
- Békés M., Langley DR., Crews CM. PROTAC targeted protein degraders: the past is prologue. *Nature Reviews Drug Discovery* 2022; 21(3): 181–200.
- Bondeson DP., Mares A., Smith IED., Ko E., Campos S., Miah AH., Mulholland KE., Routly N., Buckley DL., Jeffrey L., Zinn N., Grandi P., Shimamura S., Bergamini G., Bantscheff M., Cox C., Gordon DA., Willard RR., Flanagan JJ., Craig M. Catalytic in vivo protein knockdown by small-molecule PROTACs. *HHS Public Access* 2015; 11(8): 611–617.
- Buhimschi AD., Armstrong HA., Toure M., Jaime-Figueroa S., Chen TL., Lehman AM., Woyach JA., Johnson AJ., Byrd JC., Crews CM. Targeting the C481S Ibrutinib-resistance mutation in Bruton's tyrosine kinase using PROTAC-mediated degradation. *Biochemistry* 2018; 57(26): 3564–3575.
- Burslem GM., Schultz AR., Bondeson DP., Eide CA., Stevens SLS., Druker BJ., Crews CM. Targeting BCR-ABL1 in chronic myeloid leukemia by PROTAC-mediated targeted protein degradation. *Cancer Research* 2019; 79(18): 4744–4753.
- Burslem GM., Smith BE., Lai AC., Jaime-Figueroa S., McQuaid DC., Bondeson DP., Toure M., Dong H., Qian Y., Wang J., Cre, AP., Hines J., Crews CM. The advantages of targeted protein degradation over inhibition: An RTK case study. *Cell Chemical Biology* 2018; 25(1): 67-77.
- Chen Y., Jin J. The application of ubiquitin ligases in the PROTAC drug design. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica* 2020; 52(7): 776–790.

- Churcher I. Protac-Induced protein degradation in drug discovery: Breaking the rules or just making new ones? *Journal of Medicinal Chemistry* 2018; 61(2): 444–452.
- Cimas FJ., Niza E., Juan A., Noblejas-López MDM., Bravo I., Lara-Sanchez A., Alonso-Moreno C., Ocaña A. Controlled delivery of bet-protacs: In vitro evaluation of MZ1-loaded polymeric antibody conjugated nanoparticles in breast cancer. *Pharmaceutics* 2020; 12(10): 1–11.
- Collins GA., Goldberg AL. The logic of the 26S proteasome. *Cell* 2017; 169(5): 792–806.
- Dale B., Cheng M., Park KS., Kaniskan HÜ., Xiong Y., Jin J. Advancing targeted protein degradation for cancer therapy. *Nature Reviews Cancer* 2021; 21(10): 638–654.
- DeGruttola V., Dix L., D'Aquila R., Holder D., Phillip, A., Ait-Khaled M., Baxter J., Clevenbergh P., Hammer S., Harrigan R., Katzenstein D., Lanier R., Miller M., Para M., Yerly S., Zolopa A., Murray J., Patick A., Miller V., Mellors J. The relation between baseline HIV drug resistance and response to antiretroviral therapy: Re-analysis of retrospective and prospective studies using a standardized data analysis plan. *Antiviral Therapy* 2000; 5(1): 41–48.
- Fang Y., Liao G., Yu B. Small-molecule MDM2/X inhibitors and PROTAC degraders for cancer therapy: advances and perspectives. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 2020; 10(7): 1253–1278.
- Farnaby W., Koegl M., McConnell DB., Ciulli A. Transforming targeted cancer therapy with PROTACs: A forward-looking perspective. *Current Opinion in Pharmacology* 2021; 57: 175–183.
- Gadd MS., Testa A., Lucas X., Chan KH., Chen W., Lamont DJ., Zengerle M., Ciulli A. Structural basis of PROTAC cooperative recognition for selective protein degradation Accession codes Atomic coordinates and structure factors for hsBrd4 BD2-MZ1-hsVHL-hsEloC-hsEloB have been deposited in the Protein Data Bank (PDB) under accession number. *Nat Chem Biol* 2017; 13(5): 514–521.
- Gao H., Sun X., Rao Y. PROTAC technology: Opportunities and challenges [Article-commentary]. *ACS Medicinal Chemistry Letters* 2020; 11(3): 237–240.
- Gao H., Zheng C., Du J., Wu Y., Sun Y., Han C., Kee K., Rao Y. FAK-targeting PROTAC as a chemical tool for the investigation of non-enzymatic FAK function in mice. *Protein and Cell* 2020; 11(7): 534–539.
- Guang-Wei Zhang., Li Shen., Wen Zhong., Ying Xiong¹., Li I. Zhang., Huizhong W. Tao². HHS Public Access. *Physiology & Behavior* 2016; 176(1): 139–148.
- Han X., Zhao L., Xiang W., Qin C., Miao B., Xu T., Wang M., Yang CY., Chinnaswamy K., Stuckey J., Wang S. Discovery of highly potent and efficient PROTAC degraders of androgen receptor (AR) by employing weak binding affinity VHL E3 ligase ligands. *Journal of Medicinal Chemistry* 2019; 62(24): 11218–11231.
- He W., Wei L., Zou Q. Research progress in protein posttranslational modification site prediction. *Briefings in Functional Genomics* 2019; 18(4): 220–229.
- He Y., Khan S., Huo Z., Lv D., Zhang X., Liu X., Yuan Y., Hromas R., Xu M., Zheng G., Zhou D.

- Proteolysis targeting chimeras (PROTACs) are emerging therapeutics for hematologic malignancies. *Journal of Hematology and Oncology* 2020; 13(1): 1–24.
- Helgason ÁR., Adolfsson J., Dickman P., Fredrikson M., Steineck G. Distress due to unwanted side-effects of prostate cancer treatment is related to impaired well-being (quality of life). *Prostate Cancer and Prostatic Diseases* 1998; 1(3): 128–133.
- Hu J., Hu B., Wang M., Xu F., Miao B., Yang CY., Wang M., Liu Z., Hayes DF., Chinnaswamy K., Delproposito J., Stuckey J., Wang S. Discovery of ERD-308 as a highly potent proteolysis targeting chimera (PROTAC) degrader of estrogen receptor (ER). *Journal of Medicinal Chemistry* 2019; 62(3): 1420–1442.
- Hu Z., Crews CM. Recent developments in PROTAC-mediated protein degradation: From bench to clinic. *ChemBioChem* 2022; 23(2).
- Hughes GR., Dudey AP., Hemmings AM., Chantry A. Frontiers in PROTACs. *Drug Discovery Today* 2021; 26(10): 2377–2383.
- Inuzuka H., Liu J., Wei W., Rezaeian AH. PROTAC technology for the treatment of Alzheimer's disease: advances and perspectives. *Acta Materia Medica* 2022; 1(1): 24–41.
- Ishida T., Ciulli A. E3 ligase ligands for PROTACs: How they were found and how to discover new ones. *SLAS Discovery* 2021; 26(4): 484–502.
- Jackson AL., Linsley PS. Recognizing and avoiding siRNA off-target effects for target identification and therapeutic application. *Nature Reviews Drug Discovery* 2010; 9(1): 57–67.
- Jiang Y., Deng Q., Zhao H., Xie M., Chen L., Yin F., Qin X., Zheng W., Zhao Y., Li Z. Development of stabilized peptide-based PROTACs against estrogen receptor α . *ACS Chemical Biology* 2018; 13(3): 628–635.
- Jin J., Wu Y., Chen J., Shen Y., Zhang L., Zhang H., Chen L., Yuan H., Chen H., Zhang W., Luan X. The peptide PROTAC modality: A novel strategy for targeted protein ubiquitination. *Theranostics* 2020; 10(22): 10141–10153.
- Juan A., del Mar Noblejas-López M., Arenas-Moreira M., Alonso-Moreno C., Ocaña A. Options to improve the action of PROTACs in cancer: Development of controlled delivery nanoparticles. *Frontiers in Cell and Developmental Biology* 2022; 9(February): 1–13.
- Kargbo RB. PROTAC-mediated degradation of estrogen receptor in the treatment of cancer. *ACS Medicinal Chemistry Letters* 2019; 10(10): 1367–1369.
- Khalil R. Ubiquitin-proteasome pathway and muscle atrophy. *Advances in Experimental Medicine and Biology* 2018; 1088: 235–248.
- Klein VG., Townsend CE., Testa A., Zengerle M., Maniaci C., Hughes SJ., Chan KH., Ciulli A., Lokey RS. Understanding and improving the membrane permeability of VH032-based PROTACs. *ACS Medicinal Chemistry Letters* 2020; 11(9): 1732–1738.
- Langley DR., Crews CM. PROTAC targeted protein degraders: the past is prologue. 2022; 21(March).
- Li H., Dong J., Cai M., Xu Z., Cheng XD., Qin JJ. Protein degradation technology: a

- strategic paradigm shift in drug discovery. *Journal of Hematology and Oncology* 2021; 14(1): 1–23.
- Li J., Liu J. PROTAC **: A Novel Technology for Drug Development. 2018.
- Li Liang Mi D., Pei H., Duan Q., Wang X., Zhou W., Jin J., Li D., Liu M., Chen Y. In vivo target protein degradation induced by PROTACs based on E3 ligase DCAF15. *Signal Transduction and Targeted Therapy* 2020; 5(1): 4–6.
- Li Long Zhu X., Qian Y., Yuan X., Ding Y., Hu D., He X., Wu Y. Chimeric antigen receptor T-cell therapy in glioblastoma: Current and future. *Frontiers in Immunology* 2020; 11(November): 1–9.
- Li W., Zhang L. Regulation of ATG and autophagy initiation. In *Advances in Experimental Medicine and Biology* 2019; (Vol. 1206).
- Li Z., Ma S., Yang X., Zhang L., Liang D., Dong G., Du L., Lv Z., Li M. Development of photocontrolled BRD4 PROTACs for tongue squamous cell carcinoma (TSCC). *European Journal of Medicinal Chemistry* 2021; 222: 113608.
- Liao H., Li X., Zhao L., Wang Y., Wang X., Wu Y., Zhou X., Fu W., Liu L., Hu HG., Chen YG. A PROTAC peptide induces durable β -catenin degradation and suppresses Wnt-dependent intestinal cancer. *Cell Discovery* 2020; 6(1): 1–12.
- Lin X., Xiang H., Luo G. Targeting estrogen receptor α for degradation with PROTACs: A promising approach to overcome endocrine resistance. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2020; 206: 112689.
- Liu Jing Ma J., Liu Y., Xia J., Li Y., Wang ZP., Wei W. PROTACs: A novel strategy for cancer therapy. *Seminars in Cancer Biology* 2020; 67(January): 171–179.
- Liu Jinyuan Xue L., Xu X., Luo J., Zhang S. FAK-targeting PROTAC demonstrates enhanced antitumor activity against KRAS mutant non-small cell lung cancer. *Experimental Cell Research* 2021; 408(2): 112868.
- Liu L., Shi L., Wang Z., Zeng J., Wang Y., Xiao H., Zhu Y. Targeting oncoproteins for degradation by small molecule-based proteolysis-targeting chimeras (PROTACs) in sex hormone-dependent cancers. *Frontiers in Endocrinology* 2022; 13(March): 1–15.
- Liu WJ., Ye L., Huang WF., Guo LJ., Xu ZG., Wu HL., Yang C., Liu HF. P62 links the autophagy pathway and the ubiquitin-proteasome system upon ubiquitinated protein degradation. *Cellular and Molecular Biology Letters* 2016; 21(1): 1–14.
- Lu J., Qian Y., Altieri M., Dong H., Wang J., Raina K., Hines J., Winkler JD., Crew AP., Coleman K., Crews CM. Hijacking the E3 ubiquitin ligase cereblon to efficiently target BRD4. *Chemistry and Biology* 2015; 22(6): 755–763.
- Lupfer C., Thomas PG., Anand PK., Vogel P., Milasta S., Martinez J., Huang G., Green M., Kundu M., Chi H., Xavier RJ., Green DR., Lamkanfi M., Dinarello CA., Doherty PC., Kanneganti TD. Receptor interacting protein kinase 2-mediated mitophagy regulates inflammasome activation during virus infection. *Nature Immunology* 2013; 14(5): 480–488.

- Ma D., Zou Y., Chu Y., Liu Z., Liu G., Chu J., Li M., Wang J., Sun SY., Chang Z. A cell-permeable peptide-based PROTAC against the oncoprotein CREPT proficiently inhibits pancreatic cancer. *Theranostics* 2020; 10(8): 3708–3721.
- Maranchie JK., Vasselli JR., Riss J., Bonifacino JS., Linehan WM., Klausner RD. The contribution of VHL substrate binding and HIF1- α to the phenotype of VHL loss in renal cell carcinoma. *Cancer Cell* 2002; 1(3): 247–255.
- Mares A., Miah AH., Smith IED., Rackham M., Thawani AR., Cryan J., Haile PA., Votta BJ., Beal AM., Capriotti C., Reilly MA., Fisher DT., Zinn N., Bantscheff M., MacDonald TT., Vossenkamper A., Dace P., Churcher I., Benowitz AB., Harling JD. Extended pharmacodynamic responses observed upon PROTAC-mediated degradation of RIPK2. *Communications Biology* 2020; 3(1): 1–13.
- Mariani CJ., Vasanthakumar A., Madzo J., Yesilkamal A., Bhagat T., Yu Y., Bhattacharyya S., Wenger RH., Cohn SL., Nanduri J., Verma A., Prabhakar NR., Godley LA. TET1-mediated hydroxymethylation facilitates hypoxic gene induction in neuroblastoma. *Cell Reports* 2014; 7(5): 1343–1352.
- McCoull W., Cheung T., Anderson E., Barton P., Burgess J., Byth K., Cao Q., Castaldi MP., Chen H., Chiarparin E., Carbajo RJ., Code E., Cowan S., Davey PR., Ferguson AD., Fillery S., Fuller NO., Gao N., Hargreaves D., Wilson DM. Development of a novel B-Cell lymphoma 6 (BCL6) PROTAC to provide insight into small molecule targeting of BCL6. *ACS Chemical Biology* 2018; 13(11): 3131–3141.
- Memon H., Patel BM. PROTACs: Novel approach for cancer breakdown by breaking proteins. *Life Sciences* 2022; 300(April): 120577.
- Minko T. Trends in pharmacological sciences nanoformulation of PROTAC : Improving druggability to target the ‘ Undruggable ’ MYC in pancreatic cancer trends in pharmacological sciences. *Trends in Pharmacological Sciences* 2020; 41(10): 684–686.
- Morán Luengo T., Mayer MP., Rüdiger SGD. The Hsp70–Hsp90 chaperone cascade in protein folding. *Trends in Cell Biology* 2019; 29(2): 164–177.
- Muddassir M., Soni K., Sangani CB., Alarifi A., Afzal M., Abduh NAY., Duan Y., Bhadja P. Bromodomain and BET family proteins as epigenetic targets in cancer therapy: Their degradation, present drugs, and possible PROTACs. *RSC Advances* 2020; 11(2): 612–636.
- Nalawansa DA., Crews CM. PROTACs: An emerging therapeutic modality in precision medicine. *Cell Chemical Biology* 2020; 27(8): 998–1014.
- Neklesa TK., Winkler JD., Crews CM. Targeted protein degradation by PROTACs. *Pharmacology and Therapeutics* 2017; 174: 138–144.
- Neklesa T., Snyder LB., Willard RR., Vitale N., Pizzano J., Gordon DA., Bookbinder M., Macaluso J., Dong H., Ferraro C., Wang G., Wang J., Crews CM., Houston J., Crew AP., Taylor I. ARV-110: An oral androgen receptor PROTAC degrader for prostate cancer. *Journal of Clinical Oncology*

- 2019; 37(7): 259–259.
- Nguyen TTL., Kim JW., Choi HI., Maeng HJ., Koo TS. Development of an LC-MS/MS method for ARV-110, a PROTAC molecule, and applications to pharmacokinetic studies. *Molecules* 2022; 27(6).
- Ocaña A., Pandiella A. Proteólisis dirigida a quimeras (PROTACs) en la terapia del cáncer. *Revista de Investigación Experimental y Clínica Del Cáncer* 2020; 39(1): 2–9.
- Paiva SL., Crews CM. Targeted protein degradation: elements of PROTAC design. *Current Opinion in Chemical Biology* 2019; 50: 111–119.
- Park J., Cho J., Song EJ. Ubiquitin–proteasome system (UPS) as a target for anticancer treatment. *Archives of Pharmacal Research* 2020; 43(11): 1144–1161.
- Pietri E., Conteduca V., Andreis D., Massa I., Melegari E., Sarti S., Ceconetto L., Schirone A., Bravaccini S., Serra P., Fedeli A., Maltoni R., Amadori D., De Giorgi U., Rocca A. Androgen receptor signaling pathways as a target for breast cancer treatment. *Endocrine-Related Cancer* 2016; 23(10): R485–R498.
- Porta C., Sabbatini R., Procopio G., Paglino C., Galligioni E., Ortega C. Primary resistance to tyrosine kinase inhibitors in patients with advanced renal cell carcinoma: State-of-the-science. *Expert Review of Anticancer Therapy* 2012; 12(12): 1571–1577.
- Protein C., Yang H., Landis-piwowar KR. Natural Compounds with Proteasome Inhibitory Activity for Cancer Prevention and Treatment. *NIH Public Access* 2008; 9(3): 227-239.
- Pu L., Govindaraj RG., Lemoine JM., Wu HC., Brylinski M. Deepdrug3D: Classification of ligand-binding pockets in proteins with a convolutional neural network. *PLoS Computational Biology* 2019; 15(2): 1–23.
- Qi S., Dong J., Xu Z., Cheng X., Zhang W. PROTAC : An effective targeted protein degradation strategy for cancer therapy. 2021; 12(May): 1–13.
- Qu X., Liu H., Song X., Sun N., Zhong H., Qiu X., Yang X., Jiang B. Effective degradation of EGFR L858R+T790M mutant proteins by CRBN-based PROTACs through both proteasome and autophagy/lysosome degradation systems. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2021; 218: 113328.
- Radchikov VF., Besarab GV., Sapsaleva TL., Baranikov VA., Glushenko AV., Spivak ME. Rationing of non-degradable protein in diets for breeding steers. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 2021; 848(1).
- Raina K., Lu J., Qian Y., Altieri M., Gordon D., Rossi AMK., Wang J., Chen X., Dong H., Siu K., Winkler JD., Crew AP., Crews CM., Coleman KG. PROTAC-induced BET protein degradation as a therapy for castration-resistant prostate cancer. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2016; 113(26): 7124–7129.
- Rashighi M., Harris JE. HHS public access. *Physiology & Behavior* 2017; 176(3): 139–148.
- Rathod D., Fu Y., Patel K. BRD4 PROTAC as a novel therapeutic approach for the treatment of

- vemurafenib resistant melanoma: Preformulation studies, formulation development and in vitro evaluation. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 2019; 138(July): 105039.
- Relini A., Marano N., Gliozzi A. Misfolding of amyloidogenic proteins and their interactions with membranes. *Biomolecules* 2014; 4(1): 20–55.
- Roskoski R. Anaplastic lymphoma kinase (ALK) inhibitors in the treatment of ALK-driven lung cancers. *Pharmacological Research* 2017; 117: 343–356.
- Saeki Y., Tanaka K., Wijk SJL, Van Bienko M., Dikic I., Lysine M., Besche HC., Goldberg AL., Kim HT. Ubiquitin family modifiers and the proteasome. *Methods in Molecular Biology* 2012; 832(1): 423–432.
- Sakamoto KM. Protacs for treatment of cancer. *Pediatric Research* 2010; 67(5): 505–508.
- Sakamoto KM., Kim KB., Kumagai A., Mercurio F., Crews CM., Deshaies RJ. Protacs: Chimeric molecules that target proteins to the Skp1-Cullin-F box complex for ubiquitination and degradation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2001; 98(15): 8554–8559.
- Sakamoto KM., Kim KB., Verma R., Ransick A., Stein B., Crews CM., Deshaies RJ. Development of Protacs to target cancer-promoting proteins for ubiquitination and degradation. *Molecular & Cellular Proteomics : MCP* 2003; 2(12): 1350–1358.
- Samarasinghe KTG., Crews CM. Targeted protein degradation: A promise for undruggable proteins. *Cell Chemical Biology* 2021; 28(7): 934–951.
- Savvidou MG., Katsabea A., Kotidis P., Mamma D., Lymperopoulou TV., Kekos D., Kolisis FN. Studies on the catalytic behavior of a membrane-bound lipolytic enzyme from the microalgae *Nannochloropsis oceanica* CCMP1779. *Enzyme and Microbial Technology* 2018; 116: 64–71.
- Schneekloth JS., Fonseca FN., Koldobskiy M., Mandal A., Deshaies R., Sakamoto K., Crews CM. Chemical genetic control of protein levels: Selective in vivo targeted degradation. *Journal of the American Chemical Society* 2004; 126(12): 3748–3754.
- Song M, Emilsson L, Bozorg SR, Nguyen LH, Joshi AD, Staller K. HHS public access. *Lancet Gastroenterol Hepatol* 2020; 5(6): 537–547.
- Soural M. Solid-phase synthesis for thalidomide-based proteolysis-targeting chimeras (PROTAC). 2019; 929–932.
- Sun X., Gao H., Yang Y., He M., Wu Y., Song Y., Tong Y., Rao Y. Protacs: Great opportunities for academia and industry. *Signal Transduction and Targeted Therapy* 2019; 4(1).
- Sun Y., Zhao X., Ding N., Gao H., Wu Y., Yang Y., Zhao M., Hwang J., Song Y., Liu W., Rao Y. PROTAC-induced BTK degradation as a novel therapy for mutated BTK C481S induced ibrutinib-resistant B-cell malignancies. *Cell Research* 2018; 28(7): 779–781.
- Tang K., Jia YN., Yu B., Liu HM. Medicinal chemistry strategies for the development of protein tyrosine phosphatase SHP2 inhibitors and PROTAC degraders. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2020; 204: 112657.

- Tinworth CP., Lithgow H., Dittus L., Bassi ZI., Hughes SE., Muelbaier M., Dai H., Smith IED., Kerr WJ., Burley GA., Bantscheff M., Harling JD. PROTAC-mediated degradation of Bruton's tyrosine kinase is inhibited by covalent binding. *ACS Chemical Biology* 2019; 14(3): 342–347.
- Toure M., Crews CM. Small-molecule PROTACS: New approaches to protein degradation. *Angewandte Chemie - International Edition* 2016; 55(6): 1966–1973.
- Wang C., Zheng C., Wang H., Zhang L., Liu Z., Xu P. The state of the art of PROTAC technologies for drug discovery. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2022; 235: 114290.
- Wang P., Zhou J. Proteolysis targeting chimera (PROTAC): A paradigm-shifting approach in small molecule drug discovery. *Current Topics in Medicinal Chemistry* 2018; 18(16): 1354–1356.
- Wang Y., Jiang X., Feng F., Liu W., Sun H. Degradation of proteins by PROTACs and other strategies. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 2020; 10(2): 207–238.
- Weng G., Li D., Kang Y., Hou T. Integrative modeling of PROTAC-mediated ternary complexes. *Journal of Medicinal Chemistry* 2021; 64(21): 16271–16281.
- Xia L., Liu W., Song Y., Zhu H., Duan Y. The present and future of novel protein degradation technology. *Current Topics in Medicinal Chemistry* 2019; 19(20): 1784–1788.
- Xia M., Knezevic D., Tovar C., Huang B., Heimbrook DC., Vassilev LT. Elevated MDM2 boosts the apoptotic activity of p53-MDM2 binding inhibitors by facilitating MDMX degradation. *Cell Cycle* 2008; 7(11): 1604–1612.
- Yalçın A. Posttranslasyonel modifikasyon ve protein fonksiyonu giriş. *Uludag Univ. J Fac. Vet. Ned* 2012; 31(1): 29–37.
- Yang Y., Gao H., Sun X., Sun Y., Qiu Y., Weng Q., Rao Y. Global PROTAC toolbox for degrading BCR-ABL overcomes drug-resistant mutants and adverse effects. *Journal of Medicinal Chemistry* 2020; 63(15): 8567–8583.
- Zeng S., Huang W., Zheng X., Liyan cheng Zhang Z., Wang J., Shen Z. Proteolysis targeting chimera (PROTAC) in drug discovery paradigm: Recent progress and future challenges. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2021; 210: 112981.
- Zhang D. Targeted degradation of droteins by small molecules: A novel tool for functional proteomics†. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* 2004; 7(7): 689–697.
- Zhang H., Zhao HY., Xi XX., Liu YJ., Xin M., Mao S., Zhang JJ., Lu AX., Zhang SQ. Discovery of potent epidermal growth factor receptor (EGFR) degraders by proteolysis targeting chimera (PROTAC). *European Journal of Medicinal Chemistry* 2020; 189: 112061.
- Zhao L., Han X., Lu J., McEachern D., Wang S. A highly potent PROTAC androgen receptor (AR) degrader ARD-61 effectively inhibits AR-positive breast cancer cell growth in vitro and tumor growth in vivo. *Neoplasia (United States)* 2020; 22(10): 522–532.
- Zhou P., Bogacki R., McReynolds L., Howley PM. Harnessing the ubiquitination machinery to target the degradation of specific cellular proteins. *Molecular Cell* 2000; 6(3). 751–756.
- Zhou X., Dong R., Zhang JY., Zheng X., Sun LP. PROTAC: A promising technology for cancer

treatment. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2020; 203: 112539.

Zhuang J., jing Liu Q., Wu D., lei Tie L. Current strategies and progress for targeting the “undruggable” transcription factors. *Acta Pharmacologica Sinica* 2022; December 2021: 1–8.

Zou Y., Ma D., Wang Y. The PROTAC technology in drug development. *Cell Biochemistry and Function* 2019; 37(1): 21–30.



Dizel Motorlarda Dimetil Eter Kullanımının CO Emisyonuna Etkisi Üzerine Bir Derleme Çalışması

İsmet SEZER^{1*}

¹Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 29100, Gümüşhane

¹<https://orcid.org/0000-000-342-9172>

*Sorumlu yazar: isezer@gumushane.edu.tr

Derleme

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 31.05.2022

Kabul tarihi: 30.10.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Dizel motor performansı

Dimetil eter

Yakıt katkıları

CO emisyonu

ÖZ

Bu çalışma, dizel motorlarda dimetil eter (DME)'in saf veya yakıt katkısı olarak kullanımı üzerine yapılmış çeşitli çalışmaların sonuçlarından yararlanılarak derlenmiştir. Dizel motorlarda zararlı egzoz emisyonlarını azaltmanın birkaç yöntemi vardır. Bunlardan ilki motor tasarımında ve yakıt enjeksiyon sisteminde modifikasyonlar yaparak yanmanın iyileştirilmesidir, ancak bu pahalı ve zaman alıcı bir yöntemdir. İkinci yöntem ise katalitik konvektör ve partikül fitresi gibi donanımlar kullanmaktır, ancak bu donanımlar motor performansını olumsuz yönde etkiler. Hem egzoz emisyonlarını azaltmak hem de motor performansını artırmak için uygulanan son yöntem çeşitli alternatif yakıtların veya yakıt katkılarının kullanılmasıdır. Dizel motorlardaki en önemli emisyonlar azot oksitler (NO_x) ve partikül maddelerdir (PM). Çoğu araştırmacı emisyonları azaltmanın en iyi yolunun doğalgaz, biyogaz, biyodizel gibi alternatif yakıtların veya konvansiyonel veya alternatif yakıtlarla birlikte çeşitli yakıt katkılarının kullanılması olduğunu bildirmektedir. Bu nedenle, alternatif yakıtlar ve yakıt katkıları üzerine yapılan çalışmaların sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi pratik uygulamalar için oldukça önemlidir. Bu çalışma, dimetil eterin dizel motorlarda yakıt veya katkı olarak kullanımının karbon monoksit (CO) emisyonuna etkilerinin incelenmesine odaklanmıştır.

A Review Study on the Effect of Using Dimethyl Ether on CO Emissions in Diesel Engines

Review Article

Article History:

Received: 31.05.2022

Accepted: 30.10.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Diesel engine performance

Dimethyl ether

Fuel additives

CO emission

ABSTRACT

This review study was created from the various studies which were completed on the use of dimethyl ether (DME) in diesel engines as a fuel or fuel additive. The several methods are available for the decreasing of the harmful emissions in diesel engines. The first method for the reduction of harmful emissions is improved the combustion by modification of engine design and fuel injection system, but this process is expensive and time consuming. The second method is the using various exhaust gas devices like catalytic converter and diesel particulate filter. However, the use of such devices affects negatively diesel engine performance. The last method to reduce emissions and also improve diesel engine performance is the use of various alternative fuels or fuel additives. The major pollutants of diesel engines are oxides of nitrogen (NO_x) and particulate matter (PM). It is very difficult to reduce NO_x and PM simultaneously in practice. The most researches declare that the best way to reduce these emissions is the use of various alternative fuels i.e. natural gas, biogas, biodiesel or using some additives with the alternative fuels or conventional diesel fuel. Therefore, it is very important that the results of various studies on alternative fuels or fuel additives are evaluated together to practice applications. Especially, this

study focuses on the usage of dimethyl ether in diesel engines as fuel or additive. This study investigates the effect of using dimethyl ether on carbon monoxide (CO) emission.

To Cite: Sezer İ. Dizel Motorlarda Dimetil Eter Kullanımının CO Emisyonuna Etkisi Üzerine Bir Derleme Çalışması. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1641-1661.

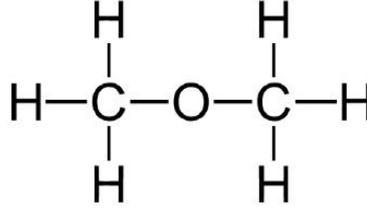
1. Giriş

Dizel motorlar yüksek tork, düşük yakıt tüketimi ve benzin motorlarına kıyasla daha düşük hidrokarbon (HC), karbonmonoksit (CO) ve karbondioksit (CO₂) emisyonu seviyeleri nedeniyle taşıtlar için başlıca güç kaynağıdır (Yoon ve ark., 2010). Ancak, dizel motorları atmosfere benzin motorlarından daha yüksek seviyede partikül madde (PM) ve azotdioksit (NO_x) emisyonu yaymaktadırlar. Bu nedenle, birçok araştırmacı daha düşük emisyon değerlerine sahip dizel motorlar geliştirmeye yönelik ve daha temiz emisyon üretebilecek alternatif yakıtlar üzerine sürekli araştırmalar yapmaktadır (Youn ve ark., 2011). Çeşitli alternatifler arasında, dimetil eter (DME) kömürden, doğalgazdan ve farklı biyokütle kaynaklarından üretilmesi nedeniyle oldukça umut verici bir alternatif yakıt olarak görülmektedir. Ayrıca, DME'nin yüksek setan sayısı ve içeriğinde oksijen bulunması dizel motor yakıtı olarak onu cazip hale getirmektedir (Alam ve Kajitani, 2001). Ancak, DME'nin düşük viskozite, yetersiz yağlayıcılık, düşük yanma entalpisi ve düşük kaynama noktası gibi fiziksel özellikleri dizel motorların temel yapısında ve yardımcı donanımlarında modifikasyonlar yapılmasını gerektirmektedir. DME'nin saf olarak kullanılabilmesi dizel motorlu taşıtlar hala geliştirme aşamasındadır. Bununla birlikte, DME dizel yakıtı veya diğer alternatif yakıtlarla birlikte kullanılabilir (Maji ve ark., 2014). Bu nedenle, DME'in kullanımı üzerine yapılmış çalışmaların sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi pratik uygulamalar açısından oldukça önemlidir. Bu çalışma dizel motorlarda DME kullanımının CO emisyonuna etkilerinin incelenmesini amaçlamaktadır.

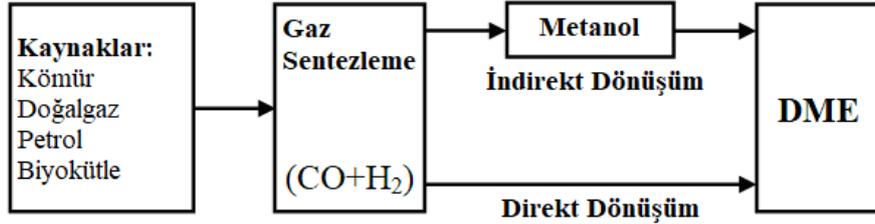
2. Dimetil Eterin Karakteristikleri

DME, Şekil 1'de verildiği gibi CH₃-O-CH₃ (C₂H₆O) kimyasal formülüne sahip basit eterlerden birisidir. Genel olarak, DME'in fiziksel özellikleri sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)'nin özelliklerine çok benzerdir. Bu nedenle, DME'in depolanması, nakliyesi ve yakıt istasyonlarında taşıtların deposuna aktarılması ile ilgili gereklilik ve şartlar LPG ile aynıdır (Alam ve Kajitani, 2001). Şekil 2'de görüldüğü gibi, DME direkt veya endirekt sentetik metotlarla üretilmektedir. Direkt üretim yönteminde DME doğrudan doğalgazdan üretilirken, endirekt üretim yönteminde metanolün sentetik dehidrasyonu ile üretilmektedir (Park ve Lee 2014). Enerji eşdeğerli değerlendirme yapıldığında DME'in üretimi benzin veya dizel yakıtından daha ucuza mal olmaktadır. Büyük çaplı üretim tesisleri dikkate alındığında DME'nin üretim maliyeti sıkıştırılmış doğalgaz (CNG) veya sıvılaştırılmış doğalgaz (LNG) üretim maliyetine benzerdir (Wattanavichien, 2009). DME oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta gaz fazındadır. Bu nedenle, DME'nin 0.5 MPa üzerindeki bir basınçta sıvılaştırılması gerekir. DME'in taşıt üzerinde yakıt tankından motora sevk edilebilmesi sırasında

buhar tıkaçı oluşumunu engellemek için yakıt enjeksiyon sisteminde basıncın 1.7–2 MPa aralığına yükseltilmesi gerekir (Kowalewicz ve Wojtyniak, 2005; Duan ve ark., 2012).



Şekil 1. DME'in kimyasal yapısı (Park ve Lee, 2014).



Şekil 2. DME'in üretim yöntemleri (Azizi ve ark., 2014).

Dizel yakıtı ve DME'in yakıt özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi DME'in yakıt özellikleri dizel yakıtından oldukça farklıdır. Yüksek buhar basıncı ve düşük kaynama noktası değerlerine sahip olduğundan DME atmosferik basınç ve oda sıcaklığında gaz fazındadır. Diğer taraftan, DME'in ısı değeri dizel yakıtının yarısı kadardır. Bu nedenle, yakıt besleme sistemi, yakıt püskürtme sistemi ve yanma odasının yeniden tasarlanması gerekmektedir (Huang ve ark., 2009). DME'nin setan sayısı dizel yakıtından yüksek olduğundan daha iyi tutuşma özelliklerine sahiptir. DME'in buharlaşma gizli ısısının yüksek olması yakıt-hava karışımının sıcaklığının düşürülmesine ve motorun hacimsel veriminin artmasına yardımcı olur. Bu özelliği sayesinde DME soğutucu akışkan (RE170) olarak da kullanılabilir (Kowalewicz ve Wojtyniak, 2005).

Tablo 1. Dizel, DME ve LPG yakıtlarının özellikleri (Kowalewicz ve Wojtyniak, 2005).

Özellik	Dizel	DME	LPG
Kimyasal formülü	C_xH_y	C_2H_6O	C_xH_y
Moleküler kütlesi, g/mol	170	46,07	48,3
Kaynama noktası, °C	180-360	-24,9	-42
Sıvı fazdaki yoğunluğu, kg/L	0,84	0,668	0,536
Sıvı fazdaki viskozitesi, cP	4,4-5,4	0,15	1,08
Alt ısı değeri, kJ/kg	42500	28430	46050
Tutuşma sıcaklığı, °C	250	235	450-510
Setan sayısı	40-55	55-60	2
Stokiyometrik hava/yakıt oranı	14,6	9	15,7
Elastisite modülü, N/m ²	$1,486 \times 10^9$	$6,37 \times 10^8$	$1,65 \times 10^8$
Kütlesel karbon oranı	86	52,2	82,5
Kütlesel hidrojen oranı	14	13	17,5
Kütlesel oksijen oranı	0	34,8	0

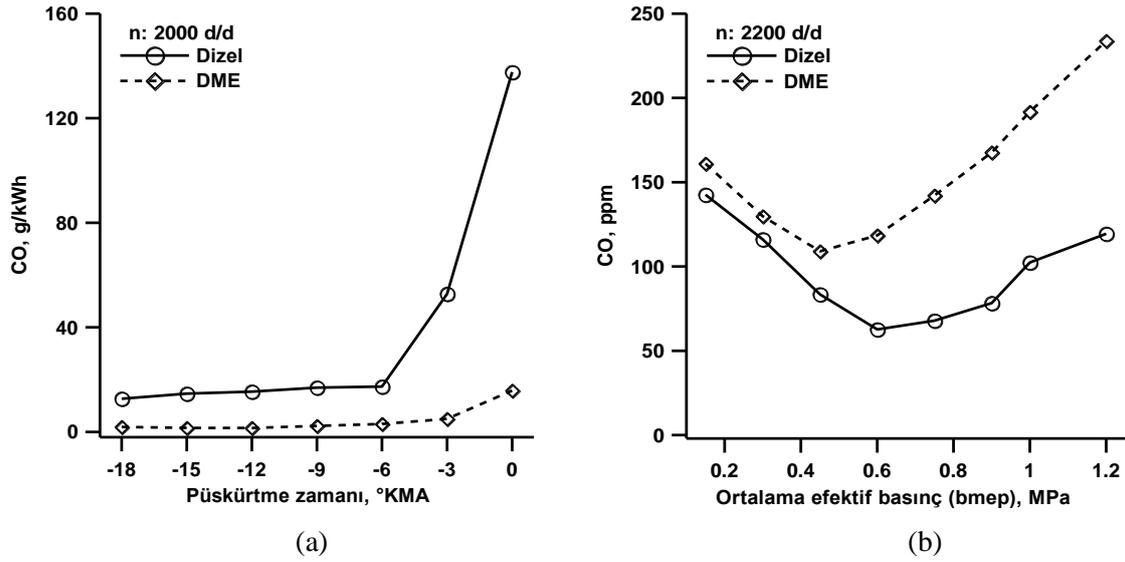
DME sadece C–H ve C–O kimyasal bağına sahip olup direkt C–C bağına sahip değildir ve içeriğinde %34.8 oksijen bulundurur. Bu özellikleri sayesinde, DME'nin yanması sırasında neredeyse hiç PM üretimi olmaz, düşük gürültü seviyesi ortaya çıkar ve yüksek oranda egzoz gazı resirkülasyonunu (EGR) tolere edilebildiğinden NO_x emisyonunun azaltılmasında dizel yakıtından daha avantajlıdır (Wattanavichien, 2009). DME'in diğer avantajları ise metal malzemeler için korozif olmayışı ve zehirleyici olmamasıdır (Park ve Lee, 2014). DME'nin düşük viskozitesi yakıt besleme sisteminde sızıntılara neden olabileceğinden daha düşük toleranslı parçalar kullanılması gerekir. DME'in yetersiz yağlama özelliği yakıt sistemindeki hareketli parçalarda aşınmalara neden olabilir. Bu nedenle, DME'nin içerisine sızıntı ve aşınmayı önleyici katkıları katılması gereklidir. DME'in sıkıştırılabilirliği dizel yakıtından daha fazla olduğundan yakıt sisteminde yakıtın nakledilebilmesi için daha fazla pompalama işine ihtiyaç vardır. Genel olarak, DME korozif yapısı nedeniyle kauçuk esaslı materyallerin yapısını bozar (Yoon ve ark., 2010). Bu nedenle, yakıt sistemindeki kauçuk esaslı materyaller DME'nin korozif etkilerine dayanıklı malzemelerle değiştirilmelidir.

3. Dimetil Eter ile İlgili Literatürdeki Çalışmalar

Literatürde DME'in üretim teknolojileri (Azizi ve ark., 2014; Lecksiwilai ve ark., 2016; Inayat ve ark., 2017), yakıt özellikleri (Teng ve ark., 2001; Park ve Lee 2013; Park ve Lee, 2014; Maji ve ark., 2015), püskürtme karakteristikleri (Suh ve Lee, 2008; Kim ve ark., 2011; Genbao ve ark., 2012; Xu ve ark., 2012; Guangxin ve ark., 2013; Jalanapurkar ve ark., 2015; Lim ve Iida, 2015; Mohan ve ark., 2017), yanma karakteristikleri (Oda ve ark., 2004; Song ve ark., 2004; Ying ve ark., 2005; Arcoumanis ve ark., 2008; Chapman ve Boehman, 2008; Park, 2012; Khunaphan ve ark., 2013; Park ve Lee, 2013; El-Hagar, 2014; Jeon ve ark., 2014; Baskaran, 2015; Wang ve ark., 2015; Lamani ve ark., 2017; Benajes ve ark., 2018a; Benajes ve ark., 2018b), motor performans karakteristikleri (Chen ve ark., 2000; Kajitani ve Chen, 2003; Kajitani, 2004; Semelsberger ve ark., 2006; Jang ve Bae, 2009; Namasivayam ve ark., 2010; Ying ve ark., 2010; Li, 2011; Sezer, 2011; Patil ve Thipse 2012; Wang ve ark., 2013; Ryu ve ark., 2014; Taghavifar ve ark., 2014; Deepak ve ark., 2015; Prabhakaran ve ark., 2015; Vispute ve Pawar, 2016; Abhishek ve ark., 2017; Hewu ve Longbao 2017; Kropiwnicki ve ark., 2017; Smolec ve ark., 2017; Theinnoi ve ark., 2017) ve egzoz emisyonu karakteristikleri (Wang ve ark., 2000; Longbao ve ark., 2002; Ying ve ark., 2006; Xinling ve Zhen, 2009; Park ve ark., 2010; Kim ve ark., 2012; Loganathan ve ark., 2012a; Loganathan ve ark., 2012b; Zhu ve ark., 2012; Yoon ve ark., 2013; Hou ve ark., 2014; Park ve ark., 2014; Thomas ve ark., 2014; Wang ve ark., 2014; Yanju ve ark., 2014; Zhao ve ark., 2014; Roh ve ark., 2015; Kim ve Park, 2016; Park ve ark., 2016; Bogdan ve ark., 2017; Geng ve ark., 2017; Ambekar ve Hole, 2018) üzerine yapılmış oldukça fazla sayıda çalışma bulunmaktadır.

4. Dimetil Eterin CO Emisyonuna Etkileri

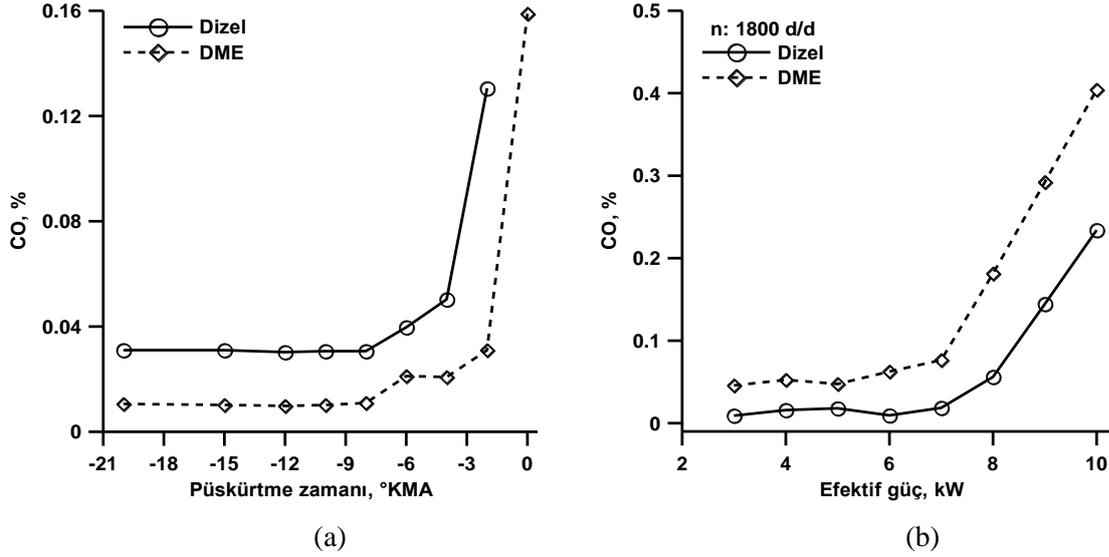
Şekil 3(a)'da CO emisyonunun dizel yakıtı ve DME için 2000 d/d devir sayısında püskürtme zamanı ile değişimi verilmiştir. CO emisyonu hidrokarbon yakıtların yanması sırasında eksik yanma sonucunda ortaya çıkan bir yanma ürünü olup miktarı yakıt-hava oranına bağlıdır. Stokiyometrik karışım oranından uzaklaşıp yakıtça zengin karışımlar kullanıldığında CO emisyonu artış eğilimi gösterir. Şekilden görüldüğü gibi DME dizel yakıtına göre daha düşük CO emisyonu değerleri vermiştir. DME'in içeriğinde bulunan oksijenin yanmayı iyileştirerek CO emisyonunun azalmasını sağladığı düşünülmektedir. Ayrıca, DME'in hızlı buharlaşması ve düşük tutuşma sıcaklığı sayesinde erken tutuşması ve yakıt demeti uzunluğunun kısa olması sebebiyle silindire püskürtüldüğünde silindir duvarlarının sıvı yakıtla ıslatılmamasının da düşük CO emisyonu değerlerinin elde edilmesine katkı sağladığı ifade edilmiştir (Youn ve ark., 2011). Şekil 3(b)'de CO emisyonunun dizel yakıtı ve DME için 2200 d/d devir sayısında motor yükü (bmep) ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi DME özellikle orta ve yüksek yük değerlerinde dizel yakıtından daha yüksek CO emisyonu değerleri vermiştir. Bu durumunun motor yükü arttıkça silindire daha fazla yakıt (DME) püskürtülmesi sonucu motorun zengin karışımla çalışmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir (Huang ark., 2009).



Şekil 3. CO emisyonunun dizel yakıtı ve DME için (a) püskürtme zamanı ile (Youn ark., 2011) ve (b) ortalama efektif basınç (bmep) ile (Huang ark., 2009) değişimi

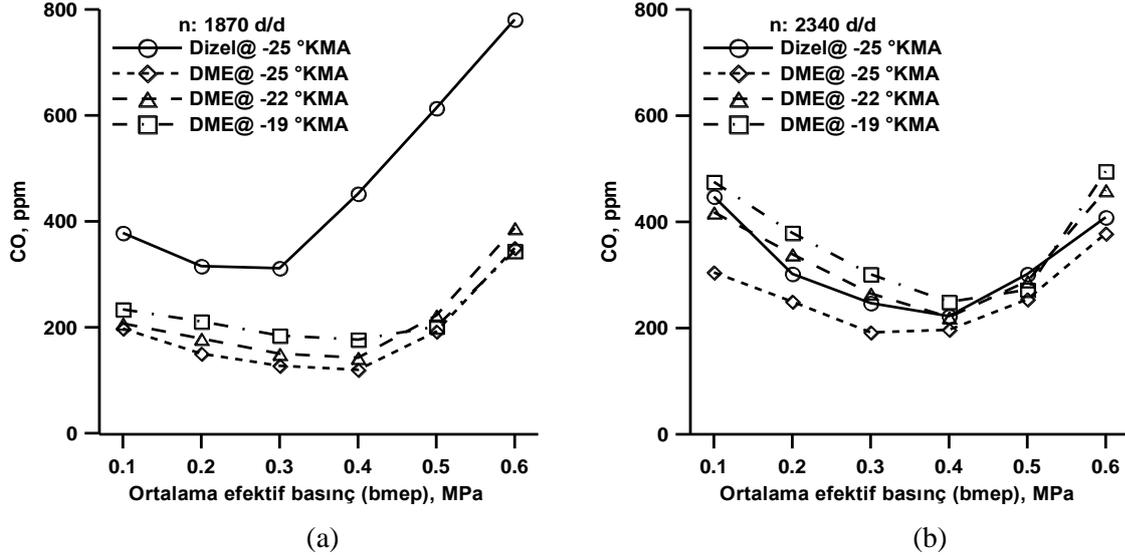
Şekil 4(a)'da CO emisyonunun dizel yakıtı ve DME için püskürtme zamanı ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi DME kullanıldığında daha düşük CO emisyonu değerleri elde edilmiştir. DME'in kolay buharlaşması sayesinde daha homojen bir yakıt-hava karışımı oluşturması sonucu yanma odası içerisinde yakıtça zengin bölgelerin azalması ve içeriğinde oksijen bulunması CO emisyonunun azalmasını sağlamıştır. Ayrıca, DME'in düşük tutuşma sıcaklığı sayesinde erken tutuşarak tutuşma gecikmesi süresini kısaltıp daha verimli bir yanma sağladığı ve CO emisyonunu azalttığı bildirilmiştir (Park ve Lee, 2013). Şekil 4(b)'de CO emisyonunun dizel yakıtı ve DME için 1800 d/d devir sayısında efektif güç ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi DME özellikle orta

ve yüksek güç değerlerinde dizel yakıtından daha yüksek CO emisyonu değerleri vermiştir. Bu durum, DME kullanıldığında aynı gücü elde etmek için daha fazla yakıt (DME) kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Şöyle ki DME'in ısı değeri düşük olduğundan aynı gücü elde etmek için daha fazla yakıtın (DME) silindire püskürtülmesi gerekmektedir. Bu fazla yakıtı püskürtmek daha uzun püskürtme süresi gerektirir ve yanma işlemi uzadığından genişleme sürecinde de yanma devam eder. Bunun ise yanma sıcaklığının düşmesi sebebiyle eksik yanmaya ve CO emisyonunun artmasına neden olduğu bildirilmiştir (Wang ve ark., 2000).

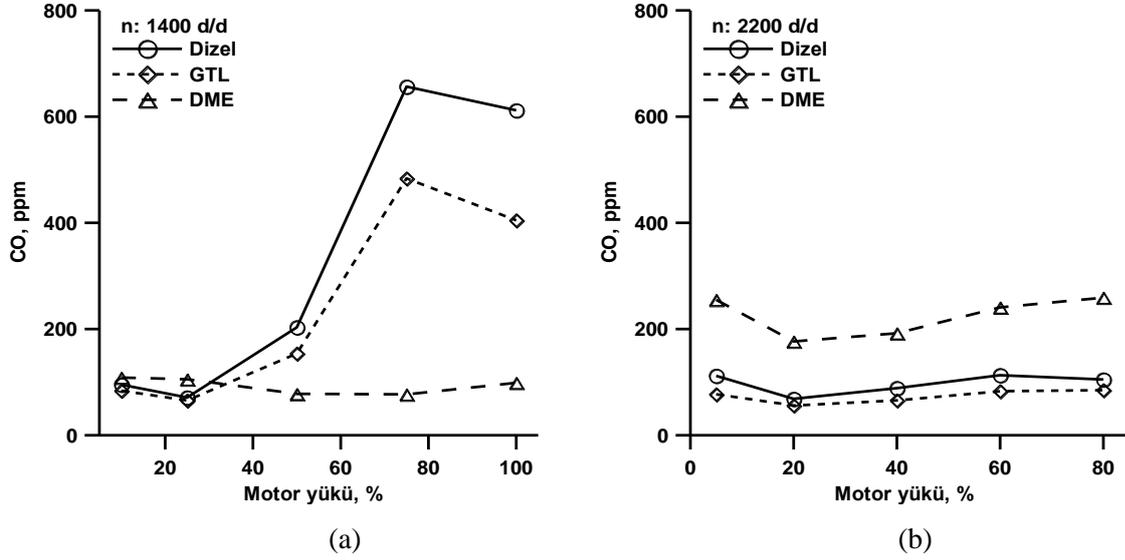


Şekil 4. CO emisyonunun dizel yakıtı ve DME için (a) püskürtme zamanı ile (Park ve Lee, 2013) ve (b) efektif güç ile (Wang ve ark., 2000) değişimi

Şekil 5(a) ve (b)'de CO emisyonunun sırasıyla 1870 d/d ve 2340 d/d devir sayılarında ortalama efektif basınç (motor yükü) ile değişimi verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi 1870 d/d devir sayısında tüm püskürtme avansı değerlerinde DME dizel yakıtına göre daha düşük CO emisyonu değerleri verirken 2340 d/d devir sayısında dizel yakıtına yakın hatta püskürtme avansı azaldıkça dizel yakıtından daha yüksek CO emisyonu değerleri vermiştir. CO emisyonu eksik yanma ürünü olup büyük ölçüde yerel yakıt-hava oranına bağlıdır. Yakıtça aşırı zengin veya aşırı fakir yakıt-hava karışımı bölgelerinde eksik yanma nedeniyle yanma sıcaklığının düşmesi sonucu CO emisyonu üretimi gerçekleşir. DME'in yoğunluğunun ve viskozitesinin düşük olması sebebiyle daha iyi püskürtme özelliklerine sahip olması ve içeriğinde %34,8 oranında oksijen bulunması sayesinde daha verimli bir yanma sağlaması sonucu 1870 d/d motor devrinde CO emisyonunun azalmasını sağlamıştır. Ancak, 2340 d/d motor devrinde silindire daha fazla miktarda DME püskürtülmesi püskürtme ve yanma süresinin uzaması sonucunda yanma sıcaklığını düşürerek CO emisyonunun artmasına neden olmuştur (Zhu ve ark., 2012).



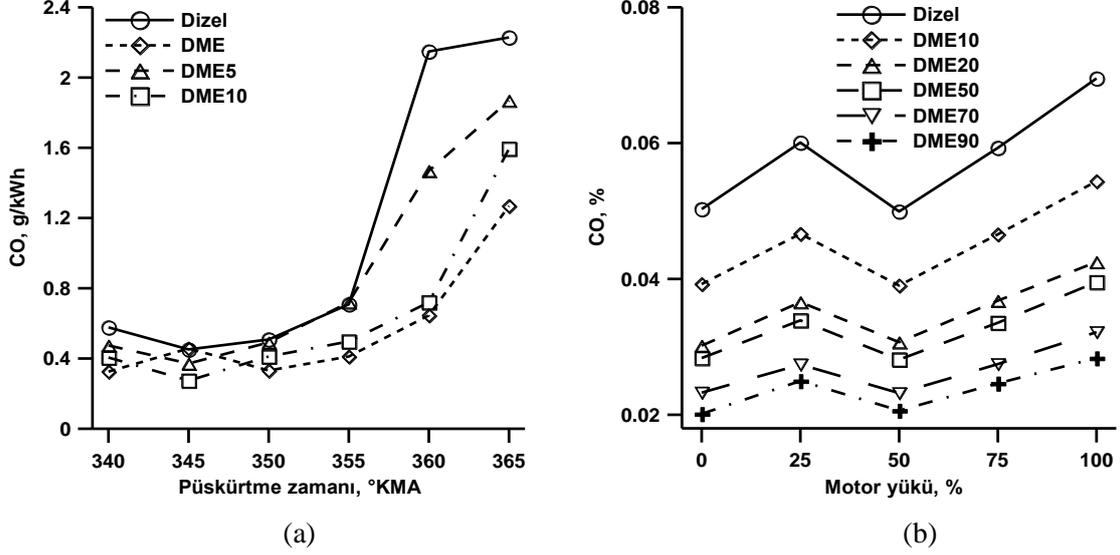
Şekil 5. CO emisyonunun dizel yakıtı ve DME için a) 1870 d/d ve b) 2340 d/d devir sayılarında ortalama efektif basınç (bmeP) ile değişimi (Zhu ve ark., 2012)



Şekil 6. CO emisyonunun dizel yakıtı, gazdan türetilmiş likit (GTL) yakıt ve DME için a) 1400 d/d ve b) 2200 d/d devir sayılarında motor yükü ile değişimi (Xinling ve Zhen, 2009)

Şekil 6(a) ve (b)'de CO emisyonunun dizel yakıtı, gazdan türetilmiş likit (GTL) yakıt ve DME için 1400 d/d ve 2200 d/d devir sayılarında motor yükü ile değişimi verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi 1400 d/d devir sayısında CO emisyonu düşük motor yükü değerlerinde tüm yakıtlar için düşük değerler almış ancak motor yükü arttıkça dizel ve GTL yakıtları için CO emisyonu önemli ölçüde artarken DME için yaklaşık aynı kalmıştır. Diğer taraftan, 2200 d/d motor devrinde tüm yük değerlerinde dizel ve GTL yakıtları için CO emisyonu düşük değerler alırken DME oldukça yüksek CO emisyonu değerleri vermiştir. GTL yakıtı dizel yakıtıyla kıyaslandığında CO emisyonunda %10-30 oranında azalma sağlamıştır. Bu durumun, GTL yakıtının dizel yakıtına göre yüksek setan sayısına ve düşük aromatik içeriğe sahip olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir (Xinling ve Zhen, 2009). DME ise düşük devir sayısında dizel yakıtına göre oldukça düşük CO emisyonu vermesine rağmen

yüksek devir sayısında dizel yakıtına kıyasla oldukça yüksek CO emisyonu vermiştir. DME'in içerisinde oksijen bulunması ve diğer olumlu yakıt özellikleri düşük devir sayısında CO emisyonunun azalmasını sağlamıştır. Ancak, yüksek devir sayısında püskürtülen DME miktarının artması püskürtme ve yanma sürelerini uzatarak CO emisyonunun artmasına neden olmuştur (Xinling ve Zhen, 2009).

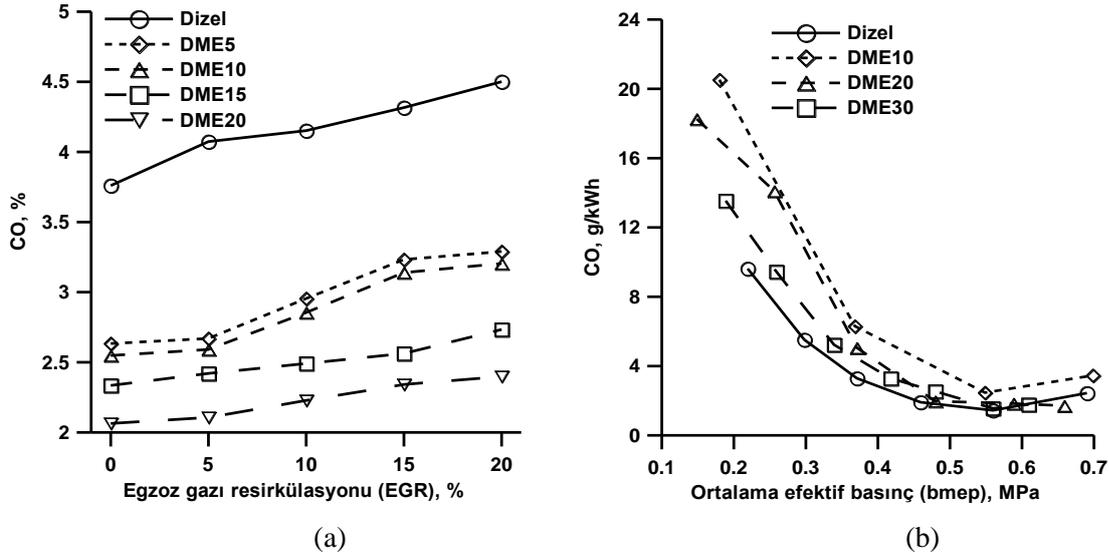


Şekil 7. CO emisyonunun dizel yakıtı ve dizel-DME karışımları için a) püskürtme zamanı ile (Lim ve Iida, 2015) ve b) motor yükü ile (Ambekar ve Hole, 2018) değişimi

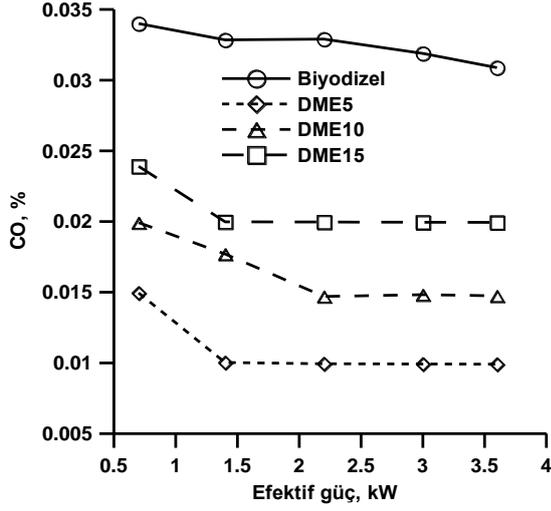
Şekil 7(a)'da CO emisyonunun dizel yakıtı, DME ve dizel-DME karışımları için püskürtme zamanı ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi DME ve dizel-DME karışımları dizel yakıtı ile kıyaslandığında özellikle püskürtme zamanı geciktirildikçe CO emisyonunda azalma sağlamıştır. Bu durumun, DME'in yakıt demeti uzunluğunun kısa olması ve hızlı buharlaşması sebebiyle silindire püskürtüldüğünde silindir duvarlarını ıslatma olayının dizel yakıtına göre çok düşük olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir (Lim ve Iida, 2015). Şekil 7(b)'de CO emisyonunun dizel yakıtı ve dizel-DME karışımları için motor yükü ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi dizel-DME karışımları dizel yakıtına göre daha düşük CO emisyonu değerleri vermiş ve karışımdaki DME oranı arttıkça CO emisyonu daha da azalmıştır. CO emisyonu oluşumunu etkileyen iki önemli faktör vardır. Bunlardan ilki yanma odasında yetersiz oksijen nedeniyle meydana gelen eksik yanma diğeri ise homojen olmayan yakıt-hava karışımıdır. DME hızlı buharlaşması sayesinde daha homojen bir yakıt-hava karışımı oluşturmakta ve içeriğindeki oksijen sayesinde de daha verimli bir yanma sağlayarak CO emisyonunun azalmasını sağlamaktadır (Ambekar ve Hole, 2018).

Şekil 8(a)'da CO emisyonunun dizel yakıtı ve dizel-DME karışımları için egzoz gazı resirkülasyonu (EGR) oranı ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi CO emisyonu karışımdaki DME oranı arttıkça önemli ölçüde azalırken EGR oranı arttıkça bir miktar artmıştır. Dizel yakıtı ile kıyaslandığında CO emisyonunda en yüksek düşüş DME20 karışımı ile %5 EGR oranında %48 olarak elde edilmiştir. DME karışımları kullanıldığında CO emisyonundaki düşüşün DME'in içeriğinde bulunan oksijen sayesinde yanmayı iyileştirmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. EGR oranı

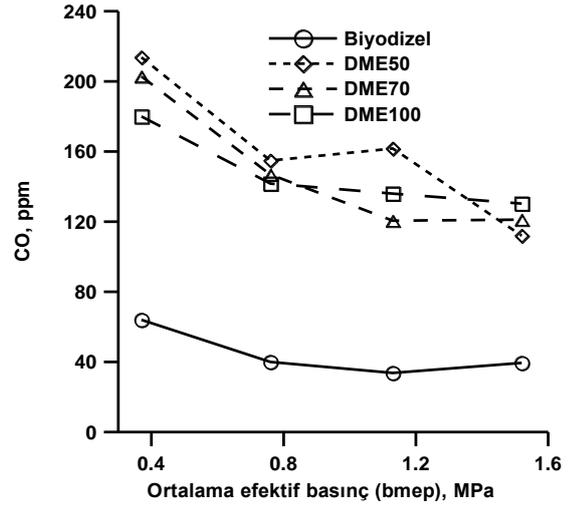
artıkça CO emisyonundaki artışın ise yanma odasındaki oksijen miktarının azalmasından kaynaklandığı bildirilmiştir (Lamani ve ark., 2017). Şekil 8(b)'de CO emisyonunun dizel yakıtı ve dizel-DME karışımları için motor yükü ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi DME karışımları kullanıldığında CO emisyonu bir miktar artmıştır. Bu durumun DME karışımları kullanıldığında aynı gücü elde etmek için daha fazla yakıt püskürtülmesi sebebiyle püskürtme işleminin ve buna bağlı olarak yanma işleminin uzaması sonucu yanma sıcaklığının düşmesiyle eksik yanmanın meydana gelmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Ancak, karışımdaki DME oranı arttıkça oksijen miktarının artmasına bağlı olarak CO emisyonunda azda olsa azalma olduğu belirtilmiştir (Ying ve ark., 2006).



Şekil 8. CO emisyonunun dizel ve dizel-DME karışımları için (a) egzoz gazı resirkülasyonu (EGR) oranı ile (Lamani ve ark., 2017) ve (b) ortalama efektif basınç (bmeP) ile (Ying ve ark., 2006) değişimi Şekil 9(a)'da CO emisyonunun biyodizel ve biyodizel-DME karışımları için efektif güç ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi DME karışımları biyodizel yakıtına göre daha düşük CO emisyonu değerleri vermiştir. Tam yük durumunda CO emisyonundaki azalmalar DME5, DME10 ve DME15 karışımları için sırasıyla %67, %51 ve %35 civarındadır. Bu durumun hem biyodizelin hem de DME'in içeriğinde oksijen bulunması sayesinde yanmayı iyileştirerek CO emisyonunu azaltmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Loganathan ve ark., 2012a). Şekil 9(b)'de CO emisyonunun biyodizel ve biyodizel-DME karışımları için motor yükü (bmeP) ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi DME karışımları biyodizel yakıtına göre daha yüksek CO emisyonu değerleri vermiştir. 0.76 MPa motor yükü değerinde biyodizel, DME50, DME70 ve DME100 için CO emisyonu değerleri sırasıyla 40 ppm, 150 ppm, 143 ppm and 143 ppm olarak elde edilmiştir. Bu durum, yüksek oranda DME kullanımıyla oluşan aşırı fakir karışımın eksik yanmaya neden olarak yanma sıcaklığını düşürüp CO emisyonunu artırdığı şeklinde değerlendirilmiştir (Hou ve ark., 2014).

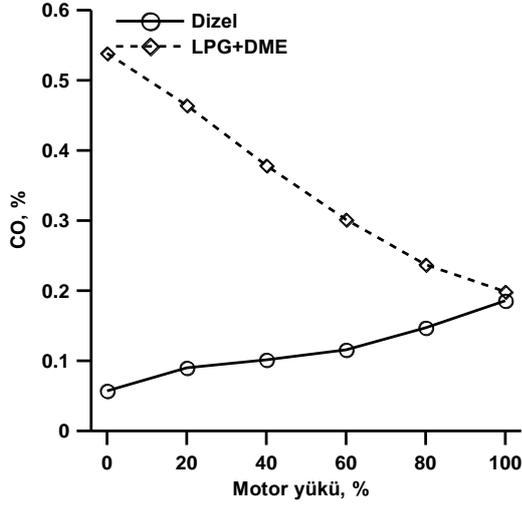


(a)

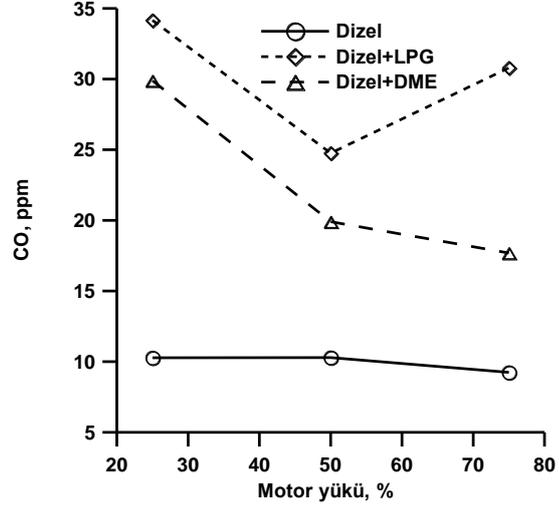


(b)

Şekil 9. CO emisyonunun biyodizel ve biyodizel-DME karışımları için (a) efektif güç ile (Loganathan ve ark., 2012b) ve (b) ortalama efektif basınç (bmeq) ile (Hou ve ark., 2014) değişimi



(a)

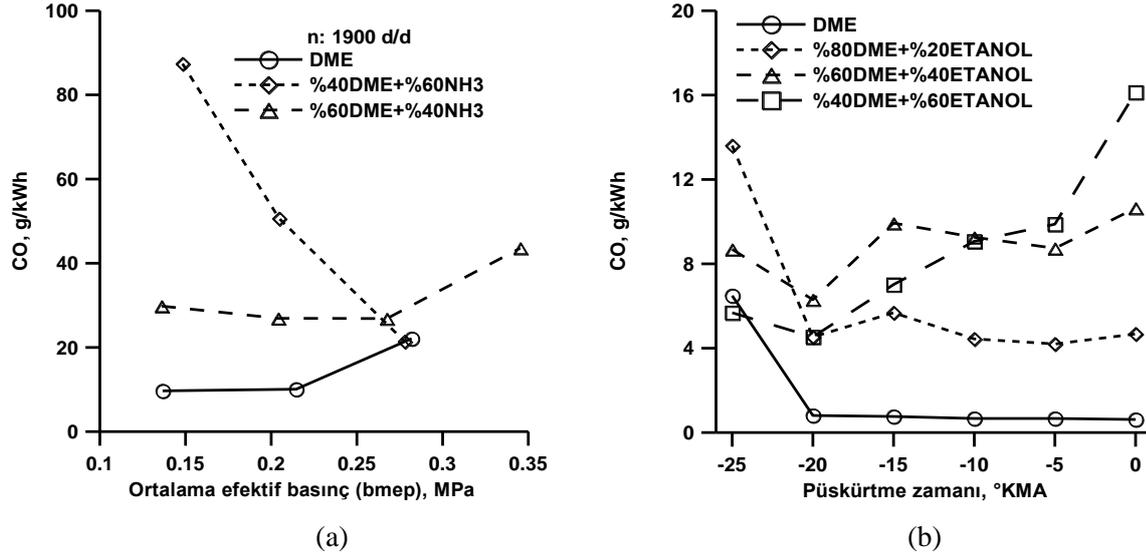


(b)

Şekil 10. CO emisyonunun a) dizel yakıtı ve LPG-DME karışımı için (El-Hagar, 2014) ve b) dizel yakıtı, dizel-LPG ve dizel-DME karışımları için (Khunaphan ve ark., 2013) motor yükü ile değişimi

Şekil 10(a)'da CO emisyonunun dizel yakıtı ve LPG-DME karışımı için motor yükü ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi LPG-DME karışımı özellikle %60 motor yükü değerine kadar dizel yakıtına kıyasla oldukça yüksek CO emisyonu vermiş motor yükü arttıkça CO emisyonu azalmıştır. Düşük motor yükü değerlerinde silindire gönderilen az miktarda yakıtın (LPG) fakir karışım oluşturması sebebiyle yanma sıcaklığının düşmesi eksik yanmaya neden olmakta ve CO emisyonu artmaktadır. Motor yükü arttıkça silindire gönderilen yakıt (LPG) miktarının artması yanma odasında daha homojen bir karışım oluşturmakta ve yakıt karışımı içinde bulunan DME kolay tutuşma özelliği sayesinde yanmanın birçok noktada aynı anda başlamasını sağlayarak daha verimli bir yanma ve daha düşük CO emisyonu elde edilmesini sağlamaktadır (El-Hagar, 2014). Şekil 10(b)'de CO emisyonunun

dizel yakıtı, dizel-LPG ve dizel-DME karışımları için motor yükü ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi dizel-LPG ve dizel-DME karışımları dizel yakıtına kıyasla daha yüksek CO emisyonu değerleri vermiştir. Bu durumun, LPG ve DME yakıtlarının yüksek buharlaşma gizli ısıları nedeniyle yanma sıcaklığını düşürerek eksik yanmaya sebep olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir. Ancak, DME'nin içeriğinde oksijen bulunması ve setan sayısının yüksek olması sayesinde yanma işlemini nispeten iyileştirerek LPG'ye göre daha düşük CO emisyonu değerleri elde edilmesini sağladığı ifade edilmiştir (Khunaphan ve ark., 2013).

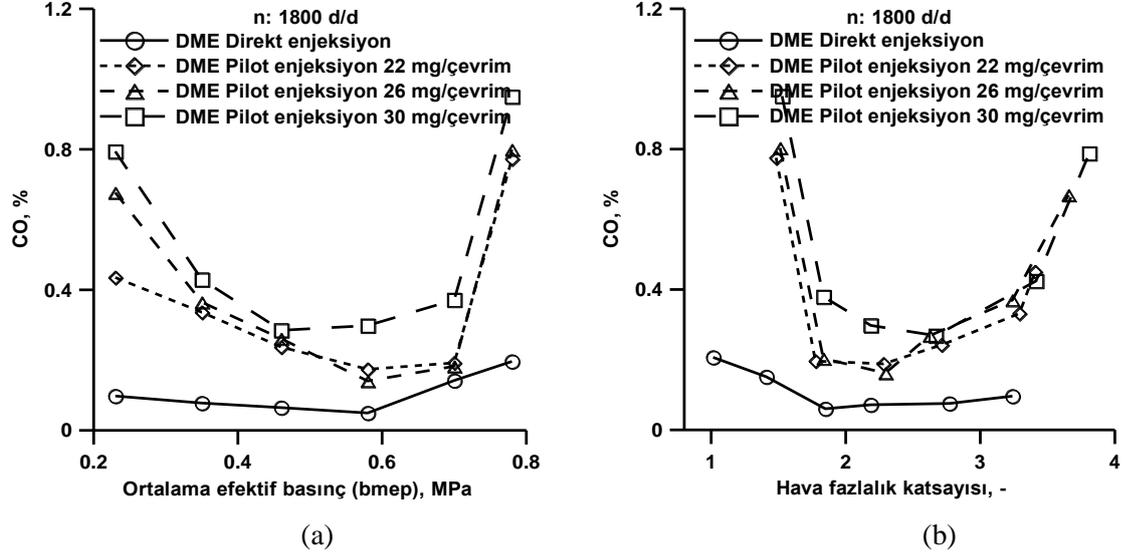


Şekil 11. CO emisyonunun a) DME ve DME-NH₃ (Amonyak) karışımları için ortalama efektif basınç (bmeP) ile (Ryu ve ark.,2014) ve b) DME ve DME-etanol karışımları için püskürtme zamanı ile (Park ve ark., 2016) değişimi

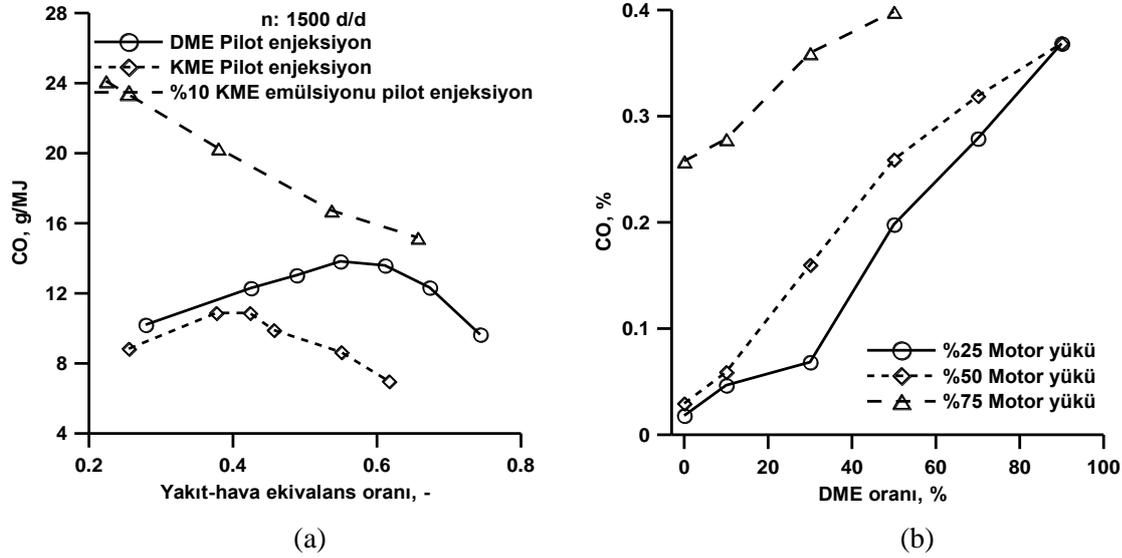
Şekil 11(a)'da CO emisyonunun DME ve DME-Amonyak (NH₃) karışımları için 1900 d/d devir sayısında motor yükü (bmeP) ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi DME-NH₃ karışımları saf DME'ye göre daha yüksek CO emisyonu değerleri vermiştir. Düşük motor yükü değerinde DME, 60%DME+40%NH₃ ve 40%DME+60%NH₃ için CO emisyonu değerleri sırasıyla 10 g/kWh, 30 g/kWh ve 90 g/kWh şeklindedir. Bu değerlerden görüldüğü gibi karışımdaki amonyak oranı arttıkça CO emisyonu da artmıştır. Bu durumun, amonyağın eksik yanmaya neden olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir (Ryu ve ark., 2014). Şekil 11(b)'de CO emisyonunun DME ve DME-etanol karışımları için püskürtme zamanı ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi DME-etanol karışımları saf DME'ye göre daha yüksek CO emisyonu değerleri vermiştir. Bu durumun, etanolün yüksek buharlaşma gizli ısıları nedeniyle yanma sıcaklığını düşürüp eksik yanmaya neden olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Ayrıca, DME-etanol karışımı içerisindeki etanol oranının artması yakıt-hava karışımını fakirleştirerek yanma sıcaklığını düşürmesiyle oluşan eksik yanmanın CO emisyonunun artmasına katkı sağladığı belirtilmiştir (Park ve ark., 2016).

Şekil 12 (a) ve (b)'de CO emisyonunun DME'in direkt enjeksiyonu ve pilot enjeksiyonu için 1800 d/d devir sayısında sırasıyla motor yükü (bmeP) ve hava fazlalık katsayısı ile değişimleri verilmiştir.

Şekillerde görüldüğü gibi DME'in pilot enjeksiyonu direkt enjeksiyona göre daha yüksek CO emisyonu değerleri vermiş ve DME'nin pilot enjeksiyonu sırasında enjekte edilen yakıt miktarı arttıkça CO emisyonu da artmıştır. DME'in pilot enjeksiyonunun yanma odasında yakıt-hava karışımının fakirleşmesi sonucu oluşan eksik yanmanın CO emisyonunu artırdığı ifade edilmiştir (Ying ve ark., 2010).



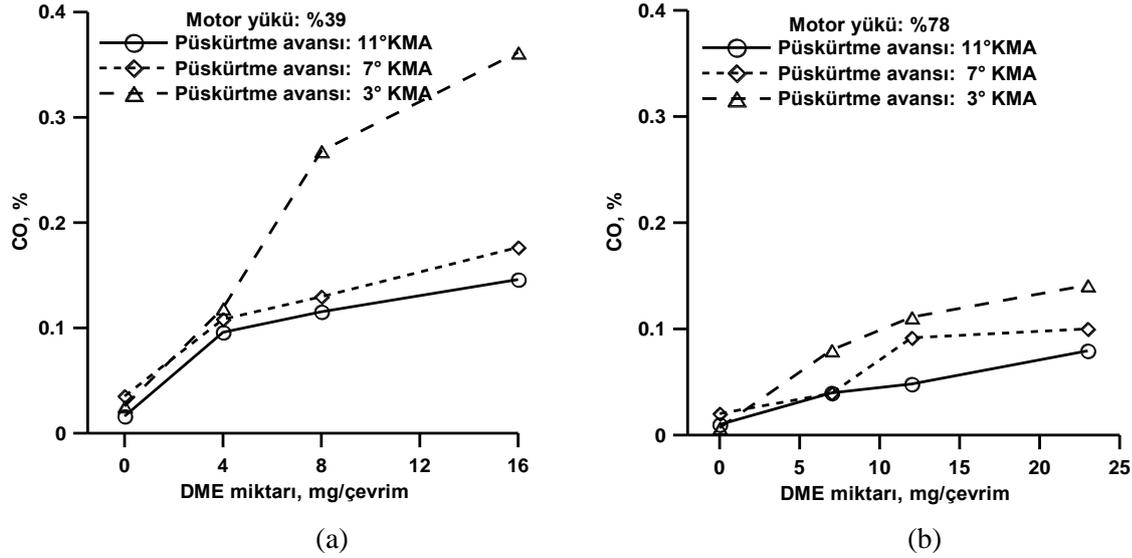
Şekil 12. CO emisyonunun DME'in direkt ve pilot enjeksiyonu için a) ortalama efektif basınç (bmeP) ile ve b) hava fazlalık katsayısı ile değişimi (Ying ve ark., 2010)



Şekil 13. CO emisyonunun (a) DME, kolzayağı metil esteri (KME) ve %10 KME emülsiyonu yakıtlarının pilot enjeksiyonu için yakıt-hava ekivalans oranı ile (Namasivayam ve ark., 2010) ve (b) DME oranı ile (Theinnoi ve ark., 2017) değişimi

Şekil 13(a)'da CO emisyonunun DME, kolzayağı metil esteri (KME) ve %10 KME emülsiyon yakıtlarının pilot enjeksiyonu için 1500 d/d devir sayısında ekivalans oranı ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi en yüksek CO emisyonu değerleri %10 KME emülsiyon yakıtının pilot enjeksiyonu durumunda elde edilmiş KME ve DME yakıtları daha düşük CO emisyonu değerleri

vermiştir. %10 emülsiyon yakıtının içerisinde bulunan su yanma sıcaklığını düşürüp eksik yanmaya neden olarak CO emisyonunu artırmıştır. Diğer taraftan, DME'in pilot enjeksiyonu yanma odasında daha homojen bir yakıt-hava karışımı oluşturup yanma verimini artırdığından CO emisyonunun azalmasını sağlamıştır (Namasivayam ve ark., 2010). Şekil 13(b)'de CO emisyonunun farklı motor yükü değerlerinde DME oranı ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi DME enjeksiyon oranı ve motor yükü arttıkça CO emisyonu değerleri artmıştır. Bu durumun, DME oranı arttıkça silindirin uzak noktalarında ve segman yuvalarında hapsedilen yakıt miktarının artmasıyla oluşan eksik yanmadan kaynaklandığı ifade edilmiştir (Theinnoi ve ark., 2017).

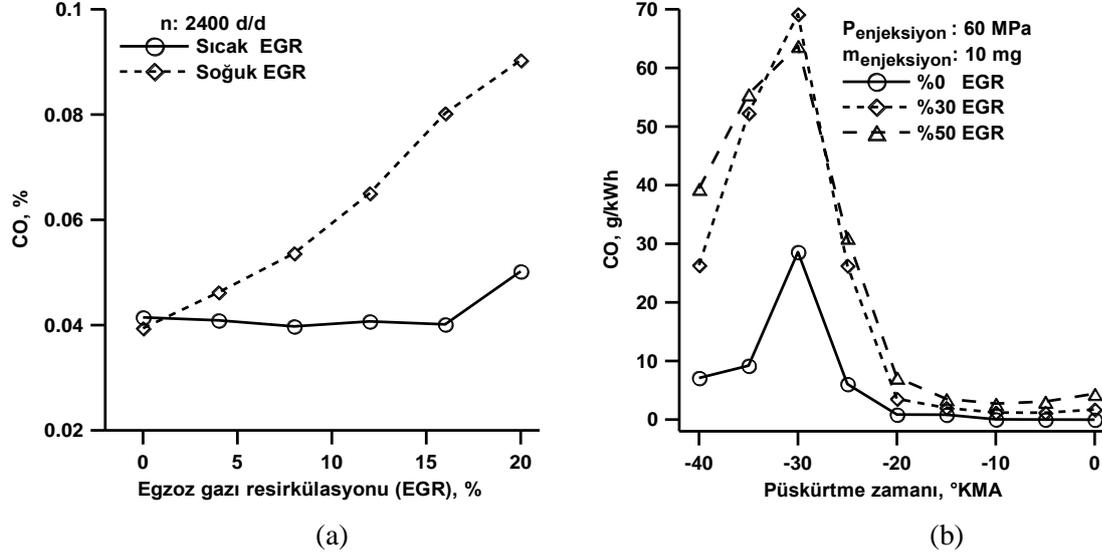


Şekil 14. CO emisyonunun farklı motor yükü ve püskürtme avansı değerleri için DME miktarı ile değişimi (Wang ve ark., 2014)

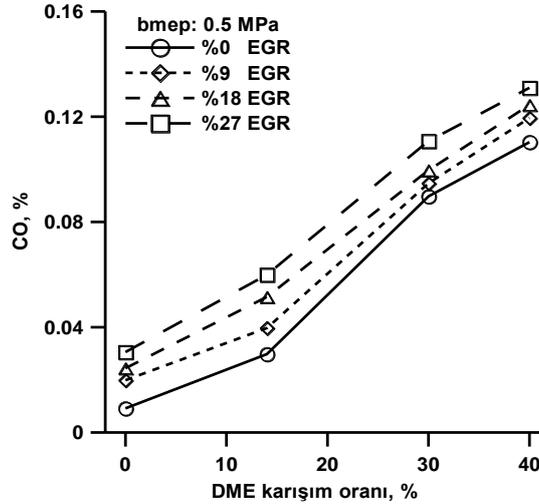
Şekil 14(a) ve (b)'de CO emisyonunun farklı motor yükleri ve püskürtme avansı değerleri için DME miktarı ile değişimi verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi motor yükünün ve DME miktarının artması CO emisyonunu artırırken püskürtme avansının artırılması CO emisyonunu azaltmaktadır. Motor yükünün artırılması püskürtülen yakıt miktarını artırdığından CO emisyonunun artmasına neden olmaktadır. Püskürtme avansının erkene alınmasının ise yanma sıcaklığını artırarak CO emisyonunun azalmasını sağladığı belirtilmiştir (Wang ve ark., 2014).

Şekil 15(a)'da CO emisyonunun 2400 d/d devir sayısında sıcak ve soğutulmuş EGR oranı ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi CO emisyonu özellikle soğutulmuş EGR kullanıldığında artan EGR oranı ile önemli ölçüde artmıştır. Bu durumun, EGR oranının artmasının yanma sıcaklığını ve yanma odasındaki oksijen miktarını düşürmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Diğer taraftan, sıcak EGR kullanılması belli bir orana kadar CO emisyonunun azaltılmasını sağlamıştır. Belli bir oranda sıcak EGR kullanımının CO emisyonunu kontrol etmede etkili olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir (Ying ve ark., 2005). Şekil 15(b)'de CO emisyonunun farklı EGR oranları için püskürtme avansı ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 20–40 °KMA püskürtme avansı aralığında %30 ve %50 EGR oranları için CO emisyonu bir miktar artmıştır. Püskürtme avansının erkene alınmasının yanma

sıcaklığını düşürmesiyle oluşan eksik yanma sonucunda CO emisyonunun arttığı ifade edilmiştir. Benzer şekilde, EGR oranının artırılmasının da yanma sıcaklığını ve yanma odasındaki oksijen miktarını düşürerek oluşan eksik yanma nedeniyle CO emisyonunu artırdığı belirtilmiştir (Yoon ve ark., 2013).



Şekil 15. CO emisyonunun a) EGR oranı ile (Ying ve ark., 2005) ve b) püskürtme zamanı ile (Yoon ve ark., 2013) değişimi



Şekil 16. CO emisyonunun farklı EGR oranları için DME oranı ile değişimi (Zhao ve ark., 2014)

Şekil 16'da CO emisyonunun bmep=0.5 MPa motor yükünde ve farklı EGR oranlarında DME oranı ile değişimi verilmiştir. Hidrokarbon (HC) emisyonundan farklı olarak CO emisyonu zehirleyicidir ve kontrol altına alınması gerekir. Konvansiyonel direkt enjeksiyonlu dizel motorlarda CO emisyonu oldukça düşük olup %0.01 civarındadır. Ancak, homojen dolgulu sıkıştırılmayla ateşlemeli (HCCI) motorlarda şekilde görüldüğü gibi 0.5 MPa motor yükü için %40 DME oranında CO emisyonu %0.12 değerine ulaşmıştır. Bu durum, HCCI yanma işleminin doğasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, şekilde görüldüğü gibi artan EGR oranı CO emisyonunun artmasına neden olmaktadır. Bu durumun

ise EGR oranının artmasıyla CO'nun yanma odasında CO₂'ye dönüşebilecek yeterli oksijeni bulamamasından kaynaklandığı ifade edilmiştir (Zhao ve ark., 2014).

5. Sonuçlar

Bu derleme çalışmasında dizel motorlarda dimetil eter kullanımının CO emisyonu üzerindeki etkileri literatüre dayalı olarak incelenmiştir. Elde edilen bulgular ışığında aşağıdaki sonuçlar özetlenebilir.

- CO emisyonu eksik yanma ürünü olup düşük yanma sıcaklıklarında hava fazlalık katsayısına bağlı olarak aşırı fakir veya aşırı zengin karışım bölgelerinde yetersiz oksijen sebebiyle oluşmaktadır. CO zehirli bir gaz olup yanma sırasında mutlaka kontrol altına alınmalıdır.
- DME saf olarak kullanıldığında özellikle yüksek motor yükü ve devirlerinde dizel yakıtıyla kıyaslandığında CO emisyonunun artmasına neden olmaktadır.
- DME, dizel veya biyodizel yakıtı ile birlikte kullanıldığında özellikle düşük karışım oranlarında (%20'ye kadar) dizel veya biyodizel yakıtlarının saf kullanılmasına kıyasla CO emisyonunun azalmasını sağlamaktadır.
- DME'in amonyak, etanol ve LPG gibi alternatif yakıtlarla birlikte kullanılması genellikle CO emisyonunu artırmaktadır.
- Çift yakıtlı motorlarda DME'in pilot yakıt olarak kullanılması CO emisyonunu artırırken püskürtme avansının uygun şekilde ayarlanması ile CO emisyonu azaltılabilmektedir.
- DME'in saf veya diğer yakıtlarla birlikte kullanılması sırasında egzoz gazı resirkülasyonu (EGR) oranının artırılması CO emisyonunu artırmaktadır. Ancak, uygun oranda sıcak EGR kullanılarak CO emisyonu kontrol altına alınabilmektedir.

SEMBOL LİSTESİ

CNG: Sıkıştırılmış doğalgaz

CO: Karbonmonoksit

CO₂: Karbondioksit

DME: Dimetil eter

EGR: Egzoz gazı resirkülasyonu

GTL: Gazdan türetilmiş likit yakıt

LNG: Sıvılaştırılmış doğalgaz

LPG: Sıvılaştırılmış petrol gazı

NH₃: Amonyak

NO_x: Azot oksitler

PM: Partikül madde

KME: Kolzayağı metil esteri

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale tek yazarlıdır dolayısıyla makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Makale tek yazarlıdır dolayısıyla makaleyle ilgili tüm işlemlerin tek yazara ait olduğunu beyan ederim.

Kaynakça

- Abhishek Rahul K., Santosh K., Martha O. Blending impacts of biogas and dimethyl ether (DME) on compressed ignition engine. *International Research Journal of Engineering and Technology* 2017; 4(4): 2174-2177.
- Alam M., Kajitani S. DME as an alternative fuel for direct injection diesel engine. 4th International Conference on Mechanical Engineering, 26-28 December 2001, Dhaka., Bangladesh, pp. 87-92.
- Ambekar Y., Hole JA. Preliminary optimization of duel fuel engine using dimethyl ether premixed combustion. *International Research Journal of Engineering and Technology* 2018; 5(10): 274-278.
- Arcoumanis C., Bae C., Crookes R., Kinoshita E. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. *Fuel* 2008; 87(7): 1014-1030.
- Azizi Z., Rezaeimanesh M., Tohidian T., Rahimpour MR. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chemical Engineering and Processing* 2014; 82: 150-172.
- Baskaran R. Analysis on synthesis, storage & combustion characteristics of DME as fuel in CI engines. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology* 2015; 3(1): 133-140.
- Benajes J., Novella R., Pastor JM., Hernández-López A., Kokjohn SL. Computational optimization of the combustion system of a heavy duty direct injection diesel engine operating with dimethyl-ether. *Fuel* 2018a; 218: 127-139.
- Benajes J., Novella R., Pastor JM., Hernández-López A., Kokjohn SL. Computational optimization of a combustion system for a stoichiometric DME fueled compression ignition engine. *Fuel* 2018b; 223: 20-31.
- Bogdan J., Nicolae B., Călin I., Vlad BN. Study of emissions for a compression ignition engine fueled with a mix of DME and diesel. *Materials Science and Engineering* 2017; 252: 1-9.
- Chapman EM., Boehman AL. Pilot ignited premixed combustion of dimethyl ether in a turbodiesel engine. *Fuel Processing Technology* 2008; 89: 1262-1271.
- Chen Z., Konno M., Kajitani S. Performance and emissions of DI compression ignition engines fueled with dimethyl ether. *JSME International Journal* 2000; 43(1): 82-88.

- Deepak KM., Karthick M., Dineshababu D., Srikanth P., Ramachandran MG. Investigation on the effect of dimethyl ether in compression ignition engine. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 2015; 4(2): 401-407.
- Duan J., Sun Y., Yang Z., Sun Z. Combustion and emissions characteristics of diesel engine operating on composite combustion mode of DME and diesel. *Proceedings of International Conference on Mechanical Engineering and Material Science, Shanghai, China, 2012*; 463-466.
- El-Hagar MMEG. Effect of diethyl ether and dimethyl ether with liquefied petroleum gas on combustion and emissions characteristics of diesel engine. *International Journal of Computer Science and Engineering* 2014; 2(3): 193-198.
- Genbao L., Jianming C., Minglong L., Yuhua Q., Zhaoyang C. Experimental study on the size distribution characteristics of spray droplets of DME/diesel blended fuels. *Fuel Processing Technology* 2012; 104: 352-355.
- Geng P., Cao E., Tan Q., Wie L. Effects of alternative fuels on the combustion characteristics and emission products from diesel engines: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017; 71: 523-534.
- Guangxin G., Zhulin Y., Apeng Z., Shenghua L., Yanju W. Effects of fuel temperature on injection process and combustion of dimethyl ether engine. *Journal of Energy Resources Technology* 2013; 135: 1-5.
- Hewu W., Longbao Z. Performance of a direct injection diesel engine fuelled with a dimethyl ether/diesel blend. *Journal of Automobile Engineering* 2017; 217(9): 819-824.
- Hou J., Wen Z., Jiang Z., Qiao X. Study on combustion and emissions of a turbocharged compression ignition engine fueled with dimethyl ether and biodiesel blends. *Journal of the Energy Institute* 2014; 87: 102-113.
- Huang Z., Qiao X., Zhang W., Wu J., Zhang J. Dimethyl ether as alternative fuel for CI engine and vehicle. *Frontiers of Energy and Power Engineering in China* 2009; 3(1): 99-108.
- Inayat A., Ghenai C., Naqvi M., Ammar M., Ayoub M., Hussin MNB. Parametric study for production of dimethyl ether (DME) as a fuel from palm wastes. *Energy Procedia* 2017; 105: 1242-1249.
- Jalanapurkar M., Patel K., Patel T., Rathod G., Granipa H. A literature review on combine effect of dimethyl ether (DME) as an additive & the injection pressure on the performance & emission of 4 stroke C.I engine. *International Journal of Advance Engineering and Research Development* 2015; 2(1): 262-266.
- Jang J., Bae C. Effects of valve events on the engine efficiency in a homogeneous charge compression ignition engine fueled by dimethyl ether. *Fuel* 2009; 88: 1228-1234.
- Jeon J., Kwon S., Park YH., Oh Y., Park S. Visualizations of combustion and fuel/air mixture formation processes in a single cylinder engine fueled with DME. *Applied Energy* 2014; 113: 294-301.

- Kajitani S. A study of low compression ratio diesel engines operated with neat dimethyl ether (DME). *JSME TED Newsletter* 2004; 42: 1-14.
- Kajitani S., Chen Z. Fundamental research on next generation fuel (dimethyl ether) engines. *Journal of Scientific & Industrial Research* 2003; 62: 133-144.
- Khunaphan S., Hartley UW., Theinnoi K. Characterization and potential of dimethyl ether (DME) as dual fuel combustion in a compression ignition engine. *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology* 2013; 2(3): 79-85.
- Kim HJ., Park SH. Optimization study on exhaust emissions and fuel consumption in a dimethyl ether (DME) fueled diesel engine. *Fuel* 2016; 182: 541-549.
- Kim HJ., Park SH., Lee KS., Lee CS. A study of spray strategies on improvement of engine performance and emissions reduction characteristics in a DME fueled diesel engine. *Energy* 2011; 36: 1802-1813.
- Kim HJ., Park SW., Lee CS. Numerical and experimental study on the combustion and emission characteristics of a dimethyl ether (DME) fueled compression ignition engine. *Oil & Gas Science and Technology* 2012; 67(3): 479-489.
- Kowalewicz A., Wojtyniak M. Alternative fuels and their application to combustion engines. *Journal of Automobile Engineering* 2005; 219: 103-125.
- Kropiwnicki J., Dominiczak P., Kneba Z. Analysis of the possibilities of using of DME fuel in motor boat drive systems. *Combustion Engines* 2017; 171(4): 74-80.
- Lamani VT., Yadav AK., Narayanappa KG. Influence of low-temperature combustion and dimethyl ether-diesel blends on performance, combustion, and emission characteristics of common rail diesel engine: a CFD study. *Environmental Science and Pollution Research* 2017; 24: 15500-15509.
- Lecksiwilai N., Gheewala SH., Sagisaka M., Yamaguchi K. Net energy ratio and life cycle greenhouse gases (GHG) assessment of bio-dimethyl ether (DME) produced from various agricultural residues in Thailand. *Journal of Cleaner Production* 2016; 134: 523-531.
- Li G. Dimethyl ether (DME): a new alternative fuel for diesel vehicle. *Advanced Materials Research* 2011; 156-157: 1014-1018.
- Lim OT., Iida N. A study on the spray and engine combustion characteristics of diesel-dimethyl ether fuel blends. *Journal of Automobile Engineering* 2015; 229(6): 782-792.
- Loganathan M., Anbarasu A., Velmurugan A. Emission characteristics of jatropha-ethanol and jatropha-dimethyl ether fuel blends on a DI diesel engine. *Journal of Mechanical Engineering* 2012a; 42(1): 38-46.
- Loganathan M., Anbarasu A., Velmurugan A. Emission characteristics of jatropha-dimethyl ether fuel blends on a DI diesel engine. *International Journal of Scientific & Technology Research* 2012b; 1(8): 28-32.

- Maji S., Ahmed S., Siddiqui WA., Kumar A. Impact of di-methyl ether (DME) as an additive fuel for compression ignition engine in reduction of urban air pollution. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 2014; 3(11): 17221-17228.
- Maji S., Ahmed S., Siddiqui WA., Aggarwal S., Kumar A. Impact of di-methyl ether (DME) as an additive fuel for compression ignition engine in reduction of urban air pollution. *American Journal of Environmental Protection* 2015; 3(2): 48-52.
- Mohan B., Yang W., Yu W., Tay KL. Numerical analysis of spray characteristics of dimethyl ether and diethyl ether fuel. *Applied Energy* 2017; 185: 1403-1410.
- Namasivayam AM., Korakianitis T., Crookes RJ., Bob-Manuel KDH., Olsen J. Biodiesel, emulsified biodiesel and dimethyl ether as pilot fuels for natural gas fuelled engines. *Applied Energy* 2010; 87: 769-778.
- Oda Y., Osafune Y., Ueda H., Fujimura K. Clean combustion technology in diesel engines operated with dimethyl ether. *Mitsubishi Heavy Industries Ltd. Technical Review* 2004; 40(6): 1-5.
- Park S. Optimization of combustion chamber geometry and engine operating conditions for compression ignition engines fueled with dimethyl ether. *Fuel* 2012; 97: 61-71.
- Park SH., Lee CS. Combustion performance and emission reduction characteristics of automotive DME engine system. *Progress in Energy and Combustion Science* 2013; 39: 147-168.
- Park SH., Lee CS. Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel. *Energy Conversion and Management* 2014; 86: 848-863.
- Park SH., Kim HJ., Lee CS. Effects of dimethyl-ether (DME) spray behavior in the cylinder on the combustion and exhaust emissions characteristics of a high speed diesel engine. *Fuel Processing Technology* 2010; 91: 504-513.
- Park SH., Shin D., Park J. Effect of ethanol fraction on the combustion and emission characteristics of a dimethyl ether-ethanol dual-fuel reactivity controlled compression ignition engine. *Applied Energy* 2016; 182: 243-252.
- Park SH., Yoon SH., Cha J., Lee CS. Mixing effects of biogas and dimethyl ether (DME) on combustion and emission characteristics of DME fueled high-speed diesel engine. *Energy* 2014; 66: 413-422.
- Patil KR., Thipse SS. The potential of DME-diesel blends as an alternative fuel for CI engines. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering* 2012; 2(10): 35-41.
- Prabhakaran B., Thennarasu P., Karthick S. Performance and characteristics of a CI engine using DME (Dimethyl Ether). *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 2015; 4(2): 31-34.
- Roh HG., Lee D., Lee CS. Impact of DME-biodiesel, diesel-biodiesel and diesel fuels on the combustion and emission reduction characteristics of a CI engine according to pilot and single injection strategies. *Journal of the Energy Institute* 2015; 88: 376-385.

- Ryu K., Zacharakis-Jutz GE., Kong S-C. Performance characteristics of compression- ignition engine using high concentration of ammonia mixed with dimethyl ether. *Applied Energy* 2014; 113: 488-499.
- Semelsberger TA., Borup RL., Grene HL. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources* 2006; 156: 497-511.
- Sezer I. Thermodynamic, performance and emission investigation of a diesel engine running on dimethyl ether and diethyl ether. *International Journal of Thermal Sciences* 2011; 50: 1594-1603.
- Smolec R., Idzior M., Karpiuk W., Kozak M. Assessment of the potential of dimethyl ether as an alternative fuel for compression ignition engines. *Combustion Engines* 2017; 169(2): 181-186.
- Song J., Huang Z., Qiao X., Wang W. Performance of a controllable premixed combustion engine fueled with dimethyl ether. *Energy Conversion and Management* 2004; 45: 2223-2232.
- Suh HK., Lee CS. Experimental and analytical study on the spray characteristics of dimethyl ether (DME) and diesel fuels within a common-rail injection system in a diesel engine. *Fuel* 2008; 87: 925-932.
- Taghavifar H., Khalilarya S., Mirhasani S., Jafarmadar S. Numerical energetic and exergetic analysis of CI diesel engine performance for different fuels of hydrogen, dimethyl ether, and diesel under various engine speeds. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014; 39: 9515-9526.
- Teng H., McCandless JC., Scheneyer Jeffrey B. Thermochemical characteristics of dimethyl ether alternative fuel for compression-ignition. *Society of Automotive Engineers* 2001; Paper no 2001-01-0154.
- Theinnoi K., Suksompong P., Temwutthikun W. Engine performance of dual fuel operation with in-cylinder injected diesel fuels and in-port injected DME. *Energy Procedia* 2017; 142: 461-467.
- Thomas G., Feng B., Veeraragavan A., Cleary MJ., Drinnan N. Emissions from DME combustion in diesel engines and their implications on meeting future emission norms: A review. *Fuel Processing Technology* 2014; 119: 286-304.
- Vispute KM., Pawar TJ. Study and prospects of di-methyl ether as an alternative fuel in C.I. engine: review. *International Journal of Trend in Research and Development* 2016; 3(4): 134-138.
- Wang HW., Zhou LB., Jiang DM., Huang ZH. Study on the performance and emissions of a compression ignition engine fuelled with dimethyl ether. *Journal of Automotive Engineering* 2000; 214: 101-106.
- Wang Y., Xiao F., Zhao Y., Li D., Lei X. Study on cycle-by-cycle variations in a diesel engine with dimethyl ether as port premixing fuel. *Applied Energy* 2015; 143: 58-70.
- Wang Y., Zhao Y., Yang Z. Dimethyl ether energy ratio effects in a dimethyl ether-diesel dual fuel premixed charge compression ignition engine. *Applied Thermal Engineering* 2013; 54: 481-487.

- Wang Y., Zhao Y., Xiao F., Li D. Combustion and emission characteristics of a diesel engine with DME as port premixing fuel under different injection timing. *Energy Conversion and Management* 2014; 77: 52-60.
- Wattanavichien K. Implementation of DME in a small direct injection diesel engine. *International Journal of Renewable Energy* 2009; 4(2): 1-12.
- Xinling L., Zhen H. Emission reduction potential of using gas-to-liquid and dimethyl ether fuels on a turbocharged diesel engine. *Science of the Total Environment* 2009; 407: 2234-2244.
- Xu S., Wang Y., Zhang X., Zhen X., Tao C. Development of a novel common-rail type dimethyl ether (DME) injector. *Applied Energy* 2012; 94: 1-12.
- Yanju W., Kun W., Wenrui W., Shenghua L., Xiao C., Yajing Y., Shanwen B. Comparison study on the emission characteristics of diesel- and dimethyl ether-originated particulate matters. *Applied Energy* 2014; 130: 357-369.
- Ying W., Li H., Longbao Z., Wei L. Effects of DME pilot quantity on the performance of a DME PCCI-DI engine. *Energy Conversion and Management* 2010; 51: 648-654.
- Ying W., Longbao Z., Hewu W. Diesel emission improvements by the use of oxygenated DME/diesel blend fuels. *Atmospheric Environment* 2006; 40: 2313-2320.
- Ying W., Longbao Z., Zhongji Y., Hongyi D. Study on combustion and emission characteristics of a vehicle engine fuelled dimethyl ether. *Journal of Automotive Engineering* 2005; 219: 263-269.
- Yoon SH., Cha JP., Lee CS. An investigation of the effects of spray angle and injection strategy on dimethyl ether (DME) combustion and exhaust emission characteristics in a common-rail diesel engine. *Fuel Processing Technology* 2010; 91: 1364-1372.
- Yoon SH., Han SC., Lee CS. Effects of high EGR rate on dimethyl ether (DME) combustion and pollutant emission characteristics in a direct injection diesel engine. *Energies* 2013; 6: 5157-5167.
- Youn IM., Park SH., Roh HG., Lee CS. Investigation on the fuel spray and emission reduction characteristics for dimethyl ether (DME) fueled multi-cylinder diesel engine with common-rail injection system. *Fuel Processing Technology* 2011; 92: 1280-1287.
- Zhao Y., Wang Y., Li D., Lei X., Liu S. Combustion and emission characteristics of a DME (dimethyl ether)-diesel dual fuel premixed charge compression ignition engine with EGR (exhaust gas recirculation). *Energy* 2014; 72: 608-617.
- Zhu Z., Li D.K., Liu J., Wei YJ., Liu SH. Investigation on the regulated and unregulated emissions of a DME engine under different injection timing. *Applied Thermal Engineering* 2012; 35: 9-14.

Fitokimyasalların Kanser Hücreleri Üzerine Apoptotik Etkileri

Elif Tuğçe SAMSUNLU^{1*}, Ö. Faruk LENGER²

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Medikal Biyoloji ve Genetik Anabilim Dalı, 03204, Afyonkarahisar

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Medikal Biyoloji ve Genetik Anabilim Dalı, 03204, Afyonkarahisar

¹<https://orcid.org/0000-0001-5443-6430>

²<https://orcid.org/0000-0001-7049-506X>

*Sorumlu yazar: eliftugcesamsunlu@hotmail.com

Derleme

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 27.05.2022

Kabul tarihi: 28.11.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Kanser

Apoptoz

Fitokimyasallar

ÖZ

Kanser; hücrelerin kontrolsüz çoğalması ve anormal yayılma göstermesi ile karakterize edilen son derece ölümcül bir hastalıktır. Son yıllardaki en önemli sağlık sorunlarından birisi olan kanser kalp hastalıklarından sonra ikinci sırada gelmektedir. Çeşitli nedenlere bağlı olarak normal hücrelerin farklılaşmaları ile oluşurlar. Oluşan kanser hücreleri kendilerine özgü ve normal hücrelerde olmayan özellikler geliştirmişlerdir. Bu özelliklerden biri apoptozdan kaçma yeteneğidir. Belirli sinyallere yanıt olarak hücre proliferasyonunu ve homeostazı dengelemek için hücre ölüm sürecini tetikleyen apoptoz, programlı hücre ölümüdür. Apoptozun düzenlenmesinde hatalar olması, kanseri ayırt etmede önem taşımaktadır. Kanser hücrelerinin fark edilmesinden sonra bu hücreleri apoptoza götürmek için farklı arayışlar mevcuttur. Bunlardan birisi fitokimyasal bileşiklerdir. Bitkilerde bulunan, insan sağlığı için faydalı etkilere sahip besleyici olmayan bileşiklere fitokimyasallar denir. Şimdiki tıp bilminde, kişiselleştirilmiş tıbbın geliştirilmesi, farklı tedavi seçenekleri ve fitokimyasalların gıda takviyesi olarak tüketilmesi, kanser terapötikleri açısından yüksek prevalansa sahip olacaktır. İnsan sağlığı ve moleküler mekanizmaları üzerinde etkisi olan bu fitokimyasallar, kanser terapötiklerinin kullanımında yenilikler getirecektir. Fitokimyasalların kanser ilerlemesinin önlenmesi ve çoğu insan malignitesinin tedavisi için tek başına veya geleneksel terapötiklerle kombinasyon halinde faydalı olabileceğine inanılmaktadır. Bu derleme çalışmasında, fitokimyasalların kanser tedavisi üzerine apoptotik etkileri vurgulanmıştır.

Apoptotic Effects of Phytochemicals on Cancer Cells

Review

Article History:

Received: 27.05.2022

Accepted: 28.11.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Cancer

Apoptosis

Phytochemicals

ABSTRACT

Cancer; It is an extremely deadly disease characterized by uncontrolled proliferation and abnormal spread of cells. Cancer, one of the most important health problems in recent years, comes second after heart diseases. They are formed by the differentiation of normal cells due to various reasons. The resulting cancer cells have developed unique features that are not found in normal cells. One of these traits is the ability to escape apoptosis. Apoptosis is programmed cell death, which triggers the cell death process to balance cell proliferation and homeostasis in response to certain signals. Errors in the regulation of apoptosis are important in differentiating cancer. After the detection of cancer cells, there are different searches to lead these cells to apoptosis. One of them is phytochemical compounds. Non-nutritive

compounds found in plants that have beneficial effects for human health are called phytochemicals. In current medical science, the development of personalized medicine, different treatment options and consumption of phytochemicals as food supplements will have a high prevalence for cancer therapeutics. These phytochemicals, which have an impact on human health and molecular mechanisms, will bring innovations in the use of cancer therapeutics. It is believed that phytochemicals may be useful alone or in combination with conventional therapeutics for the prevention of cancer progression and the treatment of most human malignancies. In this review study, the apoptotic effects of phytochemicals on cancer treatment were emphasized.

To Cite: Samsunlu ET., Lenger ÖF. Fitokimyasalların Kanser Hücreleri Üzerine Apoptotik Etkileri. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1662-1674.

1. Giriş

Kanser; vücuttaki bir grup hücrenin farklılaşmasını, aşırı ve kontrolsüz çoğalmasını tanımlayan genel bir terim olup yaşam tarzı, çevresel faktörler, terapötik ajanlar, ultraviyole ve iyonlaştırıcı radyasyonlar gibi etkenlerin neden olduğu DNA hasarları sonucu oluşmaktadır (Saylor ve ark., 2009). Tedavi ve bakımında önemli gelişmeler kaydedilmesine rağmen; yaşam kalitesini olumsuz etkileyen, sık görülen ve ölüme sebebiyet verebilen ciddi kronik bir hastalıktır (Durna, 2013; Imani ve ark., 2020). Ayrıca mikrobiyal enfeksiyonlar, genetik mutasyonlar, çevresel değişiklikler ve epigenetik değişkenlik gibi çeşitli risk faktörlerinin neden olduğu karmaşık bir patolojiyi temsil etmektedir (Yahya ve Alqadhi, 2021). Bu risk faktörleri, kanserin yayılmasının yanı sıra tümör transformasyon mekanizmalarına doğrudan veya dolaylı olarak katkıda bulunmaktadır (Feng ve De Carvalho, 2022). Son birkaç yılda küresel olarak hücre ölümüne sebep olan önde gelen hastalıklardan biri olarak kabul edilmektedir (Jemal ve ark., 2011; Bray ve ark., 2018). Dünya’da kardiyovasküler hastalıklarından sonra görülen en sık ölüm nedeni kanserdir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 2020 istatistikleri, dünyada her 5 kişiden 1’nin hayatı boyunca kansere yakalandığını, her 8 erkekten 1’inin ve her 11 kadından 1’nin kanser nedeniyle hayatını kaybettiğini ortaya koymaktadır (Globocan, 2020).

Vücuda yayılma veya diğer organları istila etme olasılığı olan kanser, hücrelerin anormal büyümesi olarak da tanımlanabilir. Kalıtsal ve bulaşıcı özellikte bir hastalık değildir (Durna, 2013; Imani ve ark., 2020). Hücre döngüsü proteinlerini kodlayan herhangi bir gendeki genetik lezyonlar tarafından ya da hücre sinyal yollarındaki somatik mutasyonlar sonucu bu hastalık ortaya çıkar (Torre ve ark., 2015). Kanserde apoptoz mekanizmasının bulunmadığı bilinmektedir. Ancak tümör baskılayıcı genlerin inaktif hale getirilmesi, onkogenlerin aşırı ekspresyonu, genomik stabilite eksikliği, tümörlerin mikroçevresi, hücre içi sinyal kaskadları, genetik veya epigenetik mutasyonların halen incelenen mekanizmalar arasında olduğu görülmektedir (Hanrahan ve ark., 2020; Teh ve Fearon, 2020). Normal bir hücre kanserli hücreye dönüşmeden önce, o hücrenin genetik bilgisinde pek çok değişiklik olması gerekir (Durna, 2013; Imani ve ark., 2020). Değişiklikler normal hücrelerin çoğalması, ölümü ve farklılaşması sırasında meydana gelir. Karmaşık bir dizi hücre içi yol, farklı iç kontrol noktaları olmasına rağmen bu süreci kontrol eder. Hücre içi yolları bozabilecek bir dizi ana düzensizlik yoluyla

kötü huylu bir durum geliştirilebilir. Bu değişikliklerin önemli bir özelliği, her bir tümöre özgü olmaları ve benzer tümör türlerine sahip kişiler arasında da farklılıklar gösterebilmeleridir (Buzdin ve ark., 2017). Günümüzde moleküler çalışmalar kanserin, epigenetik yolların bozulmasından dolayı genetik kararsızlığın oluşması sonucu olabileceğini göstermiştir (Feng ve De Carvalho, 2022). Sonuç olarak, geniş bir tümör kapsamı üzerinde olası tedavi ile güvenilir hedeflerin belirlenmesi için bu yolların dikkatli bir şekilde kesilmesi ve fonksiyonel değerlendirmesi gereklidir (Buzdin ve ark., 2017). Bu yolların kesilmesinde de hücrelerin apoptoza götürülmesini sağlamak etkili bir yöntemdir. Apoptozisin başlatılması için ise vücuda farklı zararlar yaratan kimyasallar yerine besleyici olmayan fitokimyasallardan yararlanmak son zamanlarda sıklıkla tercih edilen bileşikler olmuştur.

2. Kanserde Apoptozun Karmaşık Rolü

Apoptoz; yüzey ölüm reseptörleri (DR; dışsal apoptoz) tarafından veya kaspaz kaskadlarını görevlendirerek mitokondri aracılı yollar (içsel apoptoz) sayesinde ortaya çıkarılabilen enerjiye bağlı programlanmış bir hücre ölümüdür (Andón ve Fadeel, 2013; Grabacka ve ark., 2014; Sun ve ark., 2019). Patofizyolojik uyarılar sırasında apoptoz, hücrel homeostazı sürdürmek için hücre ölüm mekanizması olarak çok önemli bir rol oynar (Chen ve Yu, 2013). Kötü huylu hücreler genellikle, patolojik uyarılar altında hayatta kalmaları için gerekli olan ardışık genetik mutasyonlara uğrar (Lowe ve Lin, 2000; Ouyang ve ark., 2012). Azalmış apoptoz veya apoptoza direnç, karsinogenezde önemli bir rol oynar. Kanser hücreleri genellikle pro-apoptotik ve anti-apoptotik proteinler arasındaki dengeyi bozarak apoptozdan kaçır (Moosavi ve ark., 2018; Deng ve ark., 2019; Sun ve ark., 2019). Azaltılmış kaspaz aktivitesi ve bozulmuş DR sinyali de kanser hücrelerinin apoptozdan kaçmasına yardımcı olur. Bcl-2 ailesi proteinlerinin, apoptoz inhibitörü proteinlerinin (IAP), p53'ün, ölümcül kaspazların ve DR'lerin modülasyonu genellikle kanser hücrelerinde bulunmaktadır. Bu moleküler genleri ve bunlarla ilişkili yolları hedefleyerek ve ayrıca apoptotik hücre ölümünü indükleyerek kanser terapötiklerinde dinamik bir rol oynar (Li ve ark., 2016; Kalkavan ve Green, 2018; Jan ve Chaudhry, 2019).

Kanser hücrelerinin, kontrolsüz hücre çoğalmasına ve kazanılmış anti-apoptozis özelliklerine yol açan çoklu sinyal yollarında düzensizlikler sergilediği bilinmektedir. Apoptoz, hücrelerde gelişme ve normal hücrel süreçler sırasında meydana gelen önemli bir fizyolojik süreçtir. Hücrel homeostazı sürdürmek için biyokimyasal veya fiziksel sinyallere sıralı yanıtlar içerir, çünkü hasarlı ve işe yaramaz hücreler, yok edilmeleri için apoptotik süreç boyunca ölmelidir. Normal mekanizmalar tarafından onarılamayacak şekilde değiştirilen hücrelerin veya biyolojik işlevini tamamlamış hücrelerin apoptoz sürecine geçtiği bilinmektedir (Meier ve ark., 2000). Apoptoz, mitokondriyal geçirgenliği değiştiren ve apoptotik hücre ölümüne neden olan bir hücre içi sistein proteaz ailesi olan kaspazların aktivasyonuna yol açan apoptoz aktivatörlerinin mitokondriden salınması gibi bir dizi olaya yol açan birkaç hücrel sinyal tarafından indüklenir (Zhou ve ark., 2001; Danial ve Korsmeyer, 2004; Shi, 2004). Poli-ADP-Riboz-Polimeraz (PARP), kaspazların hedeflerinden biridir ve spesifik olarak DNA

iplik kopmalarında bağlanır. Aktive edilmiş kaspazlar, apoptozun erken evrelerinde PARP'ı iki parçaya böler; bu nedenle PARP'ın bölünmesi apoptozun erken bir belirteçidir (Boulares ve ark., 1999; Simbulan-Rosenthal ve ark., 1999). Apoptotik süreçlerde yer alan diğer önemli genler arasında Bcl-2, Bcl-XL, Bax, p53 vb. bulunur (Ruvolo ve ark., 2001; Kitada ve ark., 2002; Vousden ve Lu, 2002). Bunlar arasında Bcl-2 ve Bax'ın apoptozda kritik roller oynadığı bilinmektedir ve en ilginç olanı Bcl-2 ve Bax oranının apoptoz durumunu yansımasıdır (Li ve ark., 2011).

Apoptozun aktivatörleri ve inhibitörlerinin aynı zamanda çeşitli hücrel sinyal yollarında dağıtılan moleküller olduğuna dikkat etmek önem taşımaktadır. Hücrel sinyalleşme, hücrelerin biyolojik aktivitelerini kontrol eden ve apoptoz dahil hücrel fonksiyonları koordine eden karmaşık bir sinyal iletişim ağıdır. Sinyal kaskadları, hücrelerde belirli bir lokasyonda birbirini düzenleyen proteinlerinden oluşmaktadır (Shaw ve Filbert, 2009). Kanser hücrelerinde mutasyonlar, diğer kusurlar veya genlerin amplifikasyonları nedeniyle üretilen değiştirilmiş proteinler apoptotik hücre ölümünü kontrol eden hücrel sinyal iletişimini etkilemektedir. Çeşitli kanserlerde NF- κ B, Akt, MAPK, Wnt, Notch, p53 ve AR yolları çoğunlukla bozulmaktadır (Li ve ark., 2011).

Hücre sinyalinin karmaşık transdüksiyonu nedeniyle, kanser hücreleri çoklu hücrel sinyal yollarında değişiklikler göstermektedir. NF- κ B, Akt, MAPK, Wnt, Notch, p53, AR vb. dahil olmak üzere birçok önemli hücrel sinyal yolunun apoptozu ve hücre proliferasyonunu kontrol ettiği bilinmektedir. Tüm bu sinyal yollarının kanser hücrelerinde sorunlu olduğu bilinmekte olup; kusurlu apoptoz, artan tümör büyümesi ve metastaz ile sonuçlandığı bulunmuştur (Karin ve ark, 2002; Martin, 2003; Sebolt-leopold ve Herrera, 2004; Stiewe, 2007; Klaus, 2008). Ayrıca, kanser hücrelerinin apoptozdan kaçma yeteneği de novo (içsel) ve geleneksel terapötiklere karşı kazanılmış (dışsal) dirençte kritik bir rol oynar (Igney ve Krammer, 2002; Kasibhatla ve Tseng, 2003). Bu nedenle, kanser hücrelerini ortadan kaldırmak için apoptotik hücre ölümünün artmasına ve hücre büyümesinin inhibisyonunun artmasına yol açacak birden fazla hücrel sinyal yolunu aynı anda hedefleyebilecek bir strateji tasarlamak önemlidir (Li ve ark., 2011).

Hücrel sinyalleşme, pozitif veya negatif geri besleme döngülerine sahip karmaşık bir sinyal ağıdır. Ayrıca da bir telafi edici mekanizma tarafından düzenlenmektedir. Apoptoz yolunun çoklu hücrel sinyalleşme tarafından düzenlendiğine dikkat etmek önemlidir. Kanser hücrelerinde çoklu sinyalleşmenin bozulması ve ardından kusurlu apoptoz gerçekleşmesi sıklıkla görülmektedir. Bu nedenle, aşağıdaki bölümlerde detaylandırıldığı gibi doğal bileşik olan fitokimyasallar tarafından apoptotik hücre ölümünü indüklemek için çoklu sinyalleşmeyi hedeflemek kanserin önlenmesi ve tedavisi için yeni bir yol açabilecektir (Li ve ark., 2011).

3. Apoptozis Modülasyonunda Fitokimyasallar

Doğada bol miktarda bulunan, bitkilerden elde edilen, hastalık önleyici ve besleyici olmayan moleküllere fitokimyasallar denilmektedir. Apoptozun modülasyonunda fitokimyasalların potansiyel rolleri gözden geçirildiğinde apoptoz indüksiyonu veya inhibisyonu, kapsamlı araştırma gerektiren son

derece karmaşık süreçlerdir. Apoptozla ilişkili sinyal yollarını düzenleyebilecek fitokimyasalların kanser tedavisindeki önemli rolü göz önüne alındığında, kemoterapi sonuçlarını iyileştirebilmektedirler (Deng ve ark., 2019; Rahman ve ark., 2021). Epidemiyolojik araştırmalar, beslenme ile kanser vakaları ve ölüm oranı gibi faktörler arasında çok fazla bir bağlantı olduğunu göstermiştir (Russo ve ark., 2010; Si ve Liu, 2014). Bu nedenle fitokimyasalların gıda adjuvanları veya gıda katkı maddeleri olarak günlük tüketimi, küresel olarak kanser insidansını azaltabilmektedir (Grabacka ve ark., 2014; Si ve Liu, 2014). Bu bağlamda da, araştırmacılar in vitro ve in vivo kanser modellerinde çalışarak birçok fitokimyasalın kemoterapötik ve kemopreventif potansiyelinin şifresini çözmeye odaklanmışlardır (Si ve Liu, 2014; Law ve ark., 2016).

Son zamanlarda kanser önleme ve tedavisi alanında günlük tükettiğimiz bitkisel kaynaklı bileşikler çok dikkat çekmiştir. Çünkü epidemiyolojik çalışmalar meyve, soya fasulyesi ve sebze tüketiminin çeşitli kanser türlerindeki riskin azalması ile ilişkili olduğunu göstermiştir (Mukhtar ve Ahmad, 1999; Lee ve ark., 2003; Smith-Warner ve ark., 2003). Anti-kanserojen aktiviteleri nedeniyle izoflavon grubu genistein, indol-3-karbinol (I3C), 3,3'-diindolilmetan (DIM), kurkumin, epigallokateşin-3-gallat (EGCG), resveratrol, likopen vb. maddeler içeren bileşikler kanser kemopreventif ajanları olarak kabul edilmiştir (Khan ve ark., 2007; Surh, 2003). Ayrıca in vitro ve in vivo çalışmalar, bu bileşiklerin çeşitli insan ve hayvan kanserleri üzerinde inhibitör etkileri olduğunu göstermiştir (Lamartiniere ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2003; Hastak ve ark., 2003; Li ve ark., 2003). Deneysel çalışmalar; bu bileşiklerin hücresel sinyal iletim yollarının düzenlenmesi ve apoptotik hücre ölümünün uyarılması sonucu kemoterapötik ajanların anti-tümör aktivitesini artırabildiğini bildirmiştir. Bu bileşiklerden izoflavonlar apoptoz yolları üzerinde güçlü etkiler göstermektedirler (Dixon ve Ferreira, 2002; Li ve Sarkar, 2002).

İzoflavonun kullanıldığı in vivo ve in vitro deneylerden elde edilen veriler, apoptoz indüksiyonu ve hücre proliferasyonunun inhibisyonu yoluyla karsinogenez ve kanser ilerlemesi üzerindeki inhibitör etkilerini açıkça göstermektedir. İzoflavon tarafından apoptozun uyarılmasında NF-KB, Akt, MAPK, Wnt, Notch, p53 ve AR sinyal yolları dahil olmak üzere çoklu hücre sinyal yollarının düzenlenmesinin aracılık ettiğine inanılmaktadır. Hücre sinyal ağları arasındaki karmaşık iletişim nedeniyle, kanser hücreleri her zaman çoklu hücresel sinyal yollarında değişiklikler gösterir. Bu nedenle, apoptoz gibi kanser hücrelerinin davranışını kontrol etmek için çoklu hücre sinyal yollarının düzenlenmesi, birden fazla yolu hedefleyebilecek ajanlar gerektirir. İzoflavonun apoptotik hücre ölümünü indüklemek için birden fazla yolu hedefleyebildiği artık iyi bilinmektedir (Li ve ark., 2011).

Başlıca fitokimyasallar, kanserde apoptotik hücre ölümünü düzenleyen sinyal iletim yollarını indüklemektedir. Apoptotik hücre ölümünde sırasıyla mitokondri-kaspaz-9 ve FAS-ligand kaspaz-8 aracılı işlev bozukluğunu indükleyerek hem içsel hem de dışsal apoptotik yolları fitokimyasalların aktive ettiği bulunmuştur. Fitokimyasallar, apoptoz modifikasyonu yoluyla ER stresini ve apoptotik hücre ölümünü uyarılmaktadır. Kanser hücrelerinde fitokimyasallar hücre döngüsünü ve mikroRNA'yı düzenlemektedir. Bununla birlikte, bazı fitokimyasallar mitokondriyal biyogenezi modüle ederek

apoptotik hücre ölümünü sağlamaktadır (Chen ve ark., 2010; Rahman ve ark., 2021). Apoptozda yer alan moleküler yolları kısıtlamak karmaşık olsa da, yine de bu fitokimyasalların terapötik etkinliğinin incelenmesi gerekmektedir (Patra ve ark., 2021). Yapılmış çalışma sonuçları, apoptotik yolları hedefleyen fitokimyasalların kanser tedavisi için umut verici maddeler olduğunu ortaya çıkarmıştır (Rahman ve ark., 2021).

4. Fitokimyasal ve Kanser İlişkisi

Kanser tanı ve tedavisindeki gelişmelere rağmen, kemoterapötik ilaçlar ve diğer tedavi yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Bu nedenlerle küresel kanser insidansının ve kansere bağlı ölüm oranının artacağı düşünülmektedir. Kanser ilerlemesinin altında yatan moleküler mekanizmaların şifresini çözmeye yönelik çalışmalar, sentetik antikanser ilaçlarının geliştirilmesinde artış sağlamıştır (Patra ve ark., 2021). Kemoterapi ve radyoterapi gibi geleneksel terapötik uygulamalar, belirgin tedaviyle ilişkili olumsuz etkilere sahiptir. Dikkatleri seçici sitotoksiste uygulayacak ve terapötik etkinliği artıracak antikanser ilaçları bulmaya çekmiştir (Tatum, 2006; Nounou ve ark., 2015; Bhutia ve ark., 2019; Patra ve ark., 2020a; Patra ve ark., 2020b). Doğrudan bitkilerden veya bunların sentetik analoglarından izole edilen doğal bileşiklerin kansere karşı terapötik ajanlar olarak kullanıldığına dair raporlar fazlasıyla bulunmaktadır (Patra ve ark., 2021).

Kansere bağlı ölümlerin üçte birinin, uygun besin takviyeleri de dahil olmak üzere yaşam tarzı değişikliği ile önlenebileceği bildirilmiştir (Si ve Liu, 2014). Önemli fitokimyasallar; fenolikler, flavonoidler, alkaloidler, terpenoidler ve karotenoidleri içerir. Sentetik antikanser ilaçlara karşın minimum sitotoksiste ve gelişmiş biyoaktiviteye sahip fitokimyasallar, çok çeşitli farmakolojik etkilere sahiptir. Bu fitokimyasalların antioksidan aktivitesi ve pro-oksidatif özellikleri, kanseri yok etmek için reaktif oksijen türlerinin (ROS) birikmesini önlemektedir (Tuorkey, 2015; Law ve ark., 2016). Örneğin; çeşitli kanser hücrelerinde fenollerin ve flavonoidlerin tek başına ya da kemoterapi ilaçları ile kombinasyon halinde verilmesi ROS oluşumunu ve birikimini düzenlemektedir (Liu, 2004; Wang ve Yi, 2008). Birkaç kanser hücre hattında fitokimyasallar, apoptotik hücre ölüm yollarını modüle etmektedir (Mishra ve ark., 2019; Patra ve ark., 2022). Ayrıca fitokimyasallar, hücre döngüsünün farklı fazlarının inhibisyonu, anti-anjiyogenik ve anti-metastatik potansiyeli sayesinde antikanser özelliklerine katkıda bulunmaktadır (Shanmugam ve ark., 2017; Singh ve ark., 2017).

Geleneksel kanser terapötiklerinin kullanımlarındaki zorluklardan dolayı fitokimyasallar, çeşitli kanser hücrelerinde güçlü apoptoz modülatörleri olarak görülmeye başlanmıştır. Fitokimyasallar tarafından apoptozun düzenlenmesi, minimum sitotoksiste ve gelişmiş biyolojik aktiviteye sahip olması nedeni ile kanserde umut verici terapötik adaylar olarak tanımlanmaktadır. Fitokimyasallar ve bunların sentetik analogları, tek başına ya da mevcut FDA (Gıda ve İlaç Dairesi) onaylı kanser önleyici ilaçlarla kombinasyon halinde kullanılması çeşitli kanser hücrelerinde apoptoz modülasyonunda etki göstermiştir (Patra ve ark., 2021). Bu fitokimyasalların klinik öncesi ve klinik uygulamalarının yanı sıra başarılı in vitro ve in vivo etkililiğine ilişkin çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Buna rağmen, ilgili

moleküler yolaklar üzerine ise çok az araştırma yapılmıştır (Grabacka ve ark., 2014; Moosavi ve ark., 2018). Sonuç olarak da değişken biyolojik aktivite, azaltılmış biyoyararlanım, moleküler ve yapısal karmaşıklıklar geniş spektrumlu terapötik kullanımı gibi uygulamalara ilişkin soruları arttırmıştır. Moleküler etki mekanizmasını ve günlük besin takviyeleri olarak kullanımlarını anlamak fitokimyasalların kanser terapötikleri için basit, güvenli, etkili ve ucuz bir seçenek olarak görülmesine yardımcı olabilecektir (Ames ve Wakimoto, 2002; Amin ve ark., 2009).

5. Sonuç

Kanser insidansındaki artışa rağmen, bu ölümcül hastalığın terapötik olarak yönetilmesini sağlamak için yeni stratejiler keşfedilmektedir. Hedefe özgü antikanser ilaçları geliştirmedeki en büyük zorluk; kanser patobiyolojisinin karmaşıklığı ile bağlantılıdır. Apoptoz, kanser gelişimi ve düzenlenmesinde rol oynayan hayati hücreyel olaylardan birisi olmakla birlikte özellikle apoptoz olmak üzere sinyal yollarındaki kusurlar nedeniyle birçok kanser türü kemoterapiye dirençli hale gelmektedir. Bunlardan dolayı, apoptoz için hedeflenmiş ilaç tasarımının tam potansiyelinden yararlanılmasını sağlayacak olan kanser patobiyolojisini daha iyi anlamak için hem in vitro çalışmalara hem de in vivo hayvan modeli çalışmalarına daha fazla gerek duyulmaktadır (Rahman ve ark., 2021).

Kanser terapötiklerinde, gelişmiş biyolojik aktiviteye sahip ve minimum sitotoksik kalıntıya neden olan hedefli kemoterapötik ajanlar geliştirmek en önemli zorluktur. Çoklu ilaç direncine sahip kemoterapötik ilaçlar, klinik müdahalelerde önemli zorluklar oluşturmaktadır. Bu bağlamda apoptozu modüle eden, uygun maliyetli ve seçici olarak sitotoksik olan fitokimyasallar umut verici kemoterapötik ajanlar olarak hizmet edebilmektedir. Bu fitokimyasallar tek başına veya FDA onaylı kemoterapötik ilaçlarla kombinasyon halinde kullanımları gelecekteki klinik deneylerde daha güçlü etki sağlayabilecektir. (Patra ve ark., 2021).

Bilim adamları, her zaman bitki ürünleri ve türevlerinin antikanser terapötikleri olarak kullanılabilmesi ile ilgilenmişlerdir. Fitokimyasalların antikanser etkilerinin seçici ve kanser hücrelerine özgü olduğu bilinmektedir. Aslında, apoptoz dahil olmak üzere çeşitli sinyal yollarını modüle eden fitokimyasalların, antikanser özelliğini gösteren bulgular bulunmaktadır. Sonuç olarak, birçok fitokimyasal, antikanser ilaçların gelişmesi için umut verici kaynaklardır. Apoptoz yolunun düzenlenmesi sayesinde antikanser özelliğe sahip fitokimyasallar, halen farklı kanser türleri için klinik deneylerde araştırılmaktadır (Rahman ve ark., 2021). Kanserli hücrelerde fitokimyasallar aracılığıyla moleküler ağların ve sinyal kaskadlarının modülasyonunun gerçekleştirilmesindeki önemli başarılarla rağmen, bu alanda hâlâ kapsamlı çalışmalara ihtiyaç vardır. Çalışmalar, malign kanser hücrelerinin terapötik ajanlara karşı direncini kırabilmek için tedavide kullanılan farklı yöntemlerin kombinasyonuna odaklanmalıdır (Imani ve ark., 2020).

Bazı fitokimyasallar, hücreyel sistemler arasında ortak kullanılabilen birçok sinyal yolunu hedef almaktadır. Böylece fitokimyasal temelli antikanser ilaçlarının geliştirilmesine engel olmaktadır. Ancak bu sorun, fitokimyasal aracılı apoptoz modülasyonu üzerine in vitro ve in vivo çalışmalarla

çözülebilir. Çözüme gitmek için ise çeşitli kanser türlerini tedavi etmek için yeni antikanser terapötiklerinin geliştirilmesine yönelik güncel yaklaşımları ve stratejileri ortaya çıkarabilir. Ek olarak, fitokimyasalların antikanser etkilerini daha iyi anlamak için entegre bir sistem farmakolojisi ve hesaplama yaklaşımı kullanılabilir. Fitokimyasalların zayıf biyoyararlanımları nedeni ile klinik uygulamaları sınırlı olduğundan nanoteknolojiye dayalı ilaç dağıtımı kullanılarak gelişmeler elde edilebilir (Rahman ve ark., 2021). Bu derlemede öne çıkan noktalara bakıldığında, kanserin önlenmesi ve malignitelerin tedavisinde fitokimyasalların moleküler mekanizmalarını iyi anlamak için daha fazla çalışma yapılmalıdır. Fitokimyasalların kanser hücrelerini apoptoza yönlendirmesini hedeflemek için kanserin patogenezi derinlemesine araştırarak yeni tedavi yaklaşımlarının tasarlanması gereklidir. Ayrıca fitokimyasallar, bireylere yapılacak beslenme önerileri ile daha sağlıklı bir yaşam sürdürmeye yönelik bir araç olarak kullanılabilir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynakça

- Ames BN., Wakimoto P. Are vitamin and mineral deficiencies a major cancer risk? *Nature Reviews Cancer* 2002; 2(9): 694-704. <https://doi.org/10.1038/nrc886>
- Amin ARMR., Kucuk O., Khuri FR., Shin DM. Perspectives for cancer prevention with natural compounds. *Journal of Clinical Oncology* 2009; 27(16): 2712-2725. <https://doi.org/10.1200/JCO.2008.20.6235>
- Andón FT., Fadeel B. Programmed cell death: molecular mechanisms and implications for safety assessment of nanomaterials. *Medicina (Kaunas, Lithuania)* 2013; 38(9): 869-875.
- Bhutia SK., Panda PK., Sinha N., Praharaj PP., Bhol CS., Panigrahi DP., Mahapatra KK., Saha S., Patra S., Mishra SR., Behera BP., Patil S., Maiti TK. Plant lectins in cancer therapeutics: Targeting apoptosis and autophagy-dependent cell death. *Pharmacological Research* 2019; 144: 8-18. <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2019.04.001>
- Boulares AH., Yakovlev AG., Ivanova V., Stoica BA., Wang G., Iyer S., Smulson M. Role of poly(ADP-ribose) polymerase (PARP) cleavage in apoptosis. Caspase 3-resistant PARP mutant increases rates of apoptosis in transfected cells. *Journal of Biological Chemistry* 1999; 274(33): 22932-22940. <https://doi.org/10.1074/jbc.274.33.22932>
- Bray F., Ferlay J., Soerjomataram I., Siegel RL., Torre LA., Jemal A. Global cancer statistics 2018: Globocan estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. *CA: A Cancer Journal for Clinicians* 2018; 68(6): 394-424. <https://doi.org/10.3322/caac.21492>

- Chen S., Rehman SK., Zhang W., Wen A., Yao L., Zhang J. Autophagy is a therapeutic target in anticancer drug resistance. *Biochimica et Biophysica Acta - Reviews on Cancer* 2010; 1806(2): 220-229. <https://doi.org/10.1016/j.bbcan.2010.07.003>
- Chen Y., Yu L. Autophagic lysosome reformation. *Experimental Cell Research* 2013; 319(2): 142-146. <https://doi.org/10.1016/j.yexcr.2012.09.004>
- Danial NN., Korsmeyer SJ. Cell death: Critical control points. *Cell* 2004; 116(2): 205-219. [https://doi.org/10.1016/S0092-8674\(04\)00046-7](https://doi.org/10.1016/S0092-8674(04)00046-7)
- Deng S., Shanmugam MK., Kumar AP., Yap CT., Sethi G., Bishayee A. Targeting autophagy using natural compounds for cancer prevention and therapy. *Cancer* 2019; 125(8): 1228-1246. <https://doi.org/10.1002/cncr.31978>
- Dixon RA., Ferreira D. Genistein. *XPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference* 2002; 60: 205-211. <https://doi.org/10.1016/B978-008055232-3.61820-3>
- Feng S., De Carvalho DD. Clinical advances in targeting epigenetics for cancer therapy. *The FEBS Journal* 2022; 289(5): 1214-1239. <https://doi.org/10.1111/febs.15750>
- Globocan. Database 2020. Erişim adresi: <https://geo.iarc.fr/>, Erişim Tarihi: 20.11.2021
- Grabacka MM., Gawin M., Pierzchalska M. Phytochemical modulators of mitochondria: The search for chemopreventive agents and supportive therapeutics. *Pharmaceuticals* 2014; 7(9): 913-942. <https://doi.org/10.3390/ph7090913>
- Gupta S., Hussain T., Mukhtar H. Molecular pathway for (-)-epigallocatechin-3-gallate-induced cell cycle arrest and apoptosis of human prostate carcinoma cells. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 2003; 410(1): 177-185. [https://doi.org/10.1016/S0003-9861\(02\)00668-9](https://doi.org/10.1016/S0003-9861(02)00668-9)
- Hanrahan AJ., Iyer G., Solit DB. Intracellular signaling. In *Abeloff's Clinical Oncology (Sixth Edit), Part I: Science and Clinical Oncology*. Elsevier 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-47674-4.00002-5>
- Hastak K., Gupta S., Ahmad N., Agarwal MK., Agarwal ML., Mukhtar H. Role of p53 and NF- κ B in epigallocatechin-3-gallate-induced apoptosis of LNCaP cells. *Oncogene* 2003; 22(31): 4851-4859. <https://doi.org/10.1038/sj.onc.1206708>
- Igney FH., Krammer PH. Death and anti-death: Tumour resistance to apoptosis. 2002; Volume 2; 277-288. <https://doi.org/10.1038/nrc776>
- Imani A., Maleki N., Bohlouli S., Sharifi S., Dizaj SM. Molecular mechanisms of anticancer effect of rutin. *Phytotherapy Research* 2020; 1-14. <https://doi.org/10.1002/ptr.6977>
- Jan R., Chaudhry GS. Understanding apoptosis and apoptotic pathways targeted cancer therapeutics. *Journal of Cardiovascular and Thoracic Research* 2019; 9(2): 205-218. <https://doi.org/10.15171/jcvtr.2015.24>
- Jemal A., Bray F., Ferlay J. *Global Cancer Statistics: 2011*. CA: A Cancer Journal for Clinicians 2011; 61(2): 69-90. <https://doi.org/10.3322/caac.20107>. Available
- Kalkavan H., Green DR. MOMP, cell suicide as a BCL-2 family business. *Cell Death and*

- Differentiation 2018; 25(1): 46-55. <https://doi.org/10.1038/cdd.2017.179>
- Karin M., Cao Y., Greten FR., Li Z. NF- κ B in cancer: from innocent bystander to major culprit. Nature Reviews Cancer 2002; Volume 2: 1-10. <https://doi.org/10.1038/nrc780>
- Khan N., Afaq F., Mukhtar H. Apoptosis by dietary factors: The suicide solution for delaying cancer growth. In Carcinogenesis 2007; 28(2): 233-239. <https://doi.org/10.1093/carcin/bgl243>
- Kitada S., Pedersen IM., Schimmer AD., Reed JC. Dysregulation of apoptosis genes in hematopoietic malignancies. Oncogene 2002; 21: 3459-3474. <https://doi.org/10.1038/sj.onc.1205327>
- Klaus A., Birchmeier W. Wnt signalling and its impact on development and cancer. Nature reviews cancer 2008; Volume 8: 387-398
- Lamartiniere CA., Cotroneo MS., Fritz WA., Wang J., Mentor-Marcel R., Elgavish A. Genistein chemoprevention: Timing and mechanisms of action in murine mammary and prostate. American Society for Nutritional Sciences, 2002; Table 1: 570-573.
- Law BYK., Mok SWF., Wu AG., Lam CWK., Yu MXY., Wong VKW., McPhee DJ. New potential pharmacological functions of Chinese herbal medicines via regulation of autophagy. In Molecules 2016; 21(3): 359-404. <https://doi.org/10.3390/molecules21030359>
- Lee MM., Gomez SL., Chang JS., Wey M., Wang RT., Hsing AW. Soy and isoflavone consumption in relation to prostate cancer risk in China. Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention 2003; 12(7): 665-668.
- Li M., Gao P., Zhang J. Crosstalk between autophagy and apoptosis: Potential and emerging therapeutic targets for cardiac diseases. International Journal of Molecular Sciences 2016; 17(3): 1-19. <https://doi.org/10.3390/ijms17030332>
- Li Y., Kong D., Bao B., Ahmad A., Sarkar FH. Induction of cancer cell death by isoflavone: The role of multiple signaling pathways. Nutrients 2011; 3(10): 877-896. <https://doi.org/10.3390/nu3100877>
- Li Y., Li X., Sarkar FH. Gene expression profiles of 13C- and DIM-treated PC3 human prostate cancer cells determined by cDNA microarray analysis. Journal of Nutrition 2003; 133(4): 1011-1019. <https://doi.org/10.1093/jn/133.4.1011>
- Li Y., Sarkar FH. Down-regulation of invasion and angiogenesis-related genes identified by cDNA microarray analysis of PC3 prostate cancer cells treated with genistein. Cancer Letters 2002; 186(2): 157-164. [https://doi.org/10.1016/S0304-3835\(02\)00349-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3835(02)00349-X)
- Liu RH. Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention: Mechanism of action. Journal of Nutrition 2004; 134(12 SUPPL.): 3479-3485. <https://doi.org/10.1093/jn/134.12.3479s>
- Lowe SW., Lin AW. Apoptosis in cancer. Carcinogenesis 2000; 21(3): 485-495.
- Martin GS. Cell signaling and cancer. Cancer Cell 2003; 4: 167-174.
- Meier P., Finch A., Evan G. Apoptosis in development. Nature 2000; 407(6805): 796-801. <https://doi.org/10.1038/35037734>
- Mishra S., Verma SS., Rai V., Awasthee N., Chava S., Man K., Kumar AP., Challagundla KB., Sethi

- G., Gupta SC., Buffett P., Centre NC. Long non-coding RNAs are emerging targets of phytochemicals for cancer and other chronic diseases. *Cellular and Molecular Life Sciences* 2019; 76(10): 1947-1966. <https://doi.org/10.1007/s00018-019-03053-0>.Long
- Moosavi MA., Haghi A., Rahmati M., Taniguchi H., Mocan A., Echeverría J., Gupta VK., Tzvetkov NT., Atanasov AG. Phytochemicals as potent modulators of autophagy for cancer therapy. *Cancer Letters* 2018; 424: 46-69. <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2018.02.030>
- Mukhtar H., Ahmad N. Green tea in chemoprevention of cancer. *Toxicological Sciences* 1999; 52(2 SUPPL.): 111-117. <https://doi.org/10.1093/toxsci/52.2.111>
- Nounou MI., Elamrawy F., Ahmed N., Abdelraouf K., Goda S., Syed-Sha-Qhattal H. Breast cancer: Conventional diagnosis and treatment modalities and recent patents and technologies supplementary issue: Targeted therapies in breast cancer treatment. *Breast Cancer: Basic and Clinical Research* 2015; 9(S2): 17-34. <https://doi.org/10.4137/BCBCR.S29420>
- Ouyang L., Shi Z., Zhao S., Wang FT., Zhou TT., Liu B., Bao JK. Programmed cell death pathways in cancer: A review of apoptosis, autophagy and programmed necrosis. *Cell Proliferation* 2012; 45(6): 487-498. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2184.2012.00845.x>
- Patra S., Bhol CS., Panigrahi DP., Prahara PP., Pradhan B., Jena M., Bhutia SK. Gamma irradiation promotes chemo-sensitization potential of gallic acid through attenuation of autophagic flux to trigger apoptosis in an NRF2 inactivation signalling pathway. *Free Radical Biology and Medicine* 2020a; 160: 111-124. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.06.022>
- Patra S., Mishra SR., Behera BP., Mahapatra KK., Panigrahi DP., Bhol CS., Prahara PP., Sethi G., Patra SK., Bhutia SK. Autophagy-modulating phytochemicals in cancer therapeutics: Current evidences and future perspectives. *Seminars in Cancer Biology* 2022; 80: 205-217. <https://doi.org/10.1016/j.semcancer.2020.05.008>
- Patra S., Panda PK., Panigrahi DP., Prahara PP., Bhol CS., Mahapatra KK., Padhi P., Jena M., Patil S., Patra SK., Bhutia SK. Terminalia bellirica extract induces anticancer activity through modulation of apoptosis and autophagy in oral squamous cell carcinoma. *Food and Chemical Toxicology* 2020b; 136: 111073. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2019.111073>
- Patra S., Pradhan B., Nayak R., Behera C., Panda KC., Das S., Jena M., Bhutia SK. Apoptosis and autophagy modulating dietary phytochemicals in cancer therapeutics: Current evidences and future perspectives. *Phytotherapy Research* 2021; 35(8): 4194-4214. <https://doi.org/10.1002/ptr.7082>
- Rahman MA., Hannan MA., Dash R., Rahman MH., Islam R., Uddin MJ., Sohag AAM., Rahman MH., Rhim H. Phytochemicals as a complement to cancer chemotherapy: Pharmacological modulation of the autophagy-apoptosis pathway. *Frontiers in Pharmacology* 2021; 12: 1-20. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.639628>
- Russo M., Spagnuolo C., Tedesco I., Russo GL. Phytochemicals in cancer prevention and therapy: Truth or dare? *Toxins* 2010; 2(4): 517-551. <https://doi.org/10.3390/toxins2040517>

- Ruvolo PP., Deng X., May WS. Phosphorylation of Bcl2 and regulation of apoptosis. *Leukemia* 2001; 15(4): 515-522. <https://doi.org/10.1038/sj.leu.2402090>
- Saylor PJ., Keating NL., Smith MR. Prostate cancer survivorship : Prevention and treatment of the adverse effects of androgen deprivation therapy. *Journal of General Internal Medicine* 2009; 389-394. <https://doi.org/10.1007/s11606-009-0968-y>
- Sebolt-leopold JS., Herrera R. Targeting the mitogen- activated protein kinase cascade to treat cancer. *Nature Reviews Cancer* 2004; 4: 937-947. <https://doi.org/10.1038/nrc1503>
- Shaw AS., Filbert EL. Scaffold proteins and immune-cell signalling. *Nature Reviews Immunology* 2009; 9: 47-56. <https://doi.org/10.1038/nri2473>
- Shi Y. Caspase activation: Revisiting the induced proximity model. *Cell* 2004; 117(7): 855-858. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2004.06.007>
- Si H., Liu D. Dietary antiaging phytochemicals and mechanisms associated with prolonged survival. *Bone* 2014; 25(6): 581-591. <https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2014.02.001>. Dietary
- Singh AK., Sharma N., Ghosh M., Park YH., Jeong DK. Emerging importance of dietary phytochemicals in fight against cancer: Role in targeting cancer stem cells. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2017; 57(16): 3449-3463. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1129310>
- Smith-Warner SA., Spiegelman D., Yaun SS., Albanes D., Beeson, WL., Van Den Brandt PA., Feskanich D., Folsom AR., Fraser GE., Freudenheim JL., Giovannucci E., Goldbohm RA., Graham S., Kushi LH., Miller AB., Pietinen P., Rohan TE., Speizer FE., Willett WC., Hunter DJ. Fruits, vegetables and lung cancer: A pooled analysis of cohort studies. *International Journal of Cancer* 2003; 107(6): 1001-1011. <https://doi.org/10.1002/ijc.11490>
- Stiewe T. The p53 family in differentiation and tumorigenesis. *Nature Reviews Cancer* 2007; 7: 165-168.
- Sun CY., Zhang QY., Zheng GJ., Feng B. Autophagy and its potent modulators from phytochemicals in cancer treatment. *Cancer Chemotherapy and Pharmacology* 2019; 83(1): 17-26. <https://doi.org/10.1007/s00280-018-3707-4>
- Surh YJ. Cancer chemoprevention with dietary phytochemicals. *Nature Reviews Cancer* 2003; 3(10): 768-780. <https://doi.org/10.1038/nrc1189>
- Tatum JL. Hypoxia: Importance in tumor biology, noninvasive measurement by imaging, and value of its measurement in the management of cancer therapy. *International Journal of Radiation Biology* 2006; 82(10): 699-757. <https://doi.org/10.1080/09553000601002324>
- Teh BT., Fearon ER. Genetic and Epigenetic alterations in cancer. In *Abeloff's Clinical Oncology (Sixth Edit)*. Elsevier 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-47674-4.00014-1>
- Torre LA., Bray F., Siegel RL., Ferlay J., Lortet-Tieulent J., Jemal A. Global cancer statistics, 2012. *CA: A Cancer Journal for Clinicians* 2015; 65(2): 87-108. <https://doi.org/10.3322/caac.21262>
- Tuorkey MJ. Cancer therapy with phytochemicals: Present and future perspectives. *Biomedical and*

- Environmental Sciences 2015; 28(11): 808-819. [https://doi.org/10.1016/S0895-3988\(15\)30111-2](https://doi.org/10.1016/S0895-3988(15)30111-2)
- Vousden KH., Lu X. Live or let die: The cell's response to p53. *Nature Reviews Cancer* 2002; 2(8): 594-604. <https://doi.org/10.1038/nrc864>
- Wang J., Yi J. Cancer cell killing via ROS: To increase or decrease, that is a question. *Cancer Biology and Therapy* 2008; 7(12): 1875-1884. <https://doi.org/10.4161/cbt.7.12.7067>
- Yahya EB., Alqadhi AM. Recent trends in cancer therapy: A review on the current state of gene delivery. *Life Sciences* 2021; 269: 119087. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2021.119087>
- Zhou Z., Sun X., Kang YJ. Ethanol-induced apoptosis in mouse liver: Fas- and cytochrome c-mediated caspase-3 activation pathway. *American Journal of Pathology* 2001; 159(1): 329-338. [https://doi.org/10.1016/S0002-9440\(10\)61699-9](https://doi.org/10.1016/S0002-9440(10)61699-9)



İnsan Sağlığındaki Eşsiz Hazine: Humik Asitler

Raşit Fikret YILMAZ^{1*}

¹Milli Savunma Üniversitesi Deniz Harp Okulu Temel Bilimler Bölüm Başkanlığı Kimya Anabilim Dalı, İstanbul

¹<https://orcid.org/0000-0001-5505-1727>

*Sorumlu yazar: rasiifikreyilmaz@gmail.com; rfyilmaz@dho.edu.tr

Derleme

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 04.07.2022

Kabul tarihi:21.11.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Humik asitler

İnsan sağlığı

Cilt problemleri

Deri hastalıkları

Genel sağlık

ÖZ

Sağlıklı yaşamın devamlılığını sağlamak ve yaşam kalitesini yükseltmek için kimyasal içeren ve sentetik ürünlerden ziyade doğal kaynaklara yönelim hızla devam etmektedir. Doğal besinlerin kullanımı, hastalıkların doğal yollarla tedavi edilmeye çalışılması geçmişten günümüze insanların her zaman ilgisini çekmiş ve minimum kimyasal kullanımı ile dışa bağımlılığın azaltılması için doğal kaynaklara yönelim ivme kazanmıştır. Bu amaçla insanlar doğal kaynak ve organik besin arayışına girmiştir. Bu kaynakların arasında ülkemizde oldukça fazla bulunan ama çok fazla bilinmeyen veya bilinmesine rağmen kullanımında tereddüt edilen gizli hazine humik asittir. Humik asitler klasik olarak tarım alanlarında organik gübre ve bitki besleme ajanı olarak kullanımlarıyla bilinse de çok yönlülüğü sayesinde endüstri, çevre, kozmetik ve biyotıp gibi alanlarda ham madde olarak kullanılmaktadır. Bu denli uygulama alanı bulabilen humik asitler, doğal kaynak olması nedeniyle hem günümüz endüstrisinde hem de birçok farklı alanda kullanılabilecek potansiyeldedir.

The Unique Treasure in Human Health: Humic Acids

Review Article

Article History:

Received: 04.07.2022

Accepted: 21.11.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Humic acids

Human health

Skin problems

Skin diseases

General health

ABSTRACT

In order to ensure the continuity of a healthy life and improve the quality of life, the trend towards natural resources rather than synthetic products containing many chemicals continues rapidly. Factors such as the use of natural foods and the treatment of diseases naturally have always attracted people's attention and factors such as the reduction of external dependence with minimum use of chemicals have accelerated the orientation towards natural resources. For this purpose, people are in search of natural resources and organic foods. Among these sources, which is quite a lot in our country but is not known or hesitated to be known and used, is humic acid. Although humic acids are known for their use as organic fertilizers in agricultural areas, they are used in fields such as industry, environment, cosmetics and biomedicines thanks to their versatility. Humic acids, which can find such application areas, have the potential to be used both in today's industry and in many different fields due to their natural resources.

To Cite: Yılmaz RF. İnsan Sağlığındaki Eşsiz Hazine: Humik Asitler. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1675-1706.

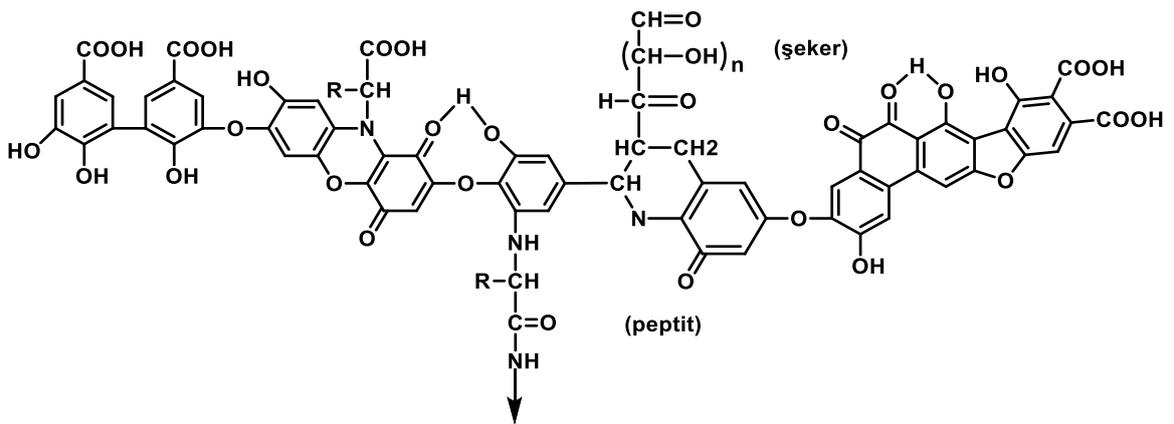
1. Giriş

Karada ve sulu ortamlarda bulunabilen humik maddeler, önemli organik karbon kaynaklarının başında yer almaktadır. Humik maddeler doğal yollarla oluşabilen, renkleri sarıdan siyaha değişen, yüksek moleküler ağırlıklı kompleks yapılar olarak tanımlanmaktadır (Sparks, 2003). Humik maddeler aynı

zamanda çürümüş doğal organik madde, gübre, turba, linyit, toprak organik madde, sediment ve su ortamında bulunan dönüştürülmüş organik maddelerle birleşmiş, belli bir şekli olmayan organik makromoleküller olarak da ifade edilmektedir. Humik maddeler metal ve organik moleküllere bağlanabilen, yüksek düzeyde yapısal değişkenliğe ve farklı moleküler boyutlara sahip olan maddelerdir (Meinelt ve ark., 2003; Adekunle ve ark., 2010).

Humik maddelerin (humatlar) bakteriler tarafından doğal olarak çürümüş bitki materyallerinden oluştuğu bildirilmektedir (Yörük ve ark., 2004; Wet ve Visagie, 2010). Humik maddeler (humatlar); humus, humik asit, fulvik asit, ulmik asit, humin ve bazı mineralleri (Al, Na, K, Fe, Ca, Mg, Mn, P, Cu, ve Zn) içerdiği bildirilse de (Kocabağlı ve ark., 2002; Yörük ve ark., 2004; Köksal, 2008; Badis ve ark., 2009; Wet ve Visagie, 2010;) pH'ın bir fonksiyonu olarak sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri esas alınarak işlevsel olarak humin, humik asit ve fulvik asit olmak üzere üç kısma ayrılmaktadır (Badis ve ark., 2009; Pettit, 2011) ve asit-baz çözünürlüklerine göre de tanımlanmaktadır (Hammock ve ark., 2003). Humik maddelerin katyon değişim bölgelerinin hidrojen iyonu ile doldurulması sonucu elde edilen madde "humik asit" olarak düşünülmektedir. Humik asitler, yeryüzündeki organik karbonun büyük bir bölümünü temsil ederler (Erol, 2011).

Humik asitler kolloidal maddelerdir ve kil gibi hareket etmektedirler. Humik asitler, farklı moleküler yapıları bünyesinde barındırmaktadır. Bu farklı moleküler yapılar, organizmadaki proteinlere benzeyen pek çok işlevsel grup birleşimini içermektedir (Morales ve ark., 2015; Ay, 2015; Anonymous, 2022a). Humik asitler moleküler yapı itibariyle büyük ve farklı fonksiyonel gruplara sahiptir. Humik asit yapısı şeker, peptit, aminoasit grubu içeren ve aromatik gruplarla bağ yapabilen alifatik bileşikli kompleks aromatik makromoleküller olarak tanımlanabilir (Tipping, 2002). Stevenson tarafından 1982 yılında belirlenen humik asit yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir (Stevenson, 1982).



Şekil 1. Stevenson tarafından önerilen humik asidin moleküler yapısı (Stevenson, 1982)

Humik asitler ile ilgili yapılan çalışmalar ve bu çalışmalar sonucunda elde edilen bu denli önemli ve etkili sonuçlar insanları, dolayısıyla sektörleri heyecanlandırmaktadır. Hayatını idame ettirecek kadar konfor ve ilaçlarla sağlanamayan tam iyileşme durumları insanları doğal ve beşeri ürünlere

yönlendirmektedir. Bu ürünlerden birisi de humik asitlerdir. Humik asitlerin çok yönlü etkisi ve birçok sektörde uygulama alanı bulması yapısında barındırdığı fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Humik asitlerin yapısında bulunan kuinonlar, yara iyileşmesi için yararlı olan ve fungisidal/bakterisit özelliklere sahip reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumundan sorumludur. Fenoller ve karboksilik asitler, nötr ve alkali ortamda proton içermedikleri için humik asitlerin anti-oksidan ve anti-inflamatuar özellikleri gibi çeşitli diğer işlevlerinden sorumludur. Özellikle humik asitlerin yapısındaki fenolik grupların varlığı, serbest radikal tutma kapasitelerinden dolayı anti-oksidan özellikler sağlar (De Melo ve ark., 2016). Böylelikle yapıda bulunan fonksiyonel grupların farklı bileşiklere bağlanarak bitki, hayvan ve insanlarda besin maddelerinin yararlılığını arttırabileceği ve metal toksitesini önleyebileceği öngörülmektedir. Bu çok yönlü etki tam olarak bilinmediğinden ve mekanizması aydınlatılmadığından humik asit denildiğinde akla ilk olarak tarımda kullanımı gelmektedir. Humik asitler birçok farklı alanda kullanılabilecek potansiyele sahip ürünlerdir (Jad'uttová ve ark., 2019). Humik asitler tamamen doğal bileşikler olmakla birlikte vücut direncini uyardığı ve fagositozis aktivitesini artırdığı bildirilmiştir (Simakova ve ark., 2021). Bu yüzden birçok hastalığı tedavi edebilme kapasitesi olan ve ülkemizde bulunan birçok humik madde kaynağı ilaç sanayi için önemli potansiyel olarak görülmektedir (Jacob ve ark., 2019). Humik asitlerin melanin benzeri UV korumasının yanında anti-viral, anti-inflamatuar ve anti-koagulan aktiviteleri gibi spesifik fiziksel ve farmakolojik etkilerinden dolayı, humik maddelerin tıpta, veteriner hekimlikte ve vücut bakımında kullanılması öngörülmüştür. Ancak humik asitlerin kaynağına ve saflaştırma yöntemlerine bağlı olarak olası toksik etkilerini hariç tutmak ve humik asit preparatlarının biyoyoumluluğunu kontrol etmek için uygun yöntemler gerektiği bildirilmiştir (Klöcking ve ark., 2009).

2. Humik Asitlerin Özellikleri ve Sağlık Üzerinde Etkileri

Humik asitler ile ilgili yapılan araştırmalar, humik asitlerin toprak humusunun bir parçası olduğunu ve yaşayan organizmalarda önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Fakat humik asitler topraklarda yeteri kadar bulunmamakta ve bitki beslemesinde bu maddeler bitkiye geçememektedir. Bunun neticesi olarak da humik asitler insan ve hayvan beslemesine yeterli düzeyde bulunmamaktadır. Yapılan bir araştırmada topraktaki humus miktarı %2'nin altına düştüğünde toprak, bitkinin ihtiyaç duyduğu humik asitleri yeterli bir şekilde bitkiye aktaramadığı rapor edilmiştir (Terratol, 2002). Doğadaki en büyük karbon rezervlerinden birine sahip olan humik asitler toprak, su, kompost, bitki, mantar ve mikroorganizma gibi birçok değişik kaynaktan meydana gelebilmektedir. Humik asitlerin polimerleri birçok özelliklere sahiptir. Hafif ağırlıklı organik maddeler gibi diğer biyopolimerle reaksiyona girme kabiliyeti mevcuttur. İnorganik bileşiklerle, özellikle de metallerle şelat kompleksleri yapabilmektedir. Toprak özütleri, özellikle humik asitler birçok metali bağlamaktadırlar. Bu yönleri ile humik asitler toprak ıslahında ağır metal kirliliğini bertaraf etmek için kullanılacak önemli bir ürün olarak

görülmektedir (Sönmez ve Alp, 2019; Guzeva ve ark., 2021). Ayrıca her ne kadar humik asitler öncelikle bitki büyümesini teşvik etmek için kullanılmış olsa da, insanlarda çeşitli hastalıkların tedavisi içinde uygulanmaya elverişli olduğu rapor edilmiştir (Van Rensburg, 2015).

Humik asitler, buldukları ortamda suda erimez ve biyolojik olarak aktif değildir. Ancak humik asitlerin, sodyum, potasyum ve azot gibi elementler ile oluşturdukları tuzlar (humatlar) suda eriyebilir ve biyolojik olarak aktiftir (Stevenson, 1982; İskender, 2012). Humik maddeler barındırdığı birçok fonksiyonel grup yanında serbest radikallere de sahip yapılardır (Yudina ve ark., 2011). Bundan dolayı küçük moleküllere hidrojen bağları ve polar olmayan etkileşimler sayesinde kolaylıkla bağlanabilmektedirler. Humik maddeler hem hidrofobik hem de hidrofilik özellik gösterirler ve minerallerin yüzeylerine tutunabilirler (Ghabbour ve Davies, 2001). Ayrıca humik asitlerin insanlarda mineral durumunu iyileştirdiği, toksik elementlerin emilimini engellediği ve atılımını iyileştirdiği klinik değerlendirmelerde bildirilmiştir (Murbach ve ark., 2020). Bu sebeplerle humik asitlerin diğer uygulama alanlarında olduğu gibi canlı vücudunda da olumlu etki gösterdiği ve toksik olmamalarından dolayı hem dahili hem harici kullanıma uygun olduğu bildirilmiştir (Klöcking ve Helbig, 2005; Jacob ve ark., 2019).

Humik asitler, geniş spektrumlu özellik göstermekte ve birçok uygulamada dikkat çekmektedirler, yapısında yer alan polifenoller ve polikarboksilik asitler biyolojik olarak aktif moleküller olmalarını sağlamaktadır. Kararlı hale getirilebilen humik asitler, insan hayatını olumsuz etkileyen diyabet, kanser, kalp-damar hastalıklarının tedavisinde kullanılması insanlık adına bir umut ışığı olmaktadır. Humik asitler, tıbbî uygulamalarda anti-mikrobiyal, anti-viral, anti-inflamatuar ve anti-neoplastik olarak kullanılmaktadır (Laub, 1999; Lown ve ark., 2006; Ting ve ark., 2010). Humik asitlerin insanlar ve hayvanlar üzerinde belirlenmiş biyokimyasal etkileri bulunmaktadır. Humik asitler, protein sentezinin artmasını (kan serumundaki albumin ve total immunoglobulin artışı) ve östrojen hormonunun uyarılmasını sağlarlar (Stepchenko ve ark., 1991). Ayrıca yumurta ve kabuklu deniz hayvanlarında yağda, karaciğerde, beyinde ve salgı organlarında sıkça rastlanan araşidonik asidin artışının ve lökotrienler, prostaglandinler ile tromboksanlar gibi iltihaba sebep olan sinyallerin engellenmesine yardımcı olurlar (Klöcking ve Helbig, 2005). Humik asitlerin yapısında yer alan polifenoller ve polikarboksilik asitler biyolojik olarak aktif moleküller olmalarını sağlamaktadır (Oyüryüz ve Gürel, 2012).

2.1. Humik asitler ile yapılan çalışmalar ve güvenilirlik

Humat ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar tohumda germinal dokunun büyümesi üzerine odaklanmıştır (Yörük ve ark., 2004). Humatların hayvan beslemesinde yem katkı maddesi olarak kullanımı güncel bir konudur ve çok kısa bir geçmişe sahiptir (Kocabağlı ve ark., 2002; Yörük ve ark., 2004). Bugüne kadar humik maddelerin pozitif etkisi hakkında yayınlanan bilgilerin çoğu humik asit ile ilgilidir (Wet ve Visagie, 2010). Humik asit buzağılarda bağışıklık sistemini geliştirmek, kedi ve

köpeklerin sindirim bozukluğunu tedavi etmek ve yem dönüşüm verimliliğini artırmak için kullanılmıştır. Son yıllarda ise kümes kanatlılarının yem ve sularına ilave edilerek büyümeyi teşvik etmek için kullanılmıştır (Kocabağlı ve ark., 2002; Yörük ve ark., 2004). Bu amaçla; humat ve humik asitlerin kanatlılarda canlı ağırlık artışını, yem tüketimini, yemden yararlanma oranını iyileştirdiği ve hastalıklara karşı daha fazla direnç gösterdikleri rapor edilmiştir (Köksal, 2008). Ayrıca humik asitlerin broyler civcivlerinde ölüm oranını ortadan kaldırdığı (Karaoğlu ve ark., 2004), yumurta tavuklarında yem tüketimi ve yemden yararlanma üzerine önemli bir etkide bulunduğu, yem dönüşüm oranı ile yumurta üretimini ve yumurta ağırlığını artırdığı (Küçükersan ve ark., 2005), büyüme periyodu boyunca broyler performansı üzerinde büyüme ve yem dönüşüm oranı bakımından oldukça yararlı olduğu (Kocabağlı ve ark., 2002), yine broylerde içme suyuna ilavesi canlı ağırlık artışını ve yem tüketimini artırdığı (Öztürk ve Coşkun, 2006), yemden yararlanmayı artırarak performans üzerinde ölçülebilir bir etkiye sahip olduğu (Ghahri ve ark., 2010; Öztürk ve ark., 2010), ayrıca geç yumurtlama dönemindeki yumurtacı tavuklarda yumurta üretimini artırdığı, ölüm oranını ve yem dönüşüm oranını azalttığı (Yörük ve ark., 2004) ve yine yumurtacı tavuklarda yumurta kabuk mukavemetini artırabileceği (Öztürk ve ark., 2009) yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur.

Toksik minerallerin emilimi ile ilgili yapılan bir çalışmada ise piliç başına günde 0,02 mg civa uygulandığında aynı organlarda civa miktarının %20-25 azaldığı rapor edilmiştir (Zralý ve ark., 2008a). Aynı grubun farklı bir çalışmasında ise humik asit ilave edilen gruplardaki (500 mg/tavuk/gün + 1,42 mg kurşun) piliçlerin kontrol grubuna göre karaciğer, böbrek, kas ve kemik dokularında kurşun miktarının %30-50 azaldığı belirlenmiştir (Zralý ve ark., 2008b). Farklı organlarında deneysel çinko birikimi sağlanan etlik piliçlerde, dokulardaki çinko birikimi üzerine humik asit ilavesinin etkili olmadığı fakat deney ve kontrol grupları arasında kolesterol, laktat ve kalsiyum miktarlarının önemli düzeyde etkilendiği belirlenmiştir (Herzig ve ark., 2009).

Humik asitler hakkında farklı alanlarda birçok çalışma yürütülmektedir. Humik asitler tüm topraklarda, bitkilerde ve hayvanlarda bulunmaktadır. Besin zincirinin doğal bir parçası olan humik asitler tüm canlılarda bulunan güvenli maddelerdir. Hayatımızın bir parçası olan humik asitler yaşayan organizmaların metabolizmalarında yer alırlar. Ayrıca humik asitler mineral transferini sağlarlar ve ölü maddelerin besin maddelerine dönüştürülmesinde rol oynarlar. İnsanlarda ve hayvanlarda yapılan birçok çalışma ve ortaya konulan sonuçlar humik asitlerin güvenli ve steril maddeler olduklarını ispatlamıştır (Thiel ve ark, 1981; Lotosh, 1991; Laub; 1998; Laub, 1999; Islam ve ark., 2005).

Moskova Drepropetrovsk Tarım Enstitüsündeki bilim adamları; pato-histolojik ve histo-kimyasal yöntemlerle humatın kan, kardiyovasküler sistem, endokrin sistem ve diğer hayati öneme sahip organlar açısından zararsız olduğunu ve doğal olarak oluşan humik asitlerinin toksisitesinin oldukça düşük olduğunu belirlemişlerdir (Thiel ve ark., 1981; Laub, 1998; Islam ve ark., 2005). Ayrıca humik asitlerin alerjik reaksiyonlara ve diğer ilaçlara bağlı olarak gelişen anafilaksiye sebebiyet vermediği

ortaya konulmuştur. Bu sebeple humik asidin oluşturduğu zehirlenme riskinin oldukça düşük olduğu bildirilmiştir (Terratol, 2002, Islam ve ark., 2005).

Humik asitler birçok hastalığı tedavi etmek için uzun yıllardır kullanılmaktadır (Van Rensburg, 2015). Yapılan bir çalışmada *Pilayella littoralis* bitkisinden humik asit eldesi gerçekleştirilmiştir (Ghabbour ve ark., 1994). Ayrıca, insan ve hayvanların midesinde de doğal yaşamın bir parçası olarak humik asit bulunduğunu tespit etmişlerdir (Khairy ve Ziechmann, 1981; Khairy ve ark., 1996). Humik asitler kolaylıkla kanla birlikte sirküle olabilmekte ve karaciğerde metabolize olmaktadır (Cagin ark., 2016). Yapılan bir çalışmada demir alan deneklerde belirgin doku hasarı görünürken, humik asit + demir alan grupta histopatolojik bir değişiklik gözlenmediği rapor edilmiştir. Ayrıca humik asidin lipid peroksidasyon ürünleri ve anti-oksidan sistem üzerinde bazı etkileri olduğu bildirilmiştir. Humik asitlerin malondialdehiti (MDA) artırarak ve toplam süperoksit dismutaz (SOD), glutatyon peroksidaz (GPX), katalaz aktivitesi (CAT), glutatyonu (GSH) azaltarak demirin, oksidatif stres yoluyla hücre zarlarındaki nükleik asitleri, lipidleri ve proteinleri etkileyerek ROS ve lipid peroksidasyon ürünlerinin artmasına neden olduğu gözlenmiştir (Cagin ve ark., 2016). Hayvanlara ağız yoluyla verilen humik asitler, vücutta bulunan ve vücuda giren ağır metallerin zararlarını azalttığı ve tarım ilaçlarının olumsuz etkilerini yok edebildiği belirtilmiştir. Bu nedenle humik asitlerin sadece tarımda değil, insan ve hayvan beslenmesinde de kullanılabilir potansiyele sahip olduğu bildirilmiştir (Ridwan ve ark., 1978; Arafat ve ark., 2017). Yapılan farklı çalışmalarda humik asitlerin canlılar tarafından kullanılmasında herhangi bir risk olmadığı, hamilelik durumu dahil olmak üzere, hayvanlarda hem hastalıklara karşı koruyucu hem de şifalı bir etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir (Golbs ve ark., 1982; Van Rensburg ve ark., 2007).

Humik asitlerin ilginç özelliklerinden birisi de patojen bakterilerin ve küflerin büyümesini engellemesidir. Bu sayede mikotoksinlerin seviyesi azalmakta ve bağırsak sağlığı korunabilmektedir (İskender, 2012). Humik asitler mide bağırsak dostudur. Epitel mukoza membranında enfeksiyonlara ve toksinlere karşı koruyucu film tabakası oluşturarak mide bağırsak sağlığının devamlılığını sağlar (Islam ve ark., 2005; Bahadori ve ark., 2017). Böylelikle toksik metabolitler emilemez. Enfeksiyondan sonra hayvansal kaynaklı besinlerdeki zararlı maddelerin oluşmasını ya da artık maddelerin yeni besinlere çevrilmesini humik asitler ya tamamen engellemekte ya da azaltmaktadır. Ayrıca humik asitler bağırsak yoluyla aşırı su kaybını önlemeye de yardımcı olur (Islam ve ark., 2005). Atlarda, geniş getiren hayvanlarda (ruminantlar), domuzlarda ve kümes hayvanlarında oral dozlarda 500-2000 mg/kg canlı ağırlıkta ishal, hazımsızlık ve akut zehirlenmelerin tedavisinde humik asitlerin kullanıldığı rapor edilmiştir (İskender, 2012).

Humik asitler embriyo-toksik değildir (Thiel ve ark., 1981). Yapılan çalışmalarda doğal yolla oluşan ve doğal yollarla elde edilen humik asitlerin toksik özelliğinin yok denecek kadar az olduğu belirlenmiştir. Farelerde öldürücü doz (LD50) değeri 11500 mg/kg ca (canlı ağırlık) olarak bulunmuştur. Farelerde deriden veya mukoza zarından ve tavşanlarda karın zarından 163,5–205,8

mg/kg ca verildiğinde zehirli olduğu tespit edilmiştir. Zehirlilik etkisini görebilmek amacıyla fareler üzerinde yapılan çalışmalarda 100 mg/kg ca/gün konsantre humik asit ve onun sodyum tuzları 30 gün boyunca verilmiştir. Verilen oral doz seviyelerinin farelerin hareketlerinde herhangi bir olumsuz tavra ve klinik rahatsızlıklara sebebiyet vermediği görülmüştür. Köpeklerde yapılan çalışmalarda ise 300 mg/kg olarak verilmiş ve 90 günlük uygulama sonucunda aynı sonuçlar elde edilmiştir (Murbach ve ark., 2020). Miktarlar değiştirilerek yapılan uygulamada ise 90 gün süreyle 1000 mg/kg ca/gün olarak yem ile birlikte verilen konsantre humik asitlerin fare ve tavşanların gastrointestinal bölgesindeki pH değerlerinde olumsuz bir etki yapmadığı görülmüştür. Konsantre humik asit ve sodyum humat sırasıyla 50-150 mg/mL ve 500-15000 mg/mL dozlarda kullanılmasına rağmen çift insan fibroblastında veya bebek hamster ve tavşanların böbrek hücrelerinde ani değişim ve sapmaların oluşmasına sebebiyet vermediği bulunmuştur. Uygulanan her iki formülün %0,1-%0,5'lik kısımlarında metabolik aktivasyonun varlığında ve yokluğunda *Salmonella typhimurium* TA98 ve TA100'da mutajenik harekete neden olmadığı görülmüştür. İlgili rapor humik asitlerin mutajenik olmadığını ortaya koymaktadır (EMEA, 1999). Humik asitlerin zehirli maddeleri ve mutajen molekülleri adsorplama kapasitesi onların anti-toksik ve dezmutajenik etkilerinin bir nedeni olabilmektedir (Sato ve ark., 1987). Ayrıca kanatlı hayvanların yemlerine ve sularına ilave edilen humatların herhangi bir yan etki yapmadığı aksine büyümeyi desteklediği farklı çalışmalarda gözlemlenmiştir (Bailey ve ark., 1996; Shermer ve ark., 1998; Eren ve ark., 2000).

Kalıntı çalışmalarında otuz gün süreyle domuzlara (500 ve 2000 mg/kg ca/gün) ve koyunlara (1000-2000 mg/kg) konsantre humik asit (16:1 oranında) uygulaması yapılmıştır. Çalışma sonunda yapılan fotometrik analizlerde domuz ve koyunların kan plazmasında, kaslarında, karaciğerinde ve böbreklerinde humik asit görülmemiştir (Van Rensburg ve ark., 2010). Laub Biochem tarafından yürütülen çalışmalarda ise humik asitlerin sitotoksik olmadığı ispatlanmıştır. Toksikite çalışmalarında toplam güvenlik seviyesinin 50 mg/kg ca düzeyinde olduğu ve 20-2000 ppm civarındaki konsantrasyonlarda ise yeterli etkiye ulaştığı bulunmuştur (Laub, 1999). Ayrıca farklı bir toksisite çalışmasında, potasyum humatın insanlarda günlük 1 g/kg dozuna kadar güvenli olduğu, fulvik asidin ise yetişkin başına günlük 1,8 g dozuna kadar insanlarda güvenli olduğu bildirilmiştir (Van Rensburg, 2015). Bu sonuçlar humik asitlerin geniş bir aralıkta etki gösterdiğini ve zehirli olmadığını ispatlamaktadır.

Yürütülen farklı bir çalışmada humik asitler ile farelerde karaciğer dokusunun yenilenmesi süreci gözlemlenmiştir. Hepatektomi ile karaciğerin 2/3'ü alınan farelerde humik asitlerin 20 mg/kg ca/gün dozlarda kısa süreli uygulaması ile ornithine (büyüme hormonu) dekarboksilaz hareketinin engellendiği görülmüştür. Ayrıca bu uygulamada genel olarak karaciğerin onarma kabiliyetinde azalmaya, DNA, RNA ve spermidin eldesinde düşüşe sebebiyet vermediği gözlemlenmiştir. Yapılan uzun süreli uygulamada ise humik asitlerin ornithine dekarboksilazı uyardığı, toplam karaciğer ağırlığında artış sağladığı, RNA ve DNA seviyeleri kadar spermidin ve histamin miktarında da artış

sağladığı tespit edilmiştir. Poliamin biosentezini engelleyen humik asitler bu olumlu sonuçlara sebebiyet vermiştir (Maslinski ve ark., 1993). Turba kaynaklı humik asitler, 40-360 µg/mL konsantrasyonlarda farelere verildiğinde karaciğer mitokondrisinde solunumu uyardığı görülmüştür. Ayrıca yapılan *in vitro* çalışmalarda mitokondride oksidatif fosforilasyon verimini 40-400 µg/mL konsantrasyonlarda artırdığı tespit edilmiştir (Visser, 1987).

Humik asitler sitokin üretimini uyarır (Junek ve ark., 2009). Ayrıca humik asitlerin nötrofilik granülositlerde proinflamatuvar tümör nekroz faktörünü (TNF-α) ve interlökin-1 beta (IL-1b) salınımını uyardığı bildirilmiştir (Zeck-Kapp ve ark., 1991; Riede, 2000; Rizon, 2016). Ingot ve ark. (1993) ise insan periferik kan lökositlerinde TNF-α ve interferonu indüklediğini rapor etmişlerdir (Ingot ve ark., 1993). Tümör nekrozun uyarılması açık yaraların iyileşmesini hızlandırmaktadır. Bu durum humik asitlerin krem, jel veya merhem formlarında işlenerek açık yaralarda kullanılabilecek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Humik asitlerin iyileştirici etkisi hücreyi bir kalkan gibi koruyarak ya da bir zarf gibi yapışarak gerçekleşmektedir. Fagositözu da arttıran bu işlemle virüsün, mikrobiyal maddelerin ve bakterilerin hücre duvarını parçalamakta ve sitoplazmayı boşaltmaktadır. Bu sayede humik asiti uygulayan veya kullanan kişiler rahatlamakta, enerji kazanmakta ve sahip olduğu herhangi bir hastalığın etkisinden kolayca kurtulabilmektedir (Joone ve Van Rensburg, 2004; Van Rensburg ve Naude, 2009).

Humik asitler zehirli maddeler değildir. Özellikle doğal humik asitlerin zehirliliği yok denecek kadar azdır (Thiel ve ark., 1981). Humik asitler iltihaplanmaları veya enfeksiyonları önleme kabiliyetine sahiptir ve bu yüzden yıllardır “koca karı” ilacı olarak hemen hemen her sağlık probleminin giderilmesi için kullanılmıştır (Achard, 1786). Laub Biochem tarafından da en geniş spektrumlu antiviraller olarak nitelendirilen humik asitler tüm virütik hastalıklara karşı oldukça etkilidir (Sydow ve ark., 1986; Laub, 2000). Özellikle Koksaki A9, HSV-1, HSV-2, HIV, grip virüsü tip A ve grip virüsü tip B gibi durumlarda humik asitlerin etkinliği oldukça yüksektir (Thiel ve ark., 1977; Klöcking ve ark., 1978; Mentel ve ark., 1983; Hils ve ark., 1986; Cushman ve ark., 1991; Laub, 2000; Klöcking ve ark., 2002). Bu sebeplerle ilaçlara alternatif olarak humik asitler, virüslerin sistemden uzaklaştırılmasında kullanılabilecek potansiyelindedir (Laub, 2000).

2.2. Humik asitlerin anti-mikrobiyal özellikleri

Humik asitler anti-mikrobiyal özelliğe sahip olduğu için vücut içerisinde zararlı mikroorganizmaları baskımlarken faydalı mikroorganizmaları teşvik edecek şekilde etki göstermektedir (Riede ve ark., 1991). Humik asitler birçok bakteri ve mantar türüne karşı da etkili ve faydalı bir önleyicidir (Ansorg ve Rochus, 1978). Ayrıca enzimatik sentezli humik asitlerin enzimatik olmayanlara göre Herpes simpleks virüs (HSV) Tip 1 ve Tip 2’yi çok etkin bir şekilde tedavi ettiği görülmüştür (Thiel ve ark., 1984; Klöcking ve ark., 2002). Humik asit tuzları mide bağırsak problemlerinde oldukça etkin bileşiklerdir. Özellikle sindirim için en uygun pH’ı ayarlayarak patojenlerin çoğalmasını engellemekte

başarılı olan humik asit tuzları aynı zamanda sindirim kanalında mikroorganizma popülasyonunu dengelemekte ve uygun pH'ı ayarlayarak protein sindirimini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca uygun pH ayarlaması sayesinde yemden yararlanma oranının ve yumurta kalitesinin de arttığı rapor edilmiştir (Skinner ve ark., 1991; Thomson ve Hinton, 1997; Islam ve ark., 2005). Humik asitler mikroorganizmaların özellikle protein ve karbonhidrat metabolizmalarına katalitik olarak etkiler. Bu sayede bakteri ve virüslerde direkt olarak tahrip edici etki oluştururlar. Humik asitler ayrıca hücre bağışıklığını da uyarmaktadır. Humik asitlerin kanser yapıcı potansiyeli yüksek olan ve DNA'yı olumsuz etkileyen papilloma virüsü-HPV'yi önlediği ve rahim ağzı iltihabında da etkili olduğu bildirilmiştir (Woyton ve ark., 1993). Humik asitler heparin (kan inceltici bir ilaç) gibi durum sergilemektedir. Ayrıca humik asitler östrojen gibi bir özellik gösterebilmektedir. Bu nedenle, humik asitler, rahim kanserinde kullanılabilir yapılarıdır (Klöcking ve ark., 1983; Laub; 1999; Demir Aktaş, 2019).

2.3. Humik asitlerin anti-viral ve anti-kanserojen özellikleri

Birçok anti-viral madde gibi sitotoksik etkileri incelenen humik asitler, 1-9 mg/mL dozaj uyguladığında akvuyarda hücre zehirlenmelerinin gerçekleşmediği bildirilmiştir (Thiel ve ark., 1980). Ayrıca metal bağlayıcı bir protein olan MT-2 hücreleri için sentetik humik asitler 600 mg/mL uygulanmıştır (Schneider ve ark., 1996). Doğal yollarla oluşan humik asitlerden yapılan ilaçların kanserojene ve mutasyona sebep olmadıkları bildirilmiştir (Sato ve ark., 1986; Koziorowska ve Anuszevska, 1994). Humik asitler günlük 5-50 mg/kg ca dozda doğum öncesi uygulandığında bile embriyo-toksik ve teratojenik olarak olumsuz sonuçlara rastlanmamıştır (Golbs ve ark., 1982, Juszkiwicz ve ark., 1993).

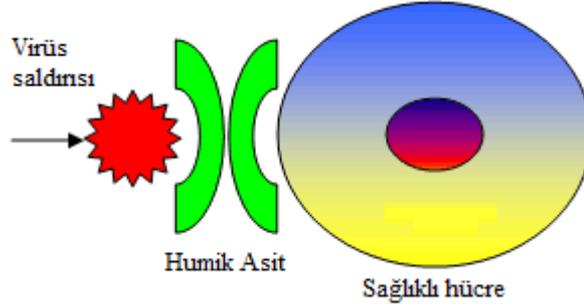
Doğal ve sentetik humik asitler hakkında yapılan çalışmalar çok önem arz etmekle birlikte kanamanın durdurulmasında ve kan kaybının önlenmesinde başarılı olduğu tespit edilmiştir (Klöcking, 1991a). Tromboflebit (kanda pıhtı ve iltihap oluşması) tedavisinde humik asitlerin anti-koagulant özelliği ile başarı sağlandığı rapor edilmiştir (Klöcking, 1994). Klöcking ve ark. (1999) bir başka çalışmada ise seyreltik humik maddeyi (0,5–6,2 mg/L) trombinin (kanı pıhtılaştırıcı proteinin) oldukça güçlü bir baskılayıcısı olarak kullanıldığı bildirilmiştir (Klöcking ve ark., 1999). Heparin, pentosanpolisülfat gibi polianyonik bileşiklerle karşılaştırıldığında, humik asidin anti-koagulan etkisinin daha az belirgin olduğu bulunmuştur (Markwardt ve Klöcking, 1977; Klöcking ve ark., 1999). Lotosh yaptığı çalışmalarda kontrol grubu ile humat uygulanmış grubu karşılaştırdığında eritrosit sayısı ve hemoglobin seviyelerinin normal seviyede olduğunu bildirmiştir. Bunun yanında diğer gözlemlerinde eritrositlerin daha fazla oksijen taşıdığını ve bireyin kendini birkaç gün boyunca mutlu ve zinde hissettiğini rapor etmiştir (Lotosh, 1991). Çetin ve ark. (2006) araştırmalarında humik asidin eritrosit sayısı ve hemoglobin miktarlarında artışa neden olduğunu belirtmişlerdir (Çetin ve ark., 2006). Humat katkılı yemle beslenen farelerde yapılan gözlemlerde ise kan serumu total kolesterol, total lipid ve

glukoz düzeylerinin düştüğü; lipoprotein, globulin, hemoglobin, hematokrit değeri ve eritrosit sayısının arttığı tespit edilmiştir (Banaszkiewicz ve Drobnik, 1994; Tunç, 2007). Humik asidin bu etkisi, demir veya globülin miktarının artmasına bağlanmaktadır (Çetin ve ark., 2006). Ayrıca, yemlerine humat eklenen sığırlarda hemoglobin düzeyinin arttığı, demir ve çinkonun hücre membranından geçişlerinin kolaylaştığı ve demir emiliminin arttığı belirtilmektedir (Visser, 1973; Fuchs ve ark., 1990; Trckova ve ark., 2005; Anonymous, 2019). Humatlarla beslenen ineklerden doğan buzağuların kontrol grubuna kıyasla dört ay içinde %13,4 daha fazla ağırlığa sahip olduğu ve humatlarla beslenen boğa buzağularında ise kontrol grubuna göre %21,2 vücut ağırlığı artışı olduğu rapor edilmiştir. Humatla beslenen her iki gruptaki hayvanların hematolojik verileri, hemoglobin düzeylerinin %11,5, fosfor düzeylerinin %6,7, albümin düzeylerinin %24,3 ve globülin düzeylerinin %32 arttığını göstermiştir. Piliçlerde ise humatlı yemlerin albümin değişiminin sentetik fazını aktive ettiği tespit edilmiştir (Anonymous, 2019). Humik asitler demir tutulumu artırdığından demir eksikliğine bağlı anemilerde kullanılabileceği bildirilmektedir (Fuchs ve ark., 1990). Humatlar, heterofilleri aktifleştirebilirler ve bu sayede bakteriyel enfeksiyonlardan korurlar. Bu özelliği sayesinde bu enfeksiyonlara karşı ölüm hızını azaltabilecek potansiyelde olduğu düşünülmektedir (Dabovich ve ark., 2003).

Serviks kanseri üzerine yapılan bir araştırmada, humik asitlerin HeLa hücreleri üzerinde anti-kanserojenik etkisi olduğu, normal hücrelerde ise sitotoksik etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Humik asitlerin kaspaz enzim aktivasyonunun artırarak ve mitokondri membran potansiyelini azaltarak anti-kanserojen etkisini ortaya koyduğu aynı çalışmada bildirilmiştir (Demir Aktaş, 2019). Serviks kanseri kadınlarda görülen en yaygın kanser türlerinden biridir (Paavonen ve ark., 2009). Tekrar eden Human Papillom Virüsü (HPV) yüksek riskli enfeksiyonlar, genetik faktörler ve yaşam koşulları serviks kanserine yakalanma riskini kat kat artırmaktadır (Hseu ve ark., 2009). Humik asitlerin virüsler üzerindeki etkileri göz önünde tutularak uygun dozajda ve düzenli bir şekilde humik asitin vücuda alınması ile öncelikle HPV'ye yakalanma riskinin azalması ve buna bağlı serviks kanserinin önüne geçileceği düşünülmektedir (Demir Aktaş, 2019).

Humik asitlerin anti-viral mekanizması ile ilgili yapılan çalışmada viral replikasyonu baskıladığı, enfekte olan ve olmayan hücreler arasındaki hücre füzyonunu inhibe ettiği ve T hücrelerini güçlendirdiği rapor edilmiştir (Zanetti, 2004). Laub (2000), özellikle grip ve viral kanamalı ateşli hastalıklarda elde ettiği sonuçlarda humik asitlerin, geniş spektrumlu anti-viral etkinliğinin yanı sıra toksik olmadığını bildirmiştir (Laub, 2000). Bu çalışmalar humik asitlerin tüm virütik hastalıklarda kullanılabileceğini ispatlamaktadır. Virüsler, onların sağlıklı hücreye bağlanmasını sağlayan bir reseptör bağlayıcı protein içerir. Bu protein virüsü kapsüller ve bağışıklık sisteminden gelen saldırılara karşı dirençli hale getirir (Anonymous, 2022a). Humik asitlerin ise sağlıklı hücreye giren veya yapışan virüsü engelleyecek şekilde hareket ettiği düşünülmektedir. Virüsler, yeni virüslerin oluşması için hücrenin DNA'sına girmeden bölünmekte ve kopyalama yapamamaktadır. Humik asitlerin burada, bir

virüs partikülünü tutarak yenilerinin oluşmasını engelleyecek şekilde görev yaptığı ve böylelikle enfeksiyonu bloklamış olduğu öngörülmektedir (Şekil 1), (Laub, 2000; Anonymous, 2022b). Ayrıca humik asitler HIV gp120 gibi virütiklere kolaylıkla bağlanabilirken hücresel alıcılara ileri derecede bağlanmasını da önlemektedirler. Humat bileşikleri humik asitler ile benzer özelliklere sahiptir. Humik asitler gibi humat bileşikleri de HIV-1 tipi enfeksiyonların oluşmasını kolaylıkla önleyebilmektedir (Laub, 2000, Zanetti, 2004). Yapılan *in vitro* çalışmalarda sentetik ve doğal humatlar 25 µg/mL dozlarda hücre zehirlenmesine sebep olmadığı ve HIV-1'i engellediği görülmüştür. Yine aynı çalışmada humatlarla karşılaştırmak amacıyla AIDS tedavisinde kullanılan anti-viral bir ilaç olan azidotimidin (AZT) kullanılmış ve 60 µg/mL'de HIV-1'i önlediği görülmüştür (Laub, 2000). Bu sebeple humik asitlerin, AZT yerine kullanılabilir alternatif bir ürün olabileceği öngörülebilmektedir. Ayrıca humik asitlerin viral füzyon inhibisyon mekanizması ile domuz gribi, kuş gribi, Batı Nil Virüsü gibi virüsleri engellediği düşünülmektedir (Laub, 2000).



Şekil 1. Humik asitin bir virüs partikülünü bloklaması (Anonymous, 2022b)

2.4. Humik asitlerin bağışıklık sistemine etkileri

Humik asitler serbest radikal yok edicisi olarak da görev yapmaktadır. Serbest radikaller eşlenmemiş elektron bulundurdukları için kararsızdır. Canlılarda serbest radikallerin yoğunluğunun artması yapısal bozukluklara sebep olabilmektedir (Karabulut ve Gülay, 2016). Serbest radikallerin kendi üzerlerinden birçok elektron alıp vermesi bir dengesizliğe sebep olmaktadır. Serbest radikaller sağlıklı ve canlı hücreler için çok tehlikeli olup DNA kırıklarına ve çeşitli kanser türlerine sebep olabilmektedir. Humik asitler, vücudun immun sisteminin uyarılmasını ve fagositik aktivitenin artışı sağlamaktadır (Köksal, 2008). Humik asitler lenfositlerle birlikte bağışıklık sisteminde önemli rol oynayan ve antikor üretimini sağlayan timüs bezini uyarır (Laub, 2000). Ayrıca, makrofaj ve T-hücrelerinin üretim ve aktivasyonlarını da artırır. Humik asitlerin farelerde timüs morfoloji ve aktivitesinde değişikliklere sebep olduğu belirtilmiştir (Madej ve ark., 1993). Lotosh, humatların spesifik olmayan hastalıklara karşı direnç artıran bir ilaç olduğunu ifade etmiştir (Lotosh, 1991). Yapılan bir çalışmada, humik asitlerin *E.coli*'ye karşı hayvanların savunma mekanizmasını geliştirdiği ayrıca ishal ve diğer sindirim bozukluklarını da azalttığı bildirilmiştir (İskender, 2012).

İnsanlarda bağışıklık sistemini destekleyen önemli maddelerden biri olan humik asitler için farklı değerlendirmeler yapılmıştır. Kaliforniya Üniversitesi (UCI) Tıp Fakültesinde bir immünoloji doktoru Daryl See, insan metabolizmasında yer alan humatlar ile şekerler arasında olağanüstü bir mekanizma olduğunu söylemiştir (Terratol, 2002). Ayrıca, enfeksiyonlara bağlı olarak oluşan radyasyon hastalığı, ölü hücrelerin oluşmasına neden olurken aynı zamanda da bağışıklık sistemini uyarmaktadır. Humik asitler ile bağışıklık sisteminin önceden uyarılması hem enfeksiyonların azalmasını hem de ölü hücrelerin tanınmasını sağlar. Baylor Tıp Fakültesinin şu anda humik asitlerin yanıklarda ve enfeksiyonları azaltmak üzere doz araştırmalarına devam ettiği bilinmektedir (Terratol, 2002).

Humik asitler bağışıklık sistemini güçlendirdiği için Rusya'da radyasyon maruziyeti sebebiyle oluşan hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Terratol, 2002). Ölümcül dozlarda Co-radyasyona uğramış melez farelere verilen sodyum humat, farelerin en yüksek ortalama ömrünü uzattığını göstermiştir (Pukhova ve ark., 1987; Terratol, 2002). Yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda humik asitlerin canlıların bağışıklık sistemini güçlendireceği ve serbest radikallere karşı koruyarak kansere yakalanma oranlarını düşürecek potansiyele sahip olacağı düşünülmektedir.

2.5. Humik asitlerin kalp-damar sağlığına etkileri

Humik asitler kalp-damar sağlığını koruyacak ve bunun yanında insanlara daha sağlıklı bir yaşam sunacak potansiyele sahiptir. Dünya çapında yılda 17 milyon insan kalp-damar problemlerinden dolayı yaşamını yitirmektedir (Anonymous, 2022d). Sadece Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'de 2021 yılı için bu rakam 693 binlerdedir (Anonymous, 2022e). Türkiye'de ve diğer ülkelerde de bu durum pek farklı değildir (Anonymous, 2022f). Kalp-damar probleminin gelişmesi ile alakalı risk faktörleri arasında şişmanlık, yüksek kan basıncı, şeker hastalığı, sigara ve anti-oksidan korumasının azalması sıralanabilir. Çeşitli nedenlerle damar yapısının ve kan akımının bozulması, kan dolaşımının olumsuz etkilenmesi kalp ve damar hastalıklarına neden olmaktadır. Humik asitlerin bu serbest uçları yakaladıkları düşünülmektedir. Bu da kanın damar içinde pıhtılaşmasını azaltmaktadır. Humik asitlerin potansiyel kalbi koruma rolü farklı çalışmalar ile ispatlanmıştır (Klöcking, 1991b; Ferdinandy, 1997).

2.6. Humik asitlerin kemik sağlığına etkileri

Kalsiyum hidroksiapatit, kemiklerin gelişiminde ve büyümesinde önem arz eden ve ana dokuyu destekleyen osteokondüktif bir maddedir. Ancak humik asit ile karşılaştırıldığında kalsiyum hidroksiapatitin emiliminin oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bununla ilgili yapılan çalışmalarda emilme işlemini uyarmak amacıyla kalsiyum hidroksiapatit, sentetik humik asitle etkileştirilmiştir. Yapılan analizlerde ise humik asitlerin kollajen lifleri ile güçlü kovalent ve çapraz bağ yaptığı tespit edilmiştir. Bunun yanında tendon dayanıklılığının da %75 oranında arttığı bildirilmiştir (Riede ve ark.,

1992; Schlikekewey ve ark., 1993). Bu da bize humik asitlerin insan sağlığında kullanılabilecek önemli maddeler olduğunu göstermektedir.

Humik asitler hücre duvarı geçirgenliğini artırarak, kandan kemiğe veya hücrelere, minerallerin kolaylıkla aktarılmasını sağlar (Özel, 2012). Hücrelere ulaşan humik asitler iyileşme sürecini hızlandırır. İneklerde yapılan bir çalışmada humik asit alımı ile birlikte kalsiyumun %16 oranında arttığı tespit edilmiştir (Kreutz ve Schlikekewey, 1992; Yıldız ve ark., 2013). Literatürde hücre içinde Ca^{+2} iyon seviyelerinin değişmesi sebebiyle gıdalar ile alınan iyotun bağlanabileceği ve anti-tiroit etkilerinin varsayılabilceği bildirilmiştir (Summers ve ark., 1989; Seffner ve ark., 1995). Ancak bu önerilenin aksine humik asitlerin guatr oluşturmadığı ve düşük iyotun guatrojenik etkisini artırabileceği öngörölmüştür (Huang ve ark., 1994). Humik asitler ile beslenen etlik piliçlerde guatr geninin etkisinin olmadığı, tiroid bezinin iç organlar ve histomorfometrik parametreleri üzerinde doza bağlı etkilerinin bulunmadığı bildirilmiştir (Huang ve ark., 1994).

Humik asitler anti-inflamatuar özellik gösteren değerli yapılarıdır (Kuehnert ve ark., 1982). Bu özelliği sayesinde inflamatuvar ilişkili ve oftalmolojik hastalıklar, mide ülserleri, akut gastroenterit, anemi, hiperkolesterolemi, dermatit, sedef hastalığı, karaciğer ve viral hastalıklar ile safra kesesi hastalıkları tedavi edilebilmektedir (Van Rensburg, 2015). Taugner tavşan patisindeki ödem modelinde sodyum humat ile ödem gelişimini engellediğini bildirmiştir (Taugner, 1963). Humik maddelerin serviksin yangısal durumunda, özellikle serviks erozyonlarının tedavisinde kullanıldığı rapor edilmiştir (Jankowski ve ark., 1993). Yapılan araştırmalarda; humatın sadece yangı gidermediği, zarar görmüş tendon ve kemiklerin iyileşmesinde kollajen liflerine bağlandığı da belirtilmiştir (Kreutz ve Schlikekewey, 1992; Iubitskala ve Ivanov, 1999). Humik asitlerin uyarıcı etkisinin kemik sağlığında olumlu rol oynayacağı düşünölmektedir. Perederko ve ark. (1998), Ukraynalı doktorların omurgabelkemiği ameliyatlarından sonra hastaların rehabilitasyonu için humik asitleri kullandıklarını bildirmiştir (Perederko ve ark., 1998). Amosava ve ark. (1990) tarafından humik asidin biyolojik olarak aktifliğini incelerken 10 mg/kg dozlarda iltihaplanma durumunda eksudayı %44 ve proliferasyonu %50-55 oranlarında azalttığını bildirmiştir (Amosava ve ark., 1990). Başka bir çalışmada sodyum humatın balneoterapisi ile özellikle osteoartritli hastalarda ağrı kesici, yangı giderici ve lipid modöler etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Iubitskala ve Ivanov, 1999). Potasyum humatın osteoartritli kişilere uygulamasında ise hastaların fiziksel fonksiyonlarını iyileştirdiği, oral yoldan alındığında ise kandaki C-reaktif protein (CRP) seviyelerini düşürdüğu tespit edilmiştir (Van Rensburg ve ark., 2010). CRP, inflamatuvar sürece doğrudan dahil olmamasına rağmen, yaygın olarak inflamasyon belirteci olarak kullanılmaktadır (Koenig ve ark., 1999; Boylan ve ark., 2001). Örneğin, Nakayama ve ark. (1993), CRP düzeylerindeki artış ile aterosklerozun ilerlemesi arasında güçlü bir ilişki olduğunu bildirirken, McIntire ve ark. (1997), inflamatuvar bağırsak hastalığından muzdarip hastaları izlemek için CRP ölçümünü yararlı bulmuştur (Nakayama ve ark., 1993; McIntire ve ark.,

1997). Humik asitlerin içerdikleri flavonoid grupları sayesinde yangıyı inhibe edici özelliğe sahip olduğu düşünülmektedir (Islam ve ark., 2005; Köksal, 2009).

2.7. Humik asitlerin mide bağırsak sağlığına etkileri

Doğal yollarla elde edilen humik asitler, koruyucu özelliğe sahiptir. Fareler üzerinde yapılan bir çalışmada etil alkolün mide mukozasına verdiği zararı büyük ölçüde giderdiği gözlenmiştir. Ayrıca deneysel metotlarla mide ve on iki parmak bağırsağındaki ülserde humik asit uygulaması ile hızlı bir tedavi süreci görülmüştür (Brzozowski ve ark., 1994). Humik asitlerin anti-inflamatuvar ve analjezik özellikleri sayesinde oral aftöz ülserin iyileşme süresini hızlandırdığı ve bu tür ülserin ağızda tekrar oluşmadığı belirlenmiştir (Çalışır ve ark., 2012). Bu özellikler humik asitlerin hem şurup hem de oral gargara olarak kullanımına olanak sağlamaktadır.

Tavuklar üzerinde yapılan bir çalışmada intra-kardia, ağız ve deri altı olmak üzere üç farklı yöntemle verilen lipozom-kapsüllü veya serbest sodyum humatlar sonucunda bazı farmakokinetik bulgular bildirilmiştir (Wohlrab ve ark., 1984). Lipozom-kapsüllü sodyum humatlar, serbest sodyum humatlara göre kanın temizlenmesinde daha etkili olmuştur. Ayrıca kan damarlarının dışından verildikten sonraki yarı ömrün bertarafı, intra-kardiaya göre daha uzun olduğu görülmüştür. Maksimum ilaç konsantrasyon değerleri düşünüldüğünde, kan sirkülasyonu içine enjekte edilen sodyum humatın emiliminin çok yavaş olduğu tespit edilmiştir. Sodyum humattan en iyi şekilde yararlanmak için doz ve verilme yöntemi çok önemlidir. Bu çalışmada hem intra-kardiadan hem de deri altından uygulanan serbest sodyum humatların biyoelverişliliğinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir (Wohlrab ve ark., 1984).

2.8. Humik asitlerin canlı yaşamında gerekliliği

Doğada bulunan humik maddeler cansız organik maddelerin de en bol kaynağını oluşturmaktadır (Hedges ve Oades, 1997). Çok fonksiyonlu olan humik maddeler metal iyonları ve organik kimyasallar ile reaksiyona girebilir ve şelatlaşabilme özelliğine sahiptir (Schnitzer ve Khan, 1972). Humik asitlerin yapısında bulunan karboksil grupları, metaller ile şelatlaşmasına sebep olmaktadır. Bu özellik yaşamsal faaliyetlerde son derece önemlidir. Şelatlaşma ile metal iyonlarının çökmesi önlenir, metal iyonların canlılar tarafından biyolojik kullanımı kolaylaşır ve ağır metallerin zehirleyici etkileri azaltılır veya bertaraf edilebilir (Kutluca, 2007). Yapılan araştırmalarda humik ve fülvik asitler, kurşun, cıva ve kadmiyum gibi pek çok ağır metalleri tutabilmekte, patojenik bakterilerin toksinleriyle şelat oluşturabilmekte ve detoksifikasyonlarda önemli rol oynamaktadır (Schnitzer ve Khan, 1972; Mungkung ve ark., 2001). Humik asitler aynı zamanda metabolizma için gerekli olan sağlıklı metalleri bağlayabilmekte ve onların emilimine yardım ettiği düşünülmektedir.

Humik asitler özellikle tarımda bitkinin gerekli besin ihtiyacının bitkiye geçişini sağlamaktadır. Humik asitlerin diğer bileşikler ile şelatlaşma özelliği sayesinde bitkilerin iz element ihtiyacı

kolaylıkla karşılanabilmektedir. Toprağın yapısında bulunan temel elementler ile etkileşebilen humik asitler, organik mineral köprüsü gibi önemli bir görev üstlenmektedir. Bu köprüler sayesinde toprağın mekanik parçalarını da bağlayarak mikroorganizmalar için hayati destek sağlayan elemanlar haline gelir. Humik asitlerin bu şekildeki işlevi besin zincirini de doğrudan etkilemektedir. Toprakta gerekli vitamin ve minerali alamayan bitkiler hem hayvanların hem de insanların sağlığını etkilemekte, hayvanlarda et ve süt kalitesini düşürmekte, insanların ise farklı hastalıklarla karşı karşıya kalmalarına sebep olabilmektedir. Bu açıdan düşünüldüğünde besin zincirinde meydana gelen herhangi bir aksaklık farklı yollarla diğer canlıları da etkileyebilmektedir (Goel ve Dhingra, 2021).

Çok sık karşılaşılan ve genellikle metal zehirlenmesine yol açan kurşun, krom ve kadmiyum gibi ağır metaller ile radyoaktif elementlerin bitkiler yoluyla hayvanlara ve insanlara geçmesi çok ciddi sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bu durumda humik asitlerin önemli bir özelliği daha ortaya çıkmaktadır. Çünkü humik asitler ağır metaller ile çözünmez bileşikler yapabilmektedir. Bu sayede ağır metaller hücreden giremeyecek duruma getirilebilmektedir (Çelik, 2010). Humik asitlerin şelatlama özelliği sadece tarımla ilgili uygulamalarda bilinse de hayvanlar üzerinde yapılan birçok araştırmalarda ispatlanmıştır. Özellikle humatın balıklarda krom toksisitesini ve tavukların vücudunda kurşun birikimini azalttığı belirtilmiştir (Stackhouse ve Benson, 1989; Zralý ve ark., 2008a; Mager ve ark., 2010).

2.9. Humik asitlerin cilt sağlığı üzerine etkileri

Humik asitler metabolik düzenlemeler ve iyileştirmeler ile birlikte cilt sağlığı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Humik asitler ve bileşenleri uzun yıllardan beri cilt bakımında ve cilt hastalıklarında kullanılmakta ama iyileştirici etkinin çamur banyolarından veya turbadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Burada iyileştirici etkiyi çamur veya turbanın içindeki humik asitler sağlamaktadır (Janečková ve ark., 2015; Rizon, 2016).

Humik asitler, en iyi onarıcı olmaya aday maddelerdir. Çünkü uzun yıllardır doğal tedavide çamur (peloid) banyoları olarak kullanılmaktadır ve sonuç olarak vücut için önemli ve olumlu etkilere sahiptir. Humik asitler ve çamur banyolarının cilt bakımında ve cilt güzelliğinde önemli yeri olan mineralleri deride toplamak amacıyla uzun yıllardır kullanıldığı bilinmektedir (Oyüryüz ve Gürel, 2012).

Humik asitlerin içeriğinde bulunan mineraller sayesinde cildin erken yaşlanması engellenmekte ve yaşa bağlı kırışıklıklar giderilebilmektedir. Önemli minerallerin temel kaynağı olan humik asitler kas gevşetici, iltihap giderici ve kronik deri bozukluklarını azaltan yanları ile de dikkat çekmekte ve potansiyel ilaç olma özelliği göstermektedirler. Humik maddeler genel olarak eksikliği yaşanan ve deri için önemli olan demir, çinko, bakır, molibden, silisyum ve selenyum gibi iz elementler içermektedir. Bu minerallerin vücuda alınması ile derinin elastikiyeti artırılabilir. Ayrıca bu mineraller sayesinde bağ doku güçlendirilebilmekte ve derinin kendi doğal rengini ayarlaması sağlanmaktadır. Humik

asitler kan dolaşımında da önemli rol oynadığı için hem selülit dağıtacak potansiyele sahip olduğu hem de toksinleri tüm sistemlerden uzaklaştırdığı düşünülmektedir (Rizon, 2016). Bu özellikleri sayesinde humik asitler, vücut için en iyi temizleyicilerdir (Gonzalez ve ark., 2008; Oyüryüz ve Gürel, 2012). Humik asitlerin bu önemli özellikleri insanların daha dinç ve dinamik olmasını aynı zamanda daha genç ve pürüzsüz bir cilde sahip olma avantajını sunacağı düşünülmektedir. Humik asitler için serotonin (beyinde bulunan mutluluk hormonu) sonra en doğal mutluluk hormonlarının temel kaynağıdır diyebiliriz.

Humik asitler dermatolojide ve kozmetikte kullanım alanları bulunan birçok kimyasalın önemli bir kaynağıdır (Wollina, 2009). Son yıllarda, doğal neme sahip yapılar olmalarından dolayı humik asitlerin kozmetik ve cilt bakımında kullanımı, insanların aşına olmadığı bir tedavi şeklidir. Humik asitler içeriğindeki oksijen ve besleyici maddeler sayesinde doku ve hücreleri beslemektedir. Bu sayede metabolik işlemler uyarılırken, hormonal hareket ve bağışıklık sistemi daha aktif hale gelmektedir (Gonzalez ve ark., 2008).

Cilt sağlığında önemli rol oynayan humik asitler diğer kozmetik ürünlerinden çok farklıdır. Doğal nem içeren humik asitler kanı cilt yüzeyine çekerek gözeneklerin açılmasını sağlamaktadır. Cilt yüzeyine çekilen kan sayesinde hem cilt onarılır hem de akne, sivilce gibi cilt problemleri kolaylıkla giderilir. Humik asitlerin tespit edilen herhangi bir yan etkisi olmaması ve sorunlu olan bölgenin yanında tüm vücuda olan faydaları güvenilirliğini bir kez daha ispatlamaktadır. Doğal hormon dengesini sağlamakta üstün özelliklere sahip polifenoller barındıran humik asitler aynı zamanda cilt için uygun pH'ı da ayarlamaktadır. Bu sayede günlük aktivitelerden yorulan ve yıpranan deri tamamen dökülerek daha pürüzsüz hale gelmekte ve kendini yenileyebilen bir deriye sahip olmamızı sağlamaktadır. Yenilenen deriye sahip kişilerde aynı zamanda yaşlılık görünümünü yok ederek anti-aging yapabilen humik asitler cildin sıkılaşmasında ve toparlanmasında yardımcıdır. İltihap giderici özelliği ile derideki zehirli ve zararlı maddeleri uzaklaştırarak doğal detoksun ana kaynağını oluşturmaktadır. Kendini yenileyen cilt sayesinde derinin daha hafif, canlı ve taze hissedilmesini sağlamaktadır (Gonzalez ve ark., 2008). Bu yararlı etkilerinden dolayı tabiatın sütü olarak nitelendirilen humik asitler; insan sağlığı için kozmetikten tıbbi tedavilere kadar kullanılabilir önemli maddelerden biridir. Humik maddeler (humik asit, sodyum humat, fülvik asit, humin, ülmik asit, himatomelanik asit) Avrupa Birliği Kozmetik İçerikleri (CosIng) listesinde deri iyileştirici-skin conditioning olarak tarif edilmiştir (Oyüryüz ve Gürel, 2012; Anonymous, 2017).

Dizman ve Tutar'ın yaptığı çalışmada humik asidin topikal uygulanması ile pilonidal sinüsün (kıl dönmesi) tedavisinin mümkün ve etkin olduğu görülmüştür (Dizman ve Tutar, 2012). Bu çalışmada diğer cerrahi metotlara göre daha düşük nüks oranları elde edildiği bildirilmiştir. Hem etkili hem ucuz olması hem de ameliyata gerek kalmadan pilonidal sinüsün tedavi edilmesi humik asitlerin yüksek iyileştirici potansiyelini ortaya koymaktadır. Yine yürütülen farklı bir çalışmada humik asitlerin açık yaralarda da etkili olduğu görülmüştür (Yılmaz ve ark., 2019). Anti-mikrobiyal ve anti-inflamatuar

özellikleri ile mikroorganizmal faaliyeti sonlandırılır. Mikroorganizmal faaliyetlerin sonlanması fagositoz olayı ile etkili hale gelmektedir. Mikroorganizmaların etkisizleştirildiği bölgede TNF- α gibi yara iyileştirme faktörlerinin uyarılmasını, çoğalmasını ve işlevsel hale gelmesini sağlamak ve kollajen sentezini tetikleyerek var olan problemi gidermektedir (Dizman ve Tutar, 2010). Bu sebeple özellikle kıl dönmesi rahatsızlığında teşhis konulduktan sonra herhangi bir cerrahi yöntemle başvurmadan humik asitler ile uygulama yapılması hem hastanelerin yükünü hafifleteceği hem de cerrahi işlemlerden çekinen insanlar için ameliyat olmadan iyileşme umudunu artıracığı düşünülmektedir (Dizman ve Tutar, 2010; Yılmaz ve ark., 2019).

Humik asitler, gül hastalığı olarak bilinen Rozasea (burunda ve yanaklarda görülen akneye benzer yoğun kızarıklık şeklinde beliren bir deri hastalığı) da oldukça etkilidir. Nörojenik medyatörler cilt kızarmasına ve iltihaplanmaya sebep olmaktadır. Serotonin alma baskılayıcıları ve α -adrenajik molekülleri, eritemayı (iltihaptan sonra derinin kızarması) ve cilt kızarıklığını (flushing) bastırıldığı gösterilmiştir. Humik asitler, UV koruması özelliklerinden dolayı önemli olan tetikleyicileri önlemesi, α 2-adrenajik reseptörü bloke etmesi, iyi bir α 2-cevabını tahriklemesi gibi önemli aktivitelerinden dolayı bu hastalıkta çok modelli bir fonksiyona sahip olduğu bildirilmiştir (Gonzales ve ark., 2008).

Yanık yaralarında genellikle anti-bakteriyel özelliğe sahip gümüş bileşimli kremler sıklıkla kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalarda yanık yaralarında silver sulfadiazin (gümüş içeren krem) içeren karışımların iyileşme aşamasının uzamasına sebep olduğu belirtilmiştir (Wasiak ve ark., 2008). Humik asitler, işlenebilir formdadır ve krem haline getirilebilir. Humik asitler, sadece yanıklarda değil birçok tıbbi tedavide gümüş içeren kremler yerine kullanılabilir alternatifler arasındadır.

Herhangi bir yaralanma durumunda derinin koruma özelliği ortadan kalkar ve enfeksiyon riski artar. Bu nedenle enfekte olmuş yaralar kolaylıkla iyileşmez. Enfekte yaraların iyileşmesinde ve süper inflamasyonların önlenmesinde hızlı, doğal ve alternatif olarak humik asit içerikli kremlerin etkili olacağı düşünülmektedir. Yaranın iyileşmesinde veya problemlili bölgenin eski sağlığına kavuşmasında humik asit içeren kremlerin herhangi bir alerjik reaksiyona neden olmaması ve bunun yanında yan etkilerinin olmaması humik asitlerin mükemmelliğini ortaya koymaktadır (Van Rensburg, 2015).

Humik asitler, yaraları iyileştirirken mucizevi yapısının yanında, anti-inflamatuar ve anti-oksidan aktiviteleri sayesinde açık ve kesikli yaraların iyileşmesini de hızlandırmaktadır. Humik asitlerin anti-oksidan özellikleri, karboksil ve ağırlıklı olarak polifenolik hidroksil gruplarından kaynaklanır. Söz konusu gruplar aynı zamanda asidik ve metal kompleksleyici özelliklere de sebep olan gruplardır (Yamamoto ve ark., 2010).

İnsan sağlığında önemli yeri olan ve inanılmaz etkileri ile şaşırtan humik asitler hem en iyi onarıcı hem de doğal tedavinin en etkin molekülleridir (Reichrath ve ark., 2007). İlerleyen yaşlarda vücut mineral üretmekte ve mineral seviyesini korumakta zorlanır. Yaşlandıkça beslenme alışkanlıklarını değiştirmek ve gerektiğinde humik asit gibi doğal kaynaklara da yönelmek gerekebilir. Humik asitler vücudu en iyi şekilde besleyen ve nemlendirebilen yapılardır. Humik asitler birçok ispatlanmış etkileri

ile birlikte hem cilt tedavilerinde hem de beslenme için güvenle kullanılacak önemli maddelerden biridir.

Humik asitlerin farklı kabiliyetleri elektrolit özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Elektrolitler kaybolduğunda yaşlılık belirtileri başlar. Humik asitler deriyi onardığı için yaşlılık görünümünü geciktirmede başarılıdır. Bu sayede enerji ve canlılığı tekrar kazanmayı sağlayan humik asitler sağlığımızı koruyan ve elektrokimyasal dengemizi sağlayan önemli elektrolitlerdir. Elektrolit özelliği sayesinde yaşlanma karşıtı ürünlerin ana hammaddesi olarak humik asitler kullanılabilir (Wollina, 2009).

Kronik iyileşmeyen yaralarda artmış alkali bir ortam vardır ve birçok bakteri düşük pH'da yaşamını sürdüremezken alkali ortamda kolayca çoğalabilmektedir (Topal ve Yılmaz, 2019). Humik asitler cilt problemlerini çözerken problemleri bölgede önce sterilizasyon yapar daha sonra onarımı sağlar (Reichrath ve ark., 2007). Cilt problemlerinin iyileşmesini etkileyen en önemli faktörlerden biri de sterilizasyondur. Çünkü problemleri bölgedeki mikrobiyal, viral ve bakteriyel kirliliği temizleyecek olan humik asitler hem anti-oksidan hem de anti-mikrobiyal özelliğe sahip eşsiz yapılardır (Reichrath ve ark., 2007). Bu yüzden humik asit içeren ürünler, etkinliğinin yüksek olması ve herhangi bir ilaçla etkileşime girmemesi, bunun yanında herhangi bir hastalık durumunda kullanıcıların şifa bulması ve nüks oranlarının düşük olması sebebiyle potansiyel ilaç aday moleküldür. Ciltteki deri problemleri veya oluşan cilt bozukluklarında etkili olan humik asitler, yapısından dolayı çok yönlü çalışan bileşikler olarak düşünülebilir. Humik asitler veya humik asit içeren ürünler yaranın iyileşmesini veya problemin çözümünü sağlayan faktörleri yerine koymaktadır (Dizman ve Tutar, 2010).

Humik asitlerin cilde sağladığı ve ispatlanmış diğer faydalarını şu şekilde sıralayabiliriz: Humik asitler kollajen sentezini tetiklediği ve iltihaplanmayı engellediği için kesikli ve kanamalı yaralarda oldukça etkilidir. Yaralı bölgenin kabuk tutmasını ve hızlı bir şekilde iyileşmesini sağlamaktadır. Genellikle baldırlarda görülen spazmları, kas ağrılarını ve genel yorgunluğu giderme kabiliyetine sahiptir. Hassas ciltlerde görülen lekeleri ve kırmızılığı azaltır. Bu sayede cilt doğal rengine kavuşur. Kızarıklıklara bağlı olarak gelişen ağrıyı azaltır. Genellikle sık sık kaşınan ve pul pul dökülen derinin iyileşmesini sağlar. Buna bağlı olarak gelişen kızarıklıkları ve şişlikleri de giderir. Bu durum sedef ve egzama hastalarında çok sık görülür. Humik asit kullanıldığında kaşıntı ve kızarıklık gibi durumlar hızlı bir şekilde ortadan kalkabilir. Humik asitler doğal nem içerdiğinden dolayı ciltteki kuruluğu ve çatlaklığı giderir. Özellikle kuru ciltlerin nemlenmesini ve hassas ciltlerin esneklik ve canlılık kazanmasını sağlar. Humik asitler çeşitli sebeplere bağlı olarak gelişen varis ağrılarının azaltılmasında ve dindirilmesinde de etkilidir. Varis ve diğer sebeplerden dolayı şişen damarların küçülmesini sağlar. Yüzdeki siyah noktaların, aknenin, sivilcelerin ve sivilceye bağlı olarak oluşan lekelerin giderilmesinde etkilidir. Humik asitlerin mucizevi özelliklerinden biri de yağ bezelerinin optimum büyüklükte kalmasını sağlamaktır. Bu sayede vücudun yağ salgısı düzenlenir ve folikül adı verilen yağ keseciklerinin genişleyerek kalınlaşmasını önlemiş olur. Ergenlik çağındaki kişilerde genellikle

beslenme ve hormonal harekete bağı olarak yağ salgıları artar ve belli bir süreden sonra deriyi besleyen kanallar yağ kütlesi ile tıkanır. Humik asitlerin deriden geçmesi oldukça kolay olduğu için deri altında biriken fazla yağları parçalayarak gözeneklerin açılmasını sağlar. Bunun yanında humik asitlerin içerdiği polikarboksilik gruplar sayesinde deri altında biriken zararlı yapılarında derinin dışına atılmasını sağlayarak cildin rahatlamasını sağlar. Kan dolaşımını düzenlemekte çok etkili olan humik asitler, bu sayede kirli kanın sistemden daha hızlı bir şekilde atılmasını sağlarlar (Klöcking ve Helbig, 2005; Oyüryüz ve Gürel, 2012; Sherry ve ark., 2013; Van Rensburg, 2015).

Hem cilt hem de insan sağlığı için önemli faydaları olan humik asitler; egzama, sedef gibi cilt problemlerinde, mantar, mayasıl, varis, yanık, kıl dönmesi, hemoroid gibi diğer birçok hastalıkta uygulama potansiyeline sahiptir (Dizman ve Tutar, 2010; Yılmaz ve ark., 2019). Yılmaz ve ark. (2019) tarafından yapılan gönüllük esasına dayalı çalışmalarda yukarıda bahsedilen cilt hastalıklarında olumlu sonuçlar alınmıştır (Yılmaz ve ark., 2019).

Son 30 yıldır çok yönlü özellikleri sayesinde farklı sektörlerde kullanmak amacıyla humik asitlere ilgi artmaktadır. Anti-viral, anti-bakteriyel, anti-inflamatuar, profibrinolitik, ateşlenmeyi önleyen, östrojenik, özelliklere sahip humik asitler tıbbi tedavilerde tercih edilmesi gereken ve bağışıklık sistemini güçlendiren önemli ajanlardır (Skliar ve ark., 1998; Yamada ve ark., 1998; Klöcking ve ark., 2002; Islam ve ark., 2005). Humik asitlerin şelatlaşma özelliği canlı organizmalardan ağır metallerin uzaklaştırılmasını sağlamaktadır (Senesi ve Miano, 1992). Humik materyaller su-banyo tedavilerinde de kullanılmaktadır (Gadzhieva ve ark., 1991; Chadzopulu ve ark., 2011). Çocuklarda çok sık karşılaşılan ve iyileşme sürecinin zor olduğu ağır solunum hastalıklarında fulvik asit içeren takviye edici gıdalar ile iyileşme sürecinin hızlandırıldığı görülmüştür (Klöcking and Sprössig, 1972; Anonymous, 2022c). Yapılan farklı çalışmalarda humik asitlerin özellikle de fulvik asitlerin anti-kanser özelliğe sahip olduğu ve kanser yapıcı virüslere karşı koruyucu olduğu ispatlanmıştır. Ölümcül kanser ve tümörlerde farklı humik madde terapileri sayesinde hastalığın ilerleme sürecinin yavaşlatıldığı veya tamamen durdurulduğu belirlenmiştir (Joone ve ark., 2003). Ayrıca humik asitlerin profilaktik uygulamalar ile enfeksiyon salgınlarnının giderilebileceği rapor edilmiş olsa da (Anonymous, 2011), düzenli bir şekilde kullanıldığında bağışıklık sistemini güçlendireceği, tüm hastalıklara karşı etkili olacağı ve yaşam kalitesini artıracacağı düşünülmektedir.

4. Sonuçlar

Besin zincirinin önemli bir parçasını oluşturan humik asitler günlük yaşantımızın vazgeçilmez bir ögesi olmalıdır. Humik asitlerin çok yönlü özellikleri ve biyolojik etkinliği farklı sektörlerde olduğu gibi ilaç sektörünün ilgisini çekmiş ve yapılan araştırmalar çoğu ilaç yerine kullanılabilir potansiyelde olduğunu ispatlamıştır. Bu çalışmada humik asitler hakkında yapılan araştırmalar ve aktivitelerinden bahsedilmiştir. Humik asitlerin çok yönlü etkisinin ana kaynağı yapısında bulunan polifenol, kuinon ve polikarboksilik gruplardır. Aynı anda birçok biyolojik ve fizyolojik etkinliği

barındıran humik asitler eczanelerin raflarında yer alması gereken kullanıma açık ilaç aday moleküldür.

Humik asitler, tam sağlıklı bir birey olabilmek için gerekli olan temel elemanlardan biridir. Birçok bilim insanı humik asitleri ideal yaşamın yakalanmasına katkı sağlayan “kaybolmuş bağ” olarak ifade etmişlerdir. Humik asitlerin birçok farklı alanda farklı işlevleri yerine getirebilmesi, etkisi ve sonuçları ile dikkat çekmesi ve bunların nedenlerinin tam olarak anlaşılabilmesi sebebiyle “alamet-i fârika” olarak tanımlanmaktadır. Aynı zamanda tabiatın sütü olarak da tanımlanan humik asitler dünyada olduğu gibi Türkiye’de de tanıtılması ve yaygın bir şekilde kullanılması gereken ürünlerden biridir.

Başlangıçta doğal kaynaklar ile başlayan ilaç keşifleri belli bir süreden sonra sentetikleşmekte ve kimyasal sentezleri ile elde edilmektedir. Çeşitli hastalıklar için birçok ilaç üretilmiş olup ileri araştırmalar ile bu ilaçlar daha da artırılmaktadır. Bu araştırmalarda en önemli ilham kaynağı ise nutrasötik özelliğe sahip doğal maddelerdir. Başta kanser olmak üzere her çeşit hastalığın daha da artış gösterdiği günümüzde nutrasötik pazarın en gözde ürünlerinden biri de humik asitlerdir. Geniş spektrumlu özellikleri bilimsel çalışmalar ile ortaya konulan humik asitler anti-viral, anti-mikrobiyal, anti-bakteriyel, anti-tümör ve anti-oksidan özellikleri ile güvenli ürünlere dönüşebilmektedir. Geniş spektrumlu ve her formda işlenebilir doğal bir kaynağın varlığı dünyadaki tüm hükümetleri insan, hayvan ve çevre sağlığını korumaya yönelik politikalara sevk etmelidir.

Humik asitler biyolojik, termal, kimyasal ve mekanik hareketlere sahip yapılardır ve bu hareket humik asitlerin iyileştirici etkisini ortaya çıkarmaktadır. Humik asitler vücut için yararlı olan mikroorganizmaları uyarırken, zararlı olanları baskılama özelliği ile tıbbi ve cerrahi tedavilerde kullanılacak ucuz ve doğal kaynaklardır.

Birçok uygulama ve kullanım alanı bulan humik asitler, kaynağının doğadan olması ile de insanlığa sunulmuş büyük bir avantaj olarak düşünülebilir. Uygulandığı her alanda etkisini olağanüstü gösteren humik asitler insanların yaşam kalitesini de yükseltecektir. Yaşam kalitesi artan ve konfor alanı genişleyen insanoğlu her alanda üretmeye ve katkıda bulunmaya odaklanacaktır. Bu sayede en uç ürünlerin bile üretimine katkıda bulunan humik asitler ve buna bağlı olarak geliştirilecek yerli ve milli tüm ürünler, ülke ekonomisine de çok önemli faydalar sağlayacak ve dışa bağımlılığı azaltacaktır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazar makaleye %100 oranında katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- Achard FK. Chemische untersuchng des torfs. Crell's Chemische Annalen 1786; 11(2): 391-403.
- Adekunle IM., Olorundare OF., Ajuwon OR. Evaluating potential hepatotoxicity of compost derived humic acid to african mud catfish (*Clarias Gariepinus*) geown in static water culture. Journal of Applied Science in Environmental Sanitation 2010; 5(3): 263-272.
- Amosava Y., Kosyanova ZF., Orlov DS., Tikhomirova KS., Shinkarenko AL. Humic acids in the therapeutic muds with a special reference to their physiological activity. Voprosy Kurortologii, Fizioterapii, i Lechebnoi Fizicheskoi Kultury 1990; 27(4): 1-6.
- Anonymous, 2011. Applications of humic and fulvic acids in aquaculture, <https://www.bioremedies.org/pdf/Applications%20of%20Humic%20and%20fulvic%20acids%20in%20aquaculture.pdf> (Erişim Tarihi: 15.09.2022).
- Anonymous, 2017. Cosmetic ingredient database, <http://ec.europa.eu/consumers/cosmetics/cosing/index.cfm?fuseaction=search.details&id=56403> (Erişim Tarihi: 15.12.2020).
- Anonymous, 2019. Humates, <http://www.teravita.com/Humates/Chapter9.htm> (Erişim Tarihi: 15.12.2020).
- Anonymous, 2022a. <https://pdfslide.net/documents/humetcom-03-science.html> (Erişim Tarihi: 01.10.2022).
- Anonymous, 2022b. <https://humikasit.blogspot.com/> (Erişim Tarihi: 08.09.2022).
- Anonymous, 2022c. <https://www.prweb.com/releases/2004/11/prweb174822.htm> (Erişim Tarihi: 03.10.2022).
- Anonymous, 2022d. <https://hsgm.saglik.gov.tr/tr/kronikhastaliklar-haberler/29-eylul-2022-dunya-kalp-gunu.html> (Erişim Tarihi: 30.09.2022).
- Anonymous, 2022e. <https://www.cdc.gov/heartdisease/facts.htm> (Erişim Tarihi: 30.09.2022).
- Anonymous, 2022f. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Olum-ve-Olum-Nedeni-Istatistikleri-2019-33710> (Erişim Tarihi: 30.09.2022).
- Ansorg R., Rochus W. Studies on the antimicrobial effect of natural and synthetic humic acids. Arzneimittel-Forschung 1978; 28(12): 2195-2198.
- Arafat RY., Khan SA., Saima I. Evaluation of humic acid as an aflatoxin binder in broiler chickens. Annals of Animal Science 2017; 17: 241-255.
- Ay F. Hümik asit ve hümik asit kaynaklarının jeolojik ve ekonomik önemi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi 2015; 36(1): 28-51.
- Badis A., Ferradji FZ., Boucherit A., Fodil D. Characterization and biodegradation of soil humic acids and preliminary identification of decolorizing actinomycetes at Mitidja plain soils (Algeria). African Journal of Microbiology Research 2009; 3(13)-997-1007.

- Bahadori Z., Esmailzadeh L., Karimi-Torshizi MA., Seidavi A., Olivares J., Rojas S., Salem AZM., Khusro A., López S. The effect of earthworm (*Eisenia foetida*) meal with vermi-humus on growth performance, hematology, immunity, intestinal microbiota, carcass characteristics, and meat quality of broiler chickens. *Livestock Science* 2017; 202: 74-81.
- Bailey CA., White KE., Domke SL. Evaluation of menefee humate on the performance of broilers. *Poult Science* 1996; 75: 84.
- Banaszkiewick W., Drobnik M. The influence of natural peat and isolated humic acid solution on certain indices of metabolism and of acid-base equilibrium in experimental animals. *Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny* 1994; 45(4): 353-360.
- Boylan MT., Crockard AD., Duddy ME., Armstrong MA., McMillan SA., Hawkins SA. Interferon- β 1a administration results in a transient increase of serum amyloid A protein and C-reactive protein: comparison with other markers of inflammation. *Immunology Letters* 2001; 75(3): 191-197.
- Brzozowski T., Dembinski A., Konturek S. Influence of tolpa peat preparation on gastroprotection and on gastric and duodenal ulcers. *Acta Poloniae Pharmaceutica* 1994; 51(1): 103-107.
- Cagin YF., Sahin N., Polat A., Erdogan MA., Atayan Y., Eyol E., Bilgic Y., Seekin Y., Colak C. The acute effect of humic acid on iron accumulation in rats. *Biological Trace Element Research* 2016; 171(1): 145-155.
- Chadzopulu A., Adraniotis J., Theodosopoulo E. The therapeutic effects of mud. *Progress in Health Sciences* 2011; 1(2): 132–136.
- Cushman M., Wang P., Chang SH., Wild C., De Clercq E., Schols D., Goldman ME., Bowen JA. Preparation and anti-HIV activities of aurintricarboxylic acid fractions and analogues: direct correlation of antiviral potency with molecular weight. *Journal of Medicinal Chemistry* 1991; 34(1): 329-337.
- Çalışır M., Akpınar A., Dizman M., Tutar A. Oral aftöz ülserler üzerinde hümik asidin etkileri: bir vaka raporu. *Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi* 2012; 1: 119-130.
- Çelik C. Zeytin karasuyundan hümik asit (Ha) ve fulvik asitlerin (Fa) eldesi ve karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Adana, Türkiye, 2010.
- Çetin N., Çetin E., Kocaoğlu Güçlü B. Yumurta tavuklarında rasyona ilave edilen humat ve organik asitlerin bazı hematolojik parametreler üzerine etkisi. *Ankara Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi* 2006; 53: 165-168.
- Dabovich LA., Hulbert L., Rudine AS., Kim F., Mcglone JJ. Evaluation of nutraceutical effects on pig immunity: effects of promox. Southern Section ASAS Meeting, Pork Industry Institute, Department of Animal and Food Science, Texastech University, Lubbock 2003.

- De Melo BAG., Motta FL., Santana MHA. Humic acids: structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering C* 2015; 62(1): 967–974.
- Demir Aktaş A. Humik asidin insan serviks kanseri üzerine antikanserojenik etkilerinin araştırılması. Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no: 93, İstanbul, Türkiye, 2019.
- Dizman M., Tutar A. A novel polymer blend based on sodium humate/PVP/PEG. Functions of natural organic matter in changing environment, Springer 2012; 323-328.
- Dizman M., Tutar A. Treatment of pilonidal sinus by salts of humic acid. 15th Meeting of the IHSS. 2010; 3: 361-362.
- EMA. 1999. Humic acid and their sodium salts. Summary Report. Committee for Veterinary Medicinal Products, EMA/MRL/554/99-FINAL. 1-2. https://www.ema.europa.eu/en/documents/mrl-report/humic-acids-their-sodium-salts-summary-report-committee-veterinary-medicinal-products_en.pdf (Erişim Tarihi: 18.09.2022).
- Eren M., Deniz G., Gezen SS., Türkmen II. Broiler yemlerine katılan humatların besi performansı, serum mineral konsantrasyonu ve kemik külü üzerine etkileri. Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi 2000; 47: 255– 263.
- Erol H. Farklı dozlarda humik + fulvik asit uygulamasının farklı bölge topraklarında mısır vejetasyonu altında toprağın biyolojik aktivitesine etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no: 68, Isparta, Türkiye, 2011.
- Ferdinandy P. Cardioprotective effects of SHA and HA preparations in the isolated working rat heart subjected to ischemia/reperfusion (unpublished), 1997.
- Fuchs V., Kühnert M., Golbs S., Dedek W. The enteral absorption of iron (II) from humic acid-iron complexes in suckling piglets using radiolabelled iron (⁵⁹Fe). *Deutsche Tierärztliche Wochenschrift* 1990; 97(5): 208-209.
- Gadzhieva NZ., Tsoi EP., Turovskaia SI., Ammosova IM. The antibacterial activity of a humic preparation made from the therapeutic peat mud of the dzalal abad deposit in Kirghizia. *Nauchnye Doklady Vysshoi Shkoly Biologicheskii Nauki* 1991; 10: 109-113.
- Ghabbour EA., Davies G. Humic substances: structures, models and functions. England: Royal Society of Chemistry; 2001.
- Ghabbour EA., Khairy AH., Cheney DP., Gross V., Davies G., Gilbert TR., Zhang X. Isolation of humic acid from the brown alga *Pilayella littoralis*. *Journal of Applied Phycology* 1994; 6(5-6): 459-468.
- Gahri H., Habibian R., Fam MA. Evaluation of the efficacy of esterified glucomannan, sodium bentonite, and humic acid to ameliorate the toxic effects of aflatoxin in broilers. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences* 2010; 34(4): 385-389.

- Goel P., Dhingra M. Humic substances: prospects for use in agriculture and medicine. IntechOpen; 2021.
- Golbs S., Fuchs V., Kühnert M., Polo C. Prenatal toxicological testing of humic acids on laboratory rats. *Archiv Fur Experimentelle Veterinarmedizin* 1982; 36(2): 179-185.
- Gonzalez S., Fernandez-Lorente M., Gilaberte-Calzada Y. The latest on skin photoprotection. *Clinics in Dermatology* 2008; 26(6): 614-626.
- Guzeva AV., Krylova EA., Fedorova IV. Environmental aspects of molecular composition of humic acids isolated from lake sediments of a permafrost-affected area of the Arctic. *Polish Polar Research* 2021; 42(3): 173–191.
- Hammock D., Huang CC., Mort G., Swinehart JH. The effect of humic acid on the uptake of mercury (II), cadmium (II), and zinc (II) by Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) eggs. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2003; 44(1):83-88.
- Hedges JJ., Oades JM. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry* 1997; 27(7-8): 319-361.
- Herzig I., Navrátilová M., Totušek J., Suchý P., Večerek V., Blahová J., Zralý Z. The effect of humic acid on zinc accumulation in chicken broiler tissues. *Czech Journal of Animal Science* 2009; 54(3): 121–127.
- Hils J., May A., Sperber M., Klöcking R., Helbig B., Sprössig M. Inhibition of several strains of influenza virus type a and b by phenolic polymers. *Biomedica Biochimica Acta* 1986; 45(9): 1173-1179.
- Hseu YC, Lin E, Chen JY, Liua YR, Huang CY, Lu FJ, Liao JW, Chen SC, Yang HL. Humic acid induces G1 phase arrest and apoptosis in cultured vascular smooth muscle cells. *Environmental Toxicology* 2009; 24(3): 243-258.
- Huang TS., Lu FJ., Tsai CW., Chopra I J. Effect of humic acids on thyroidal function. *Journal of Endocrinological Investigation* 1994; 17(10): 787–791.
- Inglot AD., Zielinkska-Jencylik J., Piasecki E. Tołpa torf preparation (TTP) induces interferon and tumor necrosis factor production in human peripheral blood leukocytes. *Archivum Immunologiae et Therapiae Experimentalis* 1993; 41(1): 73-80.
- Islam KMS., Schuhmacher A., Gropp JM. Humic acid substances in animal agriculture. *Pakistan Journal of Nutrition* 2005; 4(3): 126-134.
- Iubitskala NS., Ivanov EM. Sodium humate in the treatment of osteoarthritis patients. *Voprosy Kurortologii, Fizioterapii, I Lechebnoi Fizicheskoi Kultury* 1999; 5: 22-24.
- İskender H. Humatın kurşun zehirlenmesinde şelatör etkisi. Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Erzurum, Türkiye, 2012.

- Jacob KK., Prashob PKJ., Chandramohanakumar, N. Humic substances as a potent biomaterials for therapeutic and drug delivery system-a review. *International Journal of Applied Pharmaceutics* 2019; 11(3): 1-4.
- Jad'uttová I., Marcinčáková D., Bartkovský M., Semjon B., Harčárová M., Nagyová A., Váczi P., Marcinčák, S. The effect of dietary humic substances on the fattening performance, carcass yield, blood biochemistry parameters and bone mineral profile of broiler chickens. *Acta Veterinaria Brno* 2019; 88: 307-313.
- Janečková B., Člupková M., Kalová H., Vlachová V., Langhans J., Verner M., Kostka V., Petr P. A casuistic study about behaviour of humic substances in a patient's exposure to whole body bath. *Acta Salus Vitae* 2015; 3(1): 75-82.
- Jankowski A., Nienartowich B., Polanska B., Levandowicz-Uszynska A. A randomised, double-blind study on the efficacy of tołpa torf preparation (TTP) in the treatment of recurrent respiratory tract infections. *Archivum Immunologiae et Therapiae Experimentalis* 1993; 41(1): 95-97.
- Joone GK., Dekker J., Van Rensburg CE. Investigation of the immunostimulatory properties of oxihumate. *Zeitschrift Für Naturforschung C* 2003; 58(3-4): 263-267.
- Joone GK., Van Rensburg CEJ. An in vitro investigation of the anti-inflammatory properties of potassium humate. *Inflammation* 2004; 28(3): 169-174.
- Junek R., Morrow R., Schoenherr JL., Schubert R., Kallmeyer R., Phull S., Klöcking R. 2009. Bimodal effect of humic acids on the LPS-induced TNF- α release from differentiated U937 cells. *Phytomedicine* 2009; 16(5): 470-476.
- Juszkiewicz T., Minta M., Włodarczyk B., Biernacki B., Zmudzki J. Studies on The embryotoxic and teratogenic effects of tołpa peat preparation. *Acta Poloniae Pharmaceutica* 1993; 50(4-5): 383-388.
- Karabulut, H., Gülay, MŞ. Serbest radikaller. Mehmet Akif Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2016; 4(1): 50-59.
- Karaoğlu M., Macit M., Esenbuğa N., Dürdağ H., Turgut L., Bilgin ÖC. Effect of supplemental humate at different levels on the growth performance, slaughter and carcass traits of broilers. *International Journal of Poultry Science* 2004; 3(6): 406-410.
- Khairy AH., Davies G., Ibrahim HZ., Ghabbour EA. Adsorption of aqueous nucleobases, nucleosides, and nucleotides on compost-derived humic acid. 1. naturally occurring pyrimidines. *The Journal of Physical Chemistry* 1996; 100(6): 2410-2416.
- Khairy AH., Ziechmann W. Die veränderung von huminsäuren in alkalischer lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 1981; 144(4): 407-422.
- Klöcking HP. Influence of natural humic acids and synthetic phenolic polymers on fibrinolysis. *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment. Lecture Notes in Earth Sciences* 1991a; 33: 423-428.

- Klöcking HP. Influence of natural humic acids and synthetic phenolic polymers on haemostasis. Archives of Toxicology 1991b; 14: 166-169.
- Klöcking HP., Helbig B., Klöcking R. Antithrombin activity of synthetic humic acid-like polymers derived from *o*-diphenolic starting compounds. Thrombosis and Haemostasis 1999; 299-300.
- Klöcking HP., Junek R., Schubert R., Klöcking R. In vitro methods for testing the biocompatibility of humic substances. Toxicology Letters 2009; 189: 88.
- Klöcking, R. Humic substances as potential therapeutics. Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health. Elsevier, Amsterdam 1994; 1245-1257.
- Klöcking R., Helbig B., Schötz G., Schacke M., Wutzler P. Anti-HSV-1 activity of synthetic humic acid-like polymers derived from *p*-diphenolic starting compounds. Antiviral Chemistry and Chemotherapy 2002; 13(4): 241-249.
- Klöcking R., Sprössig M. Antiviral properties of humic acids. Experientia 1972; 28: 607-608.
- Klöcking R., Sprössig M., Witzler P., Thiel KD., Helbig B. Antiviral wirksame huminsaureähnliche polymere. Zeitschrift Für Physiotherapie 1983; 35(2): 95-101.
- Klöcking R., Thiel KD., Wutzler P., Helbig B., Drabke P. Antiviral activity of phenolic polymers against type 1 herpes virus hominis. Pharmazie 1978; 33(8): 539.
- Kocabağlı N., Alp M., Acar N., Kahraman R. The effects of dietary humate supplementation on broiler growth and carcass yield. Poultry Science 2002; 81(2): 227-230.
- Koenig W., Sund M., Fröhlich M., Fischer HG., Löwel H., Döring A., Hutchinson WL., Pepys MB. C-Reactive protein, a sensitive marker of inflammation, predicts future risk of coronary heart disease in initially healthy middle-aged men. Circulation 1999; 99(2): 237-242.
- Koziorowska J., Anuszevska E. Evaluation of potential carcinogenic properties of tołpa peat preparation in vitro. Acta Poloniae Pharmaceutica 1994; 51(1): 101-102.
- Köksal BH. Humat ile bitki ekstraktlarının broyler ve yumurtacı tavuklarda kullanılması. Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, sayfa no:17, Ankara, Türkiye, 2009.
- Köksal BH. Kanatlı yemlerinde humatın kullanımı. Veteriner Tavukçuluk Derneği 2008; 6(4): 6-12.
- Kreutz B., Schlikekewey W. Effects of implanted bovine calcium hydroxyapatite with humate. Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery 1992; 111: 259-264.
- Kühnert M., Fuchs V., Golbs S. Chemical characterization and pharmacologic and toxicologic peculiarities of humic acid. Archiv für Experimentelle Veterinarmedizin 1982; 36(2): 169-177.
- Kutluca M. Hümik asitlerin metal tutma ve ligand değiştirme özelliklerinin incelenmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Konya, Türkiye, 2007.
- Küçükersan S., Küçükersan K., Colpan I., Goncuoglu E., Reisl Z., Yesilbağ D. The effects of humic acid on egg production and egg traits of laying hen. Veterinary Medicine 2005; 50(9): 406-410.
- Laub R. Acute systemic toxicity studies of natural product and synthetic humates. Laub BioChem Corp 1998.

- Laub R. Process for preparing synthetic soil-extract materials and medicament based thereon. U. S. Patent No. 5,945,446; 1999.
- Laub RJ. Laub developing humates with anti-HIV, HSV, HPV and other antiviral activity. Biotechnology Information Institute, Antiviral Drug and Vaccine Development Information 2000; 13(2): 6.
- Lotosh TD. Experimental bases and prospects for the use of humic acid preparations from peat in medicine and agricultural production. Nauchnye Doklady Vysshei Shkoly Biologicheskije Nauki 1991; 10: 99-103.
- Lown JF., Gill K., Cutler SJ., Cutler HG., Pollock SH. Anti-inflammatory humate compositions and methods of use thereof. U. S. Patent No. 7,067,155; 2006.
- Madej JA., Kuryszko J., Garbuliski T. The influence of long-term administration of tolpa peat preparation on immune reactivity in mice. I. morphological changes in the thymus. Acta Poloniae Pharmaceutica 1993; 50(4-5): 397-404.
- Mager EM., Brix KV., Grosell M. Influence of bicarbonate and humic acid on effects of chronic waterborne lead exposure to the fathead minnow (*Pimephales promelas*). Aquatic Toxicology 2010; 96(2): 135-144.
- Markwardt F., Klöcking HP. Heparin-induced release of plasminogen activator. Pathophysiology of Haemostasis and Thrombosis 1977; 6(6): 370-374.
- Maslinski C., Fogel WA., Andrzejewski W. An examination of humate stimulated liver functions. Acta Poloniae Pharmaceutica 1993; 50(4-5): 413-416.
- McIntire C., Harper I., Macdougall IC., Raine AE., Williams A., Baker LR. Serum C-reactive protein as a marker for infection and inflammation in regular dialysis patients. Clinical Nephrology 1997; 48(6): 371-374.
- Meinelt T., Pietrock M., Wienke A., Völker F. Humic substances and the water calcium content change the toxicity of malachite green. Journal of Applied Ichthyology, 2003; 19(6): 380-382.
- Mentel R., Helbig B., Klöcking R., Döhner L., Sprössig M. Effectiveness of phenol body polymers against influenza virus a/krasnodar/101/59/H₂N₂. Biomedica Biochimica Acta 1983; 42(10): 1353-1356.
- Morales J., Cid A., Mejuto JC. Alkaline hydrolysis of vinclozolin: Effect of humic acids aggregates in water. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2015; 401: 13-17.
- Mungkung R., Upatham ES., Pokethitiyook P., Kruatrachue M., Panichajakul C. Effects of humic acid and water hardness on acute toxicity and accumulation of cadmium in the freshwater fish (*Puntius gonionotus bleeker*). Science Asia 2001; 27: 157-164.
- Murbach TS., Glavits R., Endres JR., Clewell AE., Hirka G., V'ertesi A., B'eres E., Szakonyin IP. A toxicological evaluation of a fulvic and humic acids preparation. Toxicology Reports 2020; 7: 1242-1254.

- Nakayama T, Sonoda S, Urano T, Yamada M, Okada M. Monitoring both serum amyloid protein A and C-reactive protein as inflammatory markers in infectious diseases. *Clinical Chemistry* 1993; 39(2): 293–297.
- Oyüryüz ŞZ., Gürel A. Hüyük maddelerin kullanım alanları ve sektörde girişimcilik. *Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi* 2012; 1: 345-350.
- Özel OT. Su ürünleri yetiştiriciliğinde humik maddelerin kullanım olanakları. *Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi* 2012; 1: 519-527.
- Öztürk E., Coşkun I., Ocak N., Erener G. Effects of dietary humic substances on egg production and egg shell quality of hens after peak laying period. *African Journal of Biotechnology* 2009; 8(6): 1155-1159.
- Öztürk E., Ocak N., Coşkun I., Turhan S., Erener, G. Effects of humic substances supplementation provided through drinking water on performance, carcass traits and meat quality of broilers. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition* 2010; 94(1): 78-85.
- Öztürk E., Coşkun I. Effects of humic acids on broiler performance and digestive tract traits. 57th Annual Meeting of the European Association for Animal Production, September 17-20, 2006, sayfa no: 301, Antalya.
- Paavonen J., Naud P., Salmeron J., Wheeler J., Chow S., Apter D. Efficacy of human papillomavirus (HPV)-16/18 AS04-adjuvanted vaccine against cervical infection and precancer caused by oncogenic HPV types (PATRICIA): final analysis of double-blind, randomised study in young women. *The Lancet* 2009; 374(9686): 301-314.
- Perederko IG., Solenii VI., Tolubayev NS., Marchenko AA., Kirpa Y. The organization of medical rehabilitation of patients, operated apropos of vertebral-cerebrospinal injury. *Second Congress of Neurosurgeons of Ukraine Odessa* 1998, 6: 3.
- Pettit, RE. Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: their importance in soil fertility and plant health. *CTI Research* 2004; 10: 1-7.
- Pukhova GG., Druzhina NA., Stepchenko LM., Chebotarev EE. Effect of sodium humate on animals irradiated with lethal doses. *Radiobiologiya* 1987; 27(5): 650-653.
- Reichrath J., Lehmann B., Carlberg C., Varani J., Zouoilis CC. Vitamins as hormones. *Hormone and Metabolic Research* 2007; 39(2): 71-84.
- Ridwan FNI., Molnaru S., Rochus W. Untersuchungen zur huminsäurenabsorption. *Naturwissenschaften* 1978; 65(10): 539.
- Riede UN. Pro-inflammatory effect of humic substances on epidermis cells. 53. In Kongress der DGGG e Deutsche Gesellschaft für Gynäkologie und Geburtshilfe. June, 2000, sayfa no: 13-16. https://www.thieme.de/de/abstracts/gebfra/abstracts2000/fr_inhalt.html (Erişim Tarihi: 04.10.2022).

- Riede UN., Jonas I., Kirn B., Usener UH., Kreutz W., Schlickewey W. Collagen stabilization induced by natural humic substances. *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery* 1992; 111(5): 259-264.
- Riede UN., Zeck-Kapp G., Freudenberg N., Keller HU., Seubert B. Humate-induced activation of human granulocytes. *Virchows Archiv B Cell Pathology* 1991; 60(1): 27-34.
- Rizon R. Plant and mud extracts use for health purposes, *Balneo Research Journal* 2016; 7(4): 130-134.
- Sato T., Ose Y., Nagase H. Desmutagenic effect of humic acid. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 1986; 162(2): 173-178.
- Sato T., Ose Y., Nagase H., Hayase K. Mechanism of the desmutagenic effect of humic acid. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 1987; 176(2): 199-204.
- Schlikekewey W., Riede UN., Yu J., Ziechmann W., Kuner EH., Seubert, B. Influence of humate on calcium hydroxyapatite implants. *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery* 1993; 112: 275-279.
- Schneider J., Weis R., Manner C., Kary B., Werner A., Seubert BJ., Riede UN. Inhibition of HIV-1 in cell culture by synthetic humate analogues derived from hydroquinone: mechanism of inhibition. *Virology* 1996; 218(2): 389-395.
- Schnitzer M., Khan SU. *Humic substances in the environment*, Marcel Dekker, Inc., New York; 1972.
- Seffner W., Schiller F., Heinze R., Breng R. Subchronic application of humic acids and associated compounds provokes histological changes of goitre in the rat. *Experimental and Toxicologic Pathology* 1995; 47: 63-70.
- Senesi N., Miano TM. *Humic substances in the global environment and implications in human health*, Amsterdam-Netherlands; 1992.
- Shermer CL., Maciorowski KG., Bailey CA., Byers FM., Ricke SC. Caecal metabolites and microbial populations in chickens consuming diets containing a mined humate compound. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 1998; 77: 479-486.
- Sherry L., Millhouse E., Lappin DF., Murray C., Culshaw S., Nile JC., Ramage G. Investigating the biological properties of carbohydrate derived fulvic acid (CHD-FA) as a potential novel therapy for the management of oral biofilm infections. *BMC Oral Health* 2013; 13(47): 1-10.
- Simakova IV., Vasiliev AA., Korsakov KV., Sivokhina LA., Salautin VV., Gulyaeva LY., Dmitriev NO. Role of humic substances in formation of safety and quality of poultry meat. *IntechOpen*; 2021.
- Skinner JJ., Izat AL., Waldroup PW. Research note: fumaric acids enhances performance of broiler chickens. *Poultry Science* 1991; 70(6): 1444-1447.

- Skliar TV., Krysenko AV., Gavriiliuk VG., Vinnikov AI. A comparison of the developmental characteristics of neisseria gonorrhoeae and staphylococcus aureus cultures on nutrient media of different compositions. *Mikrobiolohichnyi Zhurnal* 1998; 60(1): 25-30.
- Sönmez F., Alp Ş. The effects of applications humic acids on macronutrient, micronutrient, heavy metal and soil properties. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi* 2019; 29(4): 809-816.
- Sparks DL. *Environmental soil chemistry*. Elsevier Science: California-America; 2003.
- Stackhouse RA, Benson WH. The effect of humic acid on the toxicity and bioavailability of trivalent chromium. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2003; 17(1): 105-111.
- Stepchenko LM, Zhorina LV, Kravtsova LV. The effect of sodium humate on metabolism and resistance in highly productive poultry. *Nauchnye Doklady Vysshei Shkoly. Biologicheskie Nauki* 1991; 10: 90-95.
- Stevenson F. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. Wiley: New York-America; 1982.
- Summers RS., Fuchs F., Sontheimer H. The fate and removal of radioactive iodine in the aquatic environment. *Aquatic Humic Substances* 1989; 623-636.
- Sydow G., Wunderlich V., Klöcking R., Helbig B. The effect of phenolic polymers on retroviruses. *Pharmazie* 1986; 41(12):, 865-868.
- Taugner B. Tierexperimentelle untersuchungen über ein natriumhuminsalicylsäure-bad. *Arznei-Forschung Drug Research* 1963; 13: 329-333.
- Terratol LLC. *Effects of humic acid on animals and humans. Literature Review and Current Research* 2002; 1-12.
- Thiel KD., Eichhorn U., Schweizer H., Klöcking R. Morphological and biochemical criteria for evaluating cytotoxic effects of antiviral substances. *Archives of Toxicology* 1980; 4: 428-430.
- Thiel KD., Helbig B., Klöcking R., Wutzler P., Sprössig M., Schweizer H. Comparison of the in vitro activities of ammonium humate and of enzymically oxidized chlorogenic and caffeic acids against type 1 and type 2 human herpes virus. *Pharmazie* 1981; 36(1): 50-53.
- Thiel KD., Klöcking R., Schweizer H., Sprössig M. In vitro studies of the antiviral activity of ammonium humate against herpes simplex virus type 1 and type 2. *Medizinische Mikrobiologie und Parasitologie* 1977; 239(3): 304-321.
- Thiel KD., Wutzler P., Helbig B., Klöcking R., Sprössig M., Schweizer H. Antiviral effect of enzymatically and nonenzymatically oxidized caffeic and hydrocaffeic acids against herpesvirus hominis type 1 and type 2 in vitro. *Pharmazie* 1984; 39(11): 781-782.
- Thomson JL., Hinton M. Antibacterial activity on formic and propionic acids in the diet of hens on salmonellos in the crop. *British Poultry Science* 1997; 38(1): 59-65.

- Ting HC., Yen CC., Chen WK., Chang WH., Chou MC., Lu FJ. Humic acid enhances the cytotoxic effects of arsenic trioxide on human cervical cancer cells. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 2010; 29(2), 117-125.
- Tipping E. Cation binding by humic substances. Cambridge University Press: Cambridge-England; 2002.
- Topal HA., Yılmaz P. Balın yara iyileşmesi üzerine etkisinin değerlendirilmesi. *Bozok Tıp Dergisi* 2019; 9(1): 152-159.
- Trckova M., Matlova L., Hudcova H., Faldyna M., Zraly Z., Dvorska L., Beran V., Pavlik I. Peat as a feed supplement for animals: a review. *Veterinari Medicina* 2005; 50(8): 361-377.
- Tunç MA. Humatların koyunlarda rumen parametreleri ve bazı kan değerleri üzerine etkisi. Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Erzurum, Türkiye, 2007.
- Van Rensburg CEJ. The antiinflammatory properties of humic substances: a mini review. *Phytotherapy Research* 2015; 29(6): 791-795.
- Van Rensburg CEJ., Badenhorst BE., Gandy JJ., Snyman JR. Potassium humate reduces inflammation and clinically improves the outcomes of patients with osteoarthritis of the knee. *The Open Conference Proceedings Journal* 2010; 1: 69-74.
- Van Rensburg CEJ., Naude PJW. Potassium humate inhibits the production of inflammatory cytokines and complement activation in vitro. *Inflammation* 2009; 32(4): 270-276.
- Van Rensburg CEJ., Snyman JR., Mokoale T., Cromarty AD. Brown coal derived humate inhibits contact hypersensitivity; an efficacy, toxicity and teragenicity study in rats. *Inflammation* 2007; 30(5): 148–152.
- Visser SA. Effect of humic substances on mitochondrial respiration and oxidative phosphorylation. *Science of The Total Environment* 1987; 62(4): 347-354.
- Visser SA. Some biological effects of humic acids in the rat. *Acta Biologica et Medica Germanica* 1973; 31(4): 569-581.
- Wasiak J., Cleland H., Campbell F. Dressings for superficial and partial thickness burns. *Cochrane Database of Systematic Reviews Intervention* 2008; 4: 1-44.
- Wet LF., Visagie W. Evaluating CHD-FA carbohydrate-derived fulvic acid for use in diets of Mozambique tilapia oreochromis mossambicus. 14th International Symposium on Fish Nutrition and Feeding February, 28, 2010, South Africa.
- Wohlrab W., Helbig B., Klöcking R., Sprössig M. Penetration kinetics of potential virustatics into the human skin. *Pharmazie* 1984; 39(8): 562-564.
- Wollina U. Peat: a natural source for dermatocosmetics and dermatotherapeutics. *Journal of Cutaneous and Aesthetic Surgery* 2009; 2(1): 17–20.

- Woyton J., Gabrys M., Bielanow T., Zimmer M., Sokalski J., Geneja R., Zborowski M. A Comparison of efficacy of torpa torf preparation (TTP) in the treatment of cervicitis with or without surgery. *Archivum Immunologiae et Therapiae Experimentalis* 1993; 41(1): 99-103.
- Yamada E., Ozaki T., Kimura M. Determination and behavior of humic substances as precursors of trihalomethane in environmental water. *Analytical Sciences* 1998; 14(2): 327-332.
- Yamamoto M., Nishida A., Otsuka K., Komai T., Fukushima M. Evaluation of the binding of iron(II) to humic substances derived from a compost sample by a colorimetric method using ferrozine. *Bioresource Technology* 2010; 101(12): 4456-4460.
- Yıldız G., Köksal BH., Sızmaç Ö. Influence of dietary boric acid and liquid humate inclusion on bone characteristics, growth performance and carcass traits in broiler chickens. *Archiv für Geflügelkunde* 2013; 77(4): 260-265.
- Yılmaz RF., Dizman M., Tutar A. Investigation of the effects of humic substances on skin diseases. 4th International Turkish Conference on Humic Substances (ITCHS, 2019), October 25-29, 2019, sayfa no: 2, Sakarya.
- Yörük MA., Gül M., Hayırlı A., Macit M. The effects of supplementation of humate and probiotic on egg production and quality parameters during the late laying period in hens. *Poultry Science* 2004; 83(1): 84-88.
- Yudina NV., Chaikovskaya ON., Sokolova IV., Mal'tseva EV., Nechaev LV. Redox properties and antiradical activity of humic acids under exposure to uv and visible light. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2011; 84(5): 820-825.
- Zanetti M. Treatment of HIV infection with humic acid. U. S. Patent No. 2004/0137085, A1; 2004.
- Zeck-Kapp G., Nauck M., Riede UN., Block L., Freudenberg N., Seubert B. Low-molecular humic substances as pro-inflammatory cell signals. *Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Pathologie* 1991; 75: 504.
- Zralý Z., Písaříková B., Navrátilová M. The effect of humic acid on mercury accumulation in chicken organs and muscle tissues. *Czech Journal of Animal Science* 2008a; 53(11): 472-478.
- Zralý Z., Písaříková B., Trčková M., Navrátilová M., Effect of humic acids on lead accumulation in chicken organs and muscles. *Acta Veterinaria Brno* 2008b; 77: 439-445.

Aktif Maden Atık Barajlarının Bitkilerle Güçlendirilip Rehabilitasyonuna Dair Yeni Yaklaşım Önerisi

Mert Mehmet GÜLLÜ^{1*}

¹Sinpaş Altınoran Sitesi Gölevleri 15/1 Çankaya, Ankara

¹<https://orcid.org/0000-0001-7350-091X>

*Sorumlu yazar: mertgullu1982@gmail.com

Derleme Makalesi

ÖZ

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 17.02.2022

Kabul tarihi: 06.12.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Atık Barajı

Fitoremediasyon

Lemna minor

Atık barajları; madencilik sektöründe kullanılan ve madenlerin zenginleştirilmesi sonucu ortaya çıkan atıkların depolandığı alanlar olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle atık barajları doğru zeminde doğru materyaller kullanılarak dizayn edilmelidir. Bu amaçla fitoremediasyon çözümlerinin geliştirilmesinin ana sebebi olan ekolojik dengeye zararları aza indirmenin yanı sıra, baraj inşaatı sırasında oluşan ve kaldırılan toprağın depolanacağı kısmı ayrı bir noktaya taşımadan olduğu ortamda bırakmak daha doğrudur. Çıkan malzemeyi kullanmayı da cazip hale getirmek; az maliyet ve zamandan kazanım sağlanması açısından önemlidir. Bunun için gerekli olan tatlı su bitkileri, yaşamsal özelliği ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanım alanı bulmaktadır. Bu konu kapsamında çalışılan sucul bitki türleri; su sümbülü (*Eichhornia crassipes*), kuru otu (*Hydrocotyle umbellata*) ve su mercimeği (*Lemna minor* L.)'dir. Bu makalede Türkiye ve dünyada meydana gelen çeşitli ekolojik tahribatların önlenmesi için tatlı su bitkilerinin atık barajlarının rehabilitasyonunda kullanılması yaklaşımı ortaya konmaktadır. Bu yöntemin kullanılmasının önemi; 1)Maliyeti 2) Ekolojik dengenin en az zarar görmesi 3) Çevrede oluşan tahribatın en alt düzeyde gerçekleşmesi ve 4)Sistemin durumdan en kısa zamanda ve en yüksek faydayla kurtarılması sonucu, zararın telafi edilmesi için gerekli olmasıdır.

A New Approach to Strengthen and Rehabilitate Active Mine Tailings Dams with Plants

Review Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 17.02.2022

Accepted: 06.12.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Lemna minor

Phytoremediation

Waste dam

Tailings dams are defined as areas used in the mining sector where the wastes generated as a result of the enrichment of minerals are stored. For this reason, tailings dams should be designed on the right ground, using the right materials. In addition to minimizing the damage to the ecological balance, which is the main reason for the development of phytoremediative solutions for this purpose, it is better to leave the part of the soil formed and removed during the construction of the dam in its environment without moving it to a separate point. It is also important to make it attractive to use the extracted material in order to save time and cost. Freshwater plants, which are necessary for this, are frequently used in the removal of heavy metals with their vital properties. One of the aquatic plant species studied on this subject is *Lemna minor* L. (Duckweed). *Lemna minor* L. (Duckweed) is a small, aquatic, monocotyledonous plant belonging to the Lemnaceae family with a unique taxonomy. Aquatic plants such as water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), dry grass (*Hydrocotyle umbellata*) and duckweed (*Lemna spec.*) are known to be effective in wastewater treatment. In this article, the approach of using freshwater plants in the rehabilitation of tailings dams to prevent various ecological damages occurring in Turkey and the world is presented. The importance of using this method; 1) Cost 2) Minimal damage to ecological

balance 3) It is necessary to minimize the damage to the environment and 4) It is necessary to compensate for the damage as a result of the recovery of the system from the situation as soon as possible and with the highest benefit.

To Cite: Güllü MM. Aktif Maden Atık Barajlarının Bitkilerle Güçlendirilip Rehabilitasyon Edilmesine Dair Yeni Yaklaşım Önerisi. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1707-1712.

1.Giriş

Atık barajları, madencilik sektöründe kullanılan ve madenlerin zenginleştirilmesi sonucu ortaya çıkan atıkların depolandığı alanlar olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2021). Atık barajlarının ana yapılış amacı; içinde biriktirilen maddenin dış ortama sızmasını önlemektir. Bu yapılaşa uygun aynı zamanda doğru zemin ve doğru materyaller kullanılarak ilgili fiziksel ve kimyasal özellikler göz önüne alınacak şekilde dizayn edilmelidir (Atalay, 1994).

Kullanılan materyaller çıkartılan madenlere göre değişiklik göstermekle beraber atık barajlarında gerek kapasite artışı, gerekse başka bazı nedenlerle bazen tehlikeli durumların ortaya çıkması kaçınılmaz olmaktadır.

Bu makalede verilen öneriler; barajın kurulumu aşamasında veya aktif halde kullanılırken barajların bitkilerle desteklemesine ve rehabilitasyonuna alternatif bir yöntem olarak sunulmaktadır. Yöntemin amacı hali hazırda kullanılan barajların üzerine su üstünde üreyebilen ve rehabilitasyon amacıyla bitkiler kullanılarak zararlı maddelerin kendi bünyelerinde absorbe edilmesiyle baraj içerisindeki atık suyun temizlenmesine yardımcı olmaktır.

Ayrıca tasarım aşamasında bitkiler ekilerek kökleri sayesinde dışarıdan bir koruma sağlanması da planlanmaktadır. Bu nedenle seçilebilecek bitkiler araştırıldığında uygunluğu düşünülen ve ülkemizde yetişen su mercimeği (*Lemna minor* L.) bitkisinin kullanılabilmesi hipotezi üzerinde durulmuştur.

2.Materyal ve Metot

Lemna minor L.(Su mercimeği); Lemnaceae familyasına ait kendine özgü bir taksonomisi ve sistematigi olan küçük, suda yaşayan, monokotiledonlar grubunda yer almaktadır. Lemna, Spirodela, Wollfia ve Wolffia olmak üzere dört cinsi vardır. Dünya çapında yaklaşık 40 türü rapor edilmiştir (Les ve ark., 2002). Lemna türlerinin basit bir yapısı ve morfolojisi olması, uygulamaya izin veren küçük boyutlu ve küçük hacimli test edilmiş numuneleri, hızlı büyüme oranı, yetiştirme ve taşıma kolaylığı ile yüksek derecede homojenlik ve hassasiyeti çok çeşitli kirleticilere karşı avantaj sağlamaktadır (Park ve ark., 2012).

Bu türün taksonlarının çok küçük, organlarının minyatür olması ve aynı zamanda kozmopolit olmalarından dolayı tanımlanmaları oldukça zordur. Dünyanın en küçük Angiospermlerinden bazıları bu familyada bulunur ve bu organizmalar gelişimleri sonunda en fazla 0,3 mm genişliğe ulaşabilirler (Landolt, 1986). Su mercimeği; göller, nehirler ve akarsular gibi hem durgun hem de akan tatlı suda yetişen serbest yüzen bir su bitkisidir. Bitkiler genellikle küçük körelmiş köklere sahiptir. Yuvarlak serbest yüzen taloidlerden oluşan kalın yeşil halılar, düzleştirilmiş yapraklara benzer yapılar

oluşturabilirler ve bir su yolunu kaplayacak şekilde hızla yayılabilirler. Bu bitkiler tipik olarak tomurcuklanarak çoğalırlar. Ara sıra küçük çiçekler açarlar. Azot ve diğer besin maddeleri açısından zengin olan suları tercih ederler. Toksinler dahil maddeleri sudan kolayca filtrelerler. Ayrıca ördekler ve ördeklerden daha büyük canlıların beslenmelerine ek besin olmanın yanında bazı su hayvanları için barınak görevi görürler (Gijzen ve Khondker, 1997). Küçük boyutlarına rağmen, su mercimeği önemli bitkilerdendir. Bunun gibi tatlı su bitkileri, özellikle gelişmekte olan önemli su ürünleri uygulamalarına sahip olan ülkelerde yaşamsal özelliği, ağır metallerin uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanım alanı bulan ve bu konuda üzerinde fazlasıyla çalışmalar yapılan bitki türlerindedir (Skillicorn ve ark., 1993; Donald ve ark., 2002).

Atık su arıtmada su sümbülü (*Eichhornia crassipes*), kuru otu (*Hydrocotyle umbellata*) ve su mercimeği (*Lemna sp.*) gibi su bitkilerinin etkili olduğu bilinmektedir (EPA, 1988). Lemna türlerinin kullanıldığı atıksu arıtma sistemleri uygulamaları da olmuştur (EPA, 2006).

3. Tartışma

2014 yılında yapılan bir çalışmada; madenlerdeki barajların yeniden şekillendirilmesi ve barajlarda biriken ağır metal kalıntılarının ortadan kaldırılmasının gerekliliği belirtilerek bunun için öneriler sunulmuştur (Edraki ve ark., 2014). Reaktifler gibi yüzdürme kimyasalları, yüzey aktif maddeler, süzme maddeleri, oksitleyiciler, çözücü özütleyiciler ve diğer katkı maddeleri madencilik veya öğütme işlemlerinin sonucu kaynaklı herhangi bir organik veya yağlı atıklar geri dönüşümlerinde çevresel tehlike oluşturabilirler (Ritcey, 2005). Frank ve arkadaşları yaptıkları araştırmada da geçmişten gelen atık depolama tesislerinin etrafındaki çevresel etkilerin azaltılmasına karşın, uygulanan mevcut tekniklerin yeterli olmayacağı konusunda ve çeşitli modellemelere dayanan tahminlerle atıkların yönetimine dair bir dizi belli başlı önerilerde bulunmuşlardır (Franks ve ark., 2011).

Bunların dışında yavaş hareket eden oksidasyon cephesinin birleşik etkisi, ağır metallerin emilmesi ve büyük hacimli ayrışmamış atıklardaki metaloidler ve çözülmüş atıklar için suyun içinde yıllarca süren uzun taşınma süreleri, yeraltı suyundaki atık kaynaklı iyonlar, asidik metal açısından zengin atıkların salınması için gereken bir zamanın gecikmesine neden olabilmektedir (Ljungberg ve Öhlander, 2001). Ayrıca flotasyonun sonucu, kimyasallar arasındaki karmaşık, dinamik, fiziksel ve operasyonel değişkenlerin etkileşimlerinde belirlenmektedir. Örneğin flotasyondaki klasik problemlerin çoğu, su kimyasının; değiştirilmiş silikatların ve balçıkların olumsuz etkisi, kaba ve ince parçacıklar ve zor mineral ayrımları (ve çok sayıda diğerleri), büyük ölçüde çözümsüz kalmıştır (Nagaraj, 2010). Yapılan bazı çalışmalarda bu süreçte mikroorganizmalar ve mantarlar kullanılmış olup; nikel, bakır ve çinko gibi metallerin biyoliç yöntemiyle uzaklaştırılması denenmiştir (Sadia ve ark., 2013; Edraki ve ark., 2014).

2015 yılında yapılmış olan çalışmalarda *L. minör* türü tarafından uzaklaştırılan ağır metal oranları ve uzaklaştırma düzeyleri belirlenmiştir (Ustaoglu ve ark., 2015). Başlıca madenlerden bazılarının bertaraf edilmesinde bu tip yaklaşımların kullanılması, madenlerdeki atık barajlarının dünyada da

meydana gelen felaketlerin çevresel etkilerinin aza indirilmesi için önemli bir role sahip olduğu bilinmektedir. Fitoremediatif çözümlerin geliştirilmesinin ekolojik dengeye zararları aza indirmenin yanı sıra baraj inşaatı sırasında oluşturulan ve kaldırılan toprağın depolanacağı alanı ayrı bir noktaya taşımaya gerek olmadan, bulunduğu ortamda kalması, malzemeyi kullanmayı cazip hale getirmesi yönünden az maliyet ve zamandan kazanım sağlanması öngörülmektedir. Ayrıca atık geri dönüşümünde önemli bir adım olarak su mercimeğine odaklanma, fotosentez mekanizması tarafından yönetilen verimli, uygun maliyetli ve çevre dostu bir yöntemdir. Bu nedenle, su mercimeği tabanlı biyolojik iyileştirme modeli kirli havuzları geri kazanmanın etkili, ucuz ve basit bir yoludur.

Metal madenciliğinin yıkıcı etkilerini en aza indirmek için kullanılan geleneksel yöntemlerin çeşitli nedenlerle yeterli ve etkili olamayacağı, bunun yerine bitkilerin kullanılmasının gerekliliği bir kez daha yaşanan bazı dramatik olayların sonuçları ile ortaya konmuştur (Glotov ve ark., 2018).

Bu işlemler yapılırken hem üreticiye hem de daha önemlisi doğaya verilen zarar en aza indirilebilecektir. Örneğin; yapılacak olan açık ocak faaliyeti öncesinde belirlenen alanda saha hazırlama işlemleri yapılırken işlenecek olan toprak, ilgili alana kurulması planlanmış olan atık depolama tesis veya tesislerinin üst malzemesi olarak kullanılabilir. Yapı üzerinde bulunan toprağa dikilecek bölgeye özgü bitkiler ise olası bir felaket senaryosu meydana gelmesi durumunda yüzeyde oluşacak erozyonu engellemeye destek olabilecektir.

Bitkilerle yapılacak olan bu ağır metal temizliği sonrası, toplanan bitkiler kazanlarda yakılarak ısıtma sistemine güç sağlamada yararlanılabilecek bir potansiyele sahip olacaktır. Ayrıca temizlenmiş olan su analizleri de belli aralıklarla yapılarak uygunluğu tespit edilmesi halinde, gerek ilgili işletmede suyun ağır metallere çoğunlukla arındırılarak diğer çöktürme işlemleri yapıldıktan sonra çalışanlar tarafından içilebilmesi, içilebilecek durumda olmaması halinde ise bu sudan yararlanılması yani gerekirse ilgili proseslerde kullanılması ve bu sayede de suyun herhangi bir yere deşarj edilmesi ya da yeraltı sularına bir sızıntıyla ulaşabilmesi gibi tehlikeli durumların önüne geçilebilecektir.

Detaylandırmada barajın statik yapısı gereği kapasitesinin üzerinde yükleme olması ile barajın taşması veya daha kötü bir senaryo olarak çökmesi durumunda, su üzerinde bulunan bitkiler tarafından filtre edilen suyun ve oluşan erozyonun en az düzeyde olması sağlanmaya çalışılarak, herhangi bir şekilde doğanın kirletilmesini veya bu kirlenmenin en alt sınır değere indirilmesi sağlanmış olacaktır.

Ayrıca maden işletmesinin sonlanması durumunda barajın içindeki su, kabul edilebilir düzeyde kirlilik içerse dahi, kalan suyun deşarj edilmesi ya da barajın rehabilitasyonu sırasında kolaylık sağlayacağı düşünülmektedir. Hali hazırda kullanılan barajların yine dış yüzeylerinin sarıcı bitkiler ile kaplanması ve kök sistemleri yardımıyla barajın dış kısımlarında köklerden oluşan bir ağ oluşturması, tıpkı heyelanlarda kullanılan taş kaymalarını önleyen çelik ağların görevine benzer şekilde kökleriyle bir ağ görünümü alacağı düşünülmektedir.

Peyzaj açısından da bu durum görüntü kirliliğinin ortadan kalkmasına, barajın dış görünüş ve ekolojik açıdan estetik görünmesine yardım edecektir. Bu aynı zamanda yine bir önceki durumda bahsedilen barajın rehabilitasyonu konusunda kolaylık da sağlayacaktır.

4. Sonuç

Tatlı su bitkilerinin atık barajlarında kullanılması yöntemi maliyet, ekolojik dengenin en az zararlı mevcut koşulları atlatması, buna bağlı olarak oluşabilecek tahribatların en asgari düzeyde ve zaman içerisinde telafi edilmesi için önemlidir (Hilson, 2000; Divya ve ark., 2012; Şaşmaz ve ark., 2015). Bu çalışmaların aktif olarak yürütüldüğü sahalarda denenerek laboratuvarlarda yapılmış olan kontrollü araştırmalarla ortaya konan verimliliklerinin ilgili ortamlarda da denenerek, gerek makalede önerilen tür olan *Lemna minor* (Su mercimeği) kullanımının genişletilmesi ve gerekli görülen hallerde başka fitoremediatif bitkilerde, maden alanlarında ve bölgelerin ekolojisi ile toprak yapısı ve jeolojisine göre farklılaştırılması önerilebilir.

Teşekkür

Nevzat KAVAKLI'ya desteğinden dolayı özel teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, anonim yorumculara yorumları için minnettarım.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazar makaleye %100 oranında katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- Atalay Ü. Atık Barajları. Madencilik Bülteni. 1997; 41-42.
- Donald H. Les., Daniel JC., Elias L., John DG., Rebecca TK. Phylogeny and systematics of Lemnaceae, the Duckweed Family. Systematic Botany 2002; 27(2): 221-240.
- Edraki M., Baumgartl T., Manlapig E., Bradshaw D., Franks DM., Moran CJ. Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: A review of alternative approaches. Journal of Cleaner Production 2014.
- Franks DM., Boger, DV., Cote CM., Mulligan, DR. Sustainable development principles for the disposal of mining and mineral processing wastes. Resources Policy 2011; 36: 114-122
- Gijzen HJ., Khondker M. An overview physiology. Cultivation and Applications of Duckweed. Report. Annex I. Literature Review. Dhaka: Duckweed (DWRP). 1997.
- Glotov VE., Chlachula J., Glotova LP., Little E. Causes and environmental impact of the gold-tailings dam failure at Karamken, the Russian Far East. Engineering Geology 2018
- Hilson G. Pollution prevention and cleaner production in the mining industry:an analysis of current issues, Journal of Cleaner Production 2000; 119-126
- <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/07/20150715-3.htm> (Erişim tarihi:20.12.2021)

- Landolt E. Biosystematic investigations in the family of duckweeds (Lemnaceae), volume 2. The family of Lemnaceae—a monographic study, volume 1. Zurich: Veröffentlichungen des Geobotanischen Institutes der ETH, Stiftung Rubel, in Zurich (71Heft) 1986.
- Les DH., Crawford DJ., Landolt E., Gabel JD., Rebecca TK. Phylogeny and systematics Lemnaceae, the Duckweed Family. *Systematic Botany* 2002; 27: 221–240.
- Ljungberg J., Öhlander B. The geochemical dynamics of oxidising mine tailings at Laver, northern Sweden. *Journal of Geochemical Exploration*, 2001; 74: 57–72.
- Nagaraj D. Chemical aspects of sustainable mineral processing and a framework for research and technology transfer, In: *Proceedings of XXV International Mineral Processing Congress IMPC 2010*; 1: 91–100.
- Park JS., Brown MT., Han T. Phenol toxicity to the aquatic macrophyte *Lemna paucicostata*. *Aquatic Toxicology* 2012; 106–107, 182–188.
- Ritcey GM. Tailings management in gold plants, *Hydrometallurgy*, 2005; 78: 3-20.
- Sadia Ilyas., Chi R., Lee JC. Fungal bioleaching of metals from mine tailing, mineral processing and extractive metallurgy review: *An International Journal*, 2013; 34(3): 185-194.
- Singh D., Gupta R., Tiwari A. potential of duckweed (*Lemna minor*) for removal of lead from wastewater by phytoremediation. *Journal of Pharmacy Research* 2012; 5(3): 1578-1582.
- Şasmaz M., Arslan Topal El., Obek E., Şasmaz A., The potential of *Lemna gibba* L. and *Lemna minor* L. to remove Cu, Pb, Zn, and As in gallery water in a mining area in Keban, Turkey, *Journal of Environmental Management*, 2015.
- Skillicorn P., Spira W., Journey W. Duckweed aquaculture: a new aquatic farming system for developing countries. Washington, D.C.: The World Bank 1993.
- US Environmental Protection Agency (EPA). Design manual. Constructed wetlands and aquatic plant systems for municipal wastewater treatment. Cincinnati (OH): Office of Research and Development, Center of Environmental Research Information 1988; 83 pp.
- US Environmental Protection Agency (EPA). Water quality standards review and revision. Washington (DC): EPA. 2006; p. 6.
- Ustaoglu D., Terzioğlu K., Türe H., Yılmaz E., Tunca E. Sucul ortamlardaki bakırın su mercimeği ile fitoremediasyonu. *Ordu Üniv. Bil. Tek. Derg.*, 2015, 5(2): 10-22.

Gıda Atıklarının Fermentasyon Ortamı Olarak Kullanıldığı Anaerobik Parçalanma Yöntemi Üzerine Bir İnceleme

Mine Nazan KERİMAK ÖNER^{1*}

¹Kocaeli Üniversitesi, İzmit Meslek Yüksekokulu, Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Bölümü, 41285, Kartepe/Kocaeli

¹<https://orcid.org/0000-0003-2286-6289>

*Sorumlu yazar: mine@kocaeli.edu.tr

Derleme

ÖZ

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 02.09.2022

Kabul tarihi: 20.12.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Biyokütle

Gıda atığı

Oksijensiz parçalanma

Biyo-enerji

Biyo-yakıt

Metan

Anaerobik parçalanma (AD), organik atıkları biyo-enerjiye dönüştürme potansiyeline sahip, enerji krizi ve atık imha sorununa çözüm üretirken, çevre kirliliği kontrolünü de sağlayan yenilikçi ve sürdürülebilir bir teknolojidir. Günümüzde geleneksel imha yöntemleri ile muamele edilen gıda atıkları ciddi bir çevre problemi ve maliyet oluşturmaktadır. Gıda atıkları biyo-gaz üretimi için ideal substrattırlar. Ancak bu atıkların karışık kimyasal yapıları ve heterojeniteleri AD prosesinde biyo-dönüşümlerini zorlaştırmakta ve süreçte teknik problemler yaratmaktadır. Bu nedenle gıda atıklarının AD prosesi ile atık yönetim sistemine kazandırılması güçleşmektedir. Gıda atıklarının AD sürecinde yer alan temel biyolojik ve fizikokimyasal süreçlerinin geliştirilmesinin gerekliliği, hem bu atıkların sürdürülebilir şekilde yöntemde kullanılabilmesi hem de prosesin geliştirilebilmesi amacıyla hayati önem taşımaktadır. Bu çalışmada, gıda atıklarının biyokütle kaynakları arasındaki yeri işaret edilerek, miktar, bileşim ve metan üretim potansiyelleri tartışılmıştır. Birlikte çürütme, mikro-besin ilavesi, köpük kontrolü ve proses dizaynı gibi değişik stratejiler varlığında gerçekleştirilen gıda atıkları varlığındaki tek ve çift aşamalı AD süreçlerinin verimlilikleri de karşılaştırılmıştır.

A Review of Anaerobic Digestion Method Using Food Waste as Fermentation Medium

Reviews

Article History:

Received: 02.09.2022

Accepted: 20.12.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Biomass

Food waste

Anaerobic digestion

Bio-energy

Bio-fuel

Methane

ABSTRACT

Anaerobic digestion (AD) is an innovative and sustainable technology that has the potential to convert organic wastes into bio-energy while providing solutions to the energy crisis and waste disposal problem and controlling environmental pollution. Today, food wastes treated with traditional disposal methods constitute a serious environmental problem and cost. Food waste is the ideal substrate for biogas production. However, the mixed chemical structures and heterogeneity of these wastes complicate their bioconversion in the AD process and create technical problems in the process. For this reason, it becomes difficult to bring food waste into the waste management system with the AD process. The necessity of developing the basic biological and physicochemical processes of food wastes in the AD process is of vital importance both for the sustainable use of these wastes in this method and for the development of the process. In this study, the place of food waste among biomass sources has been pointed out and the quantity, composition, and methane potential of this waste have been discussed. The efficiency of one- and two-stage AD processes in the presence of food waste was compared in the presence of different strategies including co-digestion, the addition of micronutrients, control of foaming, and process design.

To Cite: Öner MNK. Gıda Atıklarının Fermentasyon Ortamı Olarak Kullanıldığı Anaerobik Parçalanma Yöntemi Üzerine Bir İnceleme. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1713-1741.

1. Giriş

Günümüz dünyasının en önemli problemlerinden bir tanesi de hızla artan nüfusa paralel olarak gerçekleşen katı atık miktarındaki dramatik yükseliştir. Nüfus artışı artan gıda, besin, yakıt ve çeşitli değerli ürünlerin üretimine olan ihtiyaç ile birlikte bu ürünlerin üretilebilmeleri için gerekli hammadde gereksinimini de beraberinde getirmiştir (Venkata ve ark., 2016; Maina ve ark., 2017). Nüfus artışı ile birlikte artan tüketim sonucu üretilen atık miktarındaki hızlı yükseliş beraberinde çevreci ve sürdürülebilir atık yönetimi politikalarının uygulanabilirliğinin yollarını gösteren aynı zamanda da teknik ve biyolojik yöntemleri barındıran geri dönüşüm teknolojilerine dikkatlerin toplanmasına neden olmuştur (EC, 2011; Maina ve ark., 2017; Vea ve ark., 2018). Yeni dünyada yeşil ekonomi; modern geri dönüşüm teknolojilerini içeren, çevre ve insan sağlığına saygılı, katı atık miktarındaki artışı geri dönüşüm teknolojileri ile değerlendirerek katma değerli son ürünlere dönüştüren, “düşük karbon salımlı, kaynağında etkin, ekolojik ve çevresel zararları indirgeyen ve sosyo-ekonomik ayrıntıları” içeren biyo-ekonomik sistem olarak tanımlanmaktadır (Scarlat ve ark., 2015; Gwak ve ark., 2018).

Yeşil ekonominin merkezinde yer alan ana temalardan bir tanesi de “geri dönüşümü mümkün atık” olarak isimlendirilen hammaddelerden biyoteknolojik yöntemler vasıtasıyla hayvan yemi, gübre, biyo-malzeme, kağıt ve biyo-yakıt gibi katma değerli son ürünlerin üretilmelerine ait yöntemlerin AR-GE basamaklarının geliştirilmesi ve yeniliklerinin oluşturulmasıdır (Scarlat ve ark., 2015).

Bu yenilikçi süreçte geri dönüşümü mümkün atık sınıfında kendine hızlıca yer bulmaya başlayan gıda atıkları, katı atık sınıfında yer alan ve kentsel atıkların organik parçası olarak isimlendirilen endüstriyel ve tehlikeli atık sınıfına girmeyen katı atıklar olarak tanımlanmaktadır (Bilgili, 2020). Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) yaptığı tanıma göre gıda atığı, insan tüketimi için hazırlanmış fakat tüketilmeden atılmış organik atık anlamına gelmektedir. FAO gıda üretiminin ilk basamağından başlayıp tüketiminin son aşamasına kadar ortaya çıkan gıda kaybının ve israfının dünyada her yıl üretilen toplam gıda miktarının 1/3'ünü oluşturduğunu ve bu israfın ekonomik değerinin 900 milyar dolara karşılık geldiğini bildirmiştir (Kırmızıkuşak ve Yücel, 2021; Tekiner ve ark., 2021).

Yarattığı çevre kirliliği açısından bakıldığında gıda atıklarının, su ve toprak kirliliğine neden olmalarının yanında depolama alanlarında gerçekleşen kontrolsüz ayrışma ve çürüme süreci sonunda oluşan sera gazlarının atmosfere serbest bırakıldığı ve özellikle yakılmalarının da önemli ölçüde hava kirliliğine sebep olduğu bilinmektedir (Demirarslan, 2020). Herhangi bir muamele yöntemine tabii tutulmaksızın çöplüklere terk edilen 1 ton gıda atığı 4,5 ton karbondioksit (CO₂) emisyonuna neden olmaktadır (Uçkun Kıran ve ark., 2015). Atık miktarının kaynağında azaltılması tüm dünyada benimsenen temel ilke olup önlenemeyen gıda atıklarının son basamak olan geri dönüşüm aşamasında faydalı ürünlere dönüştürülmesi günümüz küresel atık yönetim sistemlerinde benimsenen ilke olmuştur (Rocamora ve ark., 2020). Gıda atıklarının yakma, kompostlama ve toprağa gömme gibi geleneksel yöntemler ile imha edilmelerinin negatif çevresel etkileri göz önüne alındığında, enerjice zengin

materyal içeren bu atıklar için hem etkili atık muamelesi yöntemi hem de yenilenebilir enerji elde yöntemi olarak AD teknolojisi önerilmektedir (Xu ve ark., 2018).

Biyokütle; organik atıkların birçok türünden üretilebilen, fosil kaynaklara alternatif, gıda, hayvan yemi ve biyo-plastik, biyo-malzeme ve biyo-enerji gibi ürünlere dönüştürülebilen alternatif ve sürdürülebilir bir kaynaktır (Popp ve ark., 2021). Biyokütle kaynakları arasında ormancılık atıklarının ardından ikinci sırada yer alan gıda atıkları insani faaliyetler sonucu üretilen belediye katı atıklarının organik fraksiyonu olarak tanımlanmaktadır (Braguglia ve ark., 2018). Biyokütlenin hammadde olarak kullanıldığı biyolojik ve termokimyasal dönüşüm teknolojilerini barındıran biyo-rafineri modeli vasıtasıyla iki tanesi enerji ile ilgili olmak üzere üç ana ürün elde edilebilmektedir. AD süreci ise biyo-gaz üretiminin gerçekleştirildiği biyokimyasal dönüşüm teknolojileri yöntemlerinden bir tanesidir (Yang ve ark., 2013; Uçkun Kıran ve ark., 2014; Braguglia ve ark., 2018).

Küresel boyutta yıllık olarak üretilen yaklaşık iki milyar ton belediye katı atık miktarının %34-53'ünü biyolojik olarak parçalanabilen ve ev-restoran mutfaklarından atılan organik atıklar oluşturmakta ve bu oranın %90'ının geri dönüştürülebilme potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir. Toplanan bu organik atıklar genellikle %74-90 arasında nem, %85 yüksek uçucu katı bileşenine ve ortalama olarak 5,1 pH değerine sahiptirler. Tipik bir gıda atığı temel olarak; parçalanabilir karbonhidratlar (%41-62), proteinler (%15-25), yağlar (%13-30), organik asitler ve küçük miktarlarda da inorganik kalıntıları içermektedir (Karthikeyan ve ark., 2018). İnsani tüketim için hazırlanan gıdaların gıda temin zincirinde atık haline dönüştüğü beş aşama tarif edilmektedir. Bu modelde yer alan aşamalar sırasıyla 1) tarımsal üretim 2) hasat sonrası 3) saklama aşaması 4) gıda işleme basamağı 5) dağıtım ve tüketim aşamalarıdır. Yapılan küresel tahminlere göre; 2025 yılına kadar sayılan bu aşamalardan yaklaşık olarak yılda $2,5 \times 10^9$ ton gıda atığının üretilmesi beklenmektedir. Gıda atık miktarının azaltılıp önlenemeyen atık miktarının da ekonomik değer kazandıracak şekilde değerlendirilmesi ancak etkin ve yeterli bir atık yönetim sistemi ağının kurulması ve uygulamaya konulmasının gerekliliğini de işaret etmektedir (Pham ve ark., 2015; Thi ve ark., 2015; Xu ve ark., 2018).

Günümüzde içerdiği yüksek miktardaki nem, yüksek miktarda organik madde ve besin maddesi içeriği ve yüksek biyobozunabilirlik gibi sebeplerden dolayı gıda atıklarının biyo-metan üretiminin gerçekleştirildiği AD süreçlerinde katma değerli biyokütle kaynağı olarak kullanılabilmesinin yolları değerlendirilmektedir (Xiao ve ark., 2018). AD teknolojisi atık suların, kanalizasyon atıklarının ve hayvan gübresi atıklarının arıtılmasında geniş uygulama alanına sahip ve uygulama koşulları iyi bilinen bir yöntemdir. Buna karşılık gıda atıklarının AD prosesinde kullanılması durumunda süreçte, stabiliteye etki eden toksik madde birikimi, köpüklenme, düşük tamponlama kapasitesi vb. gibi faktörler ortaya çıkmaktadır. Bu faktörlerin varlığı nedeniyle oluşan teknik problemler yöntemin gıda atıklarının AD prosesinde substrat olarak kullanılmasını zorlaştırmaktadır (Xu ve ark., 2018). AD prosesi hidroliz, asidojenez, asetojenez ve metanojenez olmak üzere dört basamakta gerçekleşmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde gıda atıklarının AD prosesine substrat olarak kazandırılması amacıyla dezavantajlı tek aşamalı prosese alternatif olarak iki farklı reaktörde

gerçekleştirilen ve çift aşamalı proses olarak tanımlanan yöntemin uygulama koşullarının geliştirilmesi yollarının araştırıldığı gözlemlenmektedir. Bu yöntemde hidroliz, asidojenez ve asetojenez basamaklarının birinci reaktörde, metan (CH₄) üretiminin gerçekleştiği dördüncü ve son basamak olan metanojenez basamağının ise ikinci reaktörde gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Önerilen yöntemin kullanılması suretiyle gıda atıklarının sahip oldukları bileşimleri sebebiyle uygulamada ortaya çıkan ve proses stabilitesine etki eden olumsuz faktörlerin önüne geçilerek bu atık çeşidinin arıtılmasında ve atıktan enerji eldesinde AD sürecinin kullanılmasının mümkün olabileceği belirtilmektedir (De-Gioannis ve ark., 2017). Çift aşamalı AD koşullarının iyileştirilmesi suretiyle her bir aşamada farklı çevresel ihtiyaçları gösteren mikrobiyal topluluğun ayrı ayrı ihtiyaçları karşılanacak bu yolla da sistem stabilitesi sağlanarak gıda atıklarının substrat olarak kullanıldığı AD verimliliği artırılabilir (Xiao ve ark., 2018). Bu amaçla, bir süredir tek ve çift aşamalı sistemlerin avantajlarını ve dezavantajlarını tartışan ve her iki sürecin de geliştirilmesi adına yapılan çeşitli araştırmalar literatürde gözlemlenmektedir (De-Gioannis ve ark., 2017).

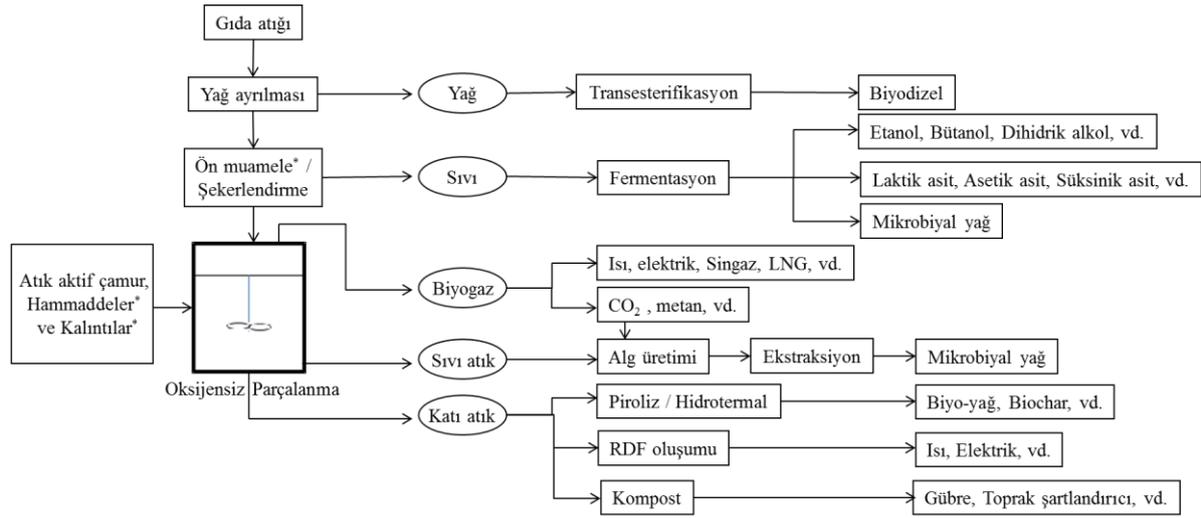
Bu çalışmada, Avrupa'da çeşitli biyokütle kaynaklarından enerji üretimi amacıyla yaygın olarak kullanılan ve ülkemiz için de ümit vaat eden bir biyolojik geri dönüşüm teknolojisi olan AD sürecinin ev, kafeterya ve restoran gibi benzer kaynaklar tarafından üretilen gıda atıklarının hammadde olarak kullanıldığı AD prosesine uygulanması ve uygulama sırasında karşılaşılan teknik problemler ve bu problemlerin giderim yöntemleri literatür bilgileri ışığında tartışılmıştır.

2. Gıda Atıklarının Değerlendirilme Yöntemleri

Günümüz araştırmacıları metan fermentasyonu ile biyo-rafineri teknolojilerini birleştirerek süreci destekleyen substratlardan değerli son ürünlerin eldesi yöntemlerini 4 basamaklı biyo-rafineri modeli ile tarif etmişlerdir. Ren ve ark., (2018) tarafından önerilen biyo-rafineri modelinde sıfır sera gazı emisyonu ile birçok katma değerli son ürünün elde edilebilmesi mümkündür. Şekil 1 Ren ve ark. tarafından tarif edilen biyo-rafineri modelini göstermektedir.

Bu modelde yer alan 1. basamak; ön muamele, 2. basamak; zengin içerikli kaynak: gıda atıklarından hidrojen, laktik asit, asetik asit, etanol, bütanol, vd. üretimi, 3. basamak; biyo-metanizasyon: bir önceki prosesten elde edilen hidrolizattan oksijensiz parçalanma yöntemi ile metan üretimi 4. basamak; CO₂ tutan mikroalgler: AD sürecinde üretilen CO₂ ve hidrolizatın organik bileşenlerinin ikili karbon kaynağı olarak kullanıldığı, mikroalglerin büyüme hızının artırılarak yağ ya da nişasta son ürünlerinin elde edildiği basamaktır (Ren ve ark., 2018).

Şekil 1'de verilen biyo-rafineri modelinin bir parçası olan oksijensiz parçalanma teknolojisi, biyobozunabilir organik atıkların aktif çamur ile birlikte kontrollü pH, sıcaklık ve uygun bakteri topluluğu varlığında oksijensiz koşullar altında gerçekleştirilen ve biyo-gaz üretimi için kabul gören biyolojik dönüşüm teknolojisidir. Yöntemin işlem maliyetinin düşük olması, süreç sonunda oluşan düşük atık miktarı ve birçok katma değerli ürünün üretilmesi prosesin yenilenebilir enerji üretiminde önünü açmaktadır (Nayak ve Bhushan, 2019).



Şekil 1. Gıda atıklarının faydalı son ürünlere dönüşüm teknolojileri; biyo-rafineri modeli (Ren ve ark., 2018)

Son yıllarda gıda atıkları sahip oldukları metan gazı üretim potansiyeli nedeniyle AD proseslerinde hammadde olarak tercih edilmeye başlamıştır. AD sürecinde substrat olarak kullanılan gıda atığının nem, uçucu katı (UK) ve besin bileşenleri gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anaerobik sürecin performansında etkili olduğu bilinmektedir (Chen ve ark., 2008). Gıda atıklarının toplam katı (TK) içerikleri sıvıdan katıya %2'den az %90'dan fazla olacak şekilde değişmektedir. Gıda atığının UK/TK olarak ifade edilen organik oranının %90 civarında olması atığın AD prosesine uygulanabilirlik potansiyelinin çok yüksek olduğunu ifade etmektedir (Li ve ark., 2017; Zhang ve ark., 2017). Ancak bu atık türünün birçoğu (süt ve süt ürünleri hariç, pH 6-11) reaktör alkalinitesini bozan ve AD süreci üzerinde negatif etki yaratan asidik ve zayıf asidik pH (3,3-6) değerine sahiptir. Bu sebeple süreçten optimum işlem veriminin alınabilmesi amacıyla her bir spesifik gıda atığı için farklı koşullara sahip AD sürecinin tasarlanmasını zorunlu kılmaktadır (Xu ve ark., 2018).

Xu ve ark., (2018)'nın gıda atıklarının AD süreci ile ilgili literatür incelemesinde, gıda atıklarının metan üretim potansiyelinin AD prosesinde sıklıkla kullanılan lignosellülozik biyokütle, hayvan atıkları, kanalizasyon çamuru gibi atıklardan daha yüksek olduğunu ve gıda atıklarının her bir türünün en yüksek metan üretim potansiyelinin 0,3-1,1 m³ CH₄/kgUK_{eklenen} aralığında bulunduğunu Mao ve ark., (2015)'nin rapor ettiklerini bildirmişlerdir. Zupancic ve Jemec, (2010) tarafından tüm gıda atık türleri arasında bitkisel yağ, hayvansal yağ ve grease (FOG) içeren atıkların 1,1 m³ CH₄/kgUK değeri ile en yüksek metan üretim potansiyeline sahip olduğunu ayrıca teorik yağ içeriği yüksek olan bu atık türünün karbonhidrat (0,37 m³ CH₄/kgUK glukoz için) ve protein (0,74 m³ CH₄/kgUK) içeren atıklara kıyasla AD prosesinde tercih edilen tür olduğunun rapor edildiği yine Xu ve ark.'nın derleme çalışmasında bildirilmiştir.

Mata-Alvarez ve ark., (2000) tarafından ev ve restoran atıklarının bir diğer yüksek metan üretim içeriğine sahip gıda atık türü olduğu ve bu atık türünün bağıl olarak yüksek yağ ile dengeli besin maddesi içeriğine sahip olması nedeniyle AD prosesinde karbonhidrat ve proteinlerin hızlıca

gerçekleşen hidroliz sürecinin düşük hidroliz hızına sahip yağlar tarafından dengelenmesi suretiyle CH₄ veriminin arttırıldığını bildirmişlerdir. Meng ve ark. (2015) “AD prosesinde yağdan zengin atıklarla birlikte aynı zamanda kolayca hidrolizlenebilen karbonhidratları bulunduran gıda atıkları (kullanılmış yağ, dondurma vb.) varlığında yüksek metan verimiyle çalışılabilmektedir” diyerek Mata-Alvarez ve ark. tarafından bildirilen görüşü desteklemişlerdir. Mata-Alvarez ve ark. ile Meng ve ark.’nın çalışma sonuçlarının raporları Xu ve ark., (2018) tarafından yapılan derleme çalışmasından alınmıştır. Xu ve ark., (2018) ise yüksek lignosellülozik madde ve düşük lipit içeriği ile meyve ve sebze atıklarının en düşük metan üretim potansiyeline (0,16-0,35 m³ CH₄/kgUK aralığında) sahip gıda atık türü olduğunu belirtmişlerdir.

3. Biyolojik Dönüşüm Teknolojisi; Oksijensiz Parçalanma (AD)

Biyo-metanizasyon olarak da isimlendirilen oksijensiz parçalanma yöntemi, düşük maliyetli ve az miktarda atık oluşturan, atık birikiminin çevre ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkilerini indirgeme potansiyeline sahip önemli bir sürdürülebilir enerji elde yöntemidir (Deng ve ark., 2016). Depolama alanlarında kontrolsüz şartlarda bekletilen organik atıklar, biyo-gaz olarak isimlendirilen ve ana miktarda CH₄ ve yanında CO₂ içeren eser miktarda da azot (N₂), oksijen (O₂) ve hidrojen sülfid (H₂S) bulunduran atık gazları atmosfere çevre kirleticisi olarak serbest bırakır. Aynı süreç kontrollü koşullar altında ve oksijensiz ortamda gerçekleştirildiğinde organik atıklar biyo-gaz ve besin maddesi açısından zengin gübre gibi kullanışlı son ürünlere dönüştürülebilmektedir. AD ile enerji üretimi besin döngüsünü mümkün kılarak atık hacmini indirger. Yöntem aynı zamanda düşük karbon emisyonu ve sınırlı miktarda çevre kirliliği oluşturmak gibi önemli avantajlara da sahiptir (Banks ve ark., 2011; Dung ve ark., 2014; Hafid ve ark., 2017).

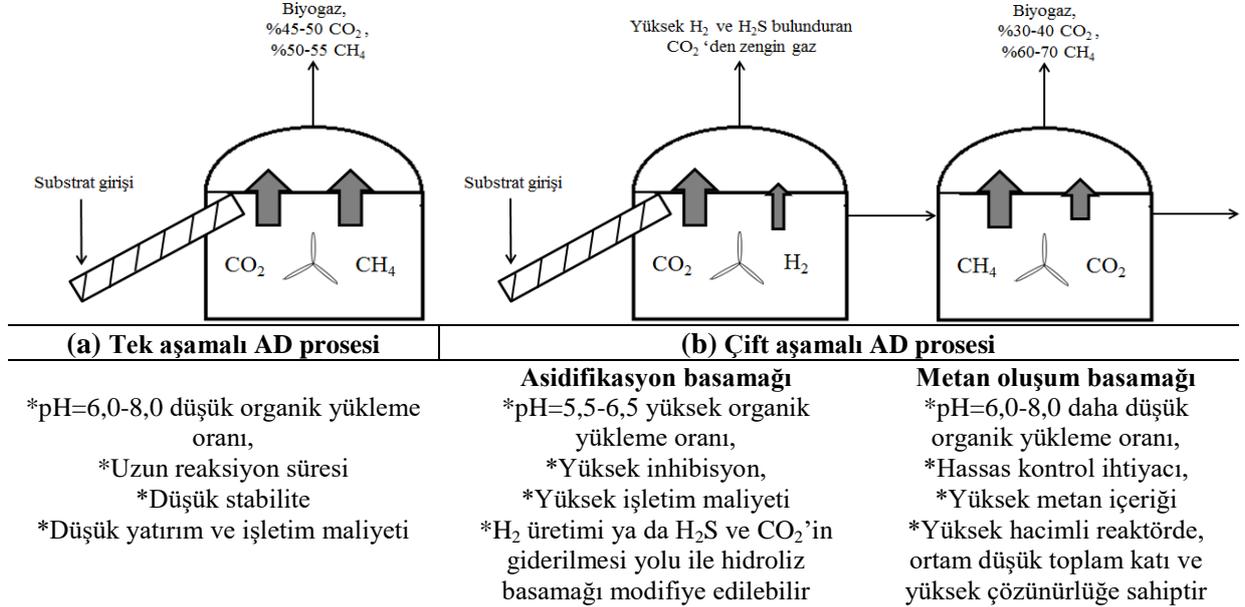
Süreçte üretilen biyo-gazın enerji değerini gazın içeriğindeki CH₄ miktarı belirlemektedir (Nayak ve Bhushan, 2019). Biyo-gaz %60 CH₄ ve %40 CO₂ içeriğine sahip olup içeriğindeki yüksek CH₄ oranı gaz üretimi sırasında oluşan düşük CO₂ miktarı anlamına gelmektedir (Hafid ve ark., 2017, Ren ve ark., 2018). Kimyasal absorpsiyon, membran seperasyonu vb. yöntemler ile safsızlıkların giderilmesi de üretilen biyo-yakıtın enerji değerini yükseltmektedir (Nayak ve Bhushan, 2019).

AD sürecinde evsel katı atıkların kullanıldığı tesisler birçok prosesin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Atıktan elde edilecek ürünlerin miktar ve kalitesini atığın bileşimi, yapısı ve tercih edilen reaktör tasarımı belirlemektedir. Seçilen reaktör tasarımı gerekli ön-arıtma (manyetik tambur, döner tambur, parçalama, eleme, hamurlaştırma, çöktürme ve pastörizasyon) ve son-arıtma (biyo-gaz iyileştirme, fermente ürün susuzlaştırma ve ıslak mekanik ayırım) ihtiyaçlarının da belirleyicisidir. Evsel organik atıkların oksijensiz ortamda arıtıldığı reaktörler içerdikleri katı madde yüzdesine (ıslak ve kuru sistemler), aşama sayısına (tek ve çift aşamalı) ve prosesin gerçekleştirildiği işletme sıcaklığına (mezofilik ve termofilik sistemler) göre sınıflandırılmaktadırlar (Rocamora ve ark., 2020; Yıldız ve ark., 2019).

Pilot ve ticari AD reaktörlerinin tasarımı 1950'li yılların başında başlamış ve yöntem dünya çapında ilgi kazanmıştır (Braguglia ve ark., 2018). Günümüzde AD sürecinde farklı tiplerde reaktörler kullanılmakla birlikte sıklıkla kullanılan 3 ana tip reaktör tasarımı mevcuttur. Bunlar; kesikli, tek aşamalı ve çift aşamalı reaktörlerdir (Uçkun Kıran ve ark., 2014; Pham ve ark., 2015). Bu reaktörlere örnek olarak sürekli karıştırmalı tank reaktör (CSTR), tübüler reaktör, anaerobik sıralamalı kesikli reaktör (ASBR) yukarı akışlı oksijensiz çamur battaniyeli reaktör (UASB) ve sabit film reaktörü verilebilir (Chen ve ark., 2008; Uçkun Kıran ve ark., 2014; Pham ve ark., 2015).

Forste-Carneiro ve ark. (2008), gıda atıkları ile laboratuvar tipi kesikli reaktör ve karıştırmalı tank reaktörde karşılaştırmalı biyo-metanizasyon süreci ile ilgili gerçekleştirdikleri çalışmada mezofilik koşullarda (55°C) üç farklı TK konsantrasyonu (%20, %25 ve %30) ve iki farklı inokulum miktarında (%20 ve %30); %20 TK ve %30 inokulum dozu ile yüklenen karıştırmalı tank reaktörde 20-60 günlük süreçte 0,49 m³ kg/UK ve 2820 mL CH₄ üretimi ile en yüksek CH₄ verimine ulaştıklarını rapor etmişlerdir. Kazda ve ark., (2013) kesikli tip reaktörde %45,4 TK atık yüklemesi ile yaptıkları çalışmada 3-4 haftalık süreçte %45,4 UK ve 1760 mL CH₄ üretimi elde etmişlerdir.

Proses tasarımı CH₄ üretimi verimliliğinde en önemli parametredir. Proses tek ve çift aşamalı oksijensiz parçalanma süreci olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır. Şekil 2'de Xu ve ark., (2018) tarafından yapılan tek ve çift aşamalı oksijensiz parçalanma süreçlerinin karşılaştırılması gösterimi verilmiştir.

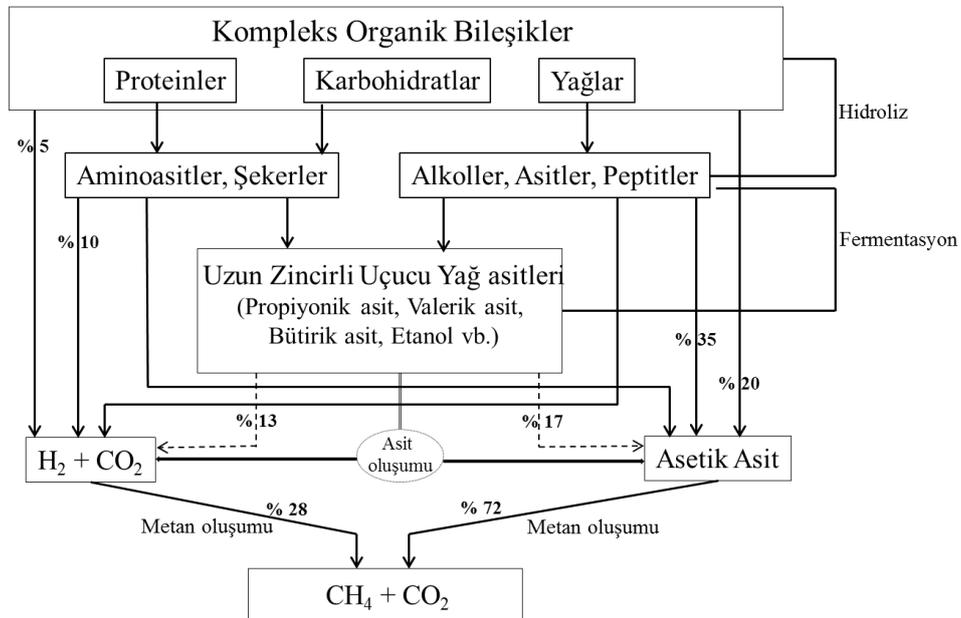


Şekil 2. (a) Tek aşamalı ve (b) Çift aşamalı oksijensiz parçalanma süreçleri (Xu ve ark., 2018)

Tek aşamalı AD prosesi şehir katı atıklarının muamelesinde yaygın olarak kullanılırken çift aşamalı AD prosesi sıklıkla ayrı reaktörlerde CH₄ ve hidrojen üretimi amacıyla kullanılmaktadır. Tek aşamalı AD süreci içinde tüm reaksiyonlar kendiliğinden tek reaktörde gerçekleşirken tasarım çift aşamalı sürece göre daha az teknik olumsuzluklar barındırması ve daha az yatırım maliyetine sahip olması gibi

üstünlüklere sahiptir (Deng, 2016; Ren ve ark., 2018; Xu ve ark., 2018). Çift aşamalı sürecin tek aşamalı sürece üstünlükleri olsa da, günümüzde Avrupa’da organik atıkların anaerobik çürütülmesinde kullanılan reaktörlerin %95’i tek aşamalı AD sistemleridir (Forster-Carneiro ve ark., 2008).

Yaygın olarak kullanılan proses tek aşamalı süreç olsa da AD prosesi üzerinde var olan yeni yaklaşımlar da literatürde izlenmektedir. Zhang ve ark., (2017), tarafından gıda atıklarının AD prosesi için üç aşamalı anaerobik sistem tanımlanmıştır. Sistemde hidroliz, asidifikasyon ve metanojenik adımlar için birbirinden bağımsız üç aşama mevcuttur. Tek ve iki aşamalı AD prosesi ile karşılaştırıldığında, bu sistemden %24-%54 oranında daha yüksek CH₄ verimi alındığı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir. Wu ve ark., (2015), şekerlendirme, etanol fermentasyonu (şekerlendirme yapılan sıvıda) ve anaerobik muamele (şekerlendirme işleminden kalan residüde) aşamalarını içerecek şekilde geliştirdikleri üç basamaklı anaerobik prosesi tek aşamalı proses ile karşılaştırdıklarında üç basamaklı proseste gıda atıklarının bozunma oranının %27,5 oranında arttığını sistemin işletilmesi sırasında gerekli olan enerji ihtiyacının %51,8 oranında daha az olduğunu ve elde edilen toplam enerji ürününün %17,6 oranında arttığını rapor etmişlerdir. Ayrıca, toplam metan üretiminin 252,6 mL/UK olduğunu bu artışın sebebini de ilk basamakta gerçekleştirilen hammaddenin şekerlendirme ön muamelesinin çürütme sürecinin performansını artırması olarak açıklamışlardır. İlkılıç ve Deviren (2011) ile Ardıç ve Taner (2021) tarafından farklı içeriklerle verilen AD ile biyo-gaz üretimi şemalarının yazar tarafından birleştirilmesi suretiyle elde edilen biyokütleden AD ile biyo-gaz üretim şeması Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 3. Organik maddelerden oksijensiz parçalanma yolu ile biyo-gaz üretimi (İlkılıç ve Deviren, 2011; Ardıç ve Taner, 2021)

Hidroliz basamağı olarak adlandırılan birinci basamak, organik madde içeren karbonhidrat, protein ve yağ makromoleküllerinin sırasıyla şeker, aminoasit ve uzun zincirli yağ asidi monomerlerine

hidrolizinin gerçekleştiği basamaktır. Kompleks organik substratların parçalanmasının gerçekleştiği hidroliz basamağı toksik yan ürünlerin (kompleks heterosiklik bileşikler) ya da uçucu yağ asitlerinin oluşumu (UYAO) ile sonuçlandığı için bir çok araştırmacı tarafından hız belirleyen basamak olarak da tanımlanmaktadır (Chen ve ark., 2008; Ren ve ark., 2018). İkinci basamak asidojenez (asidifikasyon) basamağıdır. Bu adımda birinci basamakta ortaya çıkan uçucu yağ asitleri (UYA); içeriğinde laktik asit, pirüvik asit, formik asit ve asetik asitin bulunduğu UYA'ne bozunurlar. Asidojenez sonrasında gerçekleşen asetojenez basamağında laktik asit ve pirüvik asit gibi asitler, asetik asit ve hidrojene parçalanırken metanojenez süreci olarak adlandırılan dördüncü ve son basamakta hidrojen ve asetik asit metanojenik bakteriler tarafından son ürün olan CH₄'dan zengin biyo-gaza dönüştürülür (İlkılıç ve Deviren, 2011; Deng, 2016; Ren ve ark., 2018; Ahmed ve ark., 2021). Süreçte üretilen yakıt (biyo-gaz) kimyasal olarak % 50-85 CH₄ ve % 20-35 CO₂ içerir ve süreç enerji ktlılığını aşmak için küresel sürdürülebilir bir enerji elde yöntemi olarak kullanılabilir (Srisowmeya ve ark., 2020).

AD sürecinde görev alan mikroorganizma gruplarının büyüme ve metabolizmalarındaki temel denge proses stabilitesini belirler (Srisowmeya ve ark., 2020). Sırasıyla hidroliz, asidifikasyon, asetojenez ve metanojenez (CH₄ üretim) aşaması olarak yürütülen organik maddenin çürütüldüğü AD sürecinde her bir basamakta gerçekleşen reaksiyonlar kendi bireysel mikroorganizmaları tarafından yürütülür. Her bir basamakta yer alan bakteri grubunun sıcaklık, pH, C/N, redoks potansiyeli gibi süreç sırasında optimum aktivite gösterebilmek için spesifik çevresel gereksinimleri mevcuttur. Örneğin hidroliz/asetojenez basamağında görev yapan bakterilerin optimum performansı için sıcaklık isteği 25-35°C, pH 5,2-6,3, ve C/N oranı 10-45 aralığında iken metan üretim aşamasındaki metanizasyon bakterileri için operasyon sıcaklığı 30-60°C, pH 6,7-7,5 ve C/N oranı 20-30 aralığında olmalıdır (Chen ve ark., 2008).

3.1. Tek Aşamalı Oksijensiz Parçalanma Süreci

Tek reaktör barındıran bu sebeple de tek aşamalı AD süreci olarak isimlendirilen bu proseste görev alan mikroorganizma topluluğunun tümü bir arada ve süreç boyunca denge halinde bulunmak zorundadırlar. Bu durum sisteme hassasiyet getirir, çünkü var olan mikrobiyal topluluğun tümü fizyolojik ihtiyaçları, besin gereksinimleri, büyüme kinetikleri açısından; pH, sıcaklık, tuzlar ve toksik materyaller gibi çürütme boyunca oluşan çevresel koşullara karşı son derece hassastır. Süreçte ortaya çıkan bu çevresel koşullar sistemin ciddi bir dezavantajdır ve sistemin stabilitesi ve dolayısıyla da ürün verimi bu koşulların doğru dengelenmesine bağlıdır (Chen ve ark., 2008).

Tek aşamalı AD sürecinde pH değeri 7-8 aralığında olmalıdır. Bu koşul sağlanmadığı takdirde asitleştirici hidrolitik bakteriler için optimum büyüme koşulları oluşmadığı için, hidroliz/fermentasyon oranı düşer ve biyo-gaz üretimi azalan seyre girer. Tek aşamalı sistemin en büyük dezavantajı üretilen biyo-gazın enerji değeri açısından kalitesinin düşük olmasıdır. Bununla birlikte, bu sistem organik atıklar için köklü bir sistem olup basit kurulum, bağlı olarak sınırlı yatırım ve operasyon maliyeti ile karakterize edilebilen bir sistemdir (De Gioannis ve ark., 2017). Gıda atıklarının tek aşamalı AD

süreci sistem stabilitesinin sağlanamaması, UYA'nın birikimi, amonyak inhibisyonu, yetersiz tamponlama kapasitesi, zararlı ara ürünlerin oluşumu ve yüksek organik yüklemenin başarılabilmesi gibi süreç problemleri içermektedir (Srisowmeya ve ark., 2020). Proses boyunca ortaya çıkan safsızlıkların kimyasal absorpsiyon, membran seperasyonu gibi teknikler yardımıyla giderilmesi süreç sonunda oluşan biyo-yakıtın enerjetik değerini yükseltmektedir (Chen ve ark., 2008). AD sürecinde karşılaşılan teknik problemler ve çözüm önerileri aşağıda alt başlıklar halinde kısaca açıklanmıştır.

3.1.1. Dikkatli Bir Süreç Kontrolü ve Süreç Optimizasyonunun Sağlanamaması

Süreç kontrolünün/optimizasyonunun sağlanamaması durumunda işlem sırasında zararlı ara ürün bileşikler kolaylıkla oluşarak prosesin kararlılığı indirgenmekte ya da düşük miktarda metan oluşumu ve/veya reaktör içinde köpüklenme görülmektedir. Gıda atığındaki yüksek protein ve lipit içeriği ortam üzerinde inhibitör etkisi oluşturan amonyak, hidrojen sülfid ve uzun zincirli yağ asitlerinin oluşumuna neden olmaktadır (Hafid ve ark., 2017; Ren ve ark., 2018; Xu ve ark., 2018). Kazda ve ark., (2013) çürütme sırasında metan üretim sürecinin durma sebebini ortamda biriken ve inhibitör etkisi yaratan yüksek konsantrasyonlardaki yağ asitleri olarak açıklamışlardır (asetik asit >25 mg/mL ve propiyonik asit >3 mg/mL).

Gıda atıklarının içeriğindeki yüksek protein ve lipit oranı bu bileşiklerin hidrolizasyonunun gerçekleştiği sıvıda köpük oluşum nedenidir (Hafid ve ark., 2017; Ren ve ark., 2018; Xu ve ark., 2018). Köpürme, sıvı AD süreçlerinin birçoğunda reaktördeki yağ asitleri, deterjanlar, proteinler ya da diğer bileşiklerin dâhil olduğu yüzey aktif ajanların miktarlarının yükselmesi sebebiyle en sıklıkla rastlanan olaydır (Xu ve ark., 2018). AD reaktöründe gerçekleşen köpürme 3 bileşenli bir olay olup substrattaki sürfaktanlar (katı ya da sıvı bileşenli) ya da yüzey aktif materyaller, reaktördeki sıvı ve reaktörde üretilen biyo-gaz açısından değerlendirilmelidir. Reaktörde köpürme gerçekleştiğinde üretilen biyo-gaz ortam sıvısından ayrılamaz ve sıvı içerisinde dağılarak üretilen gaz miktarındaki artış ile birlikte reaktörde hidrolizlenen sıvının hacmini arttırır. Hidrolizlenen sıvı hacmindeki artış hem reaktörün kullanılabilir hacmini azaltır ki bu suretle hedef dozlama ve ürüne ulaşamaz, hem de gaz borularını bloke ederek valflere yüksek basınç uygulamak suretiyle reaktör yapısına zarar verir (Kougiyas ve ark., 2014). Süreç sırasında gerçekleşen köpürmenin bir diğer önemli nedeni reaksiyon sırasında hidrolizat içerisinde gerçekleşen ani gaz boşalmalarıdır. Reaktördeki biyo-gaz ana miktarda CH₄ ve CO₂ eser miktarlarda da H₂S, amonyak, uçucu organik bileşikler (UOB) ve siloksanlar bulundurur (Rasi ve ark., 2007). Biyo-gaz içerisinde CH₄ ve CO₂ arasındaki yüksek oranda çözünürlük farkı nedeniyle CH₄ gazının büyük miktarı hidrolizatta baloncuklar halinde gaz fazında iken CO₂ hidrolizatta sıcaklık ve pH'ya bağlı olarak karbonik asit (H₂CO₃) ve bikarbonat (HCO₃⁻) şeklinde çözülmüş formdadır. Sıcaklığın artması ve pH'nın düşmesi ile birlikte fizikokimyasal koşullarda gerçekleşen ani değişiklikler CH₄ ve CO₂ gazları arasındaki çözünürlük dengesini bozarak ana miktarda CO₂ olacak şekilde büyük hacimlerde ani gaz çıkışlarına ve takibinde reaktörde aşırı köpüklenmeye neden olur. Xu ve ark., (2018) tarafından oksijensiz çürütme sırasında gerçekleşen

köpürmenin azaltılması ve/veya önüne geçilebilmesi amacıyla uygulanabilecek köpük giderme stratejileri Tablo 1’de özetlenmiştir.

Tablo 1. AD reaktörlerinde köpüklenmeyi azaltmaya yönelik izlenebilecek yöntemler (Xu ve ark., 2018)

Acil Durum Önlemleri	Dolum seviyesinin düşürülmesi Beslemenin azaltılması Karıştırıcıların en üst seviyeye ayarlanması
Köpük Kesici Ajan İlavesi	Ticari köpük kesici ürünler Bitkisel yağ ya da biyo-dizel Tamponlayıcı katkıları
Köpük Arttırıcı Besleme Substratlarından Kaçınmak	Köpük arttırıcı substratların azaltılması Bu substratların son reaktöre yüklenmesi Besleme aralıklarının değiştirilmesi
Süreç Sıkıntılarını Çözmek	Gerekli ise eser element uygulaması İnhibitör kullanılmaması, toksifikasyondan sonrası yeni aşılama Aşırı beslemeden sonra beslemenin azaltılması
Fizikokimyasal Koşulların Değiştirilmesi	Viskozitenin değiştirilmesi Sıcaklık değişiminin kontrolü Alkalinite değişimi
Karıştırma ve Besleme Planının Değişimi	Karıştırma aralıkları arasındaki duraklamaların kısaltılması Besleme aralıkları arasındaki duraklamaların kısaltılması Mikser hızı ve/veya yöneliminin değiştirilmesi
Teknik Önlemler	Fan nozullarının montajı Dolum seviyesi yüksekliğinde taşma borusu montajı Dolum seviyesi yüksekliğinde mikser montajı

3.1.2. Mikrobiyal Reaksiyonun Genellikle 20-40 Gün Aralığında Gerçekleşmesi

AD teknolojisinin en büyük dezavantajı mikrobiyal bozundurma için gerekli olan ve 20-40 gün aralığında gerçekleşen bozundurma sürecidir (Chen ve ark., 2008). Bu uzun süreçte azot içeriği yüksek protein bileşiklerinin parçalanması sonucu ortaya çıkan yüksek miktardaki serbest amonyak (NH_3) ortam pH değerini yükseltmek suretiyle metanojenik bakterilerin spesifik aktivitesini etkileyerek proses üzerinde inhibisyon etkisi yaratmaktadır. Ortaya çıkan toplam amonyak azotu, serbest amonyak azotu ve NH_4^+ ’dan oluşmaktadır. Anaerobik sistemde serbest amonyak azotu ve NH_4^+ birbirine dönüşebilen türlerdir. Yüksek pH ve sıcaklık koşulları toplam amonyak azotunun en zehirli türü olan serbest amonyak azotu oluşumunu destekler. Bakteriyel hücre membranını geçebilme yeteneğine sahip olan serbest amonyak azotu hücre içi proton dengesizliğine neden olur, enerji ihtiyacını değiştirir, hücre içi pH değişikliğine neden olarak spesifik enzimlerin inhibisyonunu gerçekleştirir. Serbest amonyak azotu ve toplam amonyak azotunun inhibitör etkisi gösterdiği konsantrasyonların substrat, inokulum ve ortam koşulları ile ilgili olduğu belirlenmiştir (Hafid ve ark., 2017; Ren ve ark., 2018). Süreçte oluşan yüksek NH_3 konsantrasyonu fiziksel (karıştırma) ve kimyasal (kimyasal çöktürme) olmak üzere iki ana yöntem ile kontrol altında tutularak gerçekleşen NH_3 inhibisyonu indirgenebilmektedir (Li ve ark., 2017). Gerçekleşen serbest NH_3 azotu oluşumunun önüne geçilebilmesinin bir diğer yolu düşük azot ve lipid içeriğine sahip gıda atıklarının da AD sürecine dâhil edilmesidir. Böylelikle yüksek NH_3 konsantrasyonlarının oluşumu ve ara basamaklarda ortaya çıkan UYA’nın ara ürün olarak birikiminin önüne geçilmiş olur. Yapılan birçok çalışma gıda atıklarının

şehir atıkları ile birlikte AD sürecinde yer almasının biyo-gaz oluşumunu yalnız gıda atıklarının AD sürecine alınmasına göre %40-50 oranında arttırdığını göstermiştir (Yang ve ark., 2013; Hafid ve ark., 2017; Ren ve ark., 2018).

3.1.3. Kolay Parçalanabilir Gıda Atıklarının AD Prosesinin Erken Evrelerinde Hızlıca UYA'ne Dönüşmesi

Bu olay ortamda yeterli tamponlanma kapasitesinin olmaması durumunda ortam pH'sında keskin düşümlere ve ortam kararlılığının kaybolmasına neden olmaktadır. Kazda ve ark., (2013) yaptıkları çalışmada asidik gıda atığı ile aşırı yükledikleri çürütücüde ilk 300 saat içerisinde pH değerinin 6,0'nın altına düşmesiyle birlikte gerçekleşen hızlı asidifikasyon nedeniyle CH₄ üretim sürecinin durduğunu bildirmişlerdir. Ortam pH'sının ve tamponlama kapasitesinin yeniden düzenlenmesinden sonra (pH 7,0'nin üzerine) biyo-film taşıyıcı bulunan reaktörde CH₄ üretim sürecinin tekrar başladığı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir. Izumi ve ark., (2010) substratın sahip olduğu parça büyüklüğünün ortam asidifikasyonu üzerinde etkili olduğunu, aşırı küçük parça büyüklüğüne sahip gıda atığı (VII-40000) ile gerçekleştirilen AD prosesinde (VII-40000: denemede kullanılan parça büyüklüğüne karşılık verilen kod) VII-40000 denemesinde substratın çok küçük tane büyüklüğünün AD sürecinin ilk aşamalarında gerçekleşen hidroliz ve asit fermentasyonunu hızlandırdığını ve ortamda UYA'nin birikmesine neden olduğunu rapor etmişlerdir. Ren ve ark., (2018), ortamın hızlı asidifikasyonunun önüne geçilmesinin bir diğer yolu olarak AD sürecinin tamponlama kapasitesinin artırılması amacıyla sistemde etanol ön-fermentasyonunun gerçekleştirilmesini önermişlerdir. Bu durumda ortamdaki karbon kaynağının önemli bir kısmının AD süreci için zararlı olan UYA yerine etanole dönüşerek substratın hızlı hidrolizinin durdurulması suretiyle fermentasyonun stabilitesinin arttırıldığını bildirmişlerdir. Gıda atıklarının sahip olduğu yüksek biyo-bozunabilirlik ve düşük C/N oranı AD sürecinde ortamın hızlı asidifikasyonunun bir başka sebebidir. Süreçte asit üreten bakterilerin çoğalması metanojenleri inhibe ederek UYA'nin ortamda birikmesine neden olur. UYA'nin tüketim hızı üretim hızından daha yavaş olduğunda ortamda gerçekleşen pH düşüşü süreç üzerinde inhibisyona neden olmaktadır. Ortama yüksek C/N oranına sahip saman ve pirinç kabuğu gibi lignosellülozik biyo-kütle sınıfında yer alan ko-substrat (azot içeriği açısından zengin gıda atığı içerisinde karbon kaynağı) ilavesi sadece gıda atığı varlığında gerçekleştirilen parçalanma süreci sırasında gerçekleşen hızlı asidifikasyonun önüne geçmektedir (Hafid ve ark., 2017; Ren ve ark., 2018; Xu ve ark., 2018).

Kazda ve ark., (2013) ise farklı bir yaklaşımla kompleks substratlarda ek biyo-film taşıyıcı ilavesi yaparak metan üretim verimini arttırmışlardır. Ek biyo-film taşıyıcı varlığında ve yokluğunda metan ürün verimi sırasıyla; 246,8 L/kgUK ve 126 L/kgUK olarak rapor edilmiştir. Ek biyo-film varlığının sürece katkısını da, sintropik bakteriler ve metanojen arkeaların biyo-film iç tabakada yer alırken asit üreten bakterilerin dış biyo-film tabakada düzenlenmeleri suretiyle pH duyarlı arkeaların süreçte

oluşan organik asitlerin yüksek konsantrasyonlarından ve düşük pH değerlerinden etkilenmemeleri olarak açıklamışlardır.

3.1.4. C/N Dengesi ve Ko-substrat İlavesi

Gıda atıkları yüksek miktarda organik bileşik bulundurmaları sebebiyle AD prosesinde alternatif enerji üretimi için oldukça uygun olmakla birlikte sahip oldukları yüksek tuz konsantrasyonu, sodyum (Na^+), potasyum (K^+), kalsiyum (Ca^{+2}) ve magnezyum (Mg^{+2}) gibi katyonların varlığı çürütme sürecini yavaşlatan etkenler arasındadır (Hafid ve ark., 2017; Ren ve ark., 2018). Oksijensiz parçalanma sırasında gübre, kanalizasyon çamuru ve lignoselülozik biyokütle gibi ko-substratların kullanılmasının ortamdaki zehirli kimyasalların seyreltilmesi, besin maddelerinin dengesinin sağlanması ve süreçte görev alan mikroorganizmaların ortama uyum sağlaması açısından faydalı olduğu bildirilmiştir (Yang ve ark., 2013; Xu ve ark., 2018). Yang ve ark., (2013) mısır sapı, talaş ve kullanılmış mantar ko-substratları varlığında gerçekleştirdikleri anaerobik süreçte C/N oranının mutfak atığı ile hazırlanan kompostun stabilizasyonunda en önemli indeks olduğunu belirtmişlerdir. Ko-substrat ilavesinin atık materyaldeki nem içeriğini ayarlaması ve kompostlanan atık materyal içerisinde mikrobiyal aktivite için alan oluşturması gibi etkileri vardır. C/N oranında 23'den 16'ya doğru en az düşüş gösteren kullanılmış mantar ko-substratı (SMS) ile yapılan denemelerde diğer ko-substratlara göre yüksek verime ulaştıklarını rapor etmişlerdir. SMS ko-substratı ile kompostlanan gıda atığı ile yapılan denemede C/N oranı 23'den 16'ya düşerken kompost toksisitesi ve olgunluğunun en önemli göstergesi olan germinasyon indeksinin (GI) ise %53'den %151'e yükseldiğini rapor etmişlerdir. GI'nin %50'den yüksek olmasının toksik olmayan ortam, %80'den yüksek olmasının ise olgunlaşmış kompostun işareti olduğunu bildirmişlerdir.

3.1.5. Fiziksel ve Biyolojik Ön-muamele Yöntemleri Kullanmak

Bazı araştırmacılar tarafından AD süreci üzerinde belirtilen sebeplerden dolayı gerçekleşen inhibisyonu azaltmak, sürecin hız belirleyici basamağı olarak kabul edilen hidroliz basamağını hızlandırmak ve metan üretim miktarını arttırmak amacıyla fiziksel ve biyolojik ön-muamele yöntemleri önerilmektedir (Li ve ark., 2017; Cho ve ark., 2020). Önerilen bu fiziksel, kimyasal, termal ve enzimatik ön-muamele yöntemleri substrat olarak kullanılan gıda atıklarının çözünürlüğünü ve organik atığın degradasyonunu hızlandırmak amacıyla uygulanmaktadır (Chen ve ark., 2008).

Fiziksel ön-muamele yöntemleri mekanik ve ısı uygulaması metotlarıdır. Mekanik yöntemlerin substrat olarak kullanılan ve yüksek miktarda katı içeriğine sahip olan gıda atıklarını daha küçük parçalara ayırarak gıda parçalarının spesifik yüzey alanının artırılması suretiyle anaerobik bakteri ve substrat arasındaki etkileşimi arttırdığı, bu suretle de AD sürecini hızlandırdığı bildirilmektedir (Chen ve ark., 2008; Li ve ark., 2017). Izumi ve ark., (2010) substratın fiziksel yöntemler ile daha küçük tanecik boyutuna indirgenmesinin biyo-gaz üretimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada kesikli reaktörde gerçekleştirdikleri AD sürecinde metan üretim oranının parçaçık boyutu ile ters

orantılı olduğunu ve atığın parçacık boyutunun 0,888 mm'den 0,718 mm'ye düşürülmesi ile metan üretiminin %28 oranında arttığını tespit etmişlerdir.

Bir diğer fiziksel ön-muamele yöntemi olan ısı muamelesi ile substrat hücre zarının parçalanması suretiyle proste kullanılan organik bileşiklerin hidrolizinin hızlandırıldığı Ren ve ark., (2018) tarafından bildirilmiştir. Li ve ark., (2017) ısı ön-muamelesinin gıda atığı içeriğinde bulunan partikül halindeki ham proteinin çözünürlüğünü arttırarak sıvı faza geçişini hızlandırdığını ve sıvı fazda kolayca ulaşılabilen çözünür proteinin fermentatif bakteriler tarafından etkin bir şekilde tüketilebildiğini ifade etmişlerdir.

Kimyasal ön-muamele yöntemi olarak asit, alkali ve yükseltgeyici ajanların ilavesinin mikroorganizmaların farklı gıda atıklarından biyo-gaz üretiminin arttırılmasına yardımcı olduğu bildirilmektedir. Fiziksel ve kimyasal ön-muamele yöntemlerinin en büyük dezavantajı, yüksek enerji ve kimyasal tüketimine neden olmalarıdır (Chen ve ark., 2008).

Üretilen biyo-gaz verimini arttırmak amacıyla kullanılabilir ön-muamele yöntemlerinden bir diğeri de reaktöre süreç sırasında ham veya ticari enzim preparatlarının ilave edilmesi suretiyle gerçekleştirilen biyolojik ön-muamele yöntemidir (Uçkun Kıran ve ark., 2015; Romero-Güiza ve ark., 2016). Romero-Güiza ve ark., (2016) tarafından yapılan literatür incelemesinde lignosellülozik ve lipitten zengin organik maddeleri içeren kompleks organik substratların ham veya ticari enzim preparatlarıyla ön-muamelesi sonrasında gerçekleştirilen biyo-gaz üretiminde dikkate değer bir artış gözlemlendiği belirtilmektedir. Ancak enzimler AD prosesine direkt olarak verildiğinden dozlanan enzimlerin çeşitli zehirli ve inatçı substratlar varlığında etki edebilme yeteneğine sahip olması ve geniş aralıkta hızlıca değişebilen çevresel koşullar (pH, sıcaklık ve tuzluluk vb.) altında aktivitelerini koruyabilmesi gerekmektedir. Ayrıca bu makromoleküller mikrobiyal metabolizmanın ürettiği inhibitörler ve ortamdaki mikroorganizmalar varlığında aktivite gösterebilmeli, biyokütle içinde gerçekleşen olaylardan kendilerini koruyabilecek özellikte olmalı ve substrata daha hızlı etki edebilmek için mikroorganizmalardan daha küçük boyutta, daha çözünür ve hareketli olmalıdır (Donoso-Bravo ve Fdz-Polanco, 2013). Donoso-Bravo ve Fdz-Polanco, (2013) yağ tutucu (%5 UK) ve kanalizasyon çamuru ile muamele ettikleri AD prosesinde sürece % 0,33 (h/h) oranında yaptıkları lipaz enzimi inokulasyonunun CH_4 üretimini 365 mL CH_4 /gUK değerinden 452 mL CH_4 /gUK değerine kayda değer bir şekilde arttırdığını rapor etmişlerdir. Uçkun Kıran ve ark., (2015), gıda atıkları ile yaptıkları çalışmada enzimatik ön-muamele uygulanmayan ve uygulanan gıda atıklarının AD sürecinden elde edilen metan veriminin dikkate değer bir şekilde farklı olduğunu ön-muamele uygulanmayan ve uygulanan gıda atığının AD sürecinden elde edilen metan verimlerinin sırasıyla 197,6 mL CH_4 /gUK ve 457,3 mL CH_4 /gUK olduğunu rapor etmişlerdir.

Biyolojik ön-muamele süresince gerçekleştirilen uzun inkübasyon süresi ön-muamele yönteminin geniş ölçeklerde uygulanabilirliğini sınırlıyor olması nedeniyle yöntemin dezavantajı olarak belirtilmektedir (Chen ve ark., 2008). Wu ve ark., (2015) enzimatik şekerlendirme işlemi ile ön-muameleye tabii tutulmuş mutfak atığı ile ham mutfak atığının karşılaştırmalı AD sürecini

çalışmışlardır. Araştırmacılar, şekerlendirme ön-muamelesi ve katı-sıvı ayrımı yapılmış mutfak atığı ile yürütülen çürütme işleminde uygulanan ön-muamele yöntemi vasıtasıyla kararsız organik bileşenler tarafından gerçekleştirilen asidifikasyonun önüne geçildiğini rapor etmişlerdir.

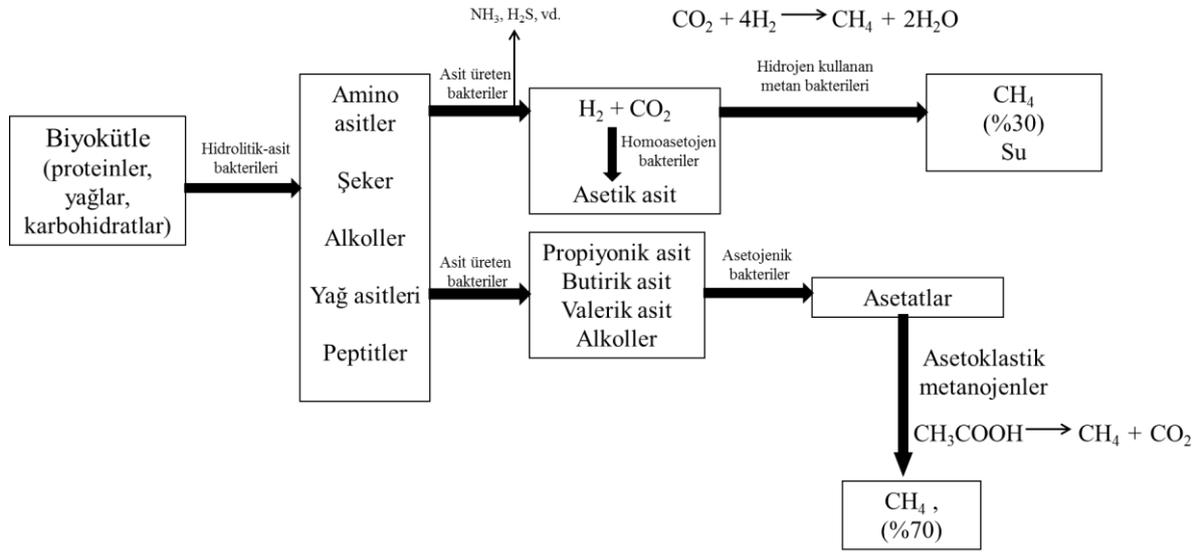
3.1.6. Mikroorganizmaların Mikro-besin İhtiyacının Karşılanması

Gıda atıklarının oksijensiz parçalanma sürecinde etkili olan bir diğer faktör süreçte görev alan mikroorganizmaların mikro-besin ihtiyaçlarının karşılanmasıdır. Gıda ve mutfak atıkları genellikle eser elementlerin düşük konsantrasyonlarını bulundurmaktadır (Pham ve ark., 2015). Bu sebeple işlem sırasında görev alan mikroorganizmaların performansı ve gıda atığı çürütücülerinin stabilitesinin artırılması amacıyla ortama metanojenik bakteriler için nikel (Ni), kobalt (Co), molibden (Mo), demir (Fe), selenyum (Se) ve tungsten (W), hidrolitik bakteriler için çinko (Zn), bakır (Cu) ve mangan (Mn) esansiyel elementlerinin ilavesi tavsiye edilmektedir (Pham ve ark., 2015; Romero-Güiza ve ark., 2016; Xu ve ark., 2018). Bu elementlerin eksikliği anahtar enzimlerin aktivite ve fonksiyonları üzerinde etkili olurken varlığı mikrobiyal büyüme için yükseltgenme-indirgenme potansiyeli gibi çevresel koşulları düzenlemektedir. Sisteme hayvan gübresi ve kanalizasyon çamuru gibi ko-substrat ilavesi ile proses için gerekli olan mikro-besin maddesi ihtiyacı yeteri miktarda karşılanır. Gıda atığı ile gerçekleştirilen AD süreçlerine yapılan eser element ilaveleri metan üretim miktarını ortalama olarak %15-65 arasında arttırmaktadır (Pham ve ark., 2015). Süreçte demir genellikle biyo-gaz içerisindeki H₂S konsantrasyonunun düşürülmesi için kullanılırken (Banks ve ark., 2012), eksikliği propiyonik asit birikimine neden olur yokluğundan hem metanojenik arkealar hem de propiyonat oksidasyonu yapan bakteriler etkilenirler (Romero-Güiza ve ark., 2016). Zhang ve ark., (2012) Mo, Co ve Ni varlığında reaktör performansının arttığını, Banks ve ark., (2012) ise Se'un propiyonat oksidasyonu ve hidrogenotropik metanojenler için esansiyel element olduğunu rapor etmişlerdir. İlave olarak; Se ve Co elementlerinin mutfak atıkları ile AD prosesinde yüksek yükleme oranı (3-5 g UK/Lgün) ve yüksek amonyak konsantrasyonunda (4,7 g NH₄⁺-N/L) kritik mikro-besinler olduklarını ve bu elementlerin mikrobiyal aktiviteyi arttırdığını belirtmişlerdir. Aynı çalışma grubu tarafından selenyum ve kobalt elementlerinin ortalama organik madde yükleme oranlarında (OMYO) UYAO'nu etkili bir şekilde azalttığını ve bu elementlerin sintropik asetat-oksidasyon bakterileri ve hidrogenotropik metanojenler için kritik elementler oldukları rapor edilmiştir. Zhang ve Jahng (2012) ise Fe elementinin gıda atığı ile gerçekleştirilen AD sürecinin stabilitesi için en etkili element olduğunu bildirmişlerdir.

3.2. Çift Aşamalı Oksijensiz Parçalanma Süreci

Organik maddelerden AD prosesi vasıtasıyla biyo-gaz üretiminin hidroliz, asidojeniz, asetojeniz ve metanojeniz basamakları olmak üzere dört ardışık kompleks mikrobiyal adımı içerdiği önceden belirtilmişti (Chen ve ark., 2008; Deng, 2016; Ren ve ark., 2018; Ahmed ve ark., 2021). Bu süreçte görev alan mikroorganizmalar asidojenik ve metanojenik mikroorganizmalar olarak

sınıflandırılabilirler (İlkılıç ve Deviren, 2011). Ancak her grup mikroorganizmanın besin ve substrat konsantrasyonu, pH değeri gibi optimum büyüme koşul ve ihtiyaçları geniş bir aralıkta değişmektedir (Srisowmeya ve ark., 2020). Bu sebeple her bir grup mikroorganizma için optimum çevresel koşulları sağlamak amacıyla Pohland ve Ghosh tarafından 1971 yılında yeni bir model önerilmiştir (Lindner ve ark., 2016; De Gioannis ve ark., 2017). Bu modelde asidojenik basamak ile metanojenik basamak iki ayrı reaktör kullanılarak birbirinden ayrılmıştır. Birinci aşamada oluşan UYA'nın ikinci aşamaya alınıp dönüştürülmesi suretiyle ikinci aşamada CH₄ ve CO₂ üretiminin gerçekleştirildiği bu süreç çift aşamalı AD süreci olarak adlandırılmaktadır (Lindner ve ark., 2016). Gıda atıklarının işlenmesinden elde edilen katma değerli ürün ve bu ürünlerin elde edildiği yolların gösterildiği AD prosesi (Dursun ve Özdemir, 2016; Srisowmeya ve ark., 2020; Ardıç ve Taner, 2021) ve bu proseste görev yapan bakteriler ile görev yaptıkları yollar (Srisowmeya ve ark., 2020; Ardıç ve Taner, 2021) Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Oksijensiz parçalanma sırasında gıda atıklarının biyo-metanasyon süreci (Dursun ve Özdemir, 2016; Srisowmeya ve ark., 2020; Ardıç ve Taner, 2021)

Çift aşamalı sistemlerde, ilk aşama genellikle zayıf asidik pH değeri (pH 5,5-6,5) ve kısa hidrolitik alıkonma zamanı (HAZ; 2-3 gün) süresinde gerçekleşen hidroliz ve asit fermentasyonu basamağıdır. İkinci basamak yavaş büyüyen metanojenik bakterilerin çoğaldığı, 20-30 gün ve pH 6-8 aralığında yürütülen metanojenez basamağıdır. Böylelikle tek aşamalı sistemlerde gıda atığının hızlı asidifikasyonu sebebiyle ortaya çıkan metanojenlerin inhibisyonu probleminin önüne çift aşamalı sistemlerde asit üretimi ve metan üretimi safhalarının iki reaktöre ayrılması suretiyle geçilmiştir (Ren ve ark., 2018). Çift aşamalı sistemlerde, reaktörlerin fiziksel olarak birbirlerinden ayrılması ile iki bağımsız proses oluşturularak asidojenik ve metanojenik bakteri topluluğunun stabilizasyonunun sağlanması yoluyla bakterilerin spesifik metabolik aktivitelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiş bu suretle de CH₄ üretimi maksimize edilmiştir (De Gioannis ve ark., 2017).

İki aşamalı AD prosesinin ilk basamağında birinci reaktörde gerçekleştirilen asidifikasyon asidojenez ve asetojenez süreçlerinin kombinasyonu ile süreç boyunca hidrolizlenen organik bileşiklerin formik asit, asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit ve pentanoik asit gibi UYA'ne metanol ve etanol gibi alkollere, aldehit, karbondioksit ve hidrojene biyo-dönüşümü gerçekleştirilmektedir. Asetat, propiyonat ve bütirat sırasıyla 75:75:10 ile 40:40:20 aralığında değişen oranlarda en sıklıkla rastlanan asidojenez ürünleridir. Asidojenez AD'deki diğer süreçler ile karşılaştırıldığında hızlı bir süreçtir. Bu aşamada üretilen UYA metanojenez basamağı için anahtar substrat rolü oynar ve reaktörün performansı açısından kritik faktördür (İlkılıç ve Deviren, 2011). UYA'nin asidifikasyonu AD prosesinde en çok rapor edilen kusurdur. Diğer yandan protein degradasyonu sonucu oluşan amino asitlerin parçalanmasından ortaya çıkan NH_3 'de süreç üzerinde inhibisyon etkisi yaratmaktadır. Asidojenik reaktör pH 4-6 aralığında en yüksek performansı gösterir (Ren ve ark., 2018; Srisowmeya ve ark., 2020) bu pH aralığında hidrogenotropik metanojenlerin büyümesi desteklenir (Srisowmeya ve ark., 2020). Hidrojene tüketerek metan üreten bu bakteriler asidojenik fazın performansında önemli rol oynamaktadırlar. Düzenleyici hidrogenotropik metanojenler asidojenik reaktörde hidrogen üretiminin stabilize edilmesi için hayati önem taşırlar. UYA ve oluşan diğer ara ürünler asetojenez boyunca asetatlar ve hidrojene dönüştürülür (Srisowmeya ve ark., 2020).

Asetatların %25'inin oluştuğu hidrojenin %11'inin üretildiği asetojenez basamağı %70 CH_4 üretiminin yapılacağı metanojenez basamağı için hayati bir önem taşır. Metanojenler tarafından direkt olarak kullanılan asetatlar CH_4 üretimi için esansiyel anahtar substratlardır. Hidrojen asetojenik bakterileri inhibe edebileceği için hidrojen tüketen CH_4 bakterileri ve asetojenik bakteriler arasındaki simbiyotik ilişki asetojenik sürecin stabilizasyonu için çok önemlidir. Hidroliz ve asidifikasyon basamaklarının ürünleri CH_4 oluşum basamağının etkinliğini belirler. Asidojenik fazda toplam katı ve toplam uçucu katıların etkili indirgenmesi metanojenik fazda CH_4 ürünlerinin artışına neden olmaktadır. Bu fazda toplam katının %52 ve toplam uçucu katıların %64 oranında indirgenmesi metanojenik reaktörde CH_4 verimini %72,7 oranında arttırmaktadır (Srisowmeya ve ark., 2020).

Metanojenez süreci asidifikasyon reaktörü ürünlerinin CH_4 ve CO_2 'e dönüştürüldüğü süreçtir. Metanojenler asetatları, hidrojen ve CO_2 'i tüketerek CH_4 üreten yüksek hassasiyete sahip mikroorganizmalardır. CO_2 'in indirgenmesi CH_4 üretimine %30 katkıda bulunur (Srisowmeya ve ark., 2020). Substrat tüketimine göre metanojenler I) CH_4 ve CO_2 üretmek amacı ile asetatları tüketen asetoklastik metanojenler, II) H_2 ve CO_2 tüketerek metan üreten hidrogenotropik metanojenler, III) metanolü tüketerek CH_4 ve su üreten metilotropik metanojenler olmak üzere üç sınıfta toplanabilirler. Asetoklastik metanojenler ve hidrogenotropik metanojenler CH_4 üretimine sırasıyla 2/3 ve 1/3 oranında katkıda bulunurlar (Chandra ve ark., 2012). Metanojenik faz genellikle çok yüksek HAZ'nda çalıştırılır (20-30 gün) (Ren ve ark., 2018; Srisowmeya ve ark., 2020) ve süreç pH ve sıcaklığa çok duyarlıdır (Srisowmeya ve ark., 2020).

Çift aşamalı sistemler reaktör tasarımı, inokulum türü, işlem pH'sı ve sıcaklığı, HAZ ve OMYO gibi değişken faktörler tarafından kontrol edilir (Srisowmeya ve ark., 2020). Bu değişkenler gıda atıkları ile

beslenen AD sürecinde yüklenen organik madde miktarını, üretilen ürün miktarını ve süreç stabilitesini arttırmak için dikkat edilmesi gereken önemli unsurlardır. Çift aşamalı sistemlerde uygulanan bir diğer modifikasyon yöntemi ikinci fazdaki çürütme süresini kısaltmak amacıyla farklı yüksek-akış hızına sahip reaktörlerin kullanılmasıdır (Uçkun Kıran ve ark., 2014; Karthikeyan ve ark., 2018; Ren ve ark., 2018). Metan üretim aşamasında H₂S ve CO₂ bileşiminin basınçlı biyo-film anaerobik reaktörünün kullanılması yolu ile indirgenerek üretilen metan miktarının %9 civarında arttırıldığı rapor edilmiştir (Xu ve ark., 2018). Çift aşamalı AD süreci 20 yıldan fazla bir zamandır araştırılan çeşitli iyileştirme ve modifikasyon yolları tespit edilmeye çalışılan gelişim sürecinde olan bir prosestir (Ren ve ark., 2018). Aşağıda çift aşamalı AD süreci ile ilgili gerçekleştirilebilecek modifikasyon yöntemleri literatür bilgileri ışığında başlıklar halinde kısaca tartışılmıştır.

3.2.1. Sıcaklık

Çift aşamalı AD sürecinde iki reaktörde farklı sıcaklıkların kullanılması sistem stabilitesini arttırmak amacıyla yapılan modifikasyonlardan bir tanesidir. Sıcaklık-faz oksijensiz parçalanma (TPAD) sistemi olarak adlandırılan bu sistemde birinci basamak termofilik ikinci basamak mezofilik sıcaklıklarda çalıştırılır. Termofilik sıcaklık basamağı yağlı gıda atıklarının çürütülmesi için tasarlanmış, hidrolizi güçlendiren ve yağ içeriği yüksek atıkların daha yüksek OMYO ile reaktöre yüklenmesine izin veren sıcaklıklar olduğu düşünülmektedir (Ren ve ark., 2018). Mezofilik sıcaklıklarda yürütülen ikinci basamak ise metanojenik bakterilerin üreme sıcaklığı açısından daha elverişli olan basamaktır. Bu basamakta aynı zamanda substrat pastörizasyonu da gerçekleştirilmektedir (Hans ve Kumar, 2019; Srisowmeya ve ark., 2020). Çift aşamalı sistemde birinci basamakta elde edilen CH₄ miktarı tek aşamalı sisteme göre daha az olmakla birlikte ikinci basamakta daha yüksek CH₄ konsantrasyonu elde edilebilmektedir. Ayrıca çift aşamalı sistemlerde ilk basamakta potansiyel ürün değerine sahip olan hidrojen eldesi de gerçekleştirilmektedir (Ren ve ark., 2018; Srisowmeya ve ark., 2020). Trisakti ve ark., (2017) iki aşamalı AD sürecinde sıcaklığın metanojenez basamağı üzerindeki etkisini inceledikleri çalışmalarında sıcaklıktaki artış ile birlikte UK parçalanma oranı ve kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) indirgenmesinde dikkate değer bir artış gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Termofilik koşullarda UK ayrışması, COD giderimi ve biyo-gaz ürün oluşumunun sırasıyla %67,44, %79,16 ve 37,03 L/kgUK olduğunu mezofilik koşullarda ise UK ayrışması, COD giderimi ve biyo-gaz ürün oluşumunun sırasıyla %79,82, %51,56 ve 31,77 L/kgUK değerleri ile sonuçlandığını rapor etmişlerdir.

3.2.2. pH

Anaerobik reaktörde proses stabilitesinin sağlanmasında pH'nın hayati öneme sahip olduğu bilinmektedir (Chen ve ark., 2008). Fermentasyon bakterileri pH 4,0-8,0 gibi geniş bir pH aralığında etkin bir aktivite gösterebilirlerken metanojenik bakteriler dar bir pH aralığında (pH 6,5-7,5) fonksiyonel aktivitelerini sürdürebilmektedirler. Zayıf asidik pH (4,0) UYA'nın bazik pH (8,0) NH₃ üretiminin gerçekleştiği pH değerleridir (Srisowmeya ve ark., 2020). UYA konsantrasyonunun artması

metanojenik bakterilerin performansının düşmesine neden olmaktadır (Ren ve ark., 2018; Xu ve ark., 2018). Çift aşamalı sistemlerde istenen pH aralığı değeri asidifikasyon basamağı için pH 5,2-6,5 metanojenik faz için pH 6,5-7,2 aralığındadır. Asidojenik fazda pH değerinin 5,5'te tutulması özellikle istenen ürün olan ve metanojenik fazda substrat olarak kullanılan asetik asit oluşumunu destekler. Mezofilik koşullardaki çift aşamalı reaktörlerde asidojenik faz pH kaymalarına daha yatkındır bu da UYA'nin üretilmesini destekleyen koşuldur. UYA'nin konsantrasyonu reaktördeki dengesizliğin göstergesidir. Artan pH değeri bu bileşenlerin üretimine imkân veren pH değeri olduğu için mutlak etkili iken reaktördeki pH düşüşü düşük HAZ ve yüksek OMYO şartlarında yüksek oranda asidifikasyona neden olur (Srisowmeya ve ark., 2020). Ayrıca hidroliz basamağının pH değerinin asit oluşum basamağının pH değerinden daha düşük tutulması yoluyla yapılan pH ayarlamasının üretilen CH₄ miktarında artışa neden olduğu bildirilmiştir (Ren ve ark., 2018; Xu ve ark., 2018).

3.2.3. Organik Madde Yükleme Oranı (OMYO) ve Hidrolitik Alıkonma Zamanı (HAZ)

OMYO çift aşamalı reaktörlerin performans ve stabilitesini sürdürebilmesi için göz önünde bulundurulması gereken bir diğer kriterdir (Srisowmeya ve ark., 2020). Daha yüksek OMYO farklı bakteriyel türlerin performans ve büyümesine yardım ederken sistem için yeterli enerji ve besin sağlar ve sistem stabilitesi üzerinde etkili olan UYA'nin birikmesine neden olur. OMYO'ndaki 1 gUK/L gün'den 6 gUK/L gün'e artış metan ürününün 1,73 kat azalmasına neden olmaktadır (Srisowmeya ve ark., 2020). Sistem stabilitesi üzerinde etkili olan OMYO sıcaklıktan ciddi bir şekilde etkilenmektedir. Mezofilik koşullar altında artan OMYO ile birlikte metan verimi düşerken aynı OMYO'nda termofilik koşullarda çalıştırılan reaktörden elde edilen metan verimi mezofilik koşullarda çalıştırılan reaktörden elde edilen metan veriminden 1,5 kat daha fazladır. Gıda atıkları gibi biyo-bozunabilir substratlar ile çalışırken daha iyi performans ve stabilite için istenen OMYO oranı 2,5 gUK/L gün değerinin altında tavsiye edilmektedir. OMYO'ndaki artış metanojenik faz üzerinde hidrolitik/asidojenik fazdakinden daha yıkıcıdır ve çift aşamalı süreçlerde metanojenik fazın performansı OMYO inhibisyonuyla etkilenmektedir (İlkılıç ve Deviren, 2011; Uçkun Kıran ve ark., 2014; Karthikeyan ve ark., 2018; Ren ve ark., 2018; Xu ve ark., 2018; Srisowmeya ve ark., 2020).

Hidrolitik Alıkonma Zamanı (HAZ), substratın reaktör içindeki bekleme süresini tanımlar. Mikrobiyal popülasyonun büyümesi ve substratlardan biyo-gaz eldesi için gerekli zamanı işaret eder. HAZ esas olarak substrat tipine ve proses operasyon koşullarına (özellikle sıcaklık) bağlıdır (Karthikeyan ve ark., 2018; Ren ve ark., 2018). HAZ mezofilik reaktörlerde 14-40 gün iken termofilik reaktörlerde 14-20 gündür. Çift aşamalı anaerobik çürütücülerde HAZ süresi asidojenik faz için genellikle 2-4 gün arasındadır (İlkılıç ve Deviren, 2011; Uçkun Kıran ve ark., 2014; Karthikeyan ve ark., 2018; Ren ve ark., 2018; Xu ve ark., 2018).

3.2.4. İnokulum

İnokulum özellikleri AD sürecinin performansını etkilemesi açısından önemlidir. Çürütücünün operasyon koşulları iyi kalitede inokulum belirlemede yardımcıdır. Çürütücünün operasyon koşullarının pH 7,0-8,5 aralığında (İlkılıç ve Deviren, 2011; Srisowmeya ve ark., 2020) 1 g $\text{CH}_3\text{COOH/L}$ değerinden daha düşük UYA, 3 g CaCO_3 / L değerinde yüksek bazlık ve 2,5 g $\text{N-NH}_4^+/\text{L}$ değerinden düşük amonyum konsantrasyonunda olması istenen inokulum kalitesidir. Substrat inokulum oranı (S/I) UYA birikiminin ve çürütücünün tamponlama kapasitesinin önemli bir parametresidir (Srisowmeya ve ark., 2020). Bu yüzden gıda atığı ve metanojenik biyokütlenin optimal oranı çürütücü stabilitesi, performansı ve ürün miktarının artırılmasında anahtar stratejidir (İlkılıç ve Deviren, 2011; Xu ve ark., 2018). Çift aşamalı sistemlerde S/I oranının 7,5 olmasının üretilen CH_4 ürününde %12 artışa sebep olduğu belirtilmiştir (Srisowmeya ve ark., 2020).

3.2.5. Substrat

Substrat konsantrasyonu ve bileşimi CH_4 üretiminde tek başına bile etkilidir. Gıda atıklarının toplam katı içeriği %18,1-%30, uçucu katı bileşimi %17,1-26,35 ve nem içeriği %70-80 arasında değişmektedir (Srisowmeya ve ark., 2020). Daha yüksek katı bileşimi yetersiz karıştırma ve reaktör içerisinde ölü bölgeler oluşturmak suretiyle biyo-dönüşümün etkinliğini engellerken daha düşük katı bileşimi yetersiz substrat miktarı sebebiyle sürecin etkinliğini düşürür. Bu sebeple istenen katı bileşimi %10-25 aralığında olmalıdır (Srisowmeya ve ark., 2020). Ham yağlar spesifik CH_4 ürünü oluşumu ile pozitif yönde ilişkilirken karbonhidratlar negatif yönde etki oluşturur (Suksong ve ark., 2015).

Besin elementlerinin bileşimi (karbon, azot, oksijen ve hidrojen) anaerobik çürütücünün performansı üzerinde büyük etkiye sahiptir. Karbon-azot oranı (C/N) anaerobik çürütücüdeki besin dengesinin işaretidir (Srisowmeya ve ark., 2020). Düzgün ve optimum koşullarda çalışan bir AD süreci için ideal C/N oranı 20-30 iken gıda atıklarının süreçte kullanılması durumunda bu atık türünün sahip olduğu düşük azot/besin oranı içeriği sebebiyle C/N oranı istenen aralığın dışında kalmaktadır (Chen ve ark., 2008). Yüksek C/N oranı besin dengesizliği nedeniyle metanojenik bakterilerin etkinliğini düşürürken düşük C/N oranı ortamdaki NH_3 birikmesi sebebiyle gerçekleşen pH kayması nedeniyle metanojenik bakteriler üzerinde ölümcül etkiye sebep olmaktadır. Çift aşamalı anaerobik proseslerde daha yüksek C/N oranı mikrobiyal büyüme ve performans için gerekli olan esansiyel azotun eksikliğini gösterirken daha düşük C/N oranı azotun ortamda NH_3 formunda birikmesine ve ortamdaki pH artışına neden olmaktadır (Srisowmeya ve ark., 2020). Kopsahelis ve ark., (2018) C/N oranı 17'den 30'a yükseldiğinde gıda atığının parçalanma oranının %69'dan %85'e yükselip üretilen biyo-metan ürününün 1,92 kat arttığını bildirmişlerdir.

C/N oranı pH ve sıcaklık değişimlerinden de etkilenir. Sıcaklığın mezofilik koşullardan termofilik koşullara yükselmesi C/N oranında istenen bir artışa neden olacaktır. Mezofilik reaktörde C/N oranı 15 olduğunda dikkate değer bir NH_3 inhibisyonu gerçekleşirken termofilik reaktörde bu oran 20'dir (Kanchanasuta ve ark., 2017).

C/N oranı substrat ve inokulumun her ikisi ile birden de ilişkilidir bu yüzden optimal C/N oranı substrat, ko-substrat ve operasyon koşullarına da bağlıdır (Srisowmeya ve ark., 2020). Lindner ve ark., (2016) çift aşamalı AD prosesinde biyokütlenin biyo-gaza dönüşümü ve organik bileşiklerin parçalanmasının öncelikli olarak başlangıç substratının özelliklerine bağlı olduğunu işaret ederek şeker pancarı, mısır silajı ve saman ile gerçekleştirdikleri iki aşamalı AD sürecinin substrat verimliliğini karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar, maksimum miktarda biyo-gaz ürününe şeker pancarı substratı ortalama 401,5 L/kg gün ile ulaşırlarken mısır silajı ve saman ile elde edilen ürün miktarının şeker pancarı veriminden sırasıyla %40,4 ve %80,4 daha düşük olduğunu bildirmişlerdir. Bu nedenle de lignosellülozik substratların çift aşamalı süreçlerdence tek aşamalı süreçler için daha uygun olduğunu ve çift aşamalı süreçler için yüksek şeker içeriği barındıran substratların tavsiye edilebileceğini rapor etmişlerdir.

3.2.6. Birlikte Çürütme (Co-digestion)

Gıda atıklarının yüksek biyo-bozunurluğa sahip olması bu atık türünü AD süreci için umut vaat eden bir organik substrat yapmaktadır. Ancak gıda atıklarının tek başlarına AD sürecine alınmaları özellikle termofilik koşullarda UYA'nın birikimi ve NH₃ inhibisyonu nedeniyle yüksek OMYO'larında (OMYO > 2,5 gVS/Lgün) bile genellikle çürütücü istikrarsızlığına yol açmaktadır (Banks ve ark. 2012; Ren ve ark., 2018). Çift aşamalı sistemlerde tek substratın kullanılması sistemden beklenen karakteristik sonuçlara ulaşmayı mümkün kılmamaktadır. Özellikle C/N oranında dengesizlik bulduran substratlarda (gıda atıkları vb.) yüksek biyo-bozunurluk özelliği ve ağır metallerin ihmal edilebilir miktarlarda bulunması sebebiyle, prosesin ilerleyişinde sürece birlikte çürütme tekniğinin adapte edilmesi, çift aşamalı AD yönteminde var olan olumsuzlukların giderilmesi açısından uygun bir teknik olacaktır (Srisowmeya ve ark., 2020). Bu yüzden gıda atıklarının AD sürecinde selülozik substratlar gibi farklı substratlar varlığında yapılan birlikte çürütme AD sisteminde dengesiz ve/veya düşük C/N oranının dengelenmesinin en iyi ve en sıklıkla başvurulan yollarından bir tanesidir. Örneğin, gıda atıklarının düşük N içeriği bulduran karton atıkları ile karıştırılması ortamdaki C/N oranını arttırmaktadır (Zou ve ark., 2018). Bu yolla gıda atıklarının hızlı hidrolizi sonucu ortamda gerçekleşen keskin pH düşüşlerinin önüne geçilerek anaerobik sistemde toplam katının parçalanması sürecinde yeterli tamponlanma kapasitesinin sağlanması suretiyle sistem stabilitesi de sağlanmaktadır (Ren ve ark., 2018). Ayrıca gıda atığının gübre, kanalizasyon çamuru ve lignosellülozik biyokütle gibi (Xu ve ark., 2018; Zou ve ark., 2018) diğer başka substratlar ile birlikte çürütülmesi toksik kimyasalların seyrelmesi, nem içeriğinin ayarlanması, besin maddeleri arasındaki sinerjistik etkinin sağlanması ve mikroorganizmaların etkisinin artırılması sebebiyle toplam üretilen CH₄ ürününün artmasına da neden olmaktadır (Capson-Tojo ve ark., 2017; Zou ve ark., 2018). Azottan zengin içeriğe sahip gıda atıklarının AD prosesinde birlikte çürütme amaçlı kullanılacak bir diğer ko-substrat C/N oranı yüksek saman ve saman kabuklarıdır. Bu ko-substrat tek substratlı AD süreçlerinde gerçekleşen

hızlı asidifikasyonun üstesinden gelinmesine yardımcı olarak reaktör ortamının stabilitesine katkıda bulunmaktadır (Xu ve ark., 2018).

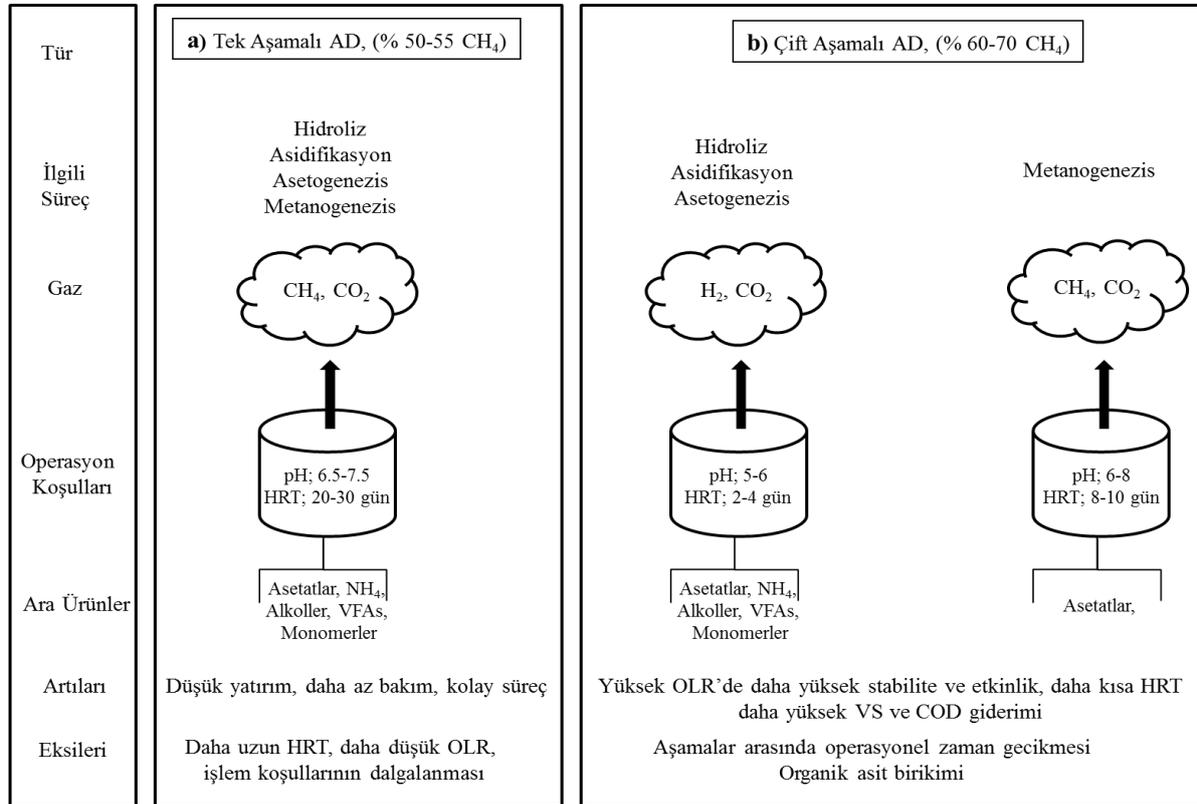
3.2.7. Metal İyonları

Çift aşamalı sistemlerde de aynen tek aşamalı sistemlerde olduğu gibi metal iyonlarının mikroorganizmaların gelişmesi ve büyümesi açısından etkili olduğu bilinmektedir. Ca, Na ve K gibi metaller AD performansında önemli rol oynamaktadırlar (Romero-Güiza ve ark., 2016). Ağır metallerin metan bakterileri üzerindeki bağıl toksisiteleri çinko > krom > bakır > kadmiyum > nikel > kurşun (Zn>Cr>Cu>Cd>Ni>Pb) şeklinde sıralanmaktadır (Srisowmeya ve ark., 2020). Srisowmeya ve ark., (2020) yayınladıkları derleme çalışmasında Hu ve ark., (2018) tarafından hidrogenotropik metanojenlerin performansında Na metalinin rol oynadığını mezofilik koşullarda bu metanojenler için optimal Na konsantrasyonunun 350 mg/mL olarak belirlendiğini, mezofilik ve termofilik koşullarda mikroorganizma üzerinde K⁺ iyonunun 400 mg/mL değerinden daha düşük konsantrasyonlarda performans artırıcı etkisinin olduğunu rapor edildiğini bildirmişlerdir. Zou ve ark., (2018) ise Ca⁺² iyonlarının optimum konsantrasyonunun 150-300 mg/mL aralığında tespit edildiğini rapor etmişlerdir.

4. Tek ve Çift aşamalı AD Süreçlerinin Karşılaştırılması

Gıda atıklarının (a) tek aşamalı ve (b) çift aşamalı anaerobik prosesinin tüm yönlerinin karşılaştırılması olarak gösterimi Şekil 5'te verilmiştir (Srisowmeya ve ark., 2020). Çift aşamalı süreçte daha yüksek OMYO ile daha yüksek CH₄ üretimi elde edilmektedir. Süreç OMYO'ndaki dalgalanmalara karşı tek aşamalı metanojenik sürece göre daha az hassastır. Farklı besinlerin birlikte çürütülmesiyle çürütme etkinliği artırılabilir gibi (Srisowmeya ve ark., 2020) farklı atıkların ilavesi, eser element ilavesi ve başlangıç kültürü olarak aktif inokulumun kullanılması da çürütme etkinliğini arttıran diğer etmenler arasındadır (Zhang ve Jahng, 2012; Uçkun Kıran ve ark., 2014; Xu ve ark., 2018). Grimberg ve ark., (2015) yaptıkları literatür çalışmasında tek ve çift aşamalı AD süreçlerini karşılaştırmışlardır. Her iki süreçte de kullanılan reaktörlerin çok düşük yükleme oranlarında bile stabiliteyi koruduğunu, iki aşamalı sistemde ilk basamakta asidifikasyonun hızlıca gerçekleşmesi nedeniyle ilk basamak olan hidroliz basamağının etkinliğinin düştüğünü yine ilk basamakta yüksek lipid degradasyonu ve uzun zincirli yağ asitlerinin dönüşümünün gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Çift aşamalı çürütücü sistemlerin; sistem kararlılığı daha yüksek ve kontrol edilebilir iken substrat parçalanması ve CH₄ ürün miktarı daha yüksektir. Aynı koşullarda çalıştırılan çift aşamalı çürütücülerin tek aşamalı olanlara göre %10-20 oranında daha yüksek CH₄ ürettiği literatürdeki çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir. Çift aşamalı sistemlerin bir diğer avantajı, ilk basamak biyo-hidrojen üretimi ve sülfat giderilmesi amacıyla optimize edilirken ikinci basamağın CH₄ üretiminin artırılması ve CH₄ içeriğinin zenginleştirilmesi amacıyla optimizasyonunun yapılabilmesidir (İlkılıç ve Deviren, 2011; Uçkun Kıran ve ark., 2014; Karthikeyan ve ark., 2018; Ren ve ark., 2018; Xu ve ark., 2018). Xiao ve ark., (2018) çalışmalarında tek ve çift aşamalı AD proseslerini süreç boyunca geri dönüşüm

ve pH kontrolü yapılmaksızın yürütmüşler ve her iki prosesin performans, enerji dengesi ve reaksiyon sürecini karşılaştırmalı olarak çalışmışlardır. Aynı alıkonma zamanında (30 gün) gıda atığı ile beslenen tek aşamalı anaerobik sürecin daha yüksek pH ve çamur bazlığına, daha yüksek serbest amonyak azotu (SAA) ve SAA inhibitör etkisine, daha düşük UYA ve metanogenezis basamağında daha düşük toplam amonyak azotuna sahip olduğunu, çift aşamalı sistemden elde edilen ortalama biyo-gaz ürününün 0,810 L/gUK ile tek aşamalı sistemden elde edilene (0,775 L/gUK) göre daha yüksek olmasına rağmen üretilen biyo-gaz ürününün metan içeriğinin çift aşamalı sistemde %59,1 L/gUK, tek aşamalı sistemde ise %61,6 L/gUK olduğunu ve her iki anaerobik süreçinde metan üretim yüzdesinin benzer olduğunu belirtmişlerdir. Xiao ve ark., tek aşamalı AD sürecinin çift aşamalı AD sürecine göre daha yüksek enerji kazanımı ve oranına ayrıca dört çürütme adımında da daha yüksek spesifik reaksiyon oranına sahip olduğunu belirterek gıda atığı ile çalışılan çift aşamalı AD sürecinin operasyonel parametrelerinin geliştirilmesi gerektiğinin zorunluluğunu da rapor etmişlerdir.



Şekil 5. Gıda atığının (a) tek aşamalı ve (b) çift aşamalı anaerobik süreçlerinin karşılaştırılması (Srisowmeya ve ark., 2020)

Kumar ve ark., (2019) şehir organik atıklarının substrat olarak kullanıldığı tek ve çift aşamalı AD süreçlerinin karşılaştırmasını yaptıkları çalışmalarında, iki set olarak çalıştıkları tek aşamalı AD sürecinde ortalama olarak %5,5 H₂, %22,5 CH₄ ve %32 CO₂, çift aşamalı AD sürecinde ise %6 H₂, %15 CH₄ ve %56 CO₂ içeren biyo-gaz verimine ulaştıklarını rapor etmişler ve her iki sistem arasında dikkate değer bir farklılık olduğunu belirtmişlerdir. Çift aşamalı proste elde edilen CH₄ veriminin

tek aşamalı sisteme göre düşük olmasının nedenini ise süreç sırasında pH değişimlerinin kontrol edilmemesi olarak açıklamışlardır.

5. Sonuç

Oksijensiz parçalanma yöntemi gıda atıklarından enerji elde edilmesinde umut vaat eden bir teknolojidir. Bununla birlikte, gıda atıklarının AD sürecinde gerçekleşen UYA birikimi, proses istikrarsızlığı, köpürme, düşük tampon kapasitesi ve yüksek finansal maliyet gibi teknik ve ekonomik zorluklar proste bu atıkların yaygın olarak kullanılmasının önüne geçmektedir. Gıda atıkları ile AD sürecinin ekonomik uygulanabilirliği açısından yüksek OMYO'na ulaşılabilmesi ve sistem kararlılığının sağlanması son derece önemlidir. Günümüzde var olan çalışmaların çeşitliliği ve her çalışmada kullanılan yöntem, malzeme ve hammadde bileşiminin farklı olması nedeniyle gıda atıklarının AD sürecine adaptasyonunda sayılan olumsuzluklara rağmen umut verici sonuçlar da elde edilmektedir. AD sistemleri yatırım maliyeti gerektiren uygulamalardır ve süreçten elde edilen gelir üretilen elektrik ve CH₄ satışından sağlanmaktadır. Gıda atıklarının hammadde olarak kullanıldığı AD sürecini anlamak ve iyileştirmek için yapılacak detaylı araştırmaların gerekliliği bilinmekle birlikte bu teknolojinin yaygın olarak uygulanabilmesi amacıyla üniversitelerde yapılan akademik çalışmaların yanı sıra üniversite, endüstri ve hükümet arasındaki sıkı işbirliklerine de ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, tek ve çift aşamalı AD süreçleri substrat özellikleri ve işlem açısından karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Çift aşamalı sistemler tek aşamalı sistemlere göre avantajlara sahip olmalarına rağmen günümüzde çalıştırılan reaktörlerin %1'den az miktarı çift aşamalı sistemlerdir. Bunun sebebi ise gıda atıklarının substrat olarak kullanıldıkları çift aşamalı süreçlerin proses tasarımının geliştirilmesi ve optimizasyonu üzerinde çalışılmasının gerekliliğidir. Birçok çalışmada sistem seçimi için elde edilen enerji, hidrojen üretiminin getirileri, biyo-gaz verimliliğinin artırılmasının maliyeti ve proses kontrol ve sürdürülebilirliğinin maliyet değerlendirilmelerinin gerektiği ve teorik olarak uygun olsa da uygulanabilirliği üzerinde ekstra zorluklar yaratmaması gerektiği vurgulanmaktadır.

Yukarıda sayılan çeşitli sebeplerden dolayı çift aşamalı sistemlerin ticari başarıya ulaşabilmesi için geliştirilmesinin gerektiği açıktır. Tek aşamalı sistemlere göre daha etkin bir proses olmalarına rağmen çift aşamalı AD proseslerinin var olan zorlukları tartışılmalı ve uygulamanın küçük ölçekli laboratuvar uygulamalarından endüstriyel boyuttaki geniş ölçekli uygulamalara başarılı bir şekilde adaptasyonu yapılmalıdır. Bu adaptasyon sürecindeki anahtar başarının ise sistemde rol alan metabolik yollar ve enerji eldesi, reaktör integrasyonu ve asidojenik reaktörün performansı gibi teknik problemlerin endüstriyel boyutlara uyum sağlamasından geçmekte olduğu unutulmamalı ve çift aşamalı sistemlerin ekonomik değerlendirmesinin de tam ölçekli reaktörlere geçilmeden önce yapılması gerektiği hatırlanmalıdır.

Sonuç olarak, tek aşamalı sistemlere göre laboratuvar ölçeğinde üstünlüklere sahip olduğu literatürdeki çeşitli çalışmalarda ifade edilmesine rağmen çift aşamalı sistemlerde gıda atıklarından

AD prosesi ile enerji eldesi, teknik ve ekonomik olarak geliştirilmesi gereken ve maliyetli bir teknolojidir. Bu sebeple günümüzde daha ekonomik ve iyi bilinen bir teknoloji olan tek aşamalı reaktör sistemleri gıda atıklarından enerji eldesinde yaygın olarak tercih edilmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazar makaleye %100 oranında katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- Ahmed B., Tyagi VK., Aboudi K., Naseem A., Álvarez-Güelfo CJ., Kazmi AA., Romero-García LI. Thermally enhanced solubilization and anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Chemosphere* 2021; 282: 131136.
- Ardıç İ., Taner F. Biyokütleden biyogaz üretimi,” (2021, 29 Eylül). [Çevrimiçi]. Erişim: http://www.emo.org.tr/ekler/14101ec47c52b48_ek.pdf.
- Banks JC., Chesshire M., Heaven S., Arnold R. Anaerobic digestion of source-segregated domestic food waste: performance assessment by mass and energy balance. *Bioresource Technology* 2011; 102: 612-620.
- Banks JC., Zhang Y., Jiang Y., Heaven S. Trace elements requirements for stable food waste digestion at elevated ammonia concentrations. *Bioresource Technology* 2012; 104: 127-135.
- Bilgili MY. Katı atık yönetiminde kullanılan bazı kavramlar ve açıklamaları. *Avrasya Terim Dergisi* 2020; 8(2): 88-97.
- Braguglia CM., Gallipoli A., Gianico A., Pagliaccia P. Anaerobic bioconversion of food waste into energy: a critical review. *Bioresource Technology* 2018; 248: 37-56.
- Capson-Tojo G., Trably E., Rouez M., Crest M., Steyer J., Escudé R. Dry anaerobic digestion of food waste and cardboard at different substrate loads, solid contents and co-digestion proportions. *Bioresource Technology* 2017; 233: 166-175.
- Chandra, R., Takeuchi, H., Hasegawa, T. Methane production from lignocellulosic agricultural crop waste: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012; 16(3): 1462-1476.
- Chen Y., Cheng JJ., Creamer KS. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 2008; 99(10): 4044-4064.
- Cho, EJ., Trinh, TP., Song, Y., Lee, YG., Bae, HJ. Bioconversion of biomass waste into high value chemicals. *Bioresource Technology* 2020; 298: 122386.
- De-Gioannis D., Muntoni A., Poletini A., Pomi R., Spiga D. Energy recovery from one- and two-stage anaerobic digestion of food waste. *Waste Management* 2017; 68: 595-602.

- Demirarslan KO. Katı atık yönetiminden meydana gelebilecek sera gazları ile matematiksel tahminleri üzerine literatür araştırması. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi* 2020; 8: 363-380.
- Deng W. Turning food waste into biofuel. Springer Science+Business Media: 357-375, 2016, Singapore.
- Donoso-Bravo A., Fdz-Polanco M. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and grease trap: assessment of enzyme addition. *Process Biochemistry* 2013; 48(5-6): 936-940.
- Dung TNB., Sen B., Chen CC., Kumar G., Lin CY. Food waste to bioenergy via anaerobic processes. *Energy Procedia* 2014; 61: 307-312.
- Dursun S., Özdemir ZÖ. Anaerobik bakteriler kullanılarak atıklardan biyogaz üretimi. *Kimya & Sanayi* 2016; 2(6): 7-22.
- EC, 2011. A Road Map for Moving to a Competitive Low Carbon Economy in 2050, COM (2011) 112 Final, Brussels.
- Forster-Carneiro T., Pérez M., Romero LI. Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste. *Bioresource Technology* 2008; 99: 6994-7002.
- Grimberg SJ., Hilderbrandt D., Kinnunen M., Rogers M. Anaerobic digestion of food waste through the operation of a mesophilic two-phase digester-assessment of variable loadings on system performance. *Bioresource Technology* 2015; 178: 226-229.
- Gwak YR., Kim YB., Gwak IS., Lee SH. Economic evaluation of synthetic ethanol production by using domestic biowastes and coal mixture. *Fuel* 2018; 213: 115-122.
- Hafid HS., Rahman NAA., Md Shah UK., Baharuddin AS., Arif AB. Feasibility of using kitchen waste as future substrate for bioethanol production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017; 74: 671-686.
- Hans M., Kumar S. Biohythane production in two-stage anaerobic digestion system. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019; 44(32): 17363-17380.
- Hu Y., Kobayashi T., Zhen G., Shi C., Xu K. Effects of lipid concentration on thermophilic anaerobic co-digestion of food waste and grease waste in a siphon-driven self-agitated anaerobic reactor. *Biotechnology Reports* 2018; 19: e00269.
- Izumi K., Okishio Y., Nagao N., Niwa C., Yamamoto S., Toda T. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2010; 64(7): 601-608.
- İlkılıç C., Deviren H. Biyogazın üretimi ve üretimi etkileyen faktörler. 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 2011, Elazığ.
- Kanchanasuta S., Sillaparassamee O. Enhancement of hydrogen and methane production from co-digestion of palm oil decanter cake and crude glycerol using two stage thermophilic and mesophilic fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017; 42(5): 3440-3446.

- Karthikeyan OP., Trably E., Mehariya S., Bernet N., Wong JWC., Carrere H. Pretreatment of food waste for methane and hydrogen recovery: A review. *Bioresource Technology* 2018; 249: 1025-1039.
- Kazda M., Zak M., Kern M., Bengelsdorf F. Treatment of liquid and solid municipal waste in anaerobic digestion optimized for biogas production. *Fresenius Environmental Bulletin* 2013; 22(7a): 1-6.
- Kırmızıkuşak D., Yücel R. Yiyecek içecek işletmelerindeki gıda kaybı ve israfının maliyete etkisi. *Journal of Tourism and Gastronomy Studies* 2021; 9(1): 448-469.
- Kopsahelis A., Stavropoulos K., Zafiri C., Kornaros M. Anaerobic co-digestion of end-of-life dairy products with agroindustrial wastes in a mesophilic pilot-scale two-stage system: assessment of system's performance. *Energy Conversion and Management* 2018; 165: 851-860.
- Kougias P., Boe K., Tsapekos P., Angelidaki I. Foam suppression in overloaded manure-based biogas reactors using antifoaming agents. *Bioresource Technology* 2014; 153: 198-205.
- Kumar CP., Rena, Meenakshi A., Khapre AS., Kumar S., Anshul A., Singh L., Kim S., Lee B., Kumar R. Bio-Hytane production from organic fraction of municipal solid waste in single and two stage anaerobic digestion processes. *Bioresource Technology* 2019; 294: 122220-122225.
- Li Y., Jin Y., Li J., Li H., Yu Z., Nie Y. Effects of thermal pretreatment on degradation kinetics of organics during kitchen waste anaerobic digestion. *Energy* 2017; 118: 377-386.
- Lindner J., Zielonka S., Oechsner H., Lemmer A. Is the continuous two-stage anaerobic digestion process well suited for all substrates?. *Bioresource Technology* 2016; 200: 470-476.
- Maina S., Kachrimanidou V., Koutinas A. A Roadmap towards a circular and sustainable bioeconomy through waste valorization. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2017; 8: 18-23.
- Mao C., Feng Y., Wang X., Ren G. Review on Research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2015; 45: 540-555.
- Mata-Alvarez J., Macé S., Llabrés P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology* 2000; 74: 3-16.
- Meng Y., Li S., Yuan H., Zou D., Liu Y., Zhu B., Chufo A., Jaffar M., Li X. Evaluating biomethane production from anaerobic mono- and co-digestion of food waste and floatable oil (FO) skimmed from food waste. *Bioresource Technology* 2015; 185: 7-13.
- Nayak A., Bhushan B. An overview of the recent trends on the waste valorization techniques for food wastes. *Journal of Environmental Management* 2019; 233: 352-370.
- Pham TPT., Kaushik R., Parshetti GK., Mahmood R., Balasubramanian R. Food waste-to-energy conversion technologies: current status and future directions. *Waste Management* 2015; 38: 399-408.
- Popp, J., Kovács, S., Oláh, J., Divéki, Z., Balázs, E. Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand. *New Biotechnology* 2021; 60: 76-84.

- Rasi S., Veijanen A., Rintala J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* 2007; 32(8): 1375-1380.
- Ren Y., Yu M., Wu C., Wang Q., Gao M., Huang Q., Liu Y. A comprehensive review on food waste anaerobic digestion: research updates and tendencies. *Bioresource Technology* 2018; 247: 1069-1076.
- Rocamora, I., Wagland, ST., Villa, R., Simpson, EW., Fernández, O., Bajón- Fernández, Y. Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance. *Bioresource Technology* 2020; 299: 122681.
- Romero-Güiza MS., Vila J., Mata-Alvarez J., Chimenos JM., Astals S. The role of additives on anaerobic digestion: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016; 58: 1486-1499.
- Scarlat N., Dallemand JF, Monforti-Ferrario F., Nita V. The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: policies and facts. *Environmental Development* 2015; 15: 3-34.
- Srisowmeya G., Chakravarthy M., Nandhini Devi G. Critical considerations in two-stage anaerobic digestion of food waste – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2020; 119: 109587.
- Suksong W., Kongjan P., O-Thong S. Biohythane production from co-digestion of palm oil mill effluent with solid residues by two-stage solid state anaerobic digestion process. *Energy Procedia* 2015; 79: 943-949.
- Tekiner İH., Mercan NN., Kahraman A., Özel M. Dünya ve Türkiye’de gıda israfı ve kaybına genel bir bakış. *İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 2021; 3(2): 123-128.
- Thi DNB., Kumar G., Lin CY. An overview of food waste management in developing countries: current status and future perspective. *Journal of Environmental Management* 2015; 157: 220-229.
- Trisakti B., Irvan, Mahdalena, Taslim, Turmuzi M. Effect of temperature on methanogenesis stage of two-stage anaerobic digestion of palm oil mill effluent (POME) into biogas. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2017; 206: 012027.
- Uçkun Kıran E., Trzcinski AP., Ng WJ., Liu Y. Bioconversion of food waste to energy, A review. *Fuel* 2014; 134: 389-399.
- Uçkun Kıran E., Trzcinski AP., Liu Y. Enhancing the hydrolysis and methane production potential of mixed food waste by an effective enzymatic pretreatment. *Bioresource Technology* 2015; 183: 47-52.
- Vea EB., Romeo D., Thomsen M. Biowaste valorization in a future circular bioecconomy. 25th CIRP Life Cycle Engineering (LCE) Conference, 30 April-2 May 2018, Copenhagen, Denmark.
- Venkata M., Nikhil GN., Chiranjeevi P., Nagendranatha RC., Rohit MV., Naresh KA., Sarkar O. Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: critical review and future perspectives. *Bioresource Technology* 2016; 215: 2-12.

- Wu C., Wang Q., Xiang J., Yu M., Chang Q, Gao M., Sonomoto K. Enhanced productions and recoveries of ethanol and methane from food waste by a three-stage process. *Energy & Fuels* 2015; 29(10): 6494-6500.
- Xiao B., Qin Y., Wu J., Chen H., Yu., Liu J., Li Y. Comparison of single-stage and two-stage thermophilic anaerobic digestion of food waste: performance, energy balance and reaction process. *Energy Conversion and Management* 2018; 156: 215-223.
- Xu F., Li Y., Ge X., Yang L., Li Y. Anaerobic digestion of food waste—challenges and opportunities. *Bioresource Technology* 2018; 247: 1047-1058.
- Yang F., Li GX., Yang QY., Luo WH. Effect of bulking agents on maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. *Chemosphere* 2013; 93(7): 1393–1399.
- Yıldız Ş., Saltabaş F., Balahorli V., Sezer K., Yağmur K. Organik atıklardan biyogaz üretimi (biyometanizasyon) projesi-İstanbul örneği,” Türkiye’de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu (TÜRKAY 2009), 2019, İstanbul.
- Zhang L., Jahng D. Long-term anaerobic digestion of food waste stabilized by trace elements. *Waste Management* 2012; 32(8): 1509-1515.
- Zhang J., Loh KC., Li W., Lim JW., Dai Y., Tong YW. Three-stage anaerobic digester for food waste. *Applied Energy* 2017; 194: 287-295.
- Zou H., Chen Y., Shi J., Zhao T., Yu Q., Yu S., Shi D., Chai H., Gu L., He Q., Ai H. Mesophilic anaerobic co-digestion of residual sludge with different lignocellulosic wastes in the batch digester. *Bioresource Technology* 2018; 268: 371-381.
- Zupancic G., Jemec A. Anaerobic digestion of tannery waste: semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes. *Bioresource Technology* 2010; 101: 26-33.

Zemin İyileştirmesinde Kullanılan Jet Grout Yönteminde Çimento Yerine İkame Edilen Atık Malzemelerin Mekanik ve Reolojik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi: Literatür Araştırması

Muhammet ÇINAR^{1*}, Kübra ERBAŞI²

^{1,2}Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 46050, Kahramanmaraş

¹<https://orcid.org/0000-0001-5475-7787>

²<https://orcid.org/0000-0003-1250-4508>

*Sorumlu yazar: muhammetcinar@ksu.edu.tr

Derleme

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 12.05.2022

Kabul tarihi: 02.01.2023

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Atık Malzeme

Çimento İkamesi

Jet Grout

Zemin İyileştirme

ÖZ

Enerji ve kaynak kullanımı sonucu artan endüstriyel ve fabrika atıkları, büyük miktarda ekolojik ve ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Yapılan araştırmalara göre çimento üretimi sırasında, açığa çıkan CO₂ emisyonunun, antropojenik sera gazı emisyonlarının %5'ini oluşturduğu raporlanmıştır. Yüksek CO₂ gazı, hava kirliliği, küresel ısınma, iklim değişikliği gibi sorunlara yol açmaktadır. İnşaat sektörünün büyümesi ve nüfusun artması, ekonomik göstergelerin yükselmesi ve kentleşmenin sonucunda, şehir içinde yapılaşma artmış, yüksek katlı binalar inşa edilmeye başlanmıştır. Aynı zamanda problemlili zeminlere de inşaat yapma zorunluluğu gündeme gelmiştir. Günümüzde en çok tercih edilen zemin iyileştirme yöntemlerinden birisi olan Jet Grout uygulamasıdır. Bu derleme makalede Jet Grout'ta kullanılan çimentonun, çeşitli endüstriyel ve fabrika atıklarının çimento yerine farklı oranlarda ikamesi incelenmiştir. Çimento yerine endüstriyel ve fabrika atıkları belli oranlarda ikame edilerek yapılan deneysel çalışmaların reolojik ve mekanik sonuçları incelenmiştir. Yapılan çalışmalara göre çimento yerine endüstriyel ve fabrika atıklarının kullanılması sonucu, zemin iyileştirme uygulamaları için yeterli dayanımı sağladığı bildirilmiştir.

Investigation of the Mechanical and Rheological Properties of the Effects of Waste Materials Replacement for Cement in the Jet Grout Method Used in Soil Improvement: Literature Review

Reviews

Article History:

Received: 12.05.2022

Accepted: 02.01.2023

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Waste Material

Cement Replacement

Jet Grout

Soil Improvement

ABSTRACT

Increasing industrial and factory wastes as a result of energy and resource use cause a large amount of ecological and economic losses. According to the researches, it has been reported that the CO₂ emission during cement production constitutes 5% of anthropogenic greenhouse gas emissions. High CO₂ gas released during the production of clinker, the main raw material of cement causes problems such as air pollution, global warming, and climate change. As a result of the growth of the construction sector, the increase in the population, the increase in economic indicators and urbanization, the construction increased and high-rise buildings began to be built and the obligation to build on problematic soils has come to the fore. Jet Grout application, which is one of the most preferred soil improvement methods today, is the injection of a water-cement mixture into the ground with a drilling machine with constant pressure, drawing speed, and rotation speed. In this review article, the replacement of cement used in Jet Grout and

various industrial and factory wastes at different rates for cement was investigated. Rheological and mechanical results were investigated in the experimental study performed replacement by industrial and factory wastes in certain proportions instead of cement. According to the experimental study, it has been observed that the use of industrial and factory wastes instead of cement provides sufficient strength for soil improvement applications.

To Cite: Çınar M., Erbaşı K. Zemin İyileştirmesinde Kullanılan Jet Grout Yönteminde Çimento Yerine İkame Edilen Atık Malzemelerin Mekanik ve Reolojik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi: Literatür Araştırması. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(2): 1742-1767.

1.Giriş

Artan sanayi sektörü sonucu endüstriyel ve fabrika atıkları, büyük miktarda ekolojik ve ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Ortaya çıkan çevresel sorunların yanı sıra birçok durumda atıkların depolanma zorunluluğu ve zorluğundan dolayı ilave maliyet çıkmaktadır. Atık malzemelerin geri dönüşüm ile yararlı değerlendirilmesi hem maliyet hem de çevre kirliliği açısından önem arz etmektedir. Çevresel olarak tehlikeli boyutlarda sorun oluşturan uçucu kül, silis dumanı, yüksek fırın cürufu, cam atığı ve mermer toz atığı gibi endüstriyel atık malzemelerin, inşaat sektöründe geri dönüşüm olarak değerlendirilmesi hem ekolojik açıdan hem de betonun özelliklerini iyileştirmesi açısından insanlığa büyük katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. İnşaat sektöründe kullanılan, bağlayıcı özellikte olan çimento üretimi esnasında yüksek miktarda CO₂ emisyonu salgıladığı bilinmektedir.

Çimento üretimi sırasında, karbonat içerikli ham maddelerin yüksek ısı ile reaksiyona girmesi sonucu açığa çıkan CO₂ emisyonu, antropojenik sera gazı emisyonlarının %5'ini oluşturduğu bilinmektedir (Kara ve ark., 2018). Çimento ana ham maddesi olan klinkerin üretimi aşamasında açığa çıkan yüksek CO₂ gazı hava kirliliği, küresel ısınma, iklim değişikliği gibi sorunlara yol açmaktadır.

Bir yapının dayanımı ve dayanıklılığı oturduğu zeminin dayanım özelliklerine bağlıdır. Zemin eğer üzerine inşa edilen yapıyı taşıyacak dayanım ve özelliklere sahip değilse, o zeminin iyileştirilmesi gerekir. Zemin iyileştirmesi, ortamdaki suyun uzaklaştırılması, mevcut zeminin boşluk oranının azaltılması ve zeminin üzerine inşa edilecek yapıyı taşıyabilecek kapasiteye getirilmesi işlemlerinden oluşur.

Jet Grout günümüzde en çok tercih edilen zemin iyileştirme yöntemlerinden birisidir. Bu yöntemle zeminin dayanım, oturma ve geçirimsizlik gibi özellikleri iyileştirilmektedir. Esasında su ve çimento karışımının sabit basınç, sabit çekme hızı ve sabit dönme hızı ile zemine delgi makinesi ile enjekte edilmesidir.

Bu çalışmada Jet Grout'ta kullanılan çimentonun, çeşitli endüstriyel ve fabrika atıklarının çimento yerine farklı oranlarda ikamesi konusunda 33 çalışma incelenmiş ve Literatür Taraması bölümünde özetlenmiştir. Hem çimento kullanımını azaltmak hem de endüstriyel atıkların geri dönüşümü ile kazan-kazan taktiği hedeflenmiştir. Çimento yerine uçucu kül, silis dumanı, yüksek fırın cürufu, kazan altı taban külü, pirinç kabuğu külü ve mermer tozu belli oranlarda ikame edilerek araştırmacılar

tarafından yapılan deneyler incelenmiştir. Reolojik özellikleri belirlemede Zhang ve ark., 1996; Battal ve Demiröz, 2018; Battal, 2019; Zhang ve ark., 2019; Çınar ve ark., 2019; Çalı, 2020; Akçuru, 2020; Çelik ve Akçuru., 2020; Olgun ve ark., 2021 ve diğer araştırmacılar marsh hunisi ve mini slump deneylerini incelemişler, bunun yanı sıra bazı araştırmacılar sedimantasyon deneyi, vicat iğnesi testi, plaka kohezyonu deneyi, permeabilite deneyi ve elektron tarama mikroskobu (SEM) gibi deney yöntemleri uygulayıp incelemişlerdir. Araştırmacılar, mekanik özellikleri belirlerken basınç dayanımı testinin yanında çekme dayanım testi, akma gerilimi deneyi, ultrasonik darbe hızı deneyi (UPV), eğilme dayanım deneyleri yapmışlardır. Sonuç olarak bu çalışmada, Jalal ve ark., 2015; Rana ve ark., 2015; Rodrigues ve ark., 2015; Asteris, 2017; Battal ve ark., 2018 ; Kanat, 2018; Battal ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2019; Çınar ve ark., 2020; Çalı, 2020; Akçuru, 2020; Çelik ve ark., 2020; Olgun ve ark., 2021 yaptıkları reolojik ve mekanik özellik deneylerinin sonuçları incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Geoteknik uygulamalar için dayanım özelliklerinin sağlandığı, atık malzeme kullanımının ekonomik ve ekolojik fayda sağlayacağı görülmüştür.

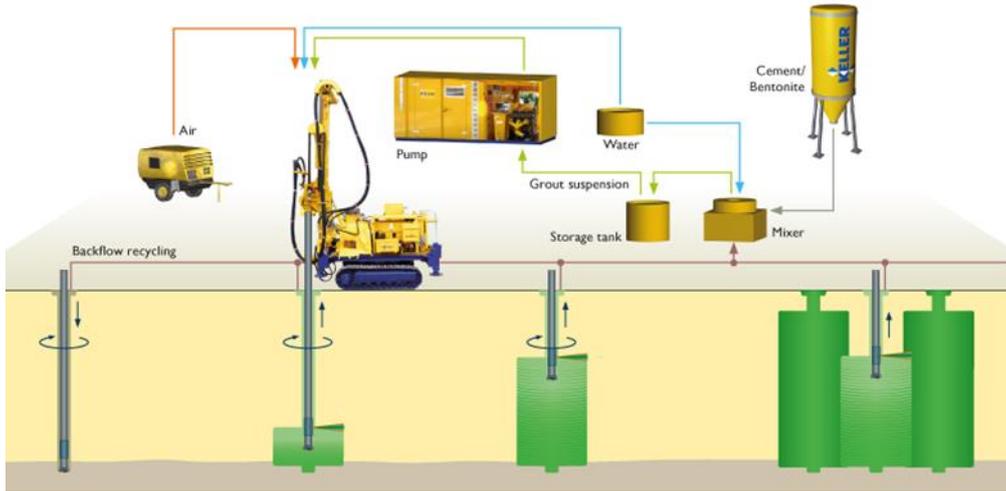
2. Jet Grout

Jet Grout genellikle su çimento karışımının (stabilize malzeme) küçük çaplı nozul ile çok yüksek basınç uygulanarak zemine enjekte edilmesidir. Enjekte edilen stabilize malzeme 300-600 bar gibi yüksek basınçla püskürtülüp doğal zemin ile karıştırılması sağlanır. Küçük çaplı nozuldan çok yüksek basınçla püskürtülen stabilize malzeme, zeminin doğal matrisini bozup, zeminle karışması sağlanmaktadır. Bu karışım sayesinde zemin homojen ve sürekli yapıya sahip olup taşıma gücü kapasitesi artırılmaktadır. Jet Grout uygulaması, zemin iyileştirilmesi, zemin stabilizasyonu, takviyesi ve yer altı suyu kontrolü için kullanılan çok yönlü bir tekniktir. Farklı zemin çeşitlerinde uygulanabilir. Jet Grout uygulamasında 2 aşama bulunmaktadır. Bunlar 'delgi' ve 'enjeksiyon' olarak belirtilmektedir. Uygulama için Türkiye'de "TS EN 12716 Özel Geoteknik Uygulamalar – Jet Enjeksiyon" yönetmeliği esas alınmaktadır. Jet Grout uygulamasında kullanılan ekipmanlar şu şekilde sıralanmaktadır. Delgi makinesi, istenilen ve hesaplanan derinliğe kadar delgi yapabilecek ve jet grout kolon oluşturabilecek kapasitedeki delgi makinesidir. Pompa ünitesi, enjeksiyon karışımını istenen çapta jet grout kolon oluşturabilecek basıncı verebilecek pompadan oluşan jet grout ünitesidir. Mikser ünitesi, enjeksiyon karışımını istenen karışım oranında elektronik olarak tartarak karıştıracak mikser ve dinlendiriciden oluşan pompa ünitesini beslemeye yetecek kapasitede mikser ünitesidir. Çimento silosu, içerisinde çimento depolayabilen ve mikser ünitesine çimento aktarma silosu ve konveyördür. Su tankı, 15-25 ton kapasiteli sağlam su tankı-havuzu ve su pompası olmalıdır. Diğer ekipmanlar, 8-12 bar basınçlı kompresör, kaynak makinesi ve elektrik kesintilerinin olması halinde bir jeneratör bulundurulmalıdır (Şekil 1).

Jet Grout uygulamasında kullanılan değiştirilmiş delgi makinesinde, tijin devir ve geri çekme hızı, istenilen kolon çapı kontrol panelinden ayarlanmaktadır. Delgi ve enjeksiyon işleminde aynı tij kullanılır. Delgi makinesi zemini deler ve enjeksiyon malzemesi valfler aracılığıyla zemine enjekte

edilir. Delgi sırasında sert zemin, kaya veya temel ile karşılaşılırsa delmek için normal tip delgi kullanılır. Genelde işlem tek enjeksiyon safhasında yapılır. Yüksek enjeksiyon derinliği veya yükseklik sınırlamalarından dolayı tek işlem sorun olduğunda bu işlem birçok adımda yapılacak şekilde tasarlanır.

Enjeksiyon sistemi kullanılacak ekipmanı belirler. Tek fazlı enjeksiyon ekipmanı dibinde bir veya daha fazla enjeksiyon nozzle'ı olan içi oyuk gövdeli boruyu içermektedir. İki fazlı enjeksiyon sisteminde enjeksiyon malzemesi borunun içini ve basınçlı hava ise iç boru ile dış boru arasındaki boşluğu doldurmaktadır. Enjeksiyon malzemesi ve onu çevreleyen hava ikili nozzle ile enjekte edilir. Üç fazlı enjeksiyon ise aynı merkezli üçlü boru sistemi kullanır. Bu sistem hava borusunun içinde su borusunu ve bunları çevreleyen enjeksiyon malzemesi borusunu içermektedir. Bu sistemde enjeksiyon malzemesi farklı bir nozzle'dan enjekte edilir. Jet nozullarının çapı çok farklılık göstermektedir. Ancak eğer çap çok küçük olursa sıvı basıncının artacağı göz önünde tutulmalıdır. Diğer taraftan eğer nozzle çapı çok büyük alınırsa, bu yüksek akış oranına, düşük sıvı basıncına ve küçük çaplı jet kolonlarına neden olur.

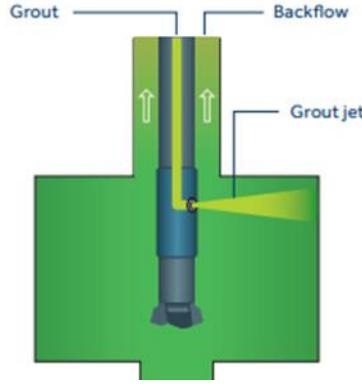


Şekil 1. Jet Grout İmalat Ekipmanı (Keller, 2019)

Jet grout uygulamalarında, zemin şartlarına, yük koşullarına, talep edilen kolon özelliklerine ve işin hızına bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu amaçla geliştirilmiş farklı yöntemler sırasıyla tek akışkanlı yöntem (Jet 1), çift akışkanlı yöntem (Jet 2), üç akışkanlı yöntem (Jet 3) ve süper jet (Jet 4) şeklindedir.

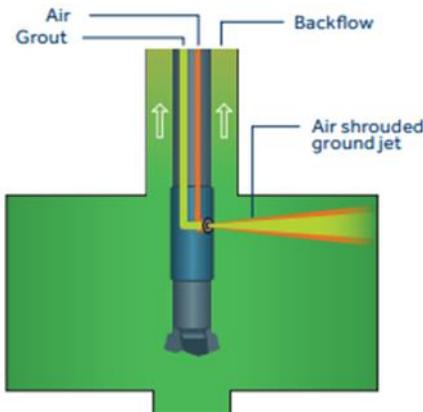
Tek akışkanlı sistem (Jet 1), zeminin parçalanması ve çimentolanmasının, genellikle çimento şerbeti ile sağlandığı ve tek bir akışkanın (su-çimento harcının) yüksek enerji jeti ile uygulandığı enjeksiyon işlemidir (TS EN 12716). En basit jet grout yöntemidir. Bir veya birden fazla 2-3 mm, 2-4 mm arasında değişen çaplardaki püskürtme ağızlığı (nozül) monitörün etrafında bulunur. Hazırlanmış olan su çimento harcı, 300-500 bar arasındaki yüksek basınçta nozullardan püskürtülür. Püskürtülen harç ile zeminde yırtıklar oluşur ve bunlar harç ile doldurulur. Monitörün kendi etrafında dönerek yukarı çekilmesiyle, püskürtülen harç ile zemin karışarak belirli çapta kolonlar oluşturur (Şekil 2). Jet 1

yönteminin uygulama alanları; geçirimsizlik perdesi uygulamaları, zeminde açılan tünellerde tavan blok bölgesinin güçlendirilmesi, yumuşak zeminde derin kazıların desteklenmesi ve ankrajlar şeklinde sıralanabileceği belirtilmiştir (Gürleyik, 2018).



Şekil 2. Tek Akışkanlı Sistem (Keller,2019)

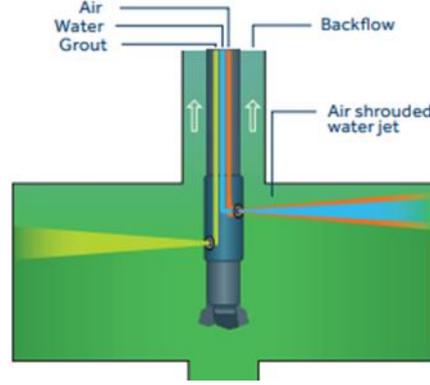
Çift akışkanlı sistem (Jet 2), zeminin parçalanması ve çimentolanmasının yüksek enerjili çimento şerbeti ile ikinci bir akışkan olarak hava jeti ile beraber gerçekleştiği enjeksiyon sistemidir (TS EN 12716). Su çimento harcının hava jetiyle beraber püskürtülmesiyle zemin parçalanır. Zeminde oluşan yırtıklar enjekte edilen harç ile doldurulmaktadır. Püskürtme gövdesi, birbiri içine geçmiş iki birimden oluşmaktadır (Şekil 3). İçteki birim harç püskürtürken, dıştaki birim ise hava püskürtmektedir. Çimento harcı enjeksiyon sırasında sürtünmeden dolayı büyük enerji kayıplarının olduğu, basınçlı hava ile beraber çimento harcının enjekte edilmesi ile büyük enerji kayıplarının önlendiği gözlemlenmiştir (Burke, 2000). Jet 2 yönteminin uygulama alanları, zemin iyileştirmesi, temellerin takviyesi, panel geçirimsizlik perdeleri, yumuşak zeminde derin kazıların desteklenmesi şeklinde sıralanmıştır (Gürleyik, 2018).



Şekil 3. Çift Akışkanlı Sistem (Keller, 2019)

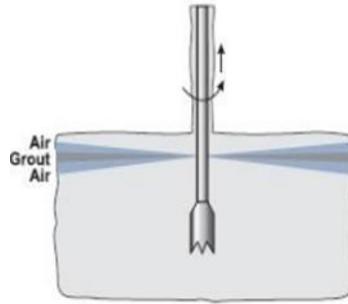
Üç akışkanlı sistem (Jet 3), zemin parçalanmasının hava jeti destekli yüksek basınçlı su jeti ile, çimentolanmasının ise eş zamanlı çimento karışımı enjekte edilerek uygulanan jet enjeksiyon işlemidir (TS EN 12716). Bu yöntemde birbiri içinde üç ünitesi bulunmaktadır. 8-12 bar basınçlı hava ara

borudan, 400-600 bar basınçlı su ortadaki borudaki nozzlelerden birlikte püskürtülmektedir. 30-80 bar basınçlı çimento harcı ise en dıştaki borudan ayrı bir nozzleden, su-hava karışımı içine enjekte edilmektedir (Şekil 4). Jet grout kolonları bu yöntemle 2 metreden fazla uzunluğa kadar ulaşabilmektedir. (Küsin, 2009) Jet 3 yönteminin uygulama alanları, temel takviyesi ve kazı desteği, yer altı suyu kontrolü, panel geçirimsizlik perdeleri, geçirimsizlik uygulamaları, çoğu ince daneli zeminlerin stabilizasyonu şeklinde sıralanmıştır (Gürleyik, 2018).



Şekil 4. Üç Akışkanlı Sistem (Keller,2019)

Süper Jet (Jet 4), diğer yöntemlerle elde edilemeyecek daha büyük çaptaki kolonlara duyulan ihtiyaç ve bu ihtiyacın daha az maliyetlerle sağlanmak istenmesi amacıyla ortaya çıkmış bir metottür (Çınar, 2014). Bu yöntemde büyük çaplı kolonlar elde edebilmek için tijlerin dönme ve çekme hızları diğer jet yöntemlerine göre çok yavaştır. Uygun dönme ve çekme parametreleri ile 5 metre çapa kadar jet kolonlarının oluştuğu kanıtlanmıştır (Küsin, 2009). Süper jet kolonları yapımında imalat parametreleri olarak 7 mm/dakika çekme hızı, 3-4 devir/dakika dönüş hızı, 40 MPa enjeksiyon basıncı ile 4 m çapa kadar ulaşılabilirdiği görülmektedir. Süper jet metoduyla (Şekil 5) yapılan kolonlarda, kolon kesit çaplarının büyüdüğü görülmektedir (Karahana, 2016).



Şekil 5. Süper Jet Sistem (Küsin, 2009)

3. Literatür Taraması

Olgun ve ark. (2021)'in yaptığı çalışmada, 3 farklı bağlayıcının Jet Grout kolonlardaki performansı incelenmiştir. Bu bağlayıcılar sıradan portland çimentosu, silis dumanı katkılı sıradan portland

çimentosu ve ince taneli çimentonun özellikleri incelenmiştir. %10 silis dumanı katkılı sıradan portland çimentosu ve ince taneli çimentonun değişen su/bağlayıcı (0,85~1,5) oranlarında mekanik ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Taze betonun s/b özelliklerini belirlemek için marsh hunisi testi, sedimentasyon testi ve vicat iğnesi testi yapılmıştır. Sertleşmiş betonda ise serbest basınç mukavemeti ve yarmada çekme dayanımı testleri yapılmıştır (Tablo 1). Silis dumanı portland çimentosundan çok daha ince taneli bir malzemedir ve partiküller arasındaki boşlukları doldurur ve bağları kuvvetlendirir, bu sayede permeabilitenin de azaldığı görülmüştür. Çok ince taneli olduğu için su ihtiyacının artmasına sebep olurken aynı zamanda akıcılığı ve işlenebilirliği düşürmüştür. %10 silis dumanı katkılı portland çimentosu ile hazırlanan numunede optimum su içeriğinin 1,25 olması gerektiği gözlemlenmiştir (Tablo 1). Daha düşük s/b oranlarında su ihtiyacı arttığı için sertleşmiş betonun mekanik özelliklerinde düşüş görülmüştür. Silis dumanının priz alma süresini geciktirdiği gözlemlenmiştir. Fakat betonda önemli derecede mukavemet artışı görülmüştür. Silis dumanı katkısı basınç dayanımını katkısız harca göre oldukça artırmıştır. Ayrıca çekme dayanımı da katkısız harca göre %10 silis dumanı katkılı harçta oldukça yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni, katkılı karışımda oluşan C-S-H jellerinin numuneye süneklik katmasıdır.

Çalı (2020)'nin yaptığı çalışmada, 3 farkı katkı malzemesini farklı oranlarda çimento ile ikame edilmesiyle oluşturulan betonların mekanik özelliklerini incelemiştir (Tablo 1). Bu çalışmada oluşturulan numunelerin serbest basınç ve çekme dayanımları incelendiğinde, literatür çalışmalarına uygun olarak katkı malzemelerin dayanımı ve sünekliliği artırdığını gözlemlenmiştir. Maksimum basınç dayanımı yüksek fırın cürufu ilavesiz %20 silis dumanı, %20 uçucu kül ve %2 akışkanlaştırıcı katkılı betonda gözlenmiştir. Silis dumanı betonda erken dayanım sağlarken, uçucu kül katkısı uzun vadede dayanımı olumlu etkilemiştir. Su ihtiyacı arttığı için akışkanlaştırıcı katılmayan numunelerde dayanımlar düşük çıkmıştır. Yüksek fırın cürufu (YFC) ilave edilen karışımlarda işlenebilme artmıştır. Yüksek fırın cürufu katkısı ise tıpkı uçucu kül gibi uzun vadede olumlu sonuç sağlamaktadır. Yüksek fırın cürufu, su ile tepkimeye girdiği ve akışkanlaştırıcı kimliğine bürünerek şerbetin içinde bulunan suyun yüzeye çıkması yapılan deneylerde görülmüştür. Şerbetin içinde serbest kalan suyun yüzeye çıkması harcın tepkimeye girmeden ayrışmasına ve gerekli C-H bağlarının oluşturulamamasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu durumda YFC ile birlikte harcın su ihtiyacını azaltan akışkanlaştırıcı kullanılmamalıdır. Yani akışkanlaştırıcı ile birlikte kullanıldığında dayanım düşmüştür. Yüksek fırın cürufu içeren karışımlardan uçucu kül ilavesi çıkarıldığında dayanımda iyileşme gözlemlenmiştir. Yüksek fırın cürufunun silis dumanı ile birlikte kullanılması da dayanımda artışı sağlamıştır, ayrıca süneklik özelliği katarak uzun sürede kırılıp deforme olmasını sağlamıştır. Ek olarak ikame oranının %30'u geçmesiyle işlenebilirlik oldukça zorlaşacağından homojen karıştırma işlemi yapılamayacağı belirtilmiştir. Bu sebeple ikame oranı %30'u geçmemesi gerektiği belirtilmiştir.

Akçuru (2020)'nin yaptığı araştırmada, %5, %10, %15, %20, %25 ve %30 kazan altı taban kül içeriğine ve dört farklı su/bağlayıcı (s/b) oranına sahip 28 farklı karışım hazırlamıştır. S/b içeriklerinin oranları 0,75-1,00-1,25 ve 1,50 şeklindedir. İşlenebilirlik özelliklerinin belirlenebilmesi için marsh

huni akış süresi, plaka kohezyonu ve mini slump deneyleri yapılmıştır (Tablo 1). Karışımlardaki kazan altı taban külü içeriği arttıkça, harç karışımlarının mini çökme yayılma çapı yavaş yavaş azalmıştır. Harç karışımlarındaki s/b oranı değişikliğinin etkisi katkı içeriğinin sabit olduğu gözlemlendiğinde, karışımların mini slump yayılma çapı, s/b oranının artmasıyla artmıştır. Katkı maddesinin artışının Marsh hunisi akış süresi üzerinde etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. S/b oranı arttıkça bu süre kısalmıştır. Bununla birlikte, s/b oranının artması, tüm karışımlar için plaka kohezyon değerlerini düşürmüştür. Karışımlardaki su miktarının artması, harcın plakanın yüzeyine yapışmasında azalmaya neden olmuştur. Sonuç olarak, harç karışımlarında su miktarı arttıkça kohezyon azalmıştır. Yüzey alanları neredeyse aynı olduğu için taban külünün işlenebilirlik üzerinde pek de etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. S/b oranındaki artış, karışımların çökmesini artırmıştır. Serbest basınç dayanımları taban külü katkısı ve s/b oranı arttıkça azalmıştır. Fakat 28 günlük dayanım sonuçlarına göre tüm karışımların serbest basınç dayanımı 5 MPa'dan yüksek çıkmıştır. Bu da geoteknik uygulamalarda oldukça yeterli bir dayanımdır.

Battal (2019)'un araştırdığı çalışmada, 0,8-1,0-1,2-1,4-1,6-1,8-2,4-3,0 s/b oranlarında %15 uçucu kül katkılı sıradan Portland çimentosu ve %15 uçucu kül katkılı ince taneli portland çimento (DMFC-800) harcının reolojik ve mekanik özelliklerini incelemiştir (Tablo 1). Marsh hunisi deneyi ile Normal Portland çimentosuna %15 uçucu kül eklendiğinde akıcılığın azaldığı gözlemlenmiştir. Maksimum akıcılık için s/b oranı en az 0,8 olmalıdır. DMFC-800 s/b oranı 1,6 ve üzerine çıktığında suyun viskozitesine yakın akış gözlemlenmiştir. Sedimentasyon testi ile; CEM 1 42,5 R ile hazırlanan harçlarda sedimentasyon değeri %5'ten fazla ve stabil olmadığı görülmüştür. DMFC-800 ile hazırlanan harç s/b=1,2 iken stabile en yakın haldeyken s/b oranı arttıkça stabilitesi azalmıştır. Çimento içerisine uçucu kül eklendiğinde stabilite değerlerinde azalma görülmüştür. En stabil DMFC+%15 uçucu kül iken en az çökme yapan DMFC-800 olduğu görülmüştür. Vicat İğnesi testi ile (s/b=0,5) en uzun priz başlama ve bitiş süresi CEM 1 42,5 R ile hazırlanan karışımlarda görülmüştür. Uçucu kül katkısı priz alma süresini uzatmıştır. Sıradan Portland çimentosu karışımlarında s/b=0,8 iken kolon serbest dayanım değerleri diğer s/b oranlarına göre yüksek olduğu ancak gevrek kırılma yaptığı görülmüştür. S/b=1'den büyük harçlarda ise uçucu kül katkısı dayanımı artırmıştır. En yüksek serbest basınç dayanımı %15 uçucu kül katkılı DMFC-800 harcında görülmüştür ve sünek kırılma gerçekleşmiştir. Nedeni küçük tane boyutunun elastikliği artırmasıdır. Ayrıca sıradan Portland çimentosuna göre ince taneli Portland çimentosu uçucu kül ile daha fazla etkileşim sağlamıştır. Çekme testi sonuçlarına göre ise s/b=0,8 iken her iki katkılı karışımda da maksimum değere ulaşılmıştır. S/b oranı arttıkça dayanım düşmüştür, ancak uçucu kül katkısı artan s/b oranına rağmen karışımda iyileşme sağlamıştır. Sonuç olarak uçucu kül katkısı çekme dayanımını önemli ölçüde artırmıştır. Serbest dayanımlarda istenen artışı sağlayamasa da betonun reolojik özelliklerini artırdığı görülmüştür. Yüksek s/b oranının beton dayanımlarını düşürdüğü görülmüştür. Zhang ve ark. (2019)'un yaptığı çalışmada, 1,00-1,2-1,5-2,0 s/b oranlarında mikro uçucu kül, nano silika ve akışkanlaştırıcı katkılarıyla hazırladıkları karışımların reolojik ve 28 günlük basınç ve eğilme

dayanımlarını incelemiştir (Tablo 1). Mekanik ve reolojik performansı etkileyen en önemli parametrelerden birinin de tane boyutu olduğu belirtilmiş ve tane boyutu ölçümü lazer parçacık boyutu analizi ile ölçülmüştür. S/b oranı arttıkça görünür viskozite değeri önemli ölçüde azalmıştır. İlk 120 dakika boyunca uçucu kül içeriğinin artışı ile görünür viskozite değeri azalmıştır. Uçucu kül taze harcın akışkanlığını artırmıştır. Nano silika katkısı görünür viskoziteyi artırmıştır. Bunun nedeni, nano silika yüzey alanının çimentoya kıyasla daha fazla olması ve bu sayede suyu tutması ve taze harçtaki serbest suyun azalması ve sonuç olarak görünür viskozite artmıştır. Ancak %0,5'e kadar nano silika katkısı akışkanlığı iyileştirmiştir. Uçucu kül katkısı (ağırlıkça %0-10-20-30-40) arttıkça akış süresi azalmış ve nano silika katkısı (ağırlıkça %0,5-1,0-1,5-2,0) arttıkça akış süresi artmıştır. Uçucu kül ilavesi priz sürelerini uzatmıştır, çünkü uçucu kül erken hidrasyon sürecine katılmaz ve puzolanik etkisi yavaştır. Sonuç olarak harçların hidrasyon oranı düşmüş ve priz süresi uzamıştır. Nano silika etkisi ise priz başlangıç ve final sürelerini kısaltmıştır. Yani nano silika katkısı arttıkça priz süreleri azalmıştır. Bu davranış, nano silikanın hidrasyon sürecinde çekirdeklenme etkisi ve yüksek puzolanik reaksiyonuna bağlanabilir. Nano silika ilavesi, C-S-H jeller gibi etkili hidrasyon ürünlerinin jelleşme sürecini destekler böylece çökeltinin priz zamanını azaltır. Uçucu kül katkısı priz süresini geciktirmesine rağmen, nano silika ilave edildiğinde bu zıt etkiyi büyük ölçüde elimine edebilir. Mekanik özellikler sabit s/b=1,2 oranında ve akışkanlaştırıcı katkısı %1 iken belirlenmiştir. Nano silikanın harca erken dayanım kazandırdığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni boşlukları doldurması, C-S-H jeli oluşmasını sağlaması ve puzolanik etkiler olarak sıralanabilir. Maksimum eğilme dayanımı %1 nano silika + %20 mikro uçucu kül katkılı karışımda görülmüştür. Uçucu külün tüm oranlarında nano silika %1 iken eğilme dayanımı maksimum seviyeye ulaşmıştır. Basınç dayanımında maksimum değer uçucu kül katkısız %2 silis dumanı katkılı karışımda görülmüştür. Uçucu kül katkısı arttıkça basınç dayanımı düşmüştür. Aksine nano silika katkısı arttıkça basınç dayanımı artmıştır. Ancak daha kararlı basınç artışı için nano silika katkısının %1'den düşük olması gerektiği görülmüştür.

Çınar ve ark. (2019)'un yaptığı araştırmada, 0,75-1,00-1,25-1,50 s/b oranlarındaki sıradan Portland çimentosuna hacimce %5, 10, 15, 20, 25 oranlarında mermer tozu katılarak oluşturulan karışımların reolojik özellikleri incelenmiştir. İşlenebilirlik özelliklerini belirlemek için Marsh hunisi akış testi, mini Slump testi ve plaka testi yapılmış, reolojik özelliklerini belirlemek içinse viskometre ve rheometre deneyleri yapılmıştır (Tablo 1). SEM analizi ile mermer tozu ve çimento yapısı incelenmiş ve mermer tozunun köşeli parçacıklara sahip olduğu görülmüştür. Bütün karışımlar, tüm s/b oranları ve tüm mermer tozu içeriklerinde akma kalınlaşması (dilatant) davranışını göstermiştir. Mermer katkısının yüzde artışı ile dilatant davranışın arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum mermer tozunun yüksek su tutma kapasitesi ile açıklanabilir. Bu deneysel çalışma, kayma oranındaki artışın, akma kalınlaşması davranışındaki grout harçların görünür viskozitesinin katlanarak arttığını göstermiştir. Kayma oranı artırıldıkça çimento ve mermer tozu arasındaki düzensizlik artmıştır ve bu düzensizlik harçların görünür viskozitesinde artmaya sebep olabileceği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda su miktarındaki artışın kısmi topaklanmaya neden olabileceği görülmüştür. Mermer tozu katkısı arttıkça

plastik viskoziteyi artırırken, sabit mermer tozu katkısında artan s/b oranı viskoziteyi azaltmıştır. S/b oranı 1'den büyük olan karışımların plastik viskozitesi mermer tozu katkısından çok az etkilenmiştir. Mermer tozu yüzdesinin %15'e kadar artışı akışkanlığı etkilememiştir, ancak %15 üzerindeki katkısı mermer tozunun köşeli yapısından dolayı akış çapını azaltmıştır. Mermer tozu katkısı tüm s/b oranlarında Marsh hunisi akış süresini etkilememiştir. Sabit mermer tozu katkısı içeriğinde s/b artışı akış süresini azaltmıştır. Böylece mermer tozu katkısının özellikle $s/b < 1$ iken akışkanlığı ve işlenebilirliği azalttığı sonucuna varılmıştır. Karışımdaki katkı miktarının artışı, düşük s/b oranlarında grout karışımının işlenebilirlik ve deforme olabirliğini düşürmüştür. Yani mermer tozu katkısının yüksek su emme kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Jalal ve ark. (2015)'in yaptığı çalışmada, sabit $s/b=0,38$ oranında sıradan Portland çimento yerine ağırlıkça %10 silis dumanı, %2 nano silika, %10 silis dumanı + %2 nano silika ve %5, 10, 15 uçucu kül ikame ederek oluşan karışımların reolojik ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Slump testi, V hunisi deneyi ve 7-28-90 günlük basınç ve eğilme testleri yapılmıştır (Tablo 1). Uçucu kül katkısı %0'dan %15'e kadar arttıkça işlenebilirliği artırmıştır. Silis dumanı + nano silika içeren karışımlarda daha az çökme ve segregasyon gözlemlenmiştir. Ayrıca işlenebilirliği biraz düşürmüş, ancak beton kıvamını iyileştirdiği gözlemlenmiştir. %2 nano silika katkısı işlenebilirliği önemli ölçüde değiştirmemiştir. Ancak silis dumanı ile birlikte kullanımı betonun reolojik özelliklerini iyileştirmiştir. Maksimum basınç ve eğilme dayanımı %10 silis dumanı + %2 nano silika katkılı karışımlarda görülmüştür ve 28 günlük dayanımında kazanabileceği maksimum dayanıma neredeyse ulaşmıştır. Minimum basınç ve eğilme dayanımı ise uçucu kül katkılı karışımda gözlenmiştir. Ancak 90 günlük dayanıma bakıldığında 28 günlük dayanımdan %35-40 daha fazla olduğu görülmüştür. Sonuç olarak silis dumanı karışıma erken dayanım sağlarken, uçucu kül karışımın ilerleyen dönemlerinde dayanıma katkı sağlamıştır. Sonuç olarak; nano parçacıklar gözenekleri doldurup mukavemeti artırmıştır.

Asteris (2019)'in yaptığı çalışmada, çimento içeriğinin ağırlıkça %10 ve %20 oranında Metakaolin katkısı ile yer değiştirmiştir. Tek ekseli basınç deneyine bakılmıştır (Tablo 1). Yapılan deney sonuçlarına göre metakaolin bulunan numunelerin, metakaolin içermeyen referans numunelere kıyasla daha yüksek basınç dayanımı sergilediği bulunmuştur. Düşük su/bağlayıcı oranlarında daha iyi dayanım sergilediği gözlemlenmiştir. Ultrasonik darbe hızı, yüksek elastikiyet sergileyen düşük s/b oranında en yüksek değer çıkmıştır. Ultrasonik darbe hızı, metakaolin katkısı arttıkça, yüksek s/b oranına sahip numunelerde hız değeri azalmış, düşük s/b oranına sahip numunelerde hız değerinde değişiklik olmamıştır. Daha düşük hızın, deformeyi artırabileceği belirtilmiştir. Sonuç olarak, metakaolin katkısı basınç dayanımını geliştirmiştir. Basınç dayanımındaki artış, yüksek bağlayıcı konsantrasyonu içeren düşük veya orta s/b oranlarında (0,4, 0,7) daha belirgin gözlemlenmiştir. Ultrasonik darbe hızı için yüksek değer ölçülen numunelerin, daha yüksek basınç dayanımına sahip olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek ultrasonik darbe hızına sahip numunelerin, en düşük s/b (0,4) oranına sahip olduğu görülmüştür. Metakaolin katkısı dinamik modül değerlerini artırmıştır.

Yazıcı ve ark. (2010)'un yaptığı çalışmada, ağırlıkça çimento %5, 10, 15 ve 20 oranlarında metakaolin ile yer değiştirilmiştir. Basınç dayanımına ve eğilme dayanımına zamanın ve değişik sıcaklıklarda kür yöntemlerinin etkisi incelenmiştir (Tablo 1). Metakaolin, saflaştırılmış kaolin kilinin yaklaşık olarak 650–800 °C arasındaki sıcaklıklarda kalsine edilmesi sonucunda elde edilen beyaz renkli yapay puzolanik bir üründür (Siddique ve Klaus, 2009). Harç karışımlarında su /bağlayıcı madde oranı 0,5 olarak alınmıştır. Hazırlanan numunelerin 1, 3, 7, 28, 56, 90 ve 180 günlük kür süresi sonucunda basınç ve eğilme dayanımları hesaplanmıştır. Hazırlanan örnekler 35 °C ılık su kürü, 80 °C'de kaynar su kürü ve otojen kürü içerisinde bekletilerek hızlandırılmış dayanımları saptanmıştır. Çimento yerine metakaolin ikame edilen numunelerden en yüksek eğilme ve basınç dayanımı %15 oranında metakaolin kullanılan harçta gözlemlenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda metakaolin katkısının eğilme ve basınç dayanımlarına erken yaşlarda da katkısının olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca hızlandırılmış farklı sıcaklıklardaki kür işlemleri ile sadece portland çimentosu içeren kontrol numunesinin farklı oranlarda metakaolin içeren harçlardan daha hızlı olarak erken dayanım sağladığı da görülmüştür.

Metakaolin yüksek oranda SiO₂ ve Al₂O₃ içeren bir malzemedir. Metakaolinin yapısında bulunan silis ve alüminin çimentonun hidrasyonu sonucu oluşan Ca(OH)₂ ile reaksiyona girerek yeni kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) yapılar ve alümina içeren fazlar (C₄AH₁₃, C₂ASH₈, C₃AH₆) oluşturur. Bu oluşan ürünler sayesinde üretilen beton veya harçlarda mekanik özelliklerde ve dayanıklılıkta artışlar görülür. Ayrıca metakaolin tanecikleri çok ince yapıda olduğu için harçta oluşan boşlukları doldurarak kompasiteyi artırmaktadır. Yine metakaolinin çok ince taneli yapısı, çimento hamurunun boşluk yapısını tıkayarak dayanımda olumlu yönde iyileşme sağlamaktadır (Klovo ve ark., 2016; Zhu ve ark., 2019; Güllü ve Agha, 2021).

Kanat (2018)'in yaptığı bir tez çalışmasında, Jet Grout uygulamalarında farklı s/b oranları, farklı çimento enjeksiyon çeşitleri ve farklı enjeksiyon basınçları kullanılarak, ince taneli çimento (DMFC-800), standart portland çimento ve standart portland çimentoya %10 oranında silis dumanı (mikro silika) eklenerek etkisi incelenmiştir. Marsh hunisi deneyi, vicat iğnesi deneyi ve sedimantasyon deneyleri uygulanmıştır (Tablo 1). 28 gün sonunda numuneler üzerinde permeabilite ve serbest basınç deneyi yapılmıştır. Yapılan deney sonuçlarına göre, numunelere uygulanan Marsh hunisi deneylerinde en uygun akış süresinin 26 saniye olduğu gözlemlenmiştir. Standart portland çimentosuna %10 silis dumanının ilavesi çimentonun akışkanlığını azaltmaktadır. s/b oranı 0,75 olduğunda akışkanlık azalmakta, bu değerden daha küçük oranlarda enjeksiyonun akışkanlığı azalarak viskozite değeri artmaktadır. 26 saniye sınır değeri için en yüksek akışkanlığı elde edebilmek için s/b oranının 1,5 olması gerekmektedir. Silis dumanı çimentonun suyla olan reaksiyonunun ürünü olan kalsiyum hidroksitle Ca(OH)₂ tepkimeye girerek C-S-H jeli oluşturur. C-S-H jeli betonda dayanımı sağlayan ve oluşması istenen üründür. Silis dumanı küçük ve ince yapılı tanecik boyutu sayesinde artan su ihtiyacı, tanecikler arasındaki bağlantı ve jelleşme (C-S-H bağ yapısı) açısından önemli olmaktadır. Fakat su muhtevası düşük olduğu zaman jelleşme ve bağlantı daha düşük seviyede kalmaktadır. Silis dumanı,

suyun çimento ile reaksiyonunun ürünü olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile granüle yüksek fırın cürufu ve uçucu kül gibi diğer puzolanik malzemelere göre daha hızlı tepkimeye girerek erken dayanım kazandırır. Silis dumanı standart çimentonun stabilitesini arttırmış, çökelmeyi azaltmıştır. %10 silis dumanı karışımında 0,9 s/b oranı için karışım sabit iken, s/b oranı 1,0 olduğu zaman çimento şerbetinin stabilitesi bozulmakta ve çökelmeye başlamaktadır. Silis dumanı katkısı harçların geç priz almasına sebep olmaktadır. %10 silis dumanı katkısı ile oluşturulan harçların s/b oranı 1,25 olan numunenin dayanımı en büyük olduğu görülmektedir. 1,0 ve 1,5 s/b oranları için daha düşük dayanımlar gözlemlenmiştir. Ancak bu s/b oranlarında numune daha fazla deformasyon yapabilme özelliği kazanmıştır. Numuneler yaklaşık %2,5 birim deformasyon değerine kadar dayanım göstermişlerdir. Ancak s/b oranı 1,25 olan enjeksiyon şerbeti ile oluşturulan kolonlarda birim deformasyon seviyesi %1,2 seviyelerinde kalmıştır. Silis dumanının küçük tanecik boyutu ile malzemelerin elastikiyet özelliğini arttırdığını göstermektedir. İnce taneli çimento, normal portland çimentosu ve normal portland çimentosuna %10 silis dumanı eklenen enjeksiyon karışımı ile oluşturulan jet grout kazıklarının içinde maksimum dayanım %10 silis dumanı katkısı ile elde edilmiştir. En fazla kırılma davranış %10 silis dumanı ile hazırlanan numuneler için elde edilmiştir. %10 Silis dumanı enjeksiyonları ile hazırlanan kolonların deformasyon yapabilme özelliği artmıştır. Silis dumanının çok ince ve küçük boyutu ile tanecikler arasındaki boşlukları doldurarak su geçirirliğini azaltması beklenmektedir. %10 silis dumanı katkılı enjeksiyon karışımları ile hazırlanan kolonların su geçirirliğini azaltma oranları beklenildiği kadar iyi olmamıştır. En düşük geçirirlik katsayısı s/b oranının 1,50 olduğu durumda elde edilmiştir. Özellikle %10 silis dumanı katkılı enjeksiyonlarının daha yüksek s/b oranları için çalışmanın genişletilmesi uygun olacaktır.

Çınar (2019)'un araştırdığı bir tez çalışmasında, çimento yerine atık mermer tozu ve uçucu kül ikame edilmiş, çimento bazlı enjeksiyon karışımlarının yüksek su/bağlayıcı (s/b) oranlarında reolojik, işlenebilirlik, taze ve sertleştirilmiş özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir (Tablo 1). Çimento esaslı enjeksiyon harçlarının üretiminde dört seri karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan ilk seride çimentoya ağırlıkça %5, 10, 15, 20, 25 oranında atık mermer tozu ilave edilmiştir. İkinci seride çimentoya ağırlıkça %25 (sabit) oranında uçucu kül, %10, 15, 20, 25, 30 oranlarında atık mermer tozu ilave edilmiştir. Üçüncü ve dördüncü seri karışımında ise ilk iki serideki oranlar sabit kalmak koşulu ile tüm karışım oranına ağırlıkça %20 oranında kil eklenmiştir. Her seride suyun bağlayıcıya oranı 0,75-1,00-1,25 ve 1,5 olarak seçilmiştir. Plaka kohezyon, marsh hunisi akış zamanı, mini slump akış çapı ve silindirik dönen rheometre testi, 3, 7, 28 günlerde basınç deneyleri yapılmıştır (Tablo 1). Kontrol numunelerinin içine herhangi bir katkı maddesi ilave edilmemiştir. Yapılan deneylerin sonucunda atık mermer tozu miktarının artışı ile görünür viskozite de artmıştır. Bu durum, mermer tozunun yüksek su tutma kapasitesi ile açıklanabilir. İşlenebilirlik ve akışkanlık mermer tozu katkısıyla azalmıştır. Harçların reolojik özellikleri atık mermer tozu eklenmesiyle iyileşmiştir. Tüm mermer atık tozu oranları ve su/bağlayıcı oranlarında harçların güçlü kesme kalınlaşması davranışı elde edilmiştir. Atık mermer tozu, %15'e varan oranlarda ikame çimentoda kullanıma uygun olabilir.

Bu nedenle CO₂ emisyonları %15 oranında azalmış ve maliyet bu oranda azalmıştır. Atık mermer tozu+uçucu kül katkısı da güçlü kesme kalınlaşması göstermiştir. Mermer tozunun akışkanlığı azalttığı, uçucu külün akışkanlığı artırdığı gözlemlenmiştir. Taze özellikler test sonuçlarına göre; atık mermer tozu ve uçucu kül, ikame çimentoda %20 ve %25 oranlarına kadar kullanıma uygun olabilir. Bu nedenle CO₂ emisyonları %45 oranında azalmış ve maliyet bu oranda azalmıştır. Atık mermer tozu katkılı harçlarda, su/bağlayıcı oranı arttıkça basınç dayanımında azalma görülmüştür. Mermer tozu, düşük puzolanik reaksiyon davranışı sergilediği için erken dayanımda düşüş görülmüştür. Zemin betonlarında kür süresi arttıkça basınç dayanımında artış olmuştur. Bu çalışma için hazırlanan karışımların tek eksenli basınç dayanımı test sonuçları, 400 kPa ve 5,5 MPa aralığında çıkmıştır. 28 günlük kür süresi sonucunda yüksek su/bağlayıcı oranı (1,5) dışında neredeyse tüm s/b oranları ve tüm mermer tozu ve mermer tozu+uçucu kül numunelerin basınç dayanımı 1 MPa'dan büyük olduğu gözlemlenmiştir. Geoteknik uygulamalarda sorunlu zeminlerin stabilizasyonu için 1 MPa basınç dayanımı yüksek değer olarak kabul edildiğinden, atık mermer tozu ve atık mermer tozu+uçucu külün sorunlu killi zeminlerin iyileştirilmesinde katkı maddesi olarak kullanılabilceği açıkça görülmektedir. Rana ve ark. (2015)'in yaptığı bir çalışmada, mermer bulamacı kullanarak ürettikleri betonu incelemiştirlerdir. Çimento yerine %5, 10, 15, 20, 25 mermer bulamacı ikame edilmiştir. Kontrol numunesinin 7, 28, 90 günlük basınç dayanımları sırasıyla 36, 43 ve 51 MPa olarak ölçülmüştür. Maksimum basınç dayanımı %5 mermer tozu bulamacı ikame edilen numune görülmüş, 7, 28, 90 günlük basınç dayanımları sırasıyla 50, 42,5 ve 35,5 MPa olarak ölçülmüştür. Mermer bulamacının test günleri uzadıkça basınç dayanımını iyileştirme yüzdesi azalmıştır. Eğilme dayanımları incelendiğinde kontrol numunesi sırasıyla 6,8- 6,5 ve 5,4 MPa ölçülmüş, kontrol numunesine en yakın ikame %5 mermer bulamacı olduğu görülmüş ve eğilme dayanımı sırasıyla 6,5-6,4 ve 5,4 MPa ölçülmüştür.

Rodrigues ve ark. (2015)'in araştırdığı bir çalışmada, çimento yerine %5, 10, 20 mermer tozu ikame ederek ürettikleri beton numunenin mekanik özelliklerini incelemiştirlerdir. Mekanik özellikler arasında, ultrasonik darbe hızı, ikame oranına en az duyarlıydı ve aşınma direncinde maksimum değişim %20 ikame oranına %4,4 azalması olarak ölçülmüştür. Mermer tozu miktarının değiştirilmesinin, azalan basınç dayanımını telafi ettiğini iddia etmişlerdir. %10'a varan mermer tozu ikame oranı, basınç dayanımında bir azalma yaratmamıştır. Ancak, %20 değiştirme oranında, basınç dayanımı %25 azalmıştır. Her grupta 7, 28 ve 56. günlerde tek eksenli basınç dayanımı ölçülmüş, mermer tozu ikamesinin değiştirme yüzdesinin basınç dayanımı azaltıcı bir fonksiyonu olduğu sonucuna varmışlardır. Kaydedilen en büyük düşüş %33,9 olmuştur. Reddedilen basınç dayanımı ile birlikte, maksimum %30,9'a yükselen 28 günlük yarma çekme dayanımında bir düşüş ölçülmüştür. Bu oranlar, deneylerinde gösterilen grafıklere yakındır.

Çelik ve ark. (2015)'nin yaptığı bir araştırmada, %5, %10, %20 ve %30 oranlarında pirinç kabuğu külü katkısı ve üç farklı su/bağlayıcı (0,75, 1,00 ve 1,25) oranlarında pirinç kabuğu külü katkılı çimento bazlı grout karışımların reolojik ve akışkanlık özellikleri incelenmiştir. Karışımların

akışkanlık özellikleri (marsh hunisi akma süresi, plaka kohezyon deneyi ve mini slump çapı deneyi), plastik viskozitesi, görünür vizkozitesi ve akma gerilmesi değerleri hesaplanmıştır (Tablo 2). Pirinç kabuğu külü, fabrikada atık bir malzeme olarak üretilmekte ve paketlenerek satılmaktadır. Pirinç kabuğu külleri, pirinç kabuklarının 500-600 °C sıcaklıklarında yakılmasıyla elde edilmiştir. Pirinç kabuğu külü içeriğinde bulundurduğu yüksek orandaki SiO₂ miktarından dolayı puzolanik bir malzemedir. Pirinç kabuğu külü miktarındaki artış, su/bağlayıcı oranı düşük olan karışımlarda akışkanlığı azaltmakta, yüksek olan değerlerde ise fazla etkilememektedir. Pirinç kabuğu külü miktarındaki artış plastik viskozite değerini artırmıştır. Diğer taraftan su/bağlayıcı oranındaki artış plastik viskoziteyi azaltmıştır. Farklı su/bağlayıcı oranlarında pirinç kabuğu külü katkısının, groutlar'ın reolojik ve akışkanlık özelliklerini önemli derecede iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Pirinç kabuğu külü miktarındaki artış mini slump akma çapını düşürmüştür. Su/bağlayıcı oranındaki artış tüm karışımlarda akma gerilmesini düşürmüştür. Pirinç kabuğu külü katkılı grout karışımlarında su/bağlayıcı oranındaki artış grout karışımlarının akışkanlığını ve işlenebilirliğini önemli oranlarda etkilemiştir.

Zaki ve Sola (2020)'nin yaptığı bir araştırmada, çimento yerine ağırlıkça %0, 2, 4, 6, 8, 10 ve 15 oranlarda pirinç kabuğu külü kullanılarak 28, 56 ve 90 günlük kür süreleri sonunda basınç dayanımı deneyi ve 56 günlük kür süresi sonunda donma-çözülme ve ultrasonik hız tayini deneyleri de yapılmıştır. Su/bağlayıcı oranı sabit 0,50 oranında kullanılmıştır. Harçlarda pirinç kabuğu külü oranı arttıkça ultrasonik hız dalgalarında düşüş görülmüştür. Harçlarda pirinç kabuğu külü miktarı arttıkça basınç dayanımı yükselmiştir. Araştırılan tüm numuneler için maksimum basınç dayanımı %8 pirinç kabuğu külü oranında gözlemlenmiştir (Tablo 2). %8 oranından sonra dayanımda azalma görülmüştür. 28 günlük kür süresi sonunda %8 oranında pirinç kabuğu külü ikamesi basınç dayanım sonucu 40 MPa'dan yüksek çıkmıştır. Kür süresi arttıkça dayanımında arttığı gözlemlenmiştir. Referans numunelerde donma-çözülme işlemlerinden sonra dayanımlarında %15 oranında düşüş, %8 ve üstü pirinç kabuğu külü içeren numunelerde donma-çözülme işleminden sonra dayanımlarında %25 oranında düşüş görülmüştür. Numunelerde pirinç kabuğu külü oranı yükseldikçe ses dalgasının hızında düşüş gözlemlenmiştir. Bir malzemenin yoğunluğu az ise boşluğu fazla olacaktır, fazla boşluklu malzemelerde ses dalgasının hızı daha uzun olmaktadır. Bu sebeple, deneylerde pirinç kabuğu külünün yoğunluğu çimentodan daha düşük olduğundan ve daha fazla boşluk üretmesinden ses dalga hızları daha düşük olmuştur.

Pirinç kabuğu külü içeriğindeki yüksek oranda silisyum dioksit (SiO₂) miktarından dolayı puzolanik bir malzemedir. Pirinç kabuğu külü, öğütülmüş pirinç kabuğunun ısıtılması sonucu elde edilir. Pirinç kabuğu külü bir tarımsal organik atıktır. Isıtıldığında, pişirme aşamasına ve sıcaklığına bağlı olarak yapısı kristalik ya da amorf yapıya sahip olabilir. Isıtma sıcaklığı 800°C'den fazla olduğunda kristalik yapıya sahip pirinç kabuğu külü oluşur. Oluşan kristalik pirinç kabuğu külü ise genellikle zayıf, düşük puzolanik özellik gösterir (Nagataki, 1994). Isıtma sıcaklığı 500-800°C aralığında olursa, pirinç kabuğu külü amorf yapıya sahip olur. Amorf yapıya sahip silika içeriği genellikle kristalik olmayan

pirinç kabuğu külünde gözlemlenir (Nagataki, 1994; Mehta ve Monteiro, 2014). Amorf pirinç kabuğu külü, yüksek oranda SiO₂ içeriğinden dolayı genellikle yüksek puzolanik özellik gösterir. Bundan dolayı, yüksek dayanımlı, performanslı ve uygun işlenebilirliğe sahip beton üretimi için 500-800 °C aralığında ısıtılmış amorf pirinç kabuğu külü yaygın olarak katkı malzemesi olarak kullanılmıştır (Kalapathy, 2000; Bahri ve ark., 2019). Pirinç kabuğu yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilen, maliyet düşüklüğü, ulaşım kolaylığı gibi sebeplerden geleneksel ürünlere iyi bir seçenek olarak görülmüştür.

Tablo 1. Geçmiş çalışmalarda kullanılan atık malzemelerin oranları ve yapılan deneyler

Kullanılan Katkı Malzemesi	Katkı Oranı	S/b oranı	Optimum s/b oranı	Yapılan Deneyler	Referans
Silis Dumanı	%10	(0,85~1,5)	1,25	Permeabilite, Elektron tarama mikroskobu (SEM), Marsh hunisi testi, sedimentasyon testi ve Vicat iğnesi testi, Serbest Basınç Mukavemeti ve Yarmada Çekme Dayanımı testi	Olgun ve ark., 2021
Uçucu kül %5-%10 Silis Dumanı %10-20 Yüksek Fırın Cürufu %10-40 Akışkanlaştırıcı	%20 %20 %2	0,8	0,8	Serbest Basınç Deneyi, Brezilya Deneyi, Marsh hunisi, Mini slump	Çalı, 2020
Kazan Altı Taban Külü	%5, 10, 15, 20, 25 ve %30	0,75, 1,00, 1,25, 1,50	1,00'den az	Marsh huni akış süresi, Plaka kohezyonu testi, Mini slump deneyi, Viskozite ölçüm testi, Serbest Basınç Dayanımı,	Akçuru, 2020; Çelik ve Akçuru, 2020
CEM 1 42,5 R + %15 Uçucu Kül DMFC-800 + %15 Uçucu Kül	%15 %15	0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,8, 2,4, 3,0	0,8	Marsh hunisi, Sedimentasyon, Vicat iğnesi, Serbest Basınç Dayanımı, Yarmada Çekme Dayanımı testi,	Battal ve Demiröz, 2018; Battal, 2019
Mikro İnce Uçucu Kül Nano silika Süper Akışkanlaştırıcı	%0-10-20-30-40 %0-10-20-30-40 %0-0,5-1,0-1,5-2,0	1,0, 1,2, 1,5, 2,0	1,2	Marsh hunisi, Sedimentasyon, Vicat iğnesi, Viskozite deneyi, Penetrometre (Erken dayanım gelişimi, 28 gün), Lazer parçacık boyutu analizör deneyi	Zhang ve Malhotra, 2019

Mermer Tozu	%5, 10, 15, 20, 25 (hacimce)	0,75, 1,00, 1,25, 1,50		Marsh hunisi, Mini slump deneyi, Plaka kohezyon deneyi, Viskozite testi, Akma gerilimi deneyi,	Çınar, 2019
Silis Dumanı	%10 SD	0,38	0,38	Slump akış deneyi,	Jalal ve
Nano silika	%2 NS			Marsh hunisi testi,	ark., 2015
Silis Dumanı + Nano silika	%10 SD+ %2 NS			Basınç deneyi (7-28-90 gün), Eğilme deneyi (7-28-90 gün),	
Uçucu Kül	%5-10-15 UK			Segregasyon deneyi	
Metakaolin %5, 10, 15 ve 20 oranlarında çimento yerine ikame edilmiş %0,12, %0,22 süper akışkanlaştırıcı	%15 metakaolin	0,5	0,5	Ortadan yüklemeli eğilme deneyi, tek eksenli basınç deneyleri, 3 farklı kür içinde (35°C ılık su, 80°C de kaynar su ve otojen küre) tutulmuşlardır.	Yazıcı ve ark., 2010
Metakaolin Süper Akışkanlaştırıcı	%10-20 MK %2 SA	0,4, 0,7, 1,0	0,4	Tek eksenli basınç deneyi, Ultrasonik darbe hızı deneyi (UPV)	Asteris, 2017
Mikro Silika (Silis Dumanı) ağırlıkça normal çimento yerine ikame edilmiştir.	%10	0,75, 0,8 0,85, 0,9 1,0, 1,25 1,50, 2,0	0,9 (sedimentasyon) 1,25 (basınç dayanımı) 1,5 (akışkanlık, geçirimsizlik elastikiyet)	Marsh hunisi, Vicat iğnesi deneyi, Sedimentasyon deneyleri, Serbest basınç deneyi Permeabilite deneyleri	Kanat, 2018
Atık Mermer tozu %5, 10, 15, 20, 25 Uçucu Kül %25 Kil %20	%15'e kadar atık mermer tozu %20-25 uçucu kül	0,75 1,00, 1,25, 1,5	1,25	Plaka kohezyon, Marsh hunisi, Mini slump, Silindirik dönen rheometre, Basınç deneyleri	Çınar, 2019
%5, 10, 20, 30 pirinç kabağı külü ilavesi		0,75 1 1,25	1,25	Plaka kohezyon, Marsh hunisi, Mini slump deneyi,	Rana ve ark., 2015

%0, 2, 4, 6, 8, 10, 15 pirinç kabuğu külü ikamesi	%8	0,5	0,5	Basınç dayanımı deneyi, donma-çözülme ve ultrasonik hız tayini deneyleri	Rodrigues ve ark., 2015
--	----	-----	-----	--	-------------------------------

4. Çimento Yerine İkame Edilen Atık Malzemelerin Jet Grout Karışımlarının Özelliklerine Etkisi

Yapılan literatür taramasının sonucunda, Jet Grout uygulamasında çimento yerine sanayi ve endüstriyel atıkları olan uçucu kül, silis dumanı, yüksek fırın cürufu, kazan altı taban külü, pirinç kabuğu külü ve mermer tozu belli oranlarda ikame edilmesi araştırılmıştır. Reolojik özellikleri belirlerken marsh hunisi ve mini slump deneyinin yanı sıra bazı araştırmacılar sedimantasyon deneyi, vicat iğnesi testi, plaka kohezyonu deneyi, permeabilite deneyi ve elektron tarama mikroskobu (SEM) gibi deney yöntemleri uygulamıştır. Mekanik özellikleri belirlemede basınç dayanımı testinin yanında çekme dayanım testi, akma gerilimi deneyi, ultrasonik darbe hızı deneyi (UPV), eğilme dayanım deneyleri araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Sonuç olarak bu derleme makalede, atıkların reolojik ve mekanik özellikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Geoteknik uygulamalarda zemin iyileştirmesi için dayanım özelliklerinin yeterli olduğu, atık malzeme kullanımının ekonomik ve ekolojik fayda sağlayacağı görülmüştür.

4.1 Kullanılan Atık Malzemelerin Grout Karışımlarının Reolojik Özelliklerine Etkisi

Silis dumanının yapısı çok ince taneli olduğu gözlemlenmiş, böylece boşlukları doldurması sayesinde harcın akıcılığını azaltmış, viskozitesini artırmıştır. Priz alma süresini artırmıştır. İşlenebilirlik azalmıştır. Yüksek oranlarda su/bağlayıcı ihtiyacı doğmuş, su/bağlayıcı oranı 0,9 iken çökelme azalmış, stabilite artmıştır. Sedimantasyon için s/b oranının 0,9, akıcılık ve işlenebilirlik için s/b oranının 1,25-1,50 olması gerektiği gözlemlenmiştir (Jalal ve ark., 2015; Kanat, 2018; Çalı, 2020; Olgun ve ark., 2021). Silis dumanı katkısı, akıcılığı azaltmış ve priz alma süresini geciktirmiş, bunun için süper akışkanlaştırıcı kullanılarak önlem alınabileceği gözlemlenmiştir. %10 Silis dumanının, çimentonun yerine ikame edilmesinin uygun olduğu görülmüştür (Tablo 2).

Uçucu kül erken hidrasyon sürecine katılmadığı ve puzolanik etkisinin az olduğu için priz alma süresini artırmıştır. Taze harcın (120. dakika) akışkanlığını artırmıştır. Uçucu külün %15 oranına kadar ikame edilmesi işlenebilirliği iyileştirdiği görülmüştür (Tablo 2). Daha sonrasında harcın akıcılığını azaltmış, su ihtiyacını artırmıştır. Su/bağlayıcı oranının en az 0,8 olması gerektiği saptanmıştır. Su/bağlayıcı oranı arttıkça da stabilite azalmış, çökelme artmıştır. Uçucu külün geç priz alma süresi sorununu, nano silika ilave ederek bu etkiyi büyük ölçüde elimine edilebileceği

görülmüştür (Jalal ve ark., 2015; Battal, 2018; Battal ve Demiröz, 2019; Zhang ve ark., 2019; Çalı, 2020).

Kazan altı taban külünün yüzey alanı ile çimentonun yüzey alanı neredeyse aynı olduğu için işlenebilirlik üzerinde pek etkisi olmadığı görülmüştür. Taban külü katkısı, işlenebilirliği ve akıcılığı azaltmıştır. Su/bağlayıcı oranı arttıkça akıcılık artmıştır. Su/bağlayıcı oranı arttıkça, plaka kohezyon değeri azalmıştır. Su muhtevası arttıkça çökeltme miktarı artmıştır (Tablo 2) (Akçuru 2020, Çelik ve Akçuru, 2020).

Nano silikanın yüzey alanının çimentoya kıyasla daha fazla olmasından suyu tutması ve taze harçtaki serbest suyun azalması sonucu viskozite artmıştır. Nano silika ilavesi, hidrasyon sürecinde çekirdeklenme etkisi ve yüksek puzolanik reaksiyonu göstermiş C-S-H jeller gibi etkili hidrasyon ürünlerinin jelleşme sürecini destekler, böylece çökeltinin priz zamanını azaltmıştır. %0,5'e kadar nano silika katkısı akışkanlığı iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Silis dumanı ile birlikte kullanımı betonun reolojik özelliklerini iyileştirmiştir (Tablo 2) (Jalal ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2019).

Yüksek fırın cürufu ilave edilen karışımlarda işlenebilirlik artmıştır (Tablo 2). Yüksek fırın cürufu su ile tepkimeye girdiğinde, akışkanlaştırıcı kimliğine bürünerek şerbeti n içinde serbest kalan suyun yüzeye çıkması harcın tepkimeye girmeden ayrışmasına ve gerekli C-H bağlarının oluşturulamamasına neden olduğu görülmüştür (Çalı, 2020).

Atık mermer tozu miktarının artışı ile görünür viskozite artmıştır (Tablo 2). İşlenebilirlik ve akışkanlık mermer tozu katkısıyla azalmıştır. Atık mermer tozuyla birlikte kullanılan uçucu külün akışkanlığı artırdığı gözlemlenmiştir (Rana ve ark., 2015; Rodriguiues ve ark., 2015; Çınar, 2019).

Pirinç kabuğu külü yüksek oranda SiO₂ içerdiğinden dolayı, uygun ısıtılma derecesi sonucu amorf yapıda olan pirinç kabuğu külü genellikle yüksek puzolanik reaksiyon gösterir. Pirinç kabuğu külü katkısı düşük su/bağlayıcı oranlı harçlarda akışkanlığı azaltmış, plastik viskozite değerini artırmıştır. Ayrıca yüksek su/bağlayıcı oranı, plastik viskoziteyi azaltmış, işlenebilirliği artırmıştır. Pirinç kabuğu külü miktarındaki artış mini slump akma çapını düşürmüştür. Artan su/bağlayıcı oranı tüm karışımlarda akma gerilmesini düşürmüştür. Pirinç kabuğu külü çimentodan daha düşük yoğunluğa sahip olması sebebiyle harçlarda daha fazla boşluk oluşturmuş ve bu sebepten ses dalga hızları daha düşük çıkmıştır (Tablo 2). Pirinç kabuğu yenilenebilirliği, biyolojik olarak parçalanabildiği, maliyet düşüklüğü, ulaşım kolaylığı gibi sebeplerden geleneksel ürünlere iyi bir seçenek olarak görülmüştür (Zhang ve ark., 1996; Çelik, 2015; Zaki ve Sola, 2020).

4.2 Kullanılan Atık Malzemelerin Grout Karışımlarının Mekanik Özelliklerine Etkisi

Silis dumanının yapısının çok ince taneli olduğu gözlemlenmiş, küçük tanecik yapısı sayesinde boşlukları doldurup, betonda erken dayanım sağlamıştır. Basınç dayanımını 2 kat artırmıştır. Çekme dayanımına da ufak katkısı olmuştur. Yüksek oranlarda su/bağlayıcı ihtiyacı doğmuş, su muhtevası arttıkça da betonun mekanik özelliklerinde düşüş gözlemlenmiştir (Tablo 2) (Jalal ve ark., 2015; Kanat, 2018; Olgun ve ark., 2021; Çalı, 2020). Silis dumanı katkısının, dayanım artırma özelliği

sayesinde önemli bir katkı malzemesi olduğu görülmüş, %10 silis dumanının, çimentonun yerine ikame edilmesinin uygun olduğu görülmüştür.

Uçucu külün uzun vadede basınç dayanımını artırdığı, çekme dayanımına da faydası olduğu gözlemlenmiştir. Uçucu kül katkısının ikame oranının önemli bir parametre olduğu, optimum orandan (%20) fazla uçucu kül katkısı katılması basınç dayanımını düşürdüğü söylenebilir. Yüksek s/b oranında uçucu kül kullanımının beton dayanımlarını düşürdüğü görülmüştür (Tablo 2) (Jalal, 2015; Battal, 2018; Battal, 2019; Zhang ve ark., 2019; Çalı, 2020).

Kazan altı taban külü katkısı arttıkça basınç dayanımı azalmıştır (Tablo 2). Taban külü katkısı su ihtiyacını artırmış, s/b oranı arttıkça da serbest basınç dayanımı düşmektedir. Fakat 28 günlük dayanım sonuçlarına göre tüm karışımların serbest basınç dayanımı 5 MPa'dan yüksek çıkmıştır. Bu da geoteknik uygulamalarda oldukça yeterli bir dayanımdır (Akçuru, 2020; Çelik ve Akçuru, 2020).

Nano silika katkısının harca erken dayanım kazandırdığı gözlemlenmiştir (Tablo 2). Bunun nedeni boşlukları doldurması, C-S-H jeli oluşmasını sağlaması ve puzolanik etkiler olarak sıralanmıştır. Nano silika katkısı arttıkça basınç dayanımı artmıştır. Ancak daha kararlı basınç artışı için nano silika katkısının %1'den düşük olması gerektiği görülmüştür. Nano silikanın silis dumanıyla karışımında, harç erken dayanım sağlarken, uçucu kül karışımında ilerleyen dönemlerinde dayanıma katkı sağlamıştır. Sonuç olarak; nano parçacıklar gözenekleri doldurup mukavemeti artırmıştır (Jalal ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2019).

Metakaolin katkısı eklenecek numunelerin daha yüksek basınç dayanımı sergilediği bulunmuştur. Düşük su/bağlayıcı oranlarında daha iyi dayanım sergilediği gözlemlenmiştir. Metakaolin katkısı arttıkça, ultra sonik darbe hızı azalmıştır. Daha düşük hızın, deformeyi artırabileceği belirtilmiştir. Metakaolin katkısı yüksek bağlayıcı konsantrasyonu içeren düşük veya orta s/b oranlarında (0,4, 0,7) basınç dayanımında artış göstermiştir. Çimento yerine metakaolin kullanılan karışımlarda en yüksek eğilme ve basınç dayanımları %15 oranında metakaolin kullanılan numunelerde gözlemlenmiştir. Metakaolin yüksek oranda silis ve alüminin içerdiği için çimentonun su ile tepkimesi sonucu oluşan $Ca(OH)_2$ ile tepkimeye girerek yeni kalsiyum silikat hidrat (C-S-H jel) yapılar ve alümina içeren fazlar oluşturur. Bu oluşan ürünler sayesinde üretilen beton veya harçlarda dayanım, dayanıklılık ve mekanik özelliklerde iyileşme gözlemlenmiştir. Metakaolinin çok ince taneli yapısı, harç içerisindeki boşlukları doldurarak dayanımda olumlu yönde iyileşme sağlamaktadır (Tablo 2) (Yazıcı ve ark., 2010; Jalal ve ark., 2015; Klovos ve ark., 2016; Asteris, 2019; Zhu ve ark., 2019; Güllü ve Agha, 2021)

Yüksek fırın cürufu katkısı, uzun vadede dayanımı artırmıştır (Tablo 2). Yüksek fırın cürufu ile akışkanlaştırıcı birlikte kullanıldığında dayanım düşmüştür. Yüksek fırın cürufunun silis dumanı ile birlikte kullanılması dayanımda artışı sağlamıştır, ayrıca süneklik özelliği katarak uzun sürede kırılıp deforme olmasını sağlamıştır (Çalı, 2020).

Tüm mermer atık tozu oranları ve su/bağlayıcı oranlarında harçların güçlü kesme kalınlaşması davranışı elde edilmiştir. Atık mermer tozu katkılı harçlarda, su/bağlayıcı oranı arttıkça basınç dayanımında azalma görülmüştür (Tablo 2). Zemin betonlarında kür süresi arttıkça basınç

dayanımında artış olmuştur. Atık mermer bulamacanın %5 oranında çimento yerine ikame edilmesi maksimum basınç dayanımı sergilemiş (Tablo 1), eğilme dayanımında ise referans numuneye en yakın değeri yine %5 mermer bulamacalı numune göstermiştir. 28 günlük basınç dayanımında neredeyse tüm karışımların basınç değeri 1 Mpa'dan büyük çıkmış, geoteknik uygulamalarda zemin iyileştirme için bu dayanımın yeterli olduğu görülmüştür (Rana ve ark., 2015; Rodrigues ve ark., 2015; Çınar, 2019). Pirinç kabuğu külü miktarı arttıkça basınç dayanımında yükselme gözlemlenmiştir, maksimum basınç dayanımı %8 oranında pirinç kabuğu külü seviyesinde bulunmuştur (Tablo 2), %8 oranından sonra dayanımda azalma görülmüştür. Pirinç kabuğu külü içeren numunelerde donma-çözülme işleminden sonra dayanımlarında düşüş görülmüştür. 28 günlük kürlenme süresi sonunda %8 oranında pirinç kabuğu külü ikamesi basınç dayanım sonucu 40 MPa dan yüksek çıkmıştır. Kür süresi arttıkça dayanımın da arttığı gözlemlenmiştir (Çelik ve ark., 2015; Zaki ve Sola, 2020). Zemin iyileştirme için pirinç kabuğu külünün kullanılmasının yeterli basınç dayanımını sağladığı, kullanılabilir olduğu görülmüştür.

Tablo 2. Geçmiş çalışmalarda kullanılan atık malzemelerin jet groutun mekanik ve reolojik özelliğine etkisi

Kullanılan Katkı Malzemesi	Mekanik Özellikler	Reolojik Özellikler	Referans
Silis Dumanı	+Silis dumanı katkısı basınç dayanımını katkısız harca göre yaklaşık 2 kat artırmıştır. +Ayrıca çekme dayanımı da katkısız harca göre %10 silis dumanı katkılı harçta oldukça yüksek çıkmıştır. +Daha düşük s/b oranlarında su ihtiyacı arttığı için sertleşmiş betonun mekanik özelliklerinde düşüş görülmüştür.	+Silis dumanının priz alma süresini geciktirdiği gözlemlenmiştir.	Olgun ve ark., 2021
Uçucu kül %5-%10 Silis Dumanı %10-20 Yüksek Fırın Cürufu %10-40 Akışkanlaştırıcı	+Silis dumanı betonda erken dayanım sağlarken, uçucu kül katkısı uzun vadede dayanımı olumlu etkilemiştir. +Yüksek fırın cürufu katkısı ise tıpkı uçucu kül gibi uzun vadede olumlu sonuç sağlamaktadır. +İkame katkı oranı (YFC+SD+UK) %30'u geçmesi dayanıma olumsuz yansımaktadır. +YFC'nin tek başına kullanımı kısa vadede dayanıma fayda etmemektedir.	+Yüksek fırın cürufu ilave edilen karışımlarda işlenebilme artmıştır. +Silis dumanı katkısında su ihtiyacı arttığı için akışkanlaştırıcı katılmayan numunelerde dayanımlar düşük çıkmıştır.	Çalı, 2020
Kazan Altı Taban Külü %5, 10, 15, 20, 25 ve	+28 günlük kür süresinin tamamı için, tüm çökeltilerin Serbest basınç dayanımı değerleri 5 MPa'dan fazladır. Zeminler	+KATK katkısının işlenebilirliğe etkisi olmadığı gözlenmiştir. + s/b oranı arttıkça, akışkanlığın artması	Akçuru, 2020; Çelik ve

%30	<p> için 5 MPa basınç dayanımı değeri geoteknik uygulamalarda oldukça yüksek bir değer olduğu kabul edilebildiği için (Hausmann, 1990), KATK'nün sorunlu kumlu zeminlerin iyileştirilmesi için bir katkı maddesi olarak kullanılabilir.</p> <p>+s/b oranı arttıkça serbest basınç dayanımı düşmektedir.</p> <p>+Bağlayıcıya KATK eklenmesi, tüm kür sürelerinde numunelerinin hesaplanan ortalama basınç dayanımı için referans numunelere kıyasla daha düşük değerlerle sonuçlanmıştır.</p>	<p>nedeniyle enjeksiyon basıncı önemli ölçüde azalmıştır.</p>	<p>Akçuru, 2020</p>
CEM 1 42,5 R + %15 Uçucu Kül DMFC-800 + %15 Uçucu Kül	<p>+s/b=0,8 iken kolon dayanım değerleri yüksektir. Ayrıca s/b=0,8 iken maksimum kırılma yükü ve maksimum gerilme değerine sahiptir.</p> <p>+s/b=1'den büyük harçlarda UK dayanımı artırmıştır.</p> <p>+UK katkısı çekme dayanımını önemli ölçüde artırmıştır.</p> <p>+Uçucu kül katkısı serbest dayanımlarda istenen artışı sağlayamamıştır.</p> <p>+Yüksek s/b oranının beton dayanımlarını düşürdüğü görülmüştür.</p>	<p>+Normal Portland çimentosuna %15 UK eklendiğinde akıcılığın azaldığı gözlemlenmiştir.</p> <p>+UK priz alma süresini uzatmıştır.</p> <p>+s/b oranı arttıkça stabilitesi azalmış, çökeltme artmaya başlamıştır.</p>	<p>Battal ve Demiröz, 2018; Battal, 2019</p>
Mikro İnce Uçucu Kül %0-10-20-30-40 Nano silika %0-10-20-3-40 Süper Akışkanlaştırıcı %0-0,5-1,0-1,5-2,0	<p>+NS katkısı kayma gerilmesi ve plastik viskozite değerlerini iyileştirmiştir.</p>	<p>+s/b oranı arttıkça viskozite değeri önemli ölçüde azalmıştır.</p> <p>+MUK ilavesi priz sürelerini uzatmıştır.</p> <p>+NS yüzey alanının çimentoya kıyasla daha fazla olması ve bu sayede suyu tutması ve taze harçtaki serbest suyun azalması sonucu viskozite artmıştır.</p> <p>+NS ilavesi, C-S-H jeller gibi etkili hidrasyon ürünlerinin jelleşme sürecini desteklemiş böylece priz zamanını azaltmıştır.</p>	<p>Zhang ve ark., 2019</p>
Mermer Tozu %5, 10, 15, 20, 25 (hacimce)		<p>+%15 üzerindeki mermer katkısı mermer tozunun köşeli yapısından dolayı akışkanlığı azaltmıştır.</p> <p>+Mermer tozu yüksek su emme kapasitesine sahiptir.</p> <p>+Mermer tozu plastik viskoziteyi artırdığı gözlemlenmiştir.</p> <p>+Mermer katkısının yüzdece artışı ile dilatant davranışın arttığı gözlemlenmiştir. Bu mermer tozunun yüksek su tutma kapasitesi ile açıklanabilir.</p>	<p>Çınar, 2019</p>

<p>%10 Silis Dumanı %2 Nano silika %10 Silis Dumanı + %2 Nano silika %5-10-15 Uçucu Kül</p>	<p>+Maksimum basınç ve eğilme dayanımı +10 silis dumanı + %2 nano silika katkılı karışımlarda görülmüştür. +28 günlük kür süresinde minimum basınç ve eğilme dayanımı uçucu kül katkılı karışımda gözlenmiştir. Ancak 90 gün kür süresi sonunda dayanımda %35-40 artış görülmüştür. +Silis dumanı karışıma erken dayanım sağlarken, uçucu kül karışımın ilerleyen dönemlerinde dayanıma katkı sağlamıştır.</p>	<p>+SF + NS içeren karışımlarda işlenebilirlik biraz düşmüştür. +Uçucu kül katkısı %15'e kadar arttıkça işlenebilirliği artırmıştır. +SD + NS içeren karışımlarda beton kıvamını iyileştirdiği gözlemlenmiştir. +%2 NS katkısı işlenebilirliği önemli ölçüde değiştirmemiştir. Ancak SD ile birlikte kullanımı betonun reolojik özelliklerini iyileştirmiştir.</p>	<p>Jalal ve ark., 2015</p>
<p>Metakaolin %5, 10, 15 ve 20 oranlarında çimento yerine ikame edilmiş %0.12, %0.22 süper akışkanlaştırıcı</p>	<p>+%15 metakaolin kullanılan harçlarda en yüksek eğilme ve basınç dayanımları elde edilmiştir. +İleri yaşlardaki (28 gün ve 180 gün) dayanımlarında tüm MK katkılı numuneler, katkısız numuneye göre yüksek dayanım değerleri göstermiştir. +MK'nın, erken yaşlarda (3 ve 7 gün) eğilme ve basınç dayanımlarına faydasının da olduğu görülmüştür. +1 günlük kürlenme sonucu metakaolin katkısının eğilme dayanımına faydası olmamıştır.</p>		<p>Yazıcı ark., 2010</p>
<p>Metakaolin %10, %20 oranında ağırlıkça çimento yerine ikame edilmiştir. Süper akışkanlaştırıcı %2 eklenmiştir.</p>	<p>+Metakaolin katkısı, basınç dayanımı geliştirmiştir. +En düşük s/b oranına sahip numuneler, en yüksek basınç dayanımı ve en yüksek ultrasonik darbe hızına sahiptir. +Yüksek ve orta s/b oranlarında dayanımın düşük çıktığı gözlemlenmiştir.</p>	<p>+Metakaolin katkısı dinamik modül değerlerini artırmıştır.</p>	<p>Asteris, 2019</p>
<p>%10 Mikro Silika (Silis Dumanı) ağırlıkça normal çimento yerine ikame edilmiştir.</p>	<p>+Silis dumanı katkısı, ince tanecik boyutuna sahip olduğu için çimento ile hızlı tepkimeye girerek erken dayanım sağladığı ve küçük tanecik boyutu ile elastikiyeti artırdığı gözlemlenmiştir. +Basınç dayanımını artırmış, s/b oranı 1,25 iken en yüksek değeri göstermektedir. +Kırılabilirliği artırmıştır.</p>	<p>+Silis dumanı katkısı, akışkanlığı azaltmıştır, viskoziteyi artırmıştır. Bu durumda maksimum akışkanlık için en uygun s/b oranı 1,5 bulunmuştur. +Silis dumanı, s/b oranı 0,9 iken çökelmeyi azaltmıştır. Stabilitesini artırmıştır. +Silis dumanı ilavesi priz alma süresini artırmaktadır. +Su geçirimsizliği azaltma oranları beklenildiği kadar iyi olmamıştır. En düşük geçirimsizlik s/b 1,5 oranında iken gözlemlenmiştir.</p>	<p>Kanat, 2018</p>
<p>Atık Mermer Tozu %5, 10, 15, 20, 25 Uçucu Kül %25</p>	<p>+Mermer tozu katkısı, güçlü kesme kalınlaşması davranışı sergilemiştir. +Kür süresi arttıkça basınç dayanımında</p>	<p>+Mermer tozu miktarının artışı ile görünür viskozite artmıştır. İşlenebilirlik, akıcılık azalmıştır.</p>	<p>Çınar, 2019</p>

Kil %20	artış olmuştur. +Erken dayanımda mermer tozu basınç dayanımını düşürmüştür. +28 günlük basınç dayanımında neredeyse tüm karışımların basınç değeri 1 MPa'dan büyük çıkmış, geoteknik uygulamalarda zemin iyileştirilme için bu dayanımın yeterli olduğu görülmüştür. +Atık mermer tozu katkılı harçlarda, su/bağlayıcı oranı arttıkça basınç dayanımında azalma görülmüştür.	+Uçucu kül katkısı akışkanlığı artırmıştır. +Reolojik özellikleri atık mermer tozu eklenmesiyle iyileşmiştir.	
%5, 10, 20 ve 30 pirinç kabuğu külü ilavesi		+Pirinç kabuğu külü yüksek oranda SiO ₂ içerdiğinden dolayı amorf yapıda pirinç kabuğu külü genellikle yüksek puzolanik reaksiyon gösterir. +Düşük su/bağlayıcı oranı, karışımlarda akışkanlığı azaltmış, plastik viskoziteyi artırmıştır. +Yüksek su/bağlayıcı oranı, plastik viskoziteyi azaltmıştır. +Mini slump akma çapını düşürmüştür. +Yüksek su/bağlayıcı oranı tüm karışımlarda akma gerilmesini düşürmüştür. +Ses dalga hızları düşük çıkmıştır.	Çelik ve ark., 2015
%0, 2, 4, 6, 8, 10, ve 15 pirinç kabuğu külü ikamesi	+Karışımlarda pirinç kabuğu külü miktarı yükselince ses dalgasının hızında düşüş görülmüştür.	+Pirinç kabuğu külü oranı arttıkça basınç dayanımında yükselme görülmüştür. +%8 oranından sonra dayanımda azalma görülmüştür. +Donma-çözülme işlemlerinden sonra dayanımlarda düşüş görülmüştür. +Kür süresi arttıkça dayanımın da arttığı gözlemlenmiştir.	Zaki ve Sola, 2020

5.Sonuçlar

Bu literatür araştırmasında zemin iyileştirme yöntemlerinden biri olan Jet Grout uygulamasında çimento yerine endüstriyel ve sanayi atıklarının kısmen ikame edilmesi ve/veya ilave edilmesi hakkında yapılan çalışmalar incelenmiştir. Yapılan karışımların reolojik ve mekanik özelliklerini belirlemek için araştırmacılar tarafından slump akış deneyi, marsh hunisi testi, basınç dayanım deneyi, eğilme dayanımı deneyi, çekme dayanımı deneyi, segregasyon deneyi, ultrasonik darbe hızı deneyi, vicat iğnesi deneyi gibi deneyler yapılmıştır.

Çalışmalarda mekanik özellik için yapılan deneyler sonucunda basınç dayanımına fayda sağlayan katkılar şöyle sıralanabilir.

- Silis dumanı küçük tanecik yapısı sayesinde boşlukları doldurup, betonda erken dayanım sağlamıştır. Basınç dayanımını 2 kat artırmıştır. Çekme dayanımına da ufak katkısı olmuştur. %10 Silis dumanının, çimentonun yerine ikame edilmesinin uygun olduğu görülmüştür.
- Uçucu külün uzun vadede basınç dayanımını artırdığı, çekme dayanımına da faydası olduğu gözlemlenmiştir. %20 oranına kadar kullanılabilceği görülmüştür.
- Nano silika katkısı harçlarda erken dayanım sağlamıştır. Nano silika katkısı arttıkça basınç dayanımı artmıştır. Ancak daha kararlı basınç artışı için NS katkısının %1'den düşük olması gerektiği görülmüştür.
- Metakaolin katkısı daha yüksek basınç dayanımı göstermiştir. Metakaolinin çok ince tanecikli yapısı, karışımlarda oluşan boşlukları doldurarak kompasiteyi artırmıştır.
- Pirinç kabuğu külü miktarı artıkça basınç dayanımında artış görülmüştür, maksimum basınç dayanımı %8 oranında pirinç kabuğu külü içeren numunelerde gözlemlenmiştir.

Reolojik özellikleri belirlemek için yapılan deneyler sonucunda akışkanlığı, işlenebilirliği iyileştiren katkıları şöyle sıralanabilir.

- Uçucu kül priz alma süresini artırmıştır. Taze harcın (120. dakika) akışkanlığını artırmıştır. Uçucu külün %15 oranına kadar ikame edilmesinin işlenebilirliği iyileştirdiği görülmüştür.
- Nano silika ilavesi, çökeltinin priz zamanını azaltmıştır. %0,5'e kadar nano silika katkısı akışkanlığı iyileştirdiği gözlemlenmiştir.
- Yüksek fırın cürufu ilave edilen karışımlarda işlenebilme artmıştır. %20'e kadar yüksek fırın cürufu katkısı betonun reolojik özelliklerini iyileştirmiştir.

Sonuç olarak, bu araştırmada incelenen katkı malzemelerinin çimento yerine ikame edilmesinin, zeminler için 5 MPa basınç dayanımı değeri geoteknik uygulamalarda oldukça yüksek bir değer olduğu kabul edilebildiğinden, zemin iyileştirme yöntemi olan Jet Grout uygulamasında kullanılabilir olduğu görülmüştür.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynakça

- Akçuru O. Jet-grout enjeksiyon uygulamalarında kazan altı taban külü katkılı çimento bazlı harçların reolojik ve mekanik özelliklerinin incelenmesi. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no 134, Niğde, Türkiye, 2020
- Asteris PG. Investigation of the mechanical behaviour of metakaolin-based sandcrete mixtures. *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 2017; 23(3): 300-324
- Bahri S., Mahmud HB., Shafiq P., Majuar E. Mechanical and durability properties of high strength high performance concrete incorporating rice husk ash. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering* 2019; 536(1): 012028
- Battal H. Mikro taneli çimento ve uçucu kül karışımlarının jet grout kolonlarında enjekte edilebilirliğinin araştırılması. Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no 132, Konya, Türkiye, 2019
- Battal H., Demiröz A. Uçucu kül ve mikro daneli çimento karışımlarının jet grout kolonlarının dayanımına etkisinin incelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Selçuk-Teknik Dergisi* 2018; 17(3): 112-125
- Burke GK., Peterson JH., Smith ML. Superjet grouting and the quality of its product. *Advances in grouting and ground modification*. Colorado, United States: American Society of Civil Engineers; 2000; 104: 111-125.
- Çalı Y. Mineral katkı malzemeleri ile çimento karışımların jet grout kolonlarında mekanik özelliklerinin araştırılması. Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no 110, Konya, Türkiye, 2020
- Çelik F., Çanakcı H., Çınar M. Çimento katkılı grout'un reolojik ve akışkanlık özelliklerine piriç kabuğu külünün etkisi. Çukurova Üniversitesi 6. Geoteknik Sempozyumu, 26-27 Kasım 2015, sayfa no 10, Adana, Türkiye
- Çelik F., Akçuru O. Rheological and workability effects of bottom ash usage as a mineral additive on the cement based permeation grouting method. *Construction And Building Materials* 2020; 263: 120186
- Çınar H. Zemin iyileştirilmesinde jet grout yöntemi ve uygulamaya yönelik proje çalışmaları. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no 154, Kayseri, Türkiye, 2014
- Çınar M., Karpuzcu M., Çanakcı, H. The measurement of fresh properties of cement-based grout containing waste marble powder, *Measurement* 2020; 150: 106833
- Çınar M. An investigation of fresh and hardened properties of cementitious grout made with combined use of waste marble powder and fly ash. Hasan Kalyoncu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, sayfa no 171, Gaziantep, Türkiye, 2019
- Güllü H., Agha AA. The rheological, fresh and strength effects of cold-bonded geopolymer made with metakaolin and slag for grouting. *Construction And Building Materials* 2021; 274: 122091

- Gürleyik AN. İnce daneli zeminlerde tekil jet grout kolon tasarımı. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no 115, Niğde, Türkiye, 2018
- Hausmann MR. Engineering principles of ground modification. McGraw-Hill, New York; 1990.
- Kalapathy U., Proctor A., Shultz J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology* 2000; 73(3): 257-262.
- Kanat A. Jet grout kolonlarının oluşumu ve davranışı üzerinde çok ince taneli çimento ve mikro silika kullanımının araştırılması. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no 97, Konya, Türkiye, 2018
- Karahan GN. Kumlu zeminlerde tekil jet grout kolon tasarımı. Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no 185, Niğde, Türkiye, 2016
- Kara G., İbiç A., Yağcıoğlu E. Çimento sektöründen kaynaklanan sera gazı emisyonları. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi* 2018; 1(2): 87-90.
- Keller, An efficient and versatile method for soil treatment. Soilcrete (Jet grouting). Keller Central Asia LLP 2019. https://www.keller.com.kz/brochure/K_Brochure_Technique_Soilcrete.pdf, sayfa no 11
- Klovos KG., Panagiotis GA., Tsivilis S. Properties of sandcrete mixtures modified with metakaolin. *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 2016; 20(S1): 18-37.
- Küsin CC. Jet grout yöntemi ile iyileştirilen zeminlerin sonlu elemanlar yöntemiyle sayısal analizi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no 171, Adana, Türkiye, 2009
- Jalal M., Pouladkhan A., Harandi OF., Jafari D. Comparative study on effects of class f fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance self compacting concrete. *Construction And Building Materials* 2015; 94: 90-104.
- Mehta PK., Monteiro P. Concrete, microstructure, properties, and materials. 4th ed. New York, McGraw-Hill Education 2014; sayfa no: 3-19.
- Nagataki S. Mineral admixtures in concrete: state of the art and trends. *Concrete Technology: Past, Present, and Future* 1994; 144: 447-482, USA
- Olgun M., Kanat A., Senkaya A., Erkan IH. Investigating the properties of jet grouting columns with fine-grained cement and silica fume. *Construction and Building Materials* 2021; 267: 120637
- Rana A., Kalla P., Csetenyi LJ. Sustainable use of marble slurry in concrete. *Journal of Cleaner Production* 2015; 94: 304-311
- Rodrigues R., Brito JD., Sardinha M. Mechanical properties of structural concrete containing very fine aggregates from marble cutting sludge. *Construction and Building Materials* 2015; 77: 349-356
- Siddique R., Kalus J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science* 2009; 43(3–4): 392-400
- Türk Standardları Enstitüsü - TS EN 12716. Özel Geoteknik Uygulamalar – Jet Enjeksiyon, 2002

- Yazıcı Ş., Anuk D., Arel HŞ. Metakaolin kullanımının harçların mekanik özellikleri üzerine etkisi. Selçuk Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi 2010; 25(2): 13-24
- Zhang S., Qiao W., Li Y., Xi K., Chen P. Effect of additives on the rheological and mechanical properties of microfine-cement-based grout. Advances in Materials Science and Engineering 2019; 2019: 1-10.
- Zhu H., Liang G., Zhang Z., Wu Q., Du J. Partial replacement of metakaolin with thermally treated rice husk ash in metakaolin-based geopolymer. Construction and Building Materials 2019; 221: 527-538
- Zhang MH, Malhotra VM. High performance concrete incorporating rice husk ash as a supplementary cementing material. ACI Materials Journal 1996; 93(6):629-636
- Zaki A., Sola Ö. Pirinç kabuğu külü katkılı harçların dayanım ve dayanıklılık özelliklerin araştırılması. ALKU Fen Bilimleri Dergisi 2020; 2(2): 54-61